

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



HIDROISOMERIZACION DE n-PARAFINAS CON
CATALIZADORES TIPO ZEOLITA

MEMORIA

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

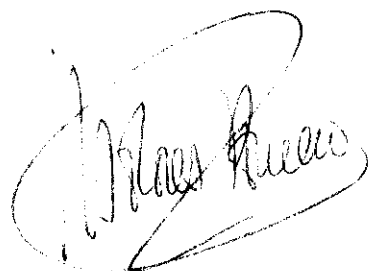
JOSE ANTONIO CALLES MARTIN

MADRID, 1994

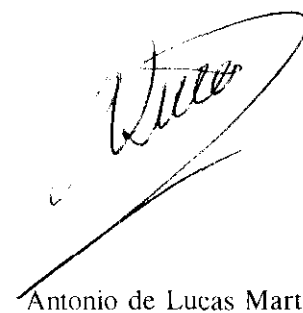
D^a. MARIA DOLORES ROMERO DIAZ, PROFESORA TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID Y D. ANTONIO DE LUCAS MARTINEZ, CATEDRÁTICO DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE CASTILLA-LA MANCHA,

CERTIFICAN: Que el presente trabajo de investigación titulado "*Hidroisomerización de n-parafinas con catalizadores tipo zeolita*", consituye la Memoria que presenta el licenciado D. Jose Antonio Calles Martín 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 nuestra dirección.

Y para que conste, firmamos el presente certificado en Madrid, a treinta de mayo de mil novecientos noventa y cuatro.



M. Dolores Romero Díaz



Antonio de Lucas Martínez

*A mis padres
y a Carmen*

La presente investigación se realizó en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de Madrid de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección de los profesores Dr. D. Antonio de Lucas Martínez y Dra. Dña. María Dolores Romero Díaz a quienes deseo expresar mi más sincero agradecimiento por la paciencia, estímulo y consejos que de ellos 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.

Asimismo, deseo manifestar mi gratitud a D. Carlos Gómez de Salazar, de la Refinería de Repsol de Cartagena, así como a aquellas personas del Centro de Investigación de Repsol en Madrid que me prestaron su ayuda desinteresadamente.

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, así como a Repsol Petróleo por la financiación de esta investigación.

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, Junio 1994

INDICE

1 RESUMEN	1
2 INTRODUCCION	9
2.1 GENERALIDADES	11
2.2 DESPARAFINADO CATALITICO: HIDROISOMERIZACION	17
2.2.1 Aceites lubricantes	17
2.2.2 Obtención de bases lubricantes	19
<i>i) Desasfaltado</i>	20
<i>ii) Eliminación de aromáticos</i>	21
<i>iii) Desparafinado</i>	22
<i>iv) Acabado</i>	22
2.3 CATALIZADORES BIFUNCIONALES BASADOS EN LA ZEOLITA ZSM-5	25
2.3.1 Función ácida	25
i) Estructura y propiedades de zeolitas	26
ii) Zeolita ZSM-5	30
2.3.2 Función hidrogenante	34
2.3.3 Mecanismo bifuncional: Relación centros metálicos / centros ácidos	36
2.4 PROCESOS INDUSTRIALES DE DESPARAFINADO CATALITICO	41
2.5 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION	45
3 INSTALACION EXPERIMENTAL	47
3.1 UNIDAD DE HIDROISOMERIZACION	49
3.1.1 Sistema de alimentación de gases	51

3.1.2 Sistema de reacción	51
3.1.3 Sistema de recogida de productos	54
3.2 UNIDAD DE REDUCCION DE CATALIZADORES	55
4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO	59
4.1 PRODUCTOS EMPLEADOS	61
4.2 PREPARACION DEL CATALIZADOR	63
4.2.1 Síntesis de zeolita ZSM-5	63
4.2.2 Aglomeración de zeolita ZSM-5	65
4.2.3 Incorporación de funciones: ácida e hidrogenante	65
<i>i) Función ácida</i>	<i>65</i>
<i>ii) Función hidrogenante</i>	<i>66</i>
<i>iii) Calcinación</i>	<i>67</i>
4.2.4 Reducción	67
4.2.5 Catalizador base	68
4.3 CARACTERIZACION DEL CATALIZADOR	69
4.3.1 Rayos X	69
<i>i) Cristalinidad de las zeolitas</i>	<i>69</i>
<i>ii) Identificación de especies cristalinas del metal hidrogenante</i>	<i>70</i>
4.3.2 Absorción atómica	71
4.3.3 Microscopía electrónica	73
<i>i) Microscopía electrónica de barrido</i>	<i>73</i>
<i>ii) Microscopía electrónica de transmisión</i>	<i>74</i>
4.3.4 Termogravimetría	74
4.3.5 Desorción térmica programada	75
4.3.6 Reducción térmica programada	77
4.3.7 Espectrofotometría infrarroja	79

4.4 PROCEDIMIENTO	79
4.4.1 Variables de operación	79
4.4.2 Reacción de reducción del metal en el catalizador	80
4.4.3 Reacción de hidroisomerización	81
5. RESULTADOS	83
5.1 HIDROISOMERIZACION DE n-DECANO	87
5.1.1 Experimentos previos	88
<i>i) Selección de las condiciones de operación</i>	88
<i>ii) Reproducibilidad de experimentos</i>	88
5.1.2 Selección y preparación del catalizador	88
<i>i) Selección de las condiciones de aglomeración</i>	88
<i>ii) Influencia de la técnica y precursor de níquel</i>	89
<i>iii) Selección de las condiciones de calcinación</i>	89
<i>iv) Influencia de la relación Si/Al</i>	90
<i>v) Influencia de la relación centros metálicos / centros ácidos</i>	90
5.1.3 Condiciones de operación	90
<i>i) Influencia del tiempo de reacción</i>	90
<i>ii) Primer diseño factorial de experimentos, 2³</i>	91
<i>iii) Desactivación del catalizador</i>	91
<i>iv) Segundo diseño factorial de experimentos, 2²</i>	92
5.2 HIDROISOMERIZACION DE PARAFINAS INDUSTRIALES	92
5.2.1 Catalizador de níquel (NiHZSM-5/M)	93
5.2.2 Catalizador de platino (PtHZSM-5/M)	93
6. DISCUSION	129
6.1 HIDROISOMERIZACION DE n-DECANO	132
6.1.1 Experimentos previos	132
<i>i) Selección de las condiciones de operación</i>	132
<i>ii) Reproducibilidad de experimentos</i>	133

6.1.2 Selección y preparación del catalizador	135
<i>i) Selección de las condiciones de aglomeración</i>	137
<i>ii) Influencia de la técnica y precursor de níquel</i>	151
<i>iii) Selección de las condiciones de calcinación</i>	181
<i>iv) Influencia de la relación Si/Al</i>	184
<i>v) Influencia de la relación centros metálicos/centros ácidos</i>	190
6.1.3 Influencia de las condiciones de operación	196
<i>i) Influencia del tiempo de reacción</i>	196
<i>ii) Primer diseño factorial de experimentos, 2³</i>	198
<i>iii) Desactivación del catalizador</i>	207
<i>iv) Diseño factorial corregido</i>	218
<i>v) Segundo diseño factorial, 2²</i>	221
6.2 HIDROISOMERIZACION DE n-PARAFINAS	228
6.2.1 Catalizador de níquel (NiHZSM-5/Mont.)	229
6.2.2 Catalizador de platino (PtHZSM-5/Mont.)	234
7. CONCLUSIONES	239
8. RECOMENDACIONES	245
9. APENDICE	249
9.1 METODOS ANALITICOS	251
9.1.1 Productos gaseosos	251
9.1.2 Productos líquidos	253
<i>i) Productos líquidos obtenidos a partir de n-decano</i>	253
<i>ii) Productos líquidos obtenidos a partir de n-parafinas pesadas</i>	254
9.2 DATOS DE EQUILIBRIO DE INTERCAMBIO IONICO	256
9.2.1 Catalizador NiHZSM-5/Mont.	256
9.2.2 Catalizador PtHZSM-5/Mont.	258

9.3 DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS	258
9.3.1 Generalidades	258
9.3.2 Diseño factorial puro	260
i) <i>Modelo matemático</i>	261
ii) <i>Cálculo de las influencias de factores e interacciones</i>	262
iii) <i>Pruebas de significación de las influencias</i>	263
iv) <i>Efecto de curvatura</i>	268
9.4 CALCULO DE UN EXPERIMENTO COMPLETO	269
9.5 PROGRAMAS DE CALCULO UTILIZADOS	275
9.5.1 Programa para el cálculo de los parámetros de reacción	275
9.5.2 Programa para el cálculo de los parámetros del diseño de experimentos	288
10 BIBLIOGRAFIA	301

1. RESUMEN

1. RESUMEN

La investigación motivo del presente trabajo forma parte del programa que se viene desarrollando en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid sobre hidroisomerización de n-parafinas mediante catalizadores basados en zeolitas sintéticas, y que forma parte de un proyecto de investigación subvencionado por Repsol Petróleo, S.A. (Contrato FUE, n°943/89).

En esta memoria se informa de los resultados alcanzados en el estudio de la hidroisomerización de n-decano y una fracción parafínica industrial, mediante catalizadores bifuncionales constituidos por níquel y zeolita ZSM-5 en su forma ácida, aglomerada con montmorillonita.

El desparafinado de fracciones petrolíferas altamente parafínicas es un proceso destinado a mejorar sus propiedades fluidodinámicas (temperatura de congelación, punto de enturbiamiento,

viscosidad, etc.) cuando se pretenden destinar a aceites lubricantes. Esta operación, consiste en eliminar de dichas fracciones las parafinas lineales de elevado peso molecular, causantes de elevados puntos de congelación, enturbiamiento, etc.

Tradicionalmente, el desparafinado se realiza por extracción con disolventes selectivos o por congelación con propano aprovechando el alto punto de fusión de las parafinas. Sin embargo, en los últimos años se están desarrollando distintos procesos catalíticos, en presencia de hidrógeno y a presiones elevadas, en los cuales las parafinas lineales se convierten mediante reacciones de isomerización y craqueo en hidrocarburos ramificados de elevado peso molecular y productos ligeros. Estos procesos pueden desarrollarse con menor inversión de capital inmovilizado y costes de operación y conducen a mayores rendimientos de fracciones isomerizadas (*Taylor y McCormack, 1992*).

Los catalizadores utilizados en estos procesos son bifuncionales, y poseen dos tipos de centros activos o funciones: a) una función hidrogenante-deshidrogenante que genera olefinas a partir de las parafinas iniciales y satura las olefinas ya isomerizadas y/o craqueadas; y b) una función ácida que cataliza las reacciones de isomerización y/o craqueo, mediante formación de carbocationes.

La utilización de zeolitas tipo ZSM-5 como función ácida en estos catalizadores presenta la ventaja, frente a otras, 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 estado metálico (Pt, Pd, Ni) o bien mezclas de óxidos o sulfuros de Mo o W con Ni, Co o Fe que presentan mayor resistencia a la desactivación pero son menos activos que los primeros por lo que se utilizan éstos en mayor medida y fundamentalmente el níquel debido a su menor coste.

Por todo ello, y teniendo en cuenta la experiencia adquirida en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid sobre la síntesis de la zeolita ZSM-5 (*Costa y col., 1987*) y sus aplicaciones catalíticas (*Calleja y col., 1991*)

se consideró de interés estudiar la hidroisomerización de n-parafinas con un catalizador bifuncional basado en la zeolita ZSM-5 y níquel como funciones ácida e hidrogenante-deshidrogenante respectivamente, utilizando montmorillonita como agente aglomerante.

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

- Selección de la composición y método de preparación de un catalizador, en la hidroisomerización de n-decano como materia prima.

- Estudio de la influencia de las variables de operación sobre la actividad y selectividad del catalizador seleccionado.

- Estudio de la hidroisomerización de una parafina industrial tanto con el catalizador seleccionado y comparación con el obtenido con platino en sustitución de níquel como función metálica.

A tal fin, se procedió al montaje de una instalación a presión, constituida por dos unidades: una de hidroisomerización y otra de reducción de los catalizadores preparados. La primera, en régimen discontinuo, estaba constituida por un reactor tipo cesta, dotada de los correspondientes sistemas de alimentación de reaccionantes, recogida de productos gaseosos y de medida y control de las variables. Los productos de reacción se analizaron por cromatografía de gases, extrayéndose los líquidos del reactor al final de periodo de reacción, y recogiendo los gases en unas bolsas instaladas en el sistema a tal efecto. La unidad de reducción estaba formada por un reactor de lecho fijo con flujo continuo descendente de hidrógeno y los correspondientes sistemas de control y medida de las variables de operación.

En la etapa de selección del catalizador se estudió la influencia de la forma catiónica de la zeolita, y condiciones de calcinación durante su aglomeración, el método de introducción del níquel en el catalizador (técnica y precursor), las condiciones de calcinación del mismo, así como las relaciones Si/Al de la zeolita y centros metálicos/ácidos, seleccionándose las siguientes condiciones:

- Aglomeración:
 - * NaZSM-5 y NaMont (35/65, en peso).
 - * Calcinación:
 - # temperatura: 550°C
 - # tiempo: 15 horas
- Introducción del níquel:
 - * Técnica: intercambio iónico
 - * Precursor: complejo acuoso de níquel, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$
- Calcinación del catalizador
 - * temperatura: 400°C
 - * tiempo: 4 horas
- Relación Si/Al: 30
- Relación centros metálicos/ácidos: W_{Ni} : 1,1% en peso para una zeolita de relación Si/Al:30

De los resultados obtenidos cabe destacar:

- En el estudio de la aglomeración de la zeolita se ha observado que durante la calcinación del catalizador se produce un intercambio iónico en estado sólido entre protones de la zeolita y cationes de la montmorillonita, aumentando el número de centros ácidos de esta última. No obstante, la debilidad de estos centros parece no catalizar la reacción de hidroisomerización de n-decano.
- El método de incorporación de la función metálica influye considerablemente en la actividad y selectividad del catalizador, modificándose las características ácidas y de dispersión metálica en función de la técnica y precursor de níquel utilizado.
- La relación centros metálicos/ácidos del catalizador determina en gran medida la actividad del catalizador obteniéndose un valor máximo para un contenido en níquel del 1,1% y zeolita con una relación Si/Al de 30.

Con el fin de determinar la influencia de las condiciones de operación sobre la hidroisomerización de n-decano con el catalizador seleccionado, se estudió, en primer lugar, la influencia del tiempo de reacción, observándose desactivación del catalizador durante las tres primeras horas, a partir de las cuales para tiempos de reacción comprendidos entre tres y cinco horas la actividad permanece prácticamente constante. Así pues, se seleccionó un tiempo de reacción de cuatro horas para realizar un diseño factorial de experimentos en el que se modificaron las restantes variables de operación en los siguientes intervalos:

- Temperatura: 260-320 °C
- Presión: 30-70 atm.
- Relación catalizador/n-decano: 25-49 g/mol

obteniéndose los efectos que ejercen estas variables así como las interacciones entre las mismas, tanto sobre las conversiones total y hacia isómeros del n-decano (X_T , X_I) como sobre la selectividad hacia isómeros de seis o más átomos de carbono (S_6).

A la vista de los resultados, se observó que la desactivación parcial del catalizador originada durante las cuatro horas de reacción afecta a los efectos de las variables observados. Con el fin de corregir los valores de conversión obtenidos en el primer diseño se realizaron experimentos de desactivación en diferentes condiciones con los que se obtuvieron unos grados de desactivación del catalizador, que se utilizaron para corregir las conversiones, refiriéndolas a los más elevados.

A fin de comprobar dicha corrección, se realizó un segundo diseño factorial de experimentos en condiciones de baja desactivación (tiempos de reacción y relación catalizador/n-decano menores) confirmándose las influencias de las variables obtenidas en el primer diseño corregido.

Por último, el estudio de hidroisomerización de una fracción parafínica industrial, puso de manifiesto la viabilidad del proceso de desparafinado obteniéndose un grado de isomerización del 40%, respecto a la fracción inicial, con un rendimiento en fracción pesada ligeramente superior al 70%. Por comparación de éstos resultados con los obtenidos mediante un catalizador de platino preparado en las mismas condiciones, se observó que éste presenta una mayor selectividad hacia

la isomerización para rendimientos de fracción pesada pequeños (40 %), mientras que para rendimientos elevados (70 %), ambos catalizadores presentan grados de isomerización similares.

2. INTRODUCCION

2. INTRODUCCION

2.1 GENERALIDADES

El objetivo fundamental de la industria de refino, es el fraccionamiento del crudo de petróleo para obtener mezclas de hidrocarburos más homogéneas que las existentes inicialmente en el mismo. Este fraccionamiento permite separar los hidrocarburos ligeros de los más pesados, dando lugar a fracciones que, bien directamente o por posteriores tratamientos sirven de base para la preparación de los distintos productos comerciales.

En la Tabla 2.1 se indican las distintas fracciones obtenidas a partir de un crudo después de someterlo a destilación atmosférica, así como los intervalos de las temperaturas de ebullición de cada una de ellas.

Tabla 2.1 Fraccionamiento de un crudo de petróleo.

FRACCIONES	Intervalos de Temperaturas (°C)
G.L.P.	< 40
Nafta ligera	40-80
Nafta pesada	80-170
Queroseno	170-225
Gasoil ligero	225-305
Gasoil pesado	305-345
Gasoil de vacío	345-400
Residuo vacío	> 400

Los procesos que se llevan a cabo actualmente sobre las distintas fracciones petrolíferas pueden dividirse en los dos grupos siguientes (*Nelson, 1985*):

- Tratamientos que no modifican sustancialmente la naturaleza de los productos obtenidos en la destilación: hidrosulfuración, platforming, merox, etc.
- Tratamientos que modifican la naturaleza de los productos, transformándolos en otros de mayor valor añadido o mejorando las propiedades del producto final: F.C.C., visbreaking, hidrocraqueo, etc.

La necesidad de un aprovechamiento integral del petróleo hace que las refinerías dispongan habitualmente de diversas unidades destinadas a la obtención de distintos productos. En este sentido se puede hacer la siguiente clasificación de las mismas:

- Tipo I: Refinerías sencillas que disponen solamente de fraccionamiento a presión atmosférica y unidades clásicas de reformado catalítico e hidrosulfuración de destilados, dedicadas a la producción de carburantes y combustibles.

- Tipo II: Destinadas a producir combustibles y lubricantes. Por ello, además de lo indicado para las de tipo I, disponen de unidades de destilación a vacío y de tratamiento de las corrientes obtenidas en estas unidades.
- Tipo III: Se trata de refinerías dedicadas a producir combustibles, pero a diferencia de las del tipo I disponen de unidades de conversión de productos pesados en otros más ligeros.
- Tipo IV: Refinerías petroquímicas, las cuales disponen además de plantas de producción de distintas materias primas petroquímicas.

A modo de ejemplo en la Figura 2.1 se muestra un esquema de las refinerías tipo II, destinadas a la producción de combustibles y lubricantes. En ella puede observarse como las fracciones obtenidas en la destilación atmosférica (LPG, naftas, queroseno, etc.) se someten a distintos tratamientos (desulfuración, reformado, etc.) para obtener los combustibles finales (gasolinas, gasóleos y fuels). El residuo se lleva a una columna de destilación a vacío, obteniéndose con los tratamientos indicados (desasfaltado, desparafinado, etc.) las bases lubricantes, parafinas, ceras, extractos y betunes.

La demanda energética mundial junto al previsible agotamiento de las reservas disponibles del petróleo, principal fuente de energía en la actualidad, ha originado 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. En la Figura 2.2 se representa la evolución de la demanda mundial de energía y de la producción de crudo en los últimos años, presentándose en la Tabla 2.2 la producción de petróleo y las reservas existentes en el año 1991, así como la previsión de la duración de las mismas, si se mantiene el ritmo actual de consumo.

Por zonas geográficas, Norteamérica tiene el 45% de la capacidad de refino del mundo, con el 68% de la de craqueo catalítico y el 59% de reformado catalítico. Ello es consecuencia de la gran demanda de gasolinas en dicha zona siendo los dos procesos citados la fuente principal de este combustible. Por el contrario, Europa, que dispone del 41% de la capacidad de refino mundial, sólo tiene el 24% de la de craqueo catalítico, debido a la mayor demanda relativa, en esta zona,

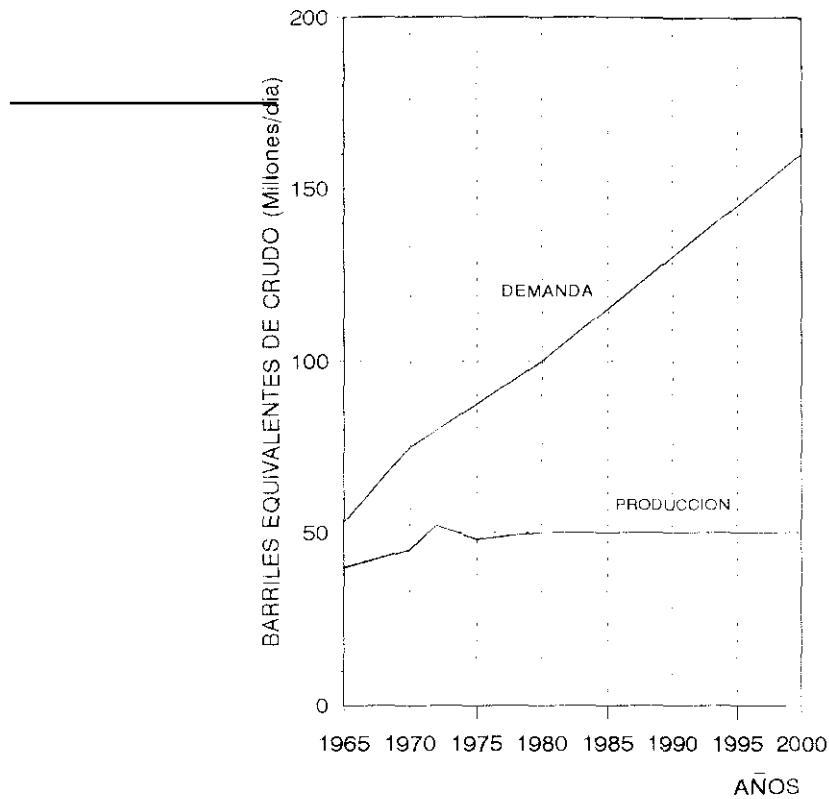


Figura 2.2 Evolución de la demanda de energía y producción de petróleo.

Tabla 2.2 Producción, reservas y años de producción de crudo (1991)

	PRODUCCION		RESERVAS		AÑOS (años)
	(MT)	(%)	(MT)	(%)	
Arabia Saudí	419	13,4	35100	25,9	84
Irak	11	0,4	13400	9,9	1200
Emiratos	24	0,8	800	0,6	33
Kuwait	4	0,1	12900	9,5	3225
Irán	162	5,2	12700	9,4	78
U.R.S.S.	512	16,5	7800	5,8	15
Venezuela	136	4,3	8500	6,3	62
México	149	4,8	7200	5,3	48
U.S.A.	425	13,6	4300	3,2	10
Total O.P.E.P.	1210	38,6	104500	77,2	86
Resto Mundo	1922	41,4	30900	22,8	16
Total Mundial	3132	100,0	135400	100,0	43

MT: Millones de Toneladas

de destilados y materias primas para la industria química. (Pérez, 1993).

Por otro lado, la nueva legislación medioambiental motivada por el creciente interés ecológico de los últimos años, ha originado un incremento en la mejora o desarrollo de nuevos procesos menos contaminantes y que conduzcan a productos de mayor calidad dentro de los límites impuestos por los gobiernos e instituciones internacionales. Entre estos procesos pueden citarse (Neumann y Rahimian, 1984):

- Reformado catalítico: conversión de naftas en gasolinas con alto índice de octano o en compuestos aromáticos (BTX).
- Craqueo catalítico (F.C.C.): conversión selectiva de fracciones pesadas (residuo o gasoil de vacío) en productos más ligeros (gasoil, gasolinas y LPG) de mayor demanda y valor añadido.
- Alquilación: Combinación de una gran variedad de olefinas lineales (propileno, butenos y pentenos) con isobutano para dar compuestos saturados con un grado elevado de ramificación (gasolinas sin plomo).
- Eterificación catalítica: producción de nuevos aditivos antidetonantes para gasolinas en sustitución del plomo, como el metil-tercbutil-eter (MTBE).
- Hidrocraqueo: combinación de craqueo catalítico e hidrotratamiento. El objetivo es convertir fracciones pesadas y de poco valor en productos ligeros como gasolina y destilados.
- Desparafinado catalítico de fracciones con elevado contenido en parafinas lineales, para obtención de bases lubricantes.

De todos ellos, se destacan principalmente los encaminados a la reducción del contenido en parafinas lineales, mediante hidroisomerización, a parafinas ramificadas para la obtención de

gasolinas de elevado índice de octano y el desparafinado catalítico para obtención de bases lubricantes.

Estos procesos se llevan a cabo mediante catalizadores bifuncionales de hidrocrqueo e hidroisomerización, debido a su elevada selectividad hacia hidrocarburos ramificados saturados y reducida producción de gases (*Miller, 1987a*). Modificando sensiblemente el catalizador y/o las condiciones de operación pueden utilizarse distintas materias primas (*Choudhary y Saraf, 1975*), por lo cual son muy utilizados en la industria del refino (*Satterfield, 1980; Pines, 1981*).

2.2 DESPARAFINADO CATALITICO: HIDROISOMERIZACION.

2.2.1 Aceites lubricantes.

Los aceites lubricantes proceden del petróleo y son productos líquidos constituidos por una mezcla compleja de diversos tipos de hidrocarburos pesados (entre 20 y 50 átomos de carbono): parafinas, cicloparafinas, alquilbencenos, aromáticos y naftenos. Su calidad depende fundamentalmente de la procedencia del crudo (clase y proporción de los distintos hidrocarburos), los procesos de refino que se empleen para obtenerlos, y los aditivos añadidos finalmente. Generalmente se clasifican en tres grandes grupos:

A) ACEITES PARAFINICOS.

Composición: predominan los hidrocarburos alifáticos, de fórmula general C_nH_{2n+2} . La distribución de átomos de carbono típica de estos aceites es: parafinicos, 70-80%; nafténicos, 10-20% y aromáticos, 5-10%.

Propiedades: son los menos densos, de mayor punto de fusión y con un índice de viscosidad elevado. Son poco volátiles, presentan una oxidación retardada (requiere un

período de inducción) y no tienen poder disolvente frente a las sustancias orgánicas procedentes de la combustión.

B) ACEITES NAFTENICOS.

Composición: contienen elevada proporción de hidrocarburos nafténicos de fórmula general C_nH_{2n} . La distribución de átomos de carbono de estos aceites es: parafínicos, 40-50%; nafténicos, 35-50% y aromáticos, 10-15%.

Propiedades: tienen densidad elevada, punto de congelación bajo, y bajo índice de viscosidad, aunque presentan pseudoplasticidad a baja temperatura. Son más volátiles que los parafínicos, la oxidación no requiere un período de inducción y tienen capacidad de disolver los insolubles formados por la alteración química del aceite.

C) ACEITES AROMATICOS.

Composición: contienen una elevada proporción de hidrocarburos aromáticos de fórmula general C_nH_{2n-x} . La distribución de átomos de carbono de este tipo de aceites puede estimarse entre los valores: parafínicos, 30-40%; nafténicos, 10-20% y aromáticos, >40%.

Propiedades: son los de más alta densidad, volatilidad y menor índice de viscosidad. Además son fácilmente oxidables aunque tiene un gran poder disolvente de compuestos procedentes de la alteración química del aceite.

En general, estos últimos no suelen obtenerse específicamente, sino como subproductos de los dos tipos anteriores, debido a que sus características físicas y químicas son muy deficientes.

Además de estos tres grandes grupos de aceites, pueden encontrarse otros que presenten propiedades intermedias y que se denominan aceites mixtos de naturaleza parafínico-aromática, parafínico-nafténica, etc.

2.2.2 Obtención de bases lubricantes.

El procedimiento de obtención de los aceites lubricantes consiste básicamente en tres etapas:

- 1) Destilación o tratamiento primario: mediante rectificación a vacío del residuo atmosférico se obtienen distintas fracciones brutas de aceite y un residuo pesado.
- 2) Refino o tratamiento secundario: el objetivo es obtener las denominadas bases lubricantes a partir de las fracciones anteriores, mediante eliminación de compuestos perjudiciales en el aceite (aromáticos, parafinas lineales, asfaltos, azufre, etc.) que originarían elevados puntos de congelación, viscosidades elevadas, facilidad de oxidación, color, etc.
- 3) Formulación del aceite: se realiza mezclando distintas proporciones de las bases obtenidas y añadiendo los aditivos necesarios para obtener los aceites lubricantes finales utilizados en: automoción, turbinas, sistemas hidráulicos, transformadores, etc.

El refino de los distintos aceites brutos obtenidos en la rectificación a vacío es fundamental para la obtención de bases con calidades adecuadas para cada uso, caracterizándose por su viscosidad, índice de viscosidad, punto de congelación y color fundamentalmente. Las materias colorantes indeseables deben eliminarse para proporcionar a los aceites finales el color adecuado y elevada estabilidad a la oxidación; los componentes aromáticos, nafténicos, resinas, insaturados y asfaltos deben eliminarse o reducirse sus proporciones a fin de mejorar la resistencia a la oxidación, disminuir la viscosidad y aumentar el índice de viscosidad en el aceite, y por último, hay que eliminar las parafinas lineales que elevan el punto de congelación del aceite.

El procedimiento de refino más antiguo se basa en la utilización del ácido sulfúrico. La acción de este ácido en frío sobre los componentes parafínicos y nafténicos es muy moderada, mientras que los aromáticos y compuestos de nitrógeno, oxígeno y azufre (altamente nocivos), se atacan fácilmente por el ácido. La intensidad de refino depende de: la temperatura (20-40°C), la riqueza

del ácido (normalmente 98%), la relación ácido/fracción a tratar empleada y el tiempo de contacto. En la actualidad este tratamiento se emplea tan sólo para la obtención de aceites muy especiales debido a la limitada mejora de propiedades obtenida, problemas de corrosión en la instalación y dificultad de eliminación de los barros ácidos formados.

Habitualmente la etapa de refino se lleva a cabo mediante extracción con disolventes selectivos tales como, el furfural o fenol para eliminar materiales aromáticos y nafténicos, propano líquido para eliminar asfaltos, resinas y parafinas lineales de elevado punto de congelación, metiletilcetona (MEK), mezclas de propil y butilcetonas y mezclas de tricloroetileno y benceno para disolver las parafinas lineales. Combinando estas extracciones y los tratamientos con hidrógeno en condiciones suaves o tierras activadas, se eliminan los compuestos de nitrógeno, azufre y oxígeno, obteniéndose bases lubricantes de calidades adecuadas para su utilización en la formulación de aceites.

En la Figura 2.3 se muestra un diagrama de bloques de una unidad industrial para la obtención de bases lubricantes, mediante extracción con disolventes selectivos. Las fracciones procedentes de la rectificación a vacío (tratamiento primario) se someten a las etapas de refino (tratamiento secundario): desasfaltado, eliminación de aromáticos, desparafinado y acabado final, que se describen a continuación.

i) Desasfaltado.

Esta operación tiene por objeto eliminar los compuestos de naturaleza asfáltica y los materiales resinosos con objeto de obtener un aceite refinado denominado *bright stock*, y consiste en un tratamiento en contracorriente con propano líquido a presión. Cuando el aceite que va a desasfaltarse se mezcla con propano líquido a una temperatura de 55°C, se produce una separación de los componentes del aceite en función de los pesos moleculares. Según disminuye la temperatura, van precipitando gradualmente las resinas, ácidos, y por último los hidrocarburos de alto peso molecular (asfaltos).

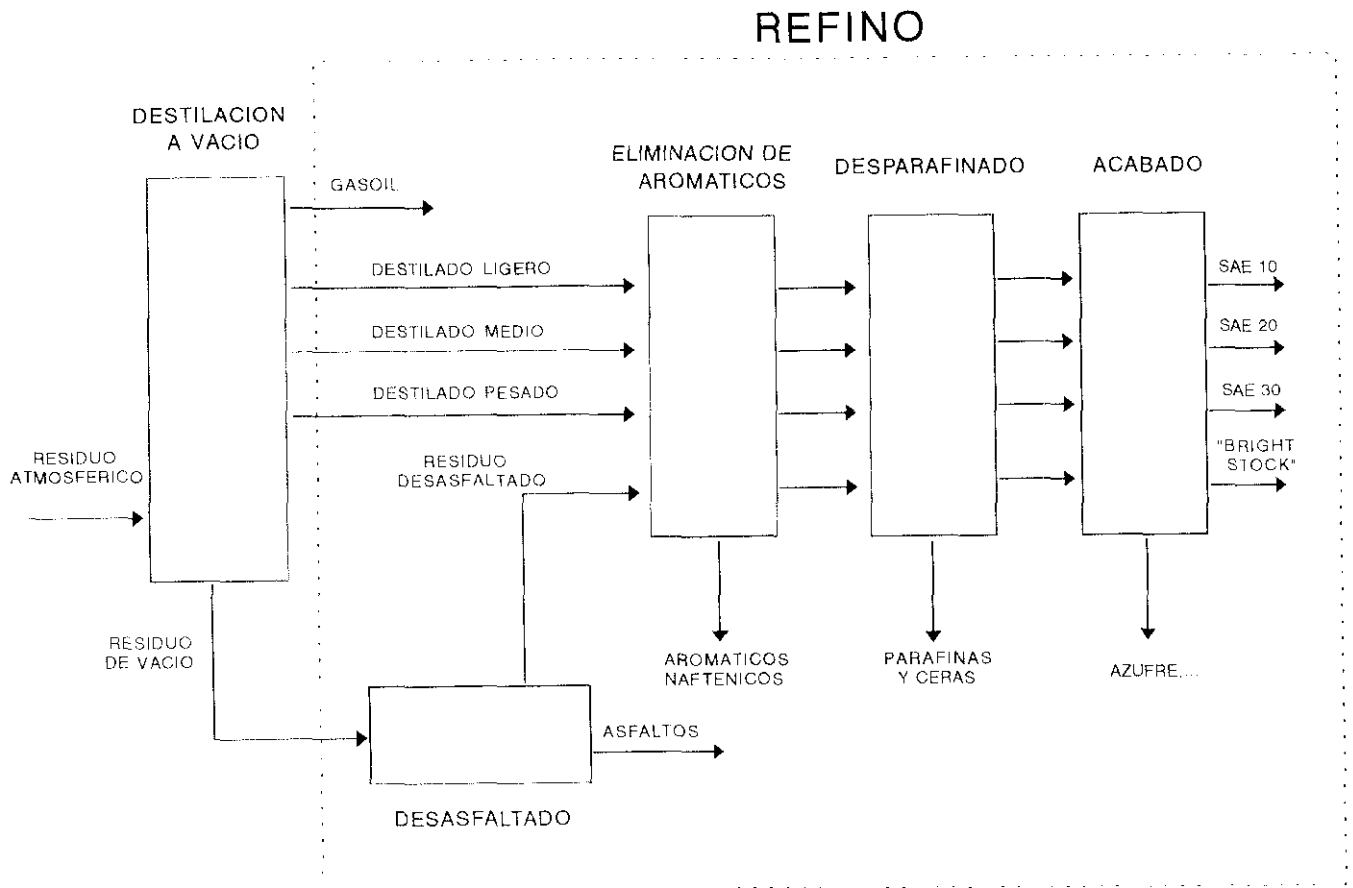


Figura 2.3 Diagrama de bloques de una unidad de lubricantes.

ii) Eliminación de aromáticos.

En esta operación se pretende eliminar o reducir la proporción de hidrocarburos aromáticos y nafténicos de los destilados de vacío y residuo desasfaltado previamente. Los disolventes utilizados presentan un poder disolvente preferente hacia los hidrocarburos aromáticos y después hacia los nafténicos. El extracto obtenido, una vez eliminado el disolvente, se utiliza como expendedores de caucho.

Los disolventes que se pueden utilizar son: furfural, fenol, ácido cresílico, nitrobenzono, anhídrido sulfuroso líquido, benceno y disolventes clorados (dicloroetiléter), siendo los más utilizados el fenol y mayoritariamente el furfural (menores problemas de corrosión).

iii) Desparafinado.

El desparafinado es necesario, particularmente con tipos de crudos parafínicos, para aumentar la fluidez del aceite a bajas temperaturas y disminuir el punto de congelación. El desparafinado es también un proceso susceptible de realizarse mediante extracción con disolventes selectivos, tales como metiletilcetona (MEK), mezclas de propil y butilcetonas, disolventes clorados (tricloroetileno), benceno o mezclas de estos últimos, y fundamentalmente el propano. Las parafinas o ceras, que se encuentran en estos aceites, tienen puntos de fusión de 32 a 71°C para ceras parafínicas y de 95°C para ceras microcristalinas; por tanto, tienden a separarse por cristalización cuando desciende la temperatura. El propano líquido, que sirve para precipitar los asfaltos, es un buen disolvente de parafinas, de modo que la etapa de desparafinado puede llevarse a cabo sin un disolvente adicional. La temperatura del refinado se rebaja por evaporación rápida del disolvente volátil y las parafinas se separan por cristalización.

iv) Acabado.

El objeto de este último tratamiento es eliminar sustancias coloidales, productos de oxidación y los heterocompuestos (de azufre, nitrógeno, etc.) que todavía estén presentes en el aceite. Existen dos tratamientos fundamentales: tratamiento con tierras adsorbentes, y tratamiento con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación (hidroacabado).

El tratamiento con tierras se efectúa por contacto con tierras activadas y ácidos a temperatura elevada para asegurar un perfecto refino. Estas tierras tienen superficies específicas entre 200 y 600 m²/g y se usan en proporciones que varían entre el 2 y 5%.

El hidroacabado, consiste en hacer pasar el aceite con hidrógeno a través de un lecho catalítico, bajo condiciones moderadas de presión y temperatura. Presenta la ventaja de mayor sencillez, rendimiento y menores costes frente al tratamiento con tierras activadas.

En la Tabla 2.3 se muestran las modificaciones obtenidas en la fracción lubricante con los tratamientos comentados

Tabla 2.3 Modificaciones obtenidas por refinado.

Características modificadas	Modificaciones por acción de:			
	Desasfaltado	Eliminación de aromáticos	Desparafinado	Acabado
Viscosidad	↓	↓	↑	→
Indice viscosidad	→	↑	→	→
Punto de congelac.	→	↑	↓	→
Color	→	↓	→	↓
Indice de acidez	→	↓	→	↓
Contenido en S	→	↓	→	↓

Recientemente se están desarrollando nuevos hidrotratamientos de refinado con catalizadores bifuncionales en condiciones más severas, con el objeto de convertir los compuestos perjudiciales en otros que mejoren las propiedades de las bases, con el consiguiente aumento en el rendimiento de base obtenida (*Gulf Co, 1992*), y en productos más ligeros ramificados, utilizados para aumentar el índice de octano de gasolinas (*Miller, 1987a*).

Entre estos procesos destaca fundamentalmente el desparafinado catalítico, que básicamente, consiste en el tratamiento de las fracciones previamente desaromatizadas (por ejemplo con extracción con furfural) con un catalizador, en presencia de hidrógeno, a presiones elevadas (50-150 bar) y temperaturas moderadas (250-350 °C). Los catalizadores utilizados favorecen las reacciones de craqueo e isomerización de las parafinas lineales y ligeramente ramificadas, permaneciendo prácticamente inalterados el resto de componentes de la fracción. Así pues, se consigue la eliminación de las parafinas lineales transformándolas en productos ramificados más ligeros (fácilmente separables por rectificación convencional) y en compuestos ramificados pesados, que permanecen en el aceite, mejorando las propiedades lubricantes. Además se consigue disminuir más

el punto de congelación que cuando simplemente se eliminan las parafinas lineales por congelación con propano o extracción con disolventes (*O'Rear y Lok, 1991*).

Las ventajas que presenta el desparafinado catalítico frente al desparafinado con disolventes, son (*Smith y col., 1980; Taylor y McCormack, 1992*):

- Menor inversión en capital inmovilizado.
- Los costes de operación son menores.
- El rendimiento en base lubricante obtenido es mayor.
- Mayor facilidad y flexibilidad de operación.
- Permite disminuir más el punto de congelación, incluso a partir de fracciones obtenidas a partir de crudos parafínicos.
- La separación final es mucho más sencilla, ya que no requiere la recuperación de los disolventes, principal inconveniente de los procesos de extracción.
- No requiere la etapa final de hidroacabado, pues el catalizador utilizado realiza su misma función.

Por todo ello, el desparafinado catalítico constituye una alternativa muy interesante al desparafinado mediante extracción con disolventes selectivos o congelación con propano líquido, existiendo varios procesos industriales, entre los que caben destacar los denominados: MDDW y MLDW licenciados ambos por Mobil Oil (*Chen y col., 1989*).

Recientemente se está desarrollando una nueva etapa catalítica de isomerización de las fracciones obtenidas en la destilación a vacío, previamente a la extracción de aromáticos (*Chen y col., 1990; Miller, 1987b; Garwood y col., 1987*). El objetivo de este tratamiento es preparar bases lubricantes de elevada calidad pues se obtienen índices de viscosidad muy elevados (100-130). Esta etapa previa no sustituye al desparafinado catalítico pues la fracción obtenida debe someterse a las siguientes etapas de refino: extracción de aromáticos, desparafinado (catalítico o con disolventes) y acabado.

2.3 CATALIZADORES BIFUNCIONALES BASADOS EN LA ZEOLITA ZSM-5.

Por la naturaleza de las reacciones que implican el desparafinado catalítico (craqueo e isomerización de parafinas lineales), los catalizadores utilizados son del mismo tipo que los empleados en el reformado e hidrocrqueo y pertenecen al grupo de catalizadores bifuncionales (*Wilson y Cooper, 1981*). Poseen una función ácida que posibilita la formación de iones carbenio y promueve las reacciones de craqueo e isomerización, y una función hidrogenante-deshidrogenante, que origina olefinas, precursores de los iones carbenio, por deshidrogenación de las parafinas, e hidrogena los restos insaturados formados (*Baltanas y col., 1989*). Además, la hidrogenación contribuye a aumentar la estabilidad del catalizador, manteniendo limpios y activos los centros ácidos, por hidrogenación de los precursores de coque (*Pines, 1981*).

2.3.1 Función ácida.

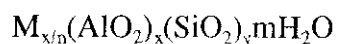
La función ácida, que posibilita la formación de iones carbenio y promueve las reacciones de craqueo e isomerización por activación de los enlaces C-C y C-H, está localizada en los centros ácidos de Brønsted y Lewis.

Tradicionalmente, los portadores de la función ácida eran óxidos irreducibles amorfos, tipo alúminas y sílices-alúminas, de elevada superficie específica y distribución de poros apropiada. Estos óxidos presentan átomos de aluminio electrodeficientes que pueden actuar como ácidos de Lewis y en presencia de agua, algunos pueden hidroxilarse, con lo cual aparece una acidez protónica o de Brønsted (*Choudhary y Saraf, 1975; Gates, 1992*).

Sin embargo, desde que aparecieron las zeolitas y se fueron descubriendo sus propiedades catalíticas, ha ido ganando aceptación su utilización como componente ácido en la preparación de catalizadores.

i) Estructura y propiedades de zeolitas.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de gran importancia en la Industria Química por sus múltiples aplicaciones como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos (*Chen y Degnant, 1988; Ruthven, 1988, Yang, 1987*), cuya fórmula empírica general es:



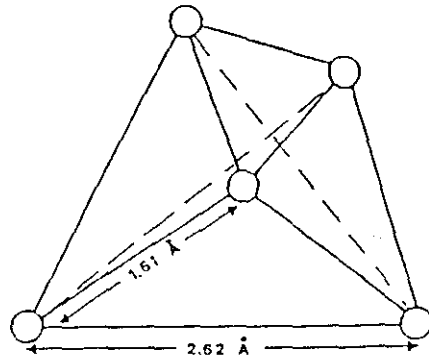
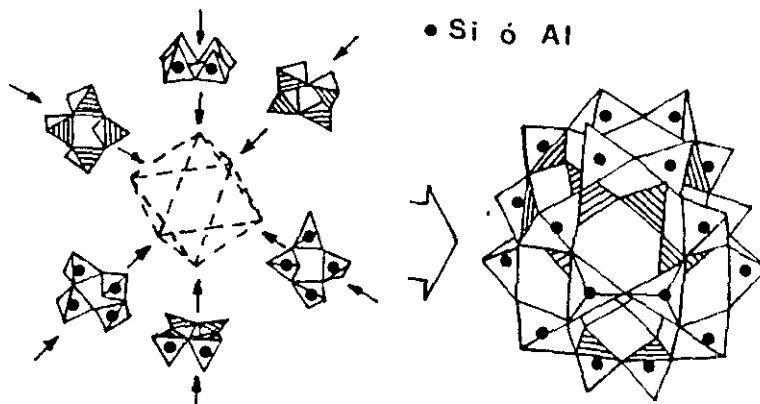
siendo, x, y, n, m números enteros correspondientes a la celdilla unidad y M un catión metálico de valencia n. La estructura de las zeolitas se puede comparar a la de la gel de sílice, en la que se han sustituido algunos átomos de silicio por átomos de aluminio, lo que provoca un exceso de carga negativa que debe ser contrarrestada por la presencia del catión M. Por ello, las zeolitas tienen una capacidad de intercambio tanto mayor cuanto mayor es su contenido en aluminio.

Los cristales de zeolita están formados por una red tridimensional de tetraedros de SiO_4 y AlO_4^- en la que los átomos de silicio y aluminio se sitúan en el centro de la mismos (átomos T) y los de oxígenos en los vértices (Figura 2.4.a). Estas unidades se enlazan entre sí a través de los átomos de oxígeno (Figura 2.4.b), dando lugar a poliedros mayores que forman las cavidades secundarias y canales de diferentes tamaños, donde se alojan los cationes y moléculas de agua.

Los átomos de aluminio o silicio pueden ser sustituidos en la red cristalina por otros átomos de forma accidental o provocada (*Akporiaye y Price, 1989; Bhatia y col., 1990*). Los nuevos compuestos obtenidos, poseen una estructura similar a las zeolitas, denominándose por ello materiales zeolíticos, siendo los átomos más frecuentes de estas nuevas estructuras:

- a) Tetravalentes, sustituyendo al silicio: S, C, Ti, etc.
- b) Trivalentes, sustituyendo al aluminio: B, P, Ga, etc.

Ejemplos de estos materiales son los Borosilicatos, los SAPO, ALPO, Ti-silicalitas, etc. La síntesis de estos nuevos materiales e investigación de sus estructuras y propiedades catalíticas constituye una de las áreas de mayor investigación en los últimos años (*Uguina y col, 1994*).

a) Tetraedros de SiO_4 o AlO_4^- .

b) Unión entre tetraedros.

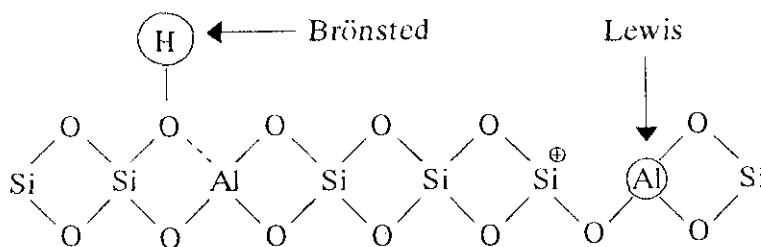
Figura 2.4 Estructura básicas de las zeolitas.

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

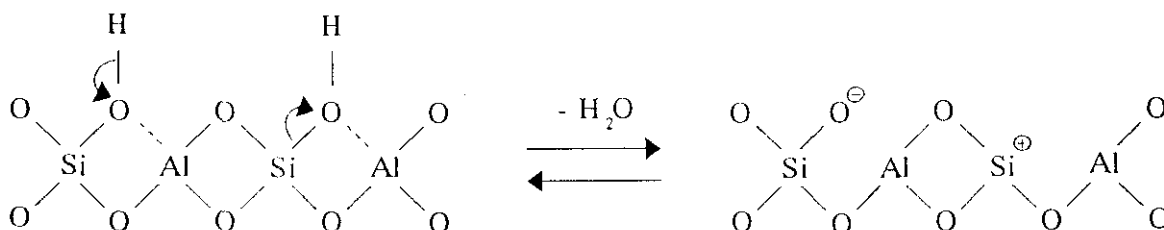
- Elevada superficie interna y buena estabilidad térmica.
- Estructura química y cristalina bien definida, distribución uniforme de poros y con tamaños próximos a las dimensiones moleculares de un gran número de compuestos, lo que les permite ejercer un efecto tamiz molecular (selectividad de forma).
- 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 (H^+), los centros activos son ácidos de Brönsted (Figura 2.5.a). Los centros de Lewis corresponden a los átomos de aluminio de los grupos AlO_3 aceptores de electrones (Figura 2.5.a), y se pueden originar por la deshidroxilación de parte de los centros de Brönsted a temperaturas elevadas (Figura 2.5.b). 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 Beaumont, 1973; Senchenya y col., 1986, Guisnet y col., 1991*). También es necesario considerar el tipo de catión presente en la zeolita y que compensa el exceso de carga negativa en la zeolita, 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 les confiere un fuerte carácter ácido.



a) Centros ácidos de Brønsted y Lewis.



b) Deshidroxilación.

Figura 2.5 Centros ácidos de Brønsted y Lewis, deshidroxilación.

Según el tamaño de poro de las zeolitas, éstas se pueden clasificar en zeolitas de tamaño de poro pequeño, medio y grande (Figura 2.6). Las primeras tienen un tamaño de poro tal que sólo es accesible a moléculas del tipo de los hidrocarburos existentes en gasolinas o más ligeros. Con las zeolitas de tamaño de poro medio, se consigue la mencionada selectividad hacia las *n*-parafinas pesadas frente a las ramificadas, mientras que las de poros grandes permiten la entrada a éstos de ambos tipos de parafinas (Chen y Degnant, 1988).

EMPAQUETAMIENTO DE OXIGENOS

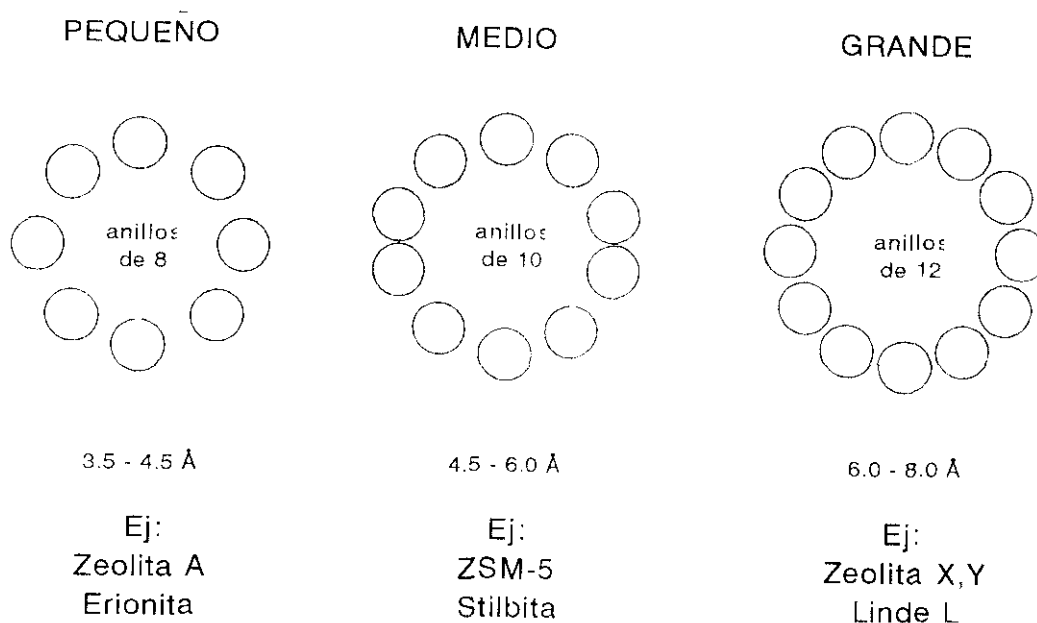


Figura 2.6 Clasificación de zeolitas por tamaño de poro.

ii) Zeolita ZSM-5.

Como se ha comentado anteriormente, para una efectiva reducción del punto de congelación de fracciones destinadas a bases lubricantes por desparafinado catalítico, se requiere la conversión selectiva de las n-parafinas de alto punto de fusión, que tienen un diámetro crítico efectivo alrededor de 5 Å, permaneciendo inalteradas las parafinas ramificadas con mayor diámetro crítico.

Entre las zeolitas de tamaño de poro medio, la más estudiada y utilizada en aplicaciones catalíticas es la zeolita ZSM-5, y concretamente es la más utilizada en el proceso de desparafinado catalítico.

La zeolita ZSM-5 es una zeolita sintética de la familia pentasil (*Argauer y Landolt, 1972*). Su nombre proviene de las siglas de *Zeolite Synthetic Mobil*. Su red cristalina está formada por una unidad estructural que contiene dos unidades fundamentales (SiO_4 ó AlO_4^-) enlazadas a través de los oxígenos, tal y como se muestra en la Figura 2.7.a. Estas unidades se unen por las aristas

formando primero cadenas (Figura 2.7.b) y luego, mediante una operación de inversión, planos estructurales (Figura 2.7.c) que, a su vez, se unen hasta formar la estructura tridimensional definitiva.

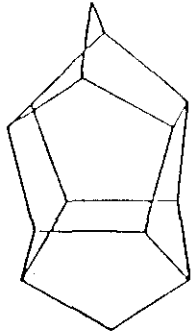
La estructura de la zeolita ZSM-5 posee dos sistemas de canales que se cruzan: uno recto, paralelo a la dirección (010), de sección elíptica ($5,7 \times 5,1 \text{ \AA}$) y otro sinusoidal de sección casi circular ($5,4 \pm 0,2 \text{ \AA}$) que discurre en la dirección (001), tal y como se muestra en la Figura 2.7.d)

La elevada relación Si/Al de esta zeolita ($10 - \infty$) es responsable de propiedades tales como la estabilidad térmica, carácter hidrófobo y pequeña capacidad de intercambio, aunque desde un punto de vista industrial resultan más interesantes las relacionadas con su utilización como catalizador ácido: actividad, selectividad y resistencia a la desactivación.

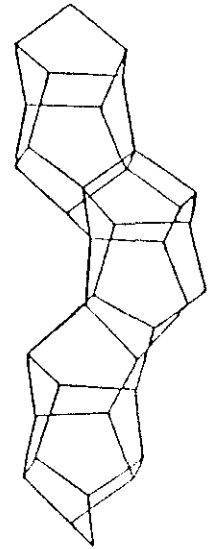
La acidez de la zeolita ZSM-5 depende de la relación Si/Al de la misma, y al ser ésta elevada el número de centros ácidos es menor en relación a otras zeolitas, aunque es mayor la fuerza de los mismos. La acidez de la zeolita puede modificarse además, extrayendo aluminio de la red mediante fluoruro amónico por ejemplo, ó activando y estabilizando los centros ácidos (*Loeffler, y col; 1990; Ghosh y Kydd, 1990*).

Por otro lado, como se ha comentado anteriormente, su estructura cristalina provoca la denominada selectividad de forma, que puede ser de tres tipos (*Csiscery, 1985; Dwyer, 1989*):

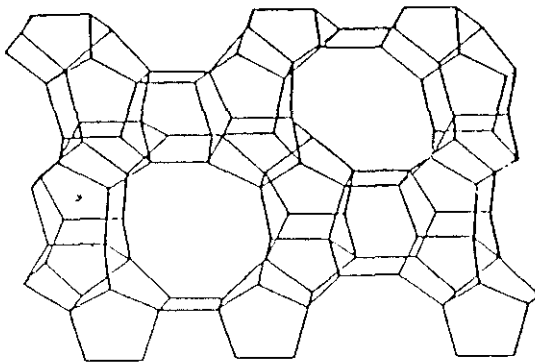
- *Selectividad de reaccionantes*: Sólo pueden acceder y difundirse por el interior de los poros de la zeolita, las moléculas con un tamaño suficientemente pequeño (Figura 2.8.a)
- *Selectividad de productos*: Los productos con un tamaño tal que no pueden difundirse por los poros hacia el exterior, o bien se convierten en moléculas más pequeñas desplazando el equilibrio en ese sentido, o desactivan el catalizador por bloqueo de poros (Figura 2.8.b).



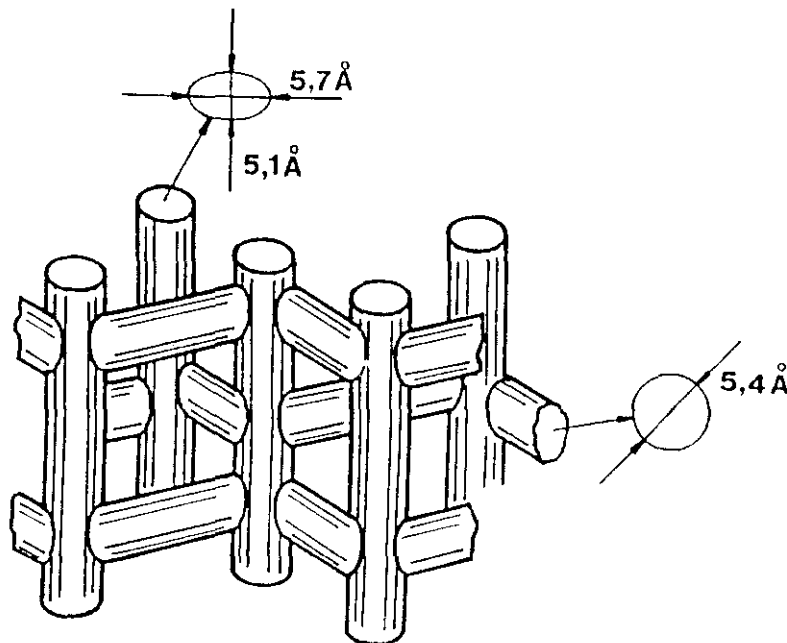
a) Unidad estructural.



b) Cadenas

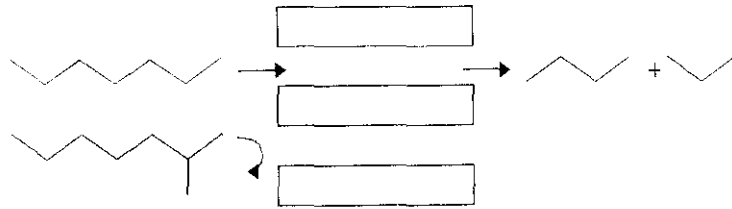


c) Planos.

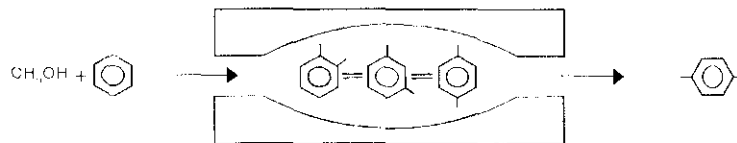


d) Sistema de canales.

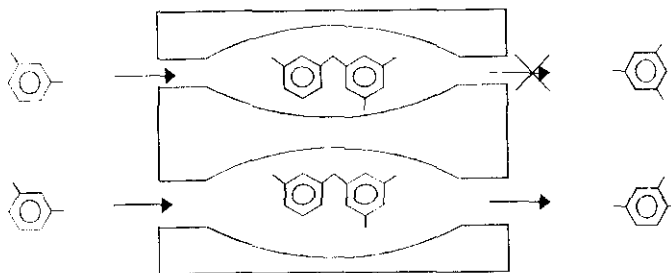
Figura 2.7 Estructura de la zeolita ZSM-5.



a) Reaccionantes



b) Productos.



c) Estado de transición.

Figura 2.8 Selectividad de forma.

- *Selectividad del estado de transición*: Se produce cuando los intermedios de reacción muy voluminosos no se pueden formar en el interior de los poros de la zeolita y entonces dicha reacción no se produce (Figura 2.8.c).

Generalmente, estos tres tipos de selectividad de forma no se dan aisladamente, sino que suelen presentarse de forma simultánea en un mismo proceso. Así, cuando la reacción de isomerización de n-parafinas se realiza con un catalizador de zeolita ZSM-5, cabe distinguir:

- Una selectividad del estado de transición que impide el desarrollo de la reacción de isomerización según el mecanismo de ciclopropanos protonados, PCP, (*Weitkamp y col., 1983*).
- Una selectividad de reaccionantes hacia las parafinas pesadas con alto grado de ramificación (*Chen y col., 1989*).

Por último, hay que destacar la resistencia a la desactivación por deposición de coque de la zeolita ZSM-5, mucho mayor que en otros tipos de zeolitas. Ello se debe a la inexistencia, dentro de su estructura microporosa, de grandes cavidades lo que impide el bloqueo de los canales por oclusión de moléculas de gran tamaño y además la estructura de canales interconectados en las tres direcciones hace que el bloqueo de un poro no produzca la desactivación de todos los centros activos situados en el mismo (*Dejaifve y col., 1981*). Por otro lado el pequeño tamaño de los poros de esta zeolita motiva una baja deposición de coque en el interior de los mismos debido a que se produce una selectividad del estado de transición que impediría la polimerización de los precursores de ciertos tipos de coque en su interior (*Rollman y Walsh, 1982; Derouane, 1981*), produciéndose preferentemente en el exterior de los cristales de zeolita.

2.3.2 Función hidrogenante.

La función hidrogenante tiene como misión activar homolíticamente los enlaces C-H, a fin de deshidrogenar las parafinas e hidrogenar las olefinas y otros productos insaturados presentes en los productos (*Steijns y col., 1981a*). 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 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 se suelen utilizar preferentemente los primeros.

Principalmente, los elementos más utilizados son el Pt, Pd y Ni en estado metálico (*Satterfield, 1980*), obteniéndose especialmente buenos resultados con el Pt (*Chester, 1985*). El orden de actividad de estos metales en la hidrogenación de olefinas es: Pd > Pt > Ni.

Cuando se utiliza níquel, dada su menor capacidad hidrogenante, se produce en extensión apreciable la reacción de hidrogenólisis (craqueo directo de una molécula en metano y el resto hidrocarbonado correspondiente a la molécula inicial) en los centros metálicos a temperaturas elevadas, obteniéndose cantidades apreciables de metano en los productos (*Vázquez y col., 1984*). Otra diferencia entre el níquel y los metales nobles, es la aparición de pequeñas cantidades de olefinas y mayor relación craqueo/isomerización en los productos obtenidos con el primero respecto a Pt y Pd (*Dwyer y Garwood, 1984*). Sin embargo, el elevado precio del Pt y Pd respecto del Ni conlleva a la utilización del mismo aunque se obtengan catalizadores ligeramente inferiores, en beneficio de una menor carestía del catalizador.

En todos los casos, la cantidad de metal presente en el catalizador no es muy elevada, oscilando entre un 0,2-2% para Pt y Pd, y hasta un 5% en el caso del Ni. Esto es debido a que existe una concentración máxima de metal a partir de la cual las reacciones de deshidrogenación no controlan la velocidad del proceso, como es normal en un mecanismo de reacción bifuncional, y que depende tanto de la función metálica como ácida (*Baltanas y col., 1983*).

El metal se incorpora a la zeolita, que sirve de soporte del metal además de función ácida, mediante distintas técnicas: intercambio iónico, impregnación, coprecipitación del metal en la propia síntesis de la zeolita, etc. Este último método, aún en estudio, implica alteraciones significativas en el proceso de obtención de la zeolita, modificándose significativamente la

estructura de la misma. La técnica y el precursor del metal utilizados, influyen decisivamente en la actividad y selectividad del catalizador final. Ello se debe a que para un mismo metal e iguales contenidos del mismo, la técnica y precursor utilizado determinan en gran medida la dispersión del metal obtenida en el soporte, lo que influye decisivamente en el comportamiento del catalizador (Giannetto y col., 1985).

La técnica de intercambio iónico presenta la ventaja de un mejor control y distribución del metal respecto a los centros ácidos, aunque está limitada por la cantidad máxima de metal a introducir en el catalizador, que depende de la capacidad de intercambio iónico de la zeolita.

En cuanto al método de impregnación, no presenta pérdidas de metal ni está limitado en la cantidad máxima de metal a introducir pero se obtienen catalizadores con dispersiones metálicas pequeñas, formándose agrupaciones de átomos metálicos, con la consiguiente pérdida de efectividad del catalizador.

2.3.3 Mecanismo bifuncional: Relación centros metálicos / centros ácidos.

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 con este fin (Steijns y col., 1981a; Jacobs y col., 1982; Weitkamp y col., 1983). Asimismo la hidroconversión de n-decano se ha propuesto como reacción tipo para caracterizar la estructura porosa de zeolitas (tamaño de poro), morfología, relación Si/Al, etc. (Martens y Jacobs, 1986).

El mecanismo que mejor describe las etapas implicadas durante la hidroconversión de n-parafinas es el propuesto por Coonradt y Garwood (Coonradt y Garwood, 1964) y que consta de las etapas siguientes (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, hacia 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.

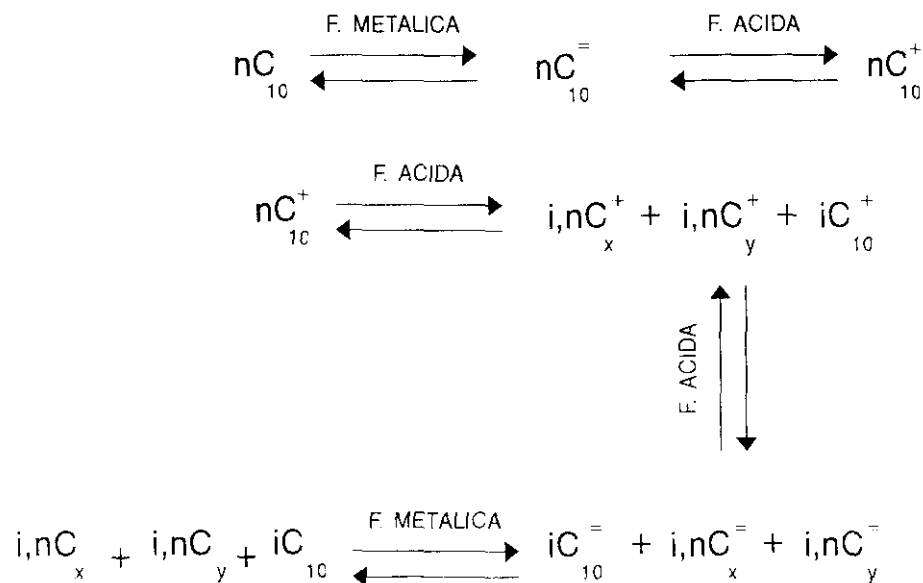


Figura 2.9 Mecanismo bifuncional de hidroconversión.

La etapa controlante depende, naturalmente, de las características de los centros ácidos y metálicos, de tal forma que se define el *catalizador bifuncional ideal* cuando las reacciones en los centros ácidos, etapa c, controla la velocidad del proceso, actuando los centros metálicos únicamente para establecer un rápido equilibrio entre parafinas y olefinas (Weitkamp, 1978). Se ha observado experimentalmente que la selectividad del catalizador depende de la relación entre los centros metálicos y ácidos (Giannetto y col., 1986).

Las olefinas generadas en primer lugar en los centros metálicos, tienen que transformarse en carbocationes, los cuales se isomerizan y/o craquean en la función ácida. Las distintas reacciones que pueden tener lugar son:

- *Generación de carbocationes:* Los carbocationes pueden obtenerse por protonación del doble enlace de las olefinas en un centro ácido de Brønsted, o por cesión de un ión hidruro a un centro ácido de Lewis.
- *Isomerización:* La isomerización de los carbocationes puede producirse a través del procedimiento clásico de migración de radicales alquilo (tipo I) ó a través de los intermedios de ciclopropanos protonados, PCP (Sie, 1993), (tipo II). La primera de ellas es más rápida que la segunda.
- *Craqueo:* El procedimiento más aceptado de craqueo en zeolitas es mediante escisiones tipo β , existiendo cinco modalidades denominadas: A, B₁, B₂, C y D, según el tipo de carbocatión inicial y final (Figura 2.10).

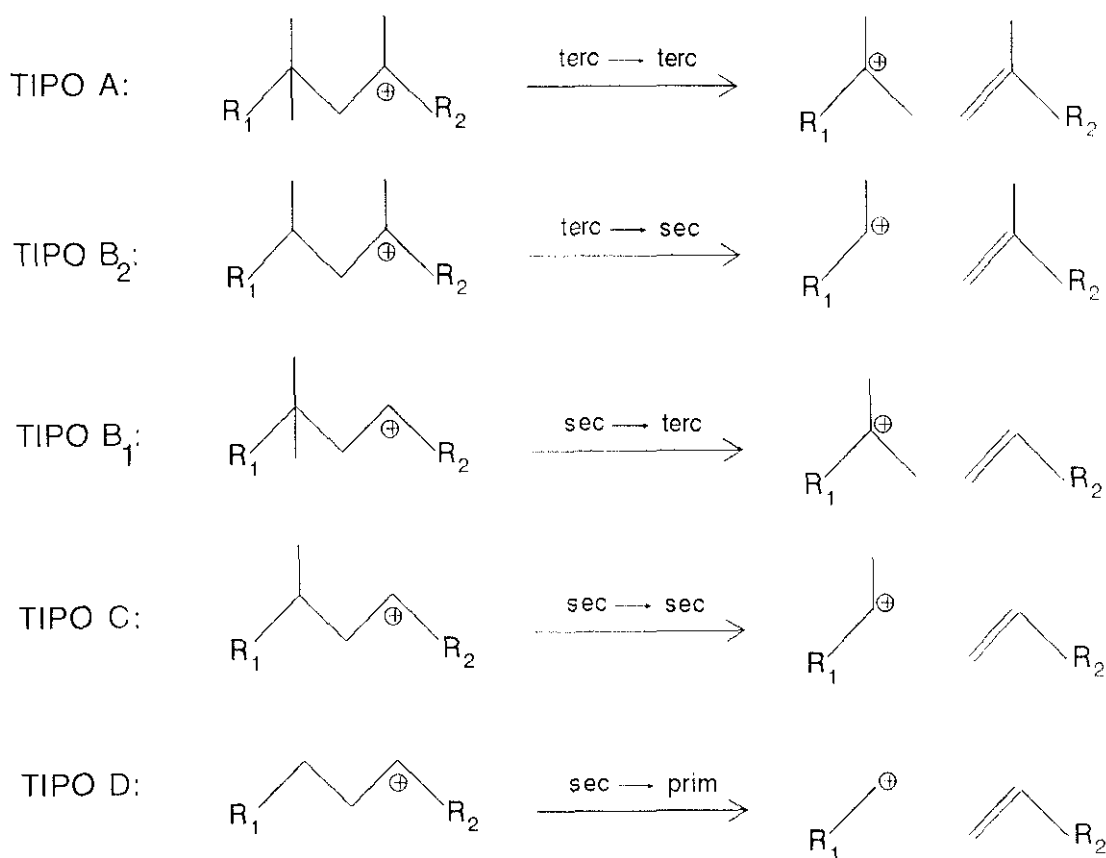
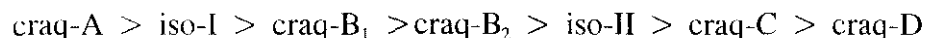


Figura 2.10 Tipos de craqueo en zeolitas.

Cuando se utilizan zeolitas de tamaño grande de poro (ausencia de selectividad de forma) las velocidades relativas de las reacciones de isomerización (I y II) y las de craqueo (A, B₁, B₂, C, D) 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:



Cuando la longitud de la cadena es muy elevada la velocidad de craqueo tipo A disminuye situándose entonces entre el craqueo tipo C y D.

Por otro lado, en zeolitas de tamaño medio de poro, como la ZSM-5, las moléculas muy ramificadas no pueden acceder al sistema de poros de la misma e incluso la formación en el interior de los mismos se ve limitada considerablemente. Por ello, la posibilidad de craqueo según la modalidad tipo A se descarta, y las de tipo B₁ y B₂ disminuyen en gran medida (*Weitkamp y col., 1983; Martens y col., 1985; Jacobs y col., 1982*).

Por último, teniendo en cuenta que las temperaturas de operación utilizadas en los procesos de desparafinado catalítico no son muy elevadas, la posible reacción de hidrogenólisis en la función metálica (craqueo directo de una molécula en un centro metálico) no tiene lugar.

En la Figura 2.11 se representa un esquema de las distintas reacciones que pueden producirse en la hidroconversión de n-decano con catalizadores bifuncionales. En primer lugar se produce la deshidrogenación del n-decano en un centro metálico y a continuación la formación de un carbocatión en un centro ácido, a partir de la olefina correspondiente. El carbocatión, en un centro ácido, puede evolucionar según dos tipos de reacciones: a) Isomerización primaria, obteniéndose un isómero (iC_{10}^+) ó b) craqueo primario, conducente a una nueva olefina (nC_y^-) y un carbocatión (nC_x^+), ambos con menor longitud de cadena. Los carbocationes formados pueden transformarse en los centros ácidos en las olefinas correspondientes (nC_x^- , iC_{10}^-) y estas, junto con la obtenida en el craqueo primario (nC_y^-), saturarse en un centro metálico. En esta situación, los productos de reacción estarían compuestos por los isómeros del n-decano obtenidos en la isomerización primaria (iC_{10}) y los compuestos resultantes del craqueo primario constituidos por hidrocarburos lineales y de menor peso molecular (nC_x , nC_y).

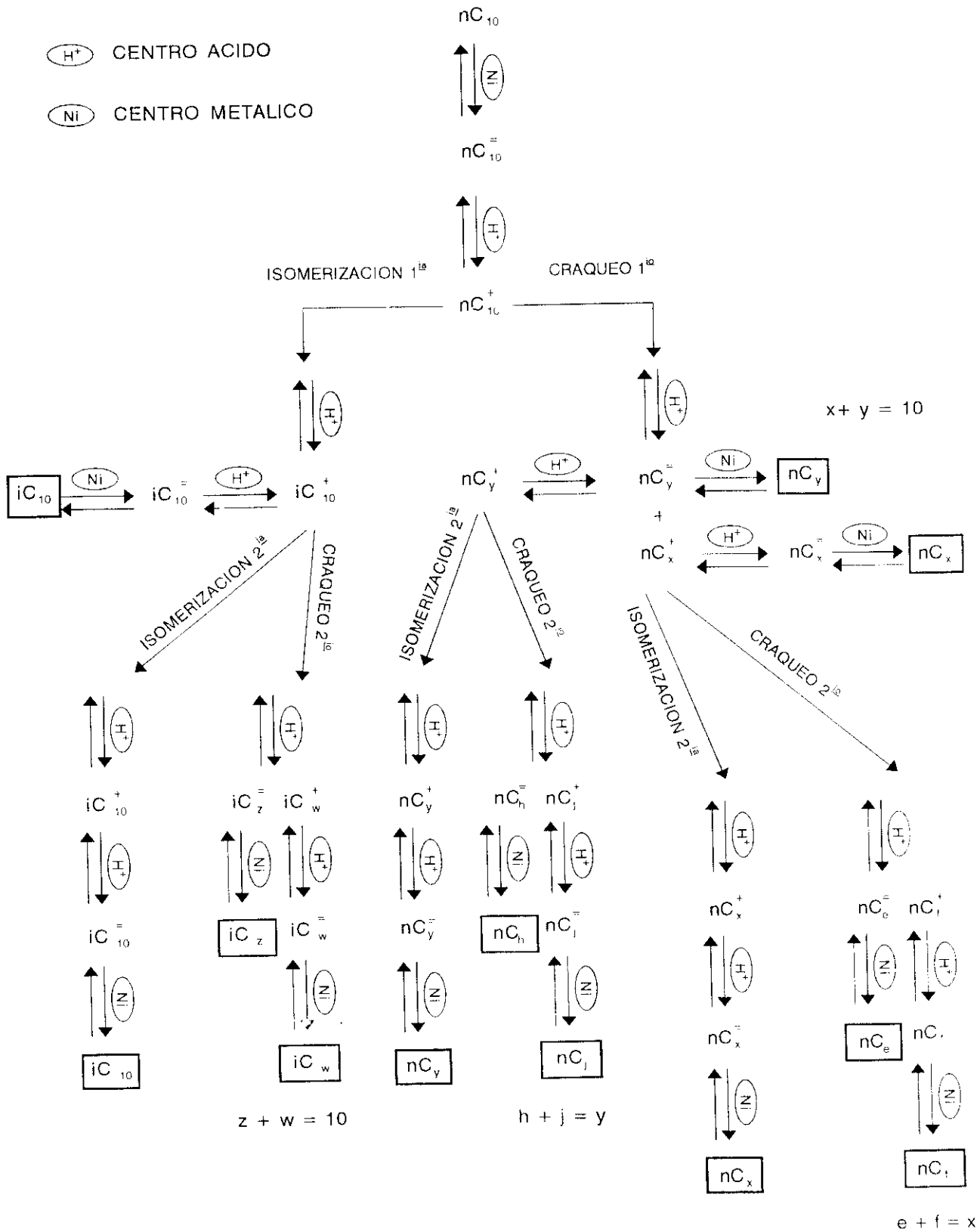


Figura 2.11 Esquema de reacciones en la hidroconversión de n-decano.

Sin embargo, existe la posibilidad de que los carbocationes procedentes de la isomerización y craqueo primario continúen evolucionando, por isomerización y/o craqueo secundario en los centros ácidos, obteniéndose otra nueva gama de carbocationes y olefinas. En este caso, la distribución de productos de reacción estaría constituida por los isómeros del n-decano obtenidos hasta el momento y los hidrocarburos resultantes del craqueo, que ahora estarían formados por moléculas más ligeras tanto lineales como ramificadas.

En principio, el esquema de reacción podría continuar obteniéndose los productos de isomerización y/o craqueo terciarios, cuaternarios, etc. La extensión de las reacciones de craqueo y/o isomerización, y en consecuencia la selectividad y actividad del catalizador, dependen del tiempo de vida de los carbocationes y este 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.

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.

2.4 PROCESOS INDUSTRIALES DE DESPARAFINADO CATALITICO.

Se han desarrollado una gran variedad de procesos catalíticos industriales para realizar el desparafinado de distintas fracciones o destilados de refinería (gasóleos, fuel, bases lubricantes, etc.) que emplean catalizadores bifuncionales, destacando fundamentalmente los dos desarrollados por *Mobil Oil Corporation*: Mobil Distillate Dewaxing Process (MDDW) y Mobil Lube Dewaxing Process (MLDW) (*Smith y col., 1980; Chen, 1977*).

El proceso MDDW se utiliza para mejorar la fluidez de gasóleos a baja temperatura. El reactor utilizado es de lecho fijo y los intervalos de las condiciones de operación son: temperatura, 260-430°C y presión, 20 a 55 atm, con un tiempo medio de vida del catalizador entre seis y doce meses. Entre los productos de craqueo se obtiene mayoritariamente gasolina (dos terceras partes de los productos de craqueo) con un índice de octano elevado, utilizable directamente en la formulación final de las distintas gasolinas.

El proceso MLDW se emplea para desparafinar fracciones lubricantes, representándose un diagrama de flujo simplificado del mismo en la Figura 2.12. Se diferencia con el anterior en que dispone de dos reactores de lecho fijo en serie, el primero contiene un catalizador bifuncional

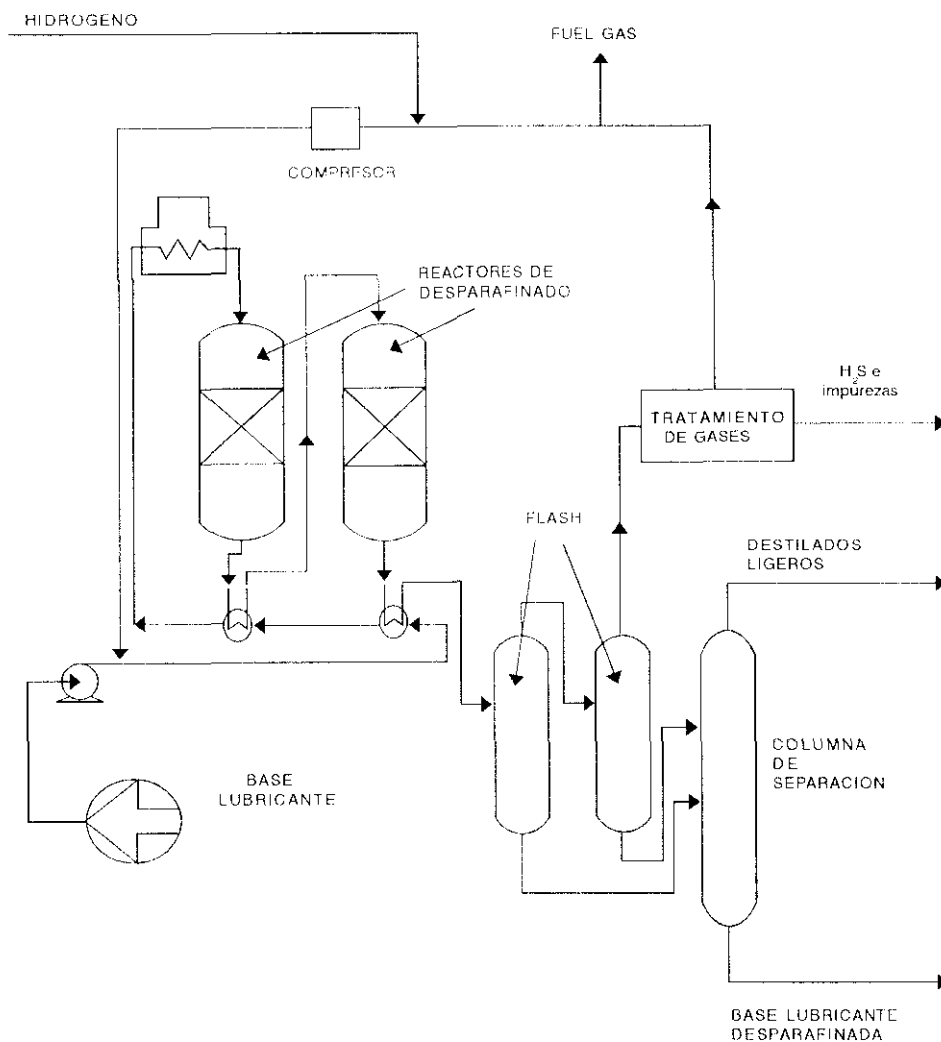


Figura 2.12 Diagrama de flujo del proceso MLDW.

basado en zeolita ZSM-5 y el segundo un catalizador de hidroacabado, para mejorar las propiedades finales del producto. En la Tabla 2.4 se recogen los resultados obtenidos en el desparafinado comercial de tres materias primas distintas.

Tabla 2.4 Resultados de desparafinado comercial mediante el proceso MLDW.

Materia prima	Aceite ligero 150 SUS	Aceite pesado 300 SUS	Bright Stock 150 SUS
Materia prima			
densidad, °API	32,2	29,5	25,5
Tª fusión, °C	35	-9	> 54
Destilación ASTM, °C			
10% vol.	407	411	489
50% vol.	422	437	545
90% vol.	441	483	
95% vol.	446	494	
Rendimientos, % peso			
C ₂ y ligeros	0,6	0,3	0,6
C ₃	2,7	5,8	1,3
C ₄	5,4	4,7	4,5
C ₅	4,0	2,3	2,6
Nafta ligera	7,0	3,4	3,5
Nafta pesada	1,5	3,5	0,5
B. lubricante	79,1	80,0	87,1
Propiedades B. lubricante			
densidad, °API	29,3	27,5	24,7
Tª fusión, °C	-15	-46	-9
viscosidad, cSt (40°C)	32,25	57,4	473,6
viscosidad, SUS (100°F)	167	296	2543
índice de viscosidad	94		94

El primer proceso de desparafinado catalítico de fracciones lubricantes fue el proceso MLDW que se ha descrito anteriormente, y posteriormente otras empresas han desarrollado sus propios procedimientos: **UOP** (Hargrove y col., 1979), **Chevron** (Farrell y col., 1986; Zakarian y col., 1987), **Shell** (Winquist, 1982) y **Unocal** (Abdo y col., 1989), diferenciándose entre sí en las condiciones de operación, tipos de reactores y catalizador utilizados. Los catalizadores bifuncionales que se emplean en estos procesos están constituidos por zeolitas sintéticas que aportan la acidez

necesaria y sirven de soporte a distintos metales que actúan como función hidrogenante. Las zeolitas más utilizadas son las de la familia pentasil, fundamentalmente la ZSM-5, y en menor medida zeolita tipo beta, SAPO y los borosilicatos. Los metales más utilizados son el níquel y algún metal noble como paladio y platino. En la mayoría de los casos, los catalizadores se emplean aglomerados siendo la alúmina el material más ampliamente utilizado. En la Tabla 2.5 se indican algunos de los catalizadores patentados para realizar el desparafinado de fracciones lubricantes.

Tabla 2.5 Catalizadores de desparafinado.

Zeolita	Metal	Aglomerante	Referencia
ZSM-5	Pt	Al ₂ O ₃	<i>Oleck y Wilson, 1984</i>
ZSM-5	Ni	AlPO ₄	<i>Kirker y col., 1986</i>
ZSM-5	Ni	Al ₂ O ₃	<i>Dwyer y Garwood, 1984</i>
ZSM-5	Pd	Al ₂ O ₃	<i>Wilson y Cooper, 1981</i>
ZSM-5, Beta	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, 1985</i>
Beta	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>

En todos estos procesos, debido a la existencia de tres fases, el problema del diseño de los reactores industriales consiste en conseguir las condiciones adecuadas de transferencia de materia y energía, siendo el lecho fijo uno de los más utilizados. Estos reactores van provistos en su interior de un haz vertical de tubos perforados. La fracción líquida a tratar circula por el espacio libre entre tubos a través del catalizador y el hidrógeno se alimenta al reactor por los tubos y entra en contacto con el líquido y catalizador al salir por los orificios, a lo largo de todo el reactor. Los productos líquidos y gaseosos de reacción, así como el hidrógeno no consumido abandonan juntos el reactor.

Los reactores tipo cesta agitados, están especialmente indicados para llevar a cabo el desparafinado de materias primas altamente parafínicas. El reactor se alimenta con dos corrientes una del líquido a tratar y otra de hidrógeno, obteniéndose una corriente gaseosa de hidrógeno y

productos ligeros, y otra líquida constituida por la fracción desparafinada. Este tipo de reactores presenta las ventajas de un buen control de la temperatura, velocidades de transporte muy elevadas y fácil eliminación de los productos gaseosos formados (*Chen y col., 1987*).

Un tipo de reactor menos utilizado, es el de "columna agitada con burbujas". El reactor consiste en una columna a la que se alimenta un líquido por la parte inferior y lo abandona por un rebosadero en su parte superior, de tal forma que el nivel de líquido en la misma se mantiene constante. El catalizador se encuentra suspendido en el líquido, y este lecho líquido-sólido se encuentra agitado por el hidrógeno que se introduce por la parte inferior. A fin de recuperar el catalizador que abandonaría la columna con el líquido por el rebosadero, éste se dirige a un sedimentador donde se separa en un líquido claro y un concentrado (que contiene el catalizador). El líquido claro, normalmente se alimenta a otra columna dispuesta en serie y el concentrado se devuelve a la columna original. Usualmente se emplean de dos a tres columnas en serie para el líquido a tratar, alimentadas cada una de ellas con hidrógeno puro y obteniéndose dos o tres corrientes gaseosas, respectivamente. Igualmente que en el reactor tipo cesta agitado, se consigue un buen control de temperatura, velocidades de transporte elevadas y eliminación rápida de los productos gaseosos (*Kam y col., 1987*).

2.5 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION.

En los apartados anteriores, se ha destacado la importancia de la hidroisomerización de n-parafinas en el desarrollo de nuevas aplicaciones como:

- Transformación de las n-parafinas de fracciones pesadas, en compuestos que contribuyan a disminuir su menor punto de congelación y mejoren sus propiedades fluidodinámicas (viscosidad e índice de viscosidad) con objeto de obtener bases lubricantes de elevada calidad.

- Obtención de combustibles con alto índice de octano a partir de fracciones pesadas.

Por todo ello, y aprovechando la experiencia adquirida en anteriores investigaciones de nuestro departamento sobre síntesis de la zeolita ZSM-5 por un lado (*Costa y col., 1987*), y sobre catalizadores bifuncionales (*Calleja y col., 1991*), se consideró de interés estudiar la hidroisomerización de n-parafinas con un catalizador bifuncional basado en la zeolita ZSM-5 y níquel como funciones ácida e hidrogenante-deshidrogenante, respectivamente.

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 se obtengan 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 y catalizadores utilizados.
- Selección del método de preparación y composición del catalizador, utilizando n-decano como materia prima.
- Estudio de la influencia de las distintas variables de operación (temperatura, presión, relación catalizador/n-parafina, tiempo de reacción, etc.) sobre la actividad y selectividad del catalizador seleccionado, utilizando n-decano como materia prima.
- Estudio de la hidroisomerización de una parafina industrial, suministrada por Repsol Petróleo, S.A., con el catalizador seleccionado de níquel y comparación con un catalizador de platino preparado en las mismas condiciones.

3. INSTALACION EXPERIMENTAL

3. INSTALACION EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo la presente investigación se ha utilizado la instalación que se esquematiza en la Figura 3.1, y que está constituida por dos unidades:

- Unidad de hidroisomerización.
- Unidad de reducción de catalizadores.

A continuación se describen cada una de ellas.

3.1 UNIDAD DE HIDROISOMERIZACION.

La unidad de hidroisomerización, que opera de forma discontinua hasta presiones de 100 atm, está constituida por las siguientes partes:

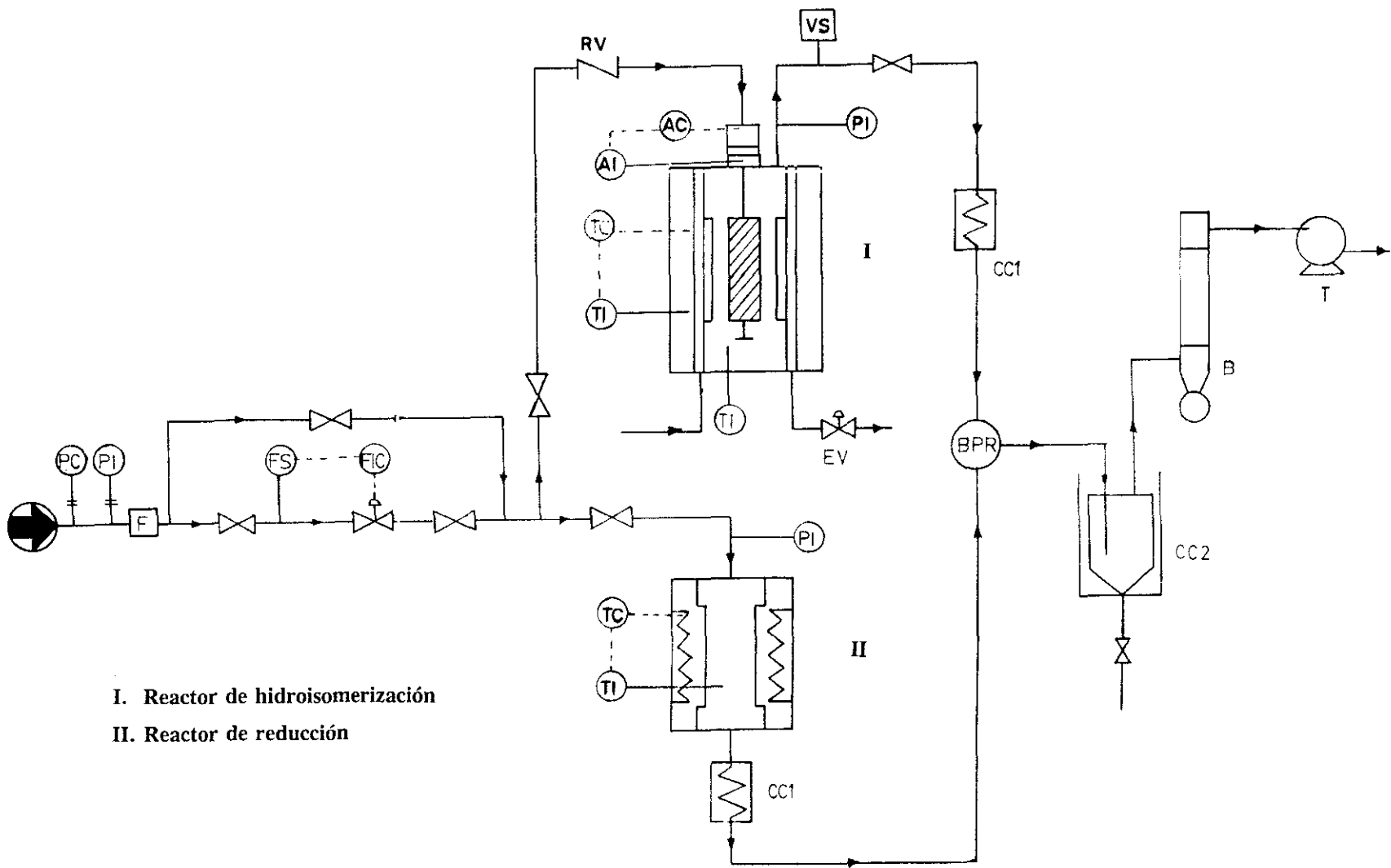


Figura 3.1 Instalación experimental.

- 1.- Sistema de alimentación de gases.
- 2.- Sistema de reacción.
- 3.- Sistema de recogida de productos.

3.1.1 Sistema de alimentación de gases.

La alimentación de gases (H_2) se realiza desde una botella, que contiene el gas a presión elevada, provista de un manorreductor (PC), a través de una línea que dispone de un manómetro indicador de presión (PI), un bypass, un filtro (F), un controlador másico de caudal constituido por un sensor de conductividad térmica (FS) y un indicador controlador (FIC) (BROOKS INSTRUMENTS), y una válvula antirretorno (RV), a fin de impedir la posible inversión del flujo de los gases desde el reactor por un aumento de presión en este último.

3.1.2 Sistema de reacción.

El sistema de reacción está constituido por un reactor tipo cesta (50 ml de volumen total) modelo Robinson-Mahoney (AUTOCLAVE ENGINEERS), construido en Hastelloy C (Figura 3.2). La cesta se encuentra inmersa en el seno de la fase líquida, a través de la cual se hace burbujear el gas. Dicho reactor va provisto de conducciones de entrada y salida del flujo gaseoso, toma de presión (PI), así como de dos conexiones situadas en su parte inferior, una para la ubicación de un termopar tipo J (Iron-Constant) (TI), el cual se encuentra en contacto directo con el interior del reactor, y otra para la salida de líquidos. También dispone de una válvula de seguridad (VS) situada en la línea de salida de gases, para evitar que la presión alcance valores superiores a los permitidos por la instalación.

La cesta, que está construida en acero inoxidable 316 (20x20 mallas/cm con un diámetro de hilo de 0.01 mm), tiene forma tubular reservándose en su parte exterior una pequeña corona circular para la ubicación del catalizador (Figura 3.3).

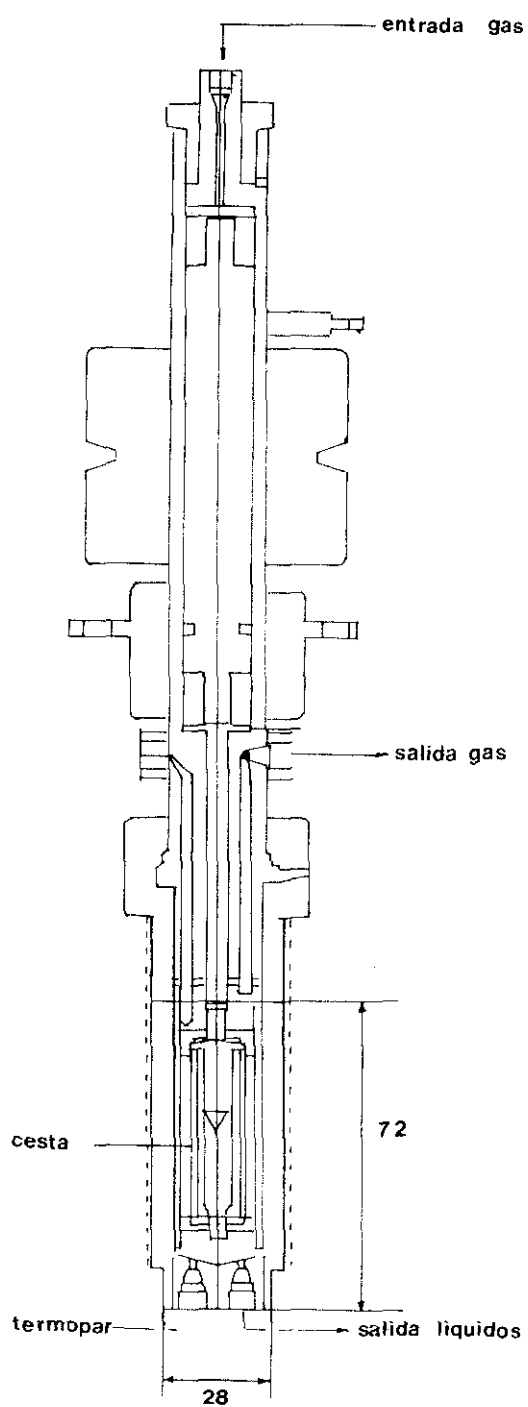


Figura 3.2 Reactor catalítico tipo cesta (Dimensiones en mm).

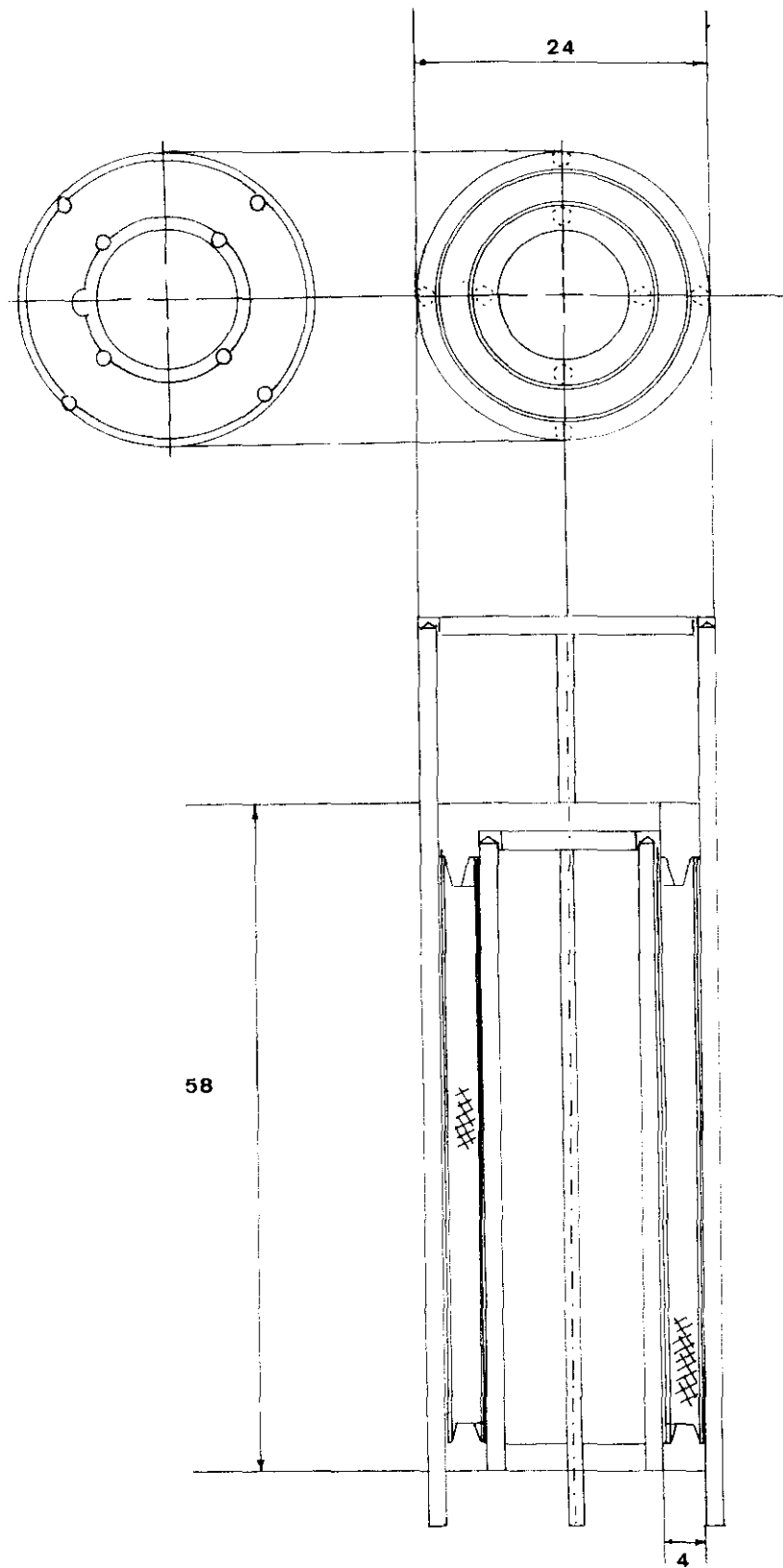


Figura 3.3 Cesta Catalítica. (Dimensiones en mm).

La agitación se lleva a cabo con un agitador de hélice situado en el centro del reactor, en la parte interna de la cesta, para asegurar una correcta mezcla entre el líquido y gas así como para inducir la circulación de esta mezcla a través del catalizador. Por el interior del agitador, que es hueco, circula el gas que sale por unos orificios situados junto a las hélices, a fin de que pueda dispersarse homogéneamente en el seno del líquido que llena el reactor. El agitador está accionado mediante un motor, de 2 C.V. de potencia, cuya velocidad se regula mediante un controlador eléctrico (AC), y un tacómetro digital (AI). La transmisión entre el giro del motor y el agitador se efectúa de forma magnética, consiguiéndose así una completa hermeticidad del reactor al tiempo que se evitan fugas y paso de lubricantes al interior del mismo.

La calefacción del reactor se consigue mediante un horno cilíndrico, de 500 w de potencia, de acero inoxidable que rodea exteriormente al reactor. Dispone de control automático e independiente de la temperatura mediante un controlador (TC) serie 100 de WATLOW y un termopar situado entre el reactor y el horno. El sistema de control de la temperatura del reactor se completa con un serpentín de acero inoxidable situado entre el reactor y el horno y una electroválvula (EV), que permite la circulación de agua en caso de aumentar bruscamente la temperatura del reactor o al finalizar la reacción.

Este tipo de reactor está especialmente diseñado para trabajar a altas temperaturas y presiones, consiguiéndose un buen control de las mismas, velocidades de transporte muy elevadas y fácil eliminación de los productos gaseosos formados.

3.1.3 Sistema de recogida de productos.

Los gases de reacción se enfrían en un refrigerante (CC1) y se conducen hasta un regulador de presión (BPR) (Back Pressure Regulator, VERIFLO Co., con un intervalo de regulación de 0 a 150 atm), en el que se expanden. Esta corriente de baja presión, se hace circular por un condensador (CC2), burbujímetro (B) y contador totalizador de gases (T), y se almacena en una bolsa de plástico químicamente inerte para su posterior análisis. Los productos líquidos se extraen directamente del reactor tras su previo enfriamiento para proceder a su análisis por cromatografía.

3.2 UNIDAD DE REDUCCION DE CATALIZADORES.

La instalación utilizada para la reducción de catalizadores, emplea el mismo sistema de alimentación de gases que el descrito en el apartado anterior. Básicamente está constituida por un reactor tubular de lecho fijo y flujo descendente construido en acero inoxidable (Figura 3.4). El tubo tiene una longitud de 400 mm y un diámetro externo de 25 mm, correspondiendo a la altura del catalizador unos 2 cm (para 4 gramos de catalizador, aproximadamente). En la parte superior del mismo se inserta lateralmente la conducción de entrada del gas reaccionante, y verticalmente un tubo estrecho que sirve de vaina para un termopar, el cual puede desplazarse longitudinalmente lo que permite medir la temperatura a distintas alturas del lecho catalítico. El catalizador se aloja en la parte inferior del reactor sobre un pequeño lecho de carburo de silicio y lana de vidrio, lo que permite asegurar una calefacción uniforme del catalizador, y evitar efectos térmicos terminales.

La medida de la temperatura del lecho catalítico se realiza mediante un termopar, y para su control se dispone de otro termopar (TI) ubicado en el interior de la zona de calefacción del horno conectado a un controlador de temperatura (TC), y éste a su vez a la resistencia de un horno eléctrico cilíndrico de acero de 2100 w de potencia (Figura 3.5).

El control de la presión se realiza con un regulador de presión (BPR), situado a la salida del reactor, en el cual se expanden los gases efluentes de éste, como se ha descrito en el apartado anterior.

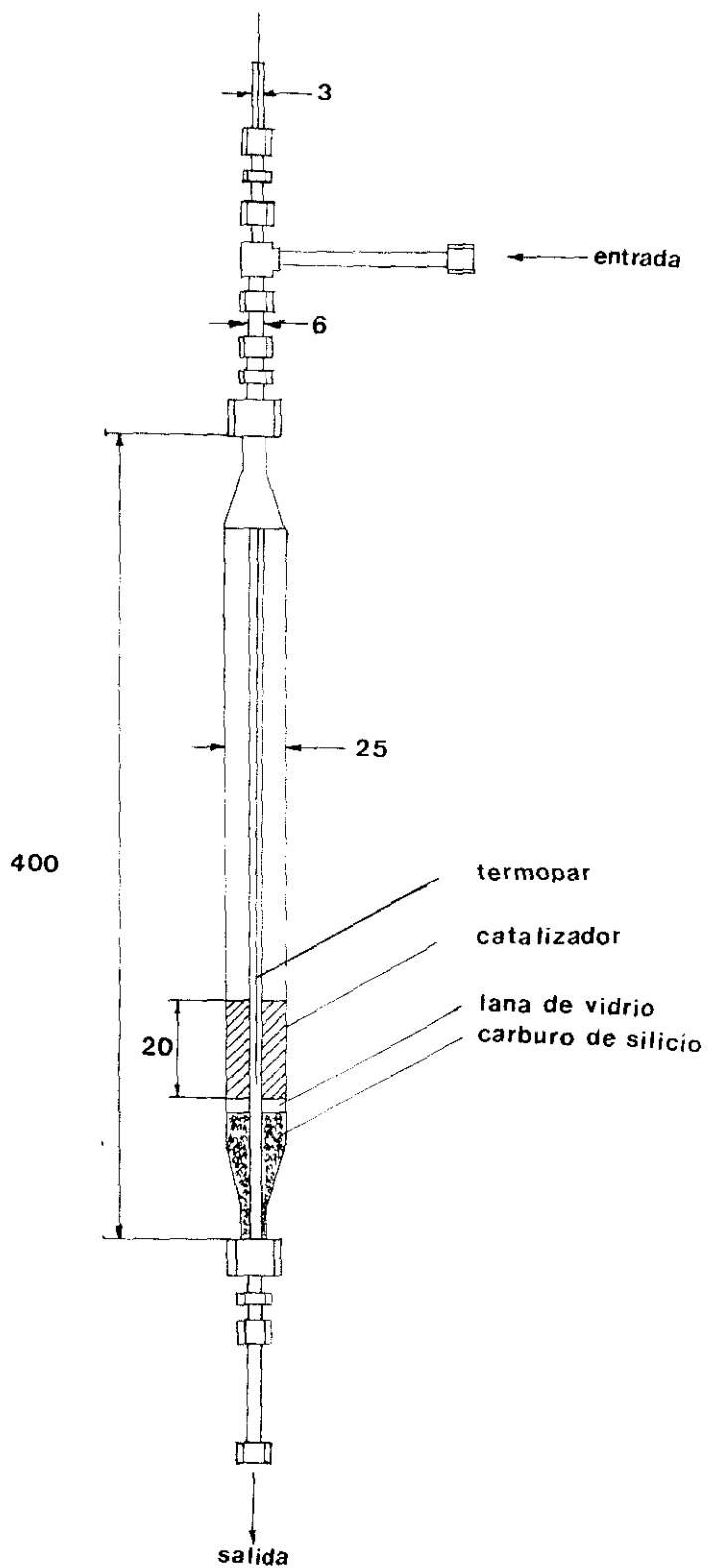


Figura 3.4 Reactor de lecho fijo (Dimensiones en mm).

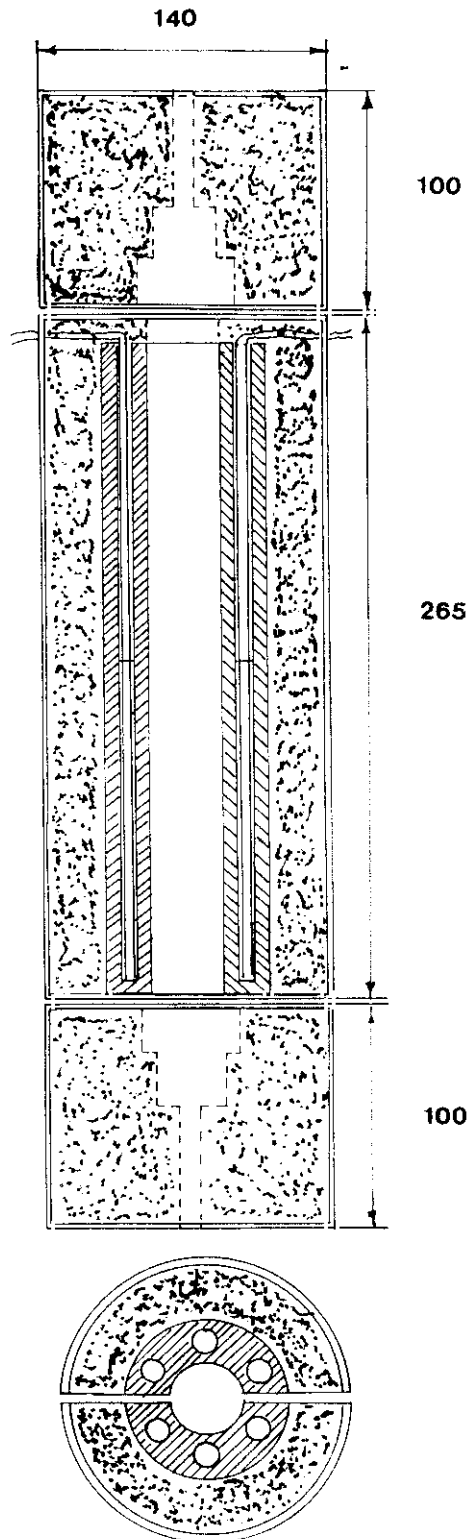


Figura 3.5 Horno eléctrico (Lecho fijo) (Dimensiones en mm).

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 99,995%), SEO S.A.
- 2) Helio, envasado en botellas de acero a 200 bar (pureza superior al 99%), SEO S.A.
- 3) Aire, envasado en botellas de acero a 200 bar (pureza superior al 99,6%), Líquid Carbonic de España 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) Zeolita ZSM-5. Sintetizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid.
- 8) Montmorillonita sódica (Gador-Gel), suministrada por minas de Gador, S.A.
- 9) n-Decano (Pureza superior al 99%), rectificado en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química.
- 10) Acido clorhídrico (pureza del 37,5%), PANREAC.
- 11) Etilendiamina (pureza superior al 97%), PANREAC.
- 12) Nitrato de níquel hexahidratado (pureza superior al 98%), PROBUS.
- 13) Acetilacetato de níquel (pureza superior al 97%), MERCK.
- 14) Parafinas pesadas (PWL), suministradas por Repsol Petróleo, S.A.

4.2 PREPARACION DEL CATALIZADOR.

Los catalizadores bifuncionales utilizados están constituidos por zeolita ZSM-5 en su forma ácida, aglomerados con montmorillonita sódica, y un metal como elemento hidrogenante. El método de preparación consiste fundamentalmente en: *aglomeración de la zeolita, incorporación de las funciones ácida e hidrogenante y reducción del metal*. En la Figura 4.1 se esquematizan las etapas implicadas en el método y que se describen a continuación.

4.2.1 Síntesis de 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 ($\approx 200 \text{ m}^2/\text{g}$) determinada por porosimetría de helio. En la Tabla 4.1 se indican las principales características de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas.

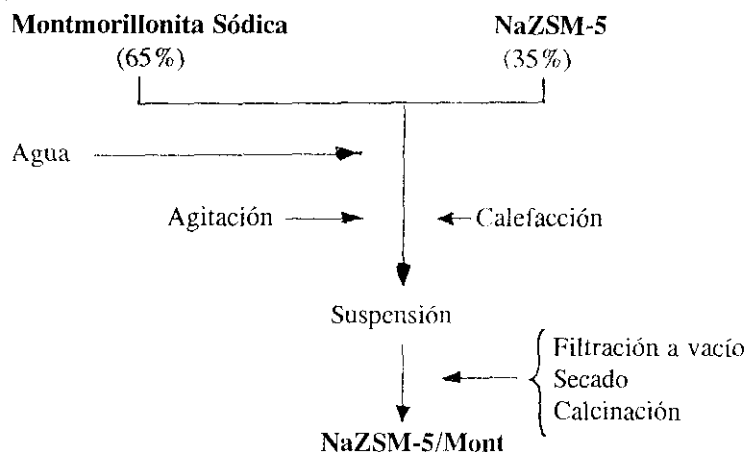
Tabla 4.1 Características de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas.

Si/Al (% molar)	Cristalinidad (%)	Tamaño de partícula (μm) *	Tamaño de cristal (μm) **
15	100	5,6	2
30	100	7,2	7
44	80	12,0	12

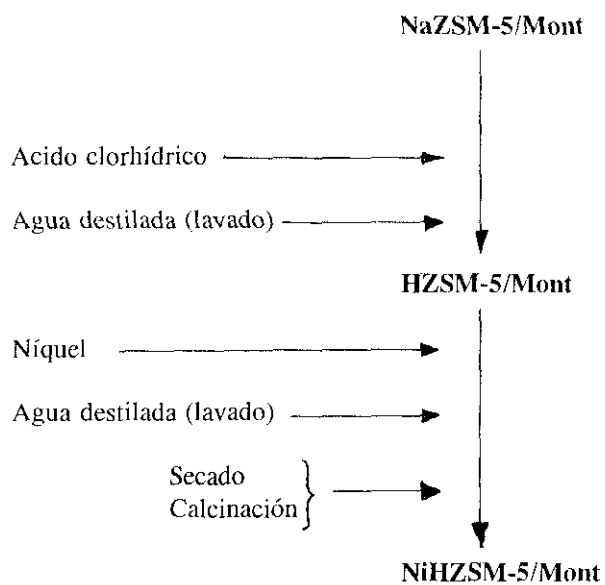
* Diámetro medio equivalente determinado mediante un contador Coulter.

** Determinado por microscopía electrónica de barrido.

AGLOMERACION



INCORPORACION DE FUNCIONES: H⁺, Ni²⁺



REDUCCION

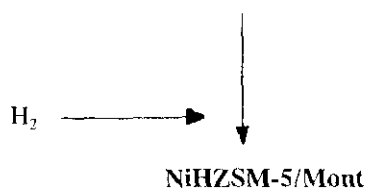


Figura 4.1 Esquema de preparación del catalizador.

4.2.2 Aglomeración de la zeolita ZSM-5.

Se eligió la montmorillonita sódica como sustancia aglomerante por su buen comportamiento demostrado en anteriores investigaciones (Serrano, 1990). Entre los distintos tipos de montmorillonita comercializados, se utilizó la denominada *Gador Gel* por su menor contenido en impurezas (óxidos de hierro y silicatos amorfos) que pueden proporcionar una actividad indeseable en el catalizador. La proporción entre el aglomerante y la zeolita se fijó en un 65 % en peso del primero, como es habitual en la preparación de estos catalizadores (Angevine y Oleck, 1987).

Para realizar la aglomeración se procede en primer lugar a preparar una suspensión de la montmorillonita sódica, poniéndola en contacto con agua durante una hora en continua agitación y calefacción. A continuación se incorpora a dicha suspensión la cantidad deseada de zeolita en forma sódica (previamente lavada repetidas veces, secada a 120°C durante 12 horas y calcinada a 550°C durante 12 horas para eliminar posibles residuos orgánicos presentes en la síntesis de la zeolita). Se mantiene la agitación y calefacción durante otra hora más, transcurrida la cual se procede al filtrado, secado y tamizado (entre 0,5 y 1 mm) del aglomerado obtenido.

Los finos que se obtienen durante el tamizado (aproximadamente el 45 %) se vuelven a reaglomerar, por economía del proceso, hasta obtener un rendimiento aproximado del 80-90 % respecto al total de la materia prima inicial.

Por último, se procede a una nueva calcinación a 550°C con objeto de estabilizar la estructura del producto obtenido, como consecuencia de los cambios que se producen en la estructura de la montmorillonita.

4.2.3 Incorporación de funciones: ácida e hidrogenante.

i) Función ácida.

La función ácida del catalizador la proporciona la propia zeolita gracias a sus centros ácidos. 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 de la zeolita, por H^+ . El método seleccionado fue el intercambio iónico con ácido clorhídrico.

El procedimiento utilizado consiste en añadir 35 cm^3 de HCl 0,6 N por cada gramo de zeolita sódica a intercambiar, manteniéndose en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas, filtrándose posteriormente en una placa porosa a vacío. La torta obtenida se lava repetidamente con agua desionizada a fin de eliminar los iones cloruro que pudieran quedar retenidos en la disolución que queda embebida en los poros de la zeolita.

ii) Función hidrogenante.

Una vez incorporada la función ácida al catalizador, se procede a introducir la función hidrogenante. Para ello, se utilizaron dos técnicas distintas: intercambio iónico e impregnación, con distintos precursores.

a) Intercambio iónico.

La técnica de intercambio iónico consiste en poner en contacto el catalizador 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: la concentración de la especie catiónica del metal en la disolución inicial (C_0), la relación entre el volumen de disolución y la masa de catalizador (V_d/M_c) y la temperatura (T).

El procedimiento operativo utilizado en esta investigación para introducir el metal por intercambio iónico es el siguiente: se añade al catalizador sólido la disolución de concentración C_0 , y relación V_d/M_c variables, manteniéndose en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas (tiempo suficiente para alcanzarse el equilibrio). Posteriormente, se filtra en una placa porosa a vacío lavando la torta resultante repetidas veces con agua desionizada para eliminar la disolución que queda retenida en los poros de la zeolita. En el Apéndice (apartado 9.2) se presentan los datos de equilibrio obtenidos con los distintos sistemas estudiados.

b) Impregnación.

La técnica de impregnación consiste en poner en contacto el catalizador con el mínimo volumen de disolución necesario para mojar toda la superficie del mismo, y la concentración correspondiente a la cantidad de metal que se desee incorporar al sólido. Finalmente, con objeto de depositar el precursor del metal sobre la superficie del catalizador, se elimina el disolvente.

Existen distintos métodos para realizar cada una de estas etapas (humedad incipiente, a vacío, evaporación del disolvente por ebullición, ...). En la presente investigación el procedimiento operativo seleccionado fue el siguiente: Se coloca el catalizador en un recipiente de vidrio en el que se hace vacío durante 4 horas, eliminándose totalmente el aire y compuestos adsorbidos sobre el mismo a fin de facilitar el contacto de la disolución impregnante con toda la superficie del sólido. Transcurrido este tiempo, se añade aquella sobre el sólido y posteriormente se elimina el disolvente por evaporación a vacío.

Los disolventes utilizados fueron: agua, cuando se empleó como precursor nitrato de níquel y tetracloruro de carbono en el caso del acetilacetato de níquel, debido a la baja solubilidad de esta sustancia en agua.

iii) Calcínación.

El método de preparación del catalizador utilizado en esta investigación requiere tres calcinaciones (después de sintetizar la zeolita, al aglomerar la misma y al incorporar la función metálica) con el fin de conseguir la estabilidad térmica del mismo. En ambos casos la calcinación se realizó en mufla a la temperatura y tiempo deseados, introduciendo el catalizador previamente secado en estufa a 120°C durante 12 horas.

4.2.4 Reducción.

Teniendo en cuenta que en los catalizadores de hidroisomerización los metales activos están en estado metálico, se hace necesaria la reducción del mismo por hidrogenación, antes de su

utilización. Para ello, en esta investigación, se utilizó un sistema de reacción constituido por un reactor de lecho fijo, descrito en el Apartado 3.1.2, que permitía controlar la temperatura, presión y caudal de hidrógeno de operación. El procedimiento operativo utilizado se describe en el Apartado 4.4.3.

4.2.5 Catalizador base.

Con objeto de realizar el estudio de selección del catalizador, inicialmente se estableció un método de preparación y composición del mismo, denominado catalizador base, sobre el cual se fueron estudiando las distintas variables. A continuación se describe el método de preparación del mismo:

- Composición:

- Zeolita NaZSM-5 de relación Si/Al = 30.
- Montmorillonita sódica.
- Níquel metálico, 0,25 % peso.

- Aglomeración:

- Zeolita y montmorillonita en sus formas sódicas en proporción de 35% y 65% respectivamente, según se describe en el apartado 4.2.2.

- Calcínación del aglomerado a 550°C durante 15 horas en mufla.

- Funciones ácida y metálica:

- Ácida: intercambio iónico con ácido clorhídrico, según se describe en el apartado 4.2.3.

- Metálica: intercambio iónico con el complejo acuoso de níquel $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+})$, según se describe en el apartado 4.2.3.

- Calcínación a 400°C durante 6 horas en mufla.

- *Reducción:*

Hidrogenación en reactor de lecho fijo a 400°C y 10 kg/cm² durante dos horas con un caudal de hidrógeno de 20 Nml/min g.

4.3 CARACTERIZACION DEL CATALIZADOR.

4.3.1 Rayos X.

Se ha utilizado la técnica de difracción en polvo de Rayos X para medir la cristalinidad de las zeolitas sintetizadas e identificar las fases cristalinas del metal hidrogenante en el catalizador (Tomas y Aranguren, 1988; Satterfield, 1980). Para ello, se ha utilizado un difractómetro de polvo SIEMENS KRISTALLOFLEX D500, provisto de contador de centelleo y cristal analizador de FNa. La radiación utilizada es 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 microordenador DACO-MP V2.1 con salida gráfica a través de una impresora LETTERWRITER 100 y a un ordenador PC INVES XT para la impresión y recogida de los resultados del difractograma. Las medidas del catalizador aglomerado se han realizado de manera similar con la muestra previamente triturada.

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 ($2\theta = 23^\circ$), comparándolas con la correspondiente a una zeolita patrón de cristalinidad 100 %. Para ello, se seleccionaron los siguientes parámetros:

- Tamaño de paso: 0,01° de 2θ
- Tiempo de contaje por paso: 1 s
- Intervalo de barrido (2θ): 20° - 25°

A modo de ejemplo, en la Figura 4.2 se muestran los difractogramas de la zeolita (NaZSM-5, Si/Al = 30) sin aglomerar y aglomerada con montmorillonita sódica (35 % peso de zeolita), respectivamente.

ii) Identificación de especies cristalinas del metal hidrogenante.

La identificación de las 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).

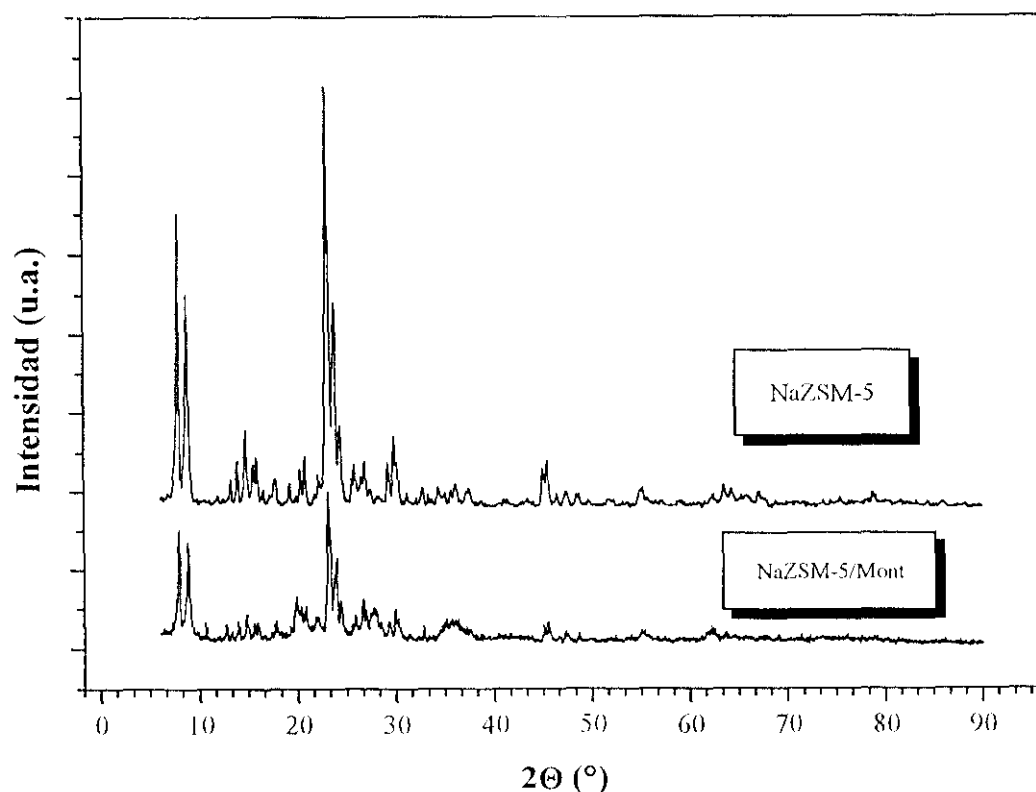


Figura 4.2 Difractograma de la zeolita NaZSM-5 y NaZSM-5/Mont. (Si/Al=30)

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

- Tamaño de paso: 0,05° de 2θ
- Tiempo de contaje por paso: 1 s
- Intervalo de barrido (2θ): 6° - 90°

A modo de ejemplo en las Figuras 4.3 y 4.4 se presentan los difractogramas de óxido de níquel(II) y níquel metálico, y un catalizador con 1% en níquel (mediante la técnica de intercambio iónico con nitrato de níquel), respectivamente, comprobándose en los dos primeros, que los picos intensidades relativas que aparecen en los difractogramas, coinciden con los correspondientes a los patrones de difracción de óxido de níquel(II) y níquel metálico. Para el caso del catalizador con 1% de níquel debido a la pequeña cantidad presente del mismo en el catalizador y la disminución en la intensidad de los picos motivada por la presencia de la montmorillonita (material amorfo), no se observan los correspondientes al níquel.

4.3.2 Absorción atómica.

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

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

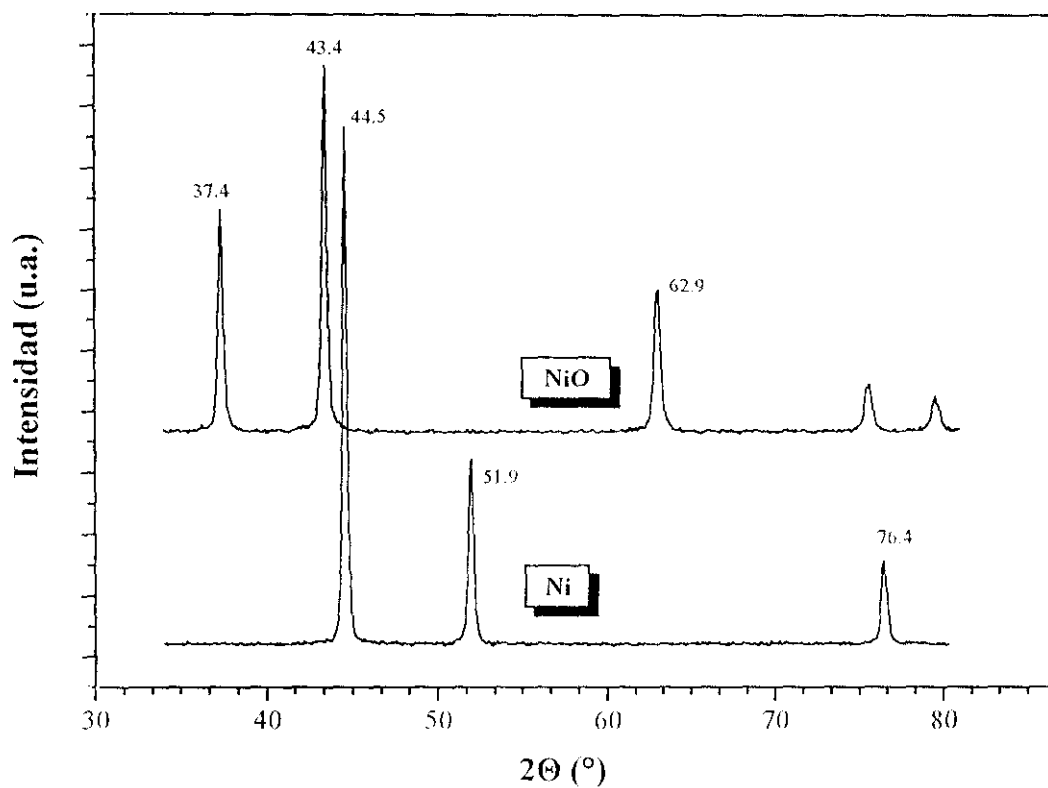


Figura 4.3 Difractograma de óxido de níquel(II) y níquel metálico.

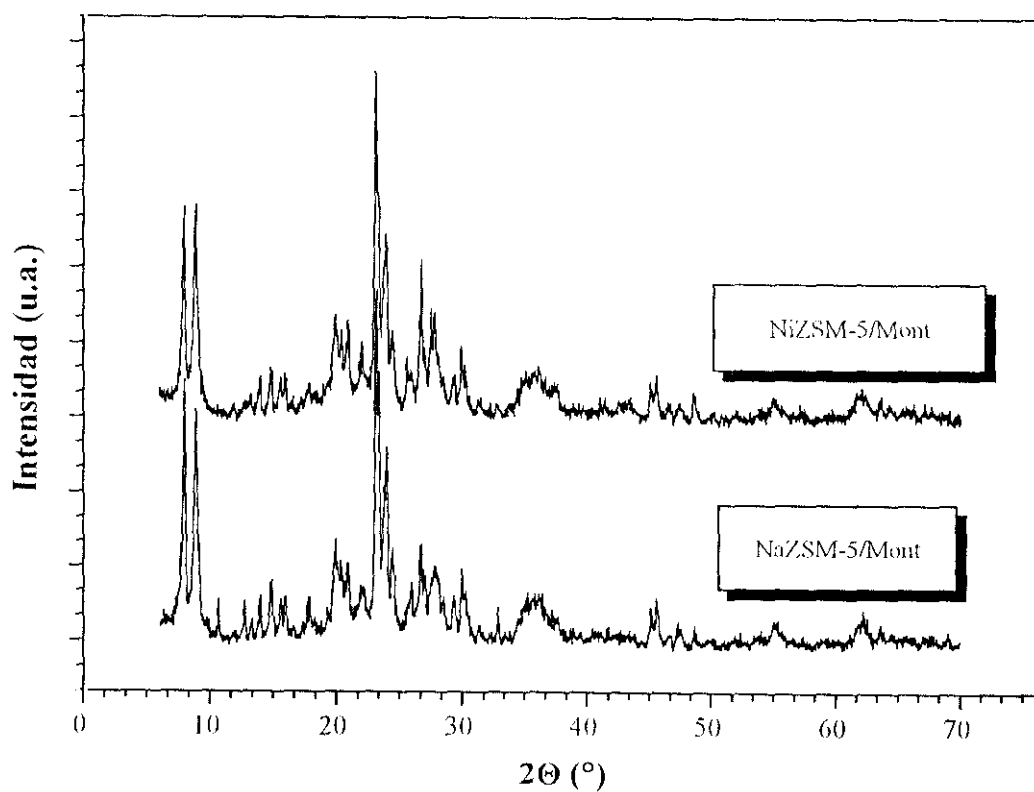


Figura 4.4 Difractograma de NiZSM-5/Mont. (1% de níquel).

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; I , la intensidad luminosa emergente a la salida del medio absorbente (llama); K , una constante que depende de las condiciones experimentales y del propio material absorbente (coeficiente de extinción); L , espesor del medio absorbente 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, transiciones de fase y deposición de material extraño. Permite asimismo 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 diversas 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 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 a una presión de 0,08 mbar.

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 llegarse a los 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 previamente molturadas, se suspendían en etanol introduciéndose 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 que se ven sometidos durante su preparación, y para determinar la cantidad de coque en los mismos después de su utilización en reacción.

La instalación utilizada básicamente consiste en: una microbalanza (Modelo MK2, C.I. Electronics Limited) con un intervalo de medida de 200-0,01 mg; un horno con tres zonas de calefacción de 810 w (Modelo TF38,3/2, Severn 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 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 5850TR, 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 ($Q=100$ Nml/min) manteniéndose isoterma hasta obtener una medida constante del peso de 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=30), 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.

La desorción térmica programada es una técnica que permite determinar el número, tipo y fuerza de los centros activos presentes en la superficie de un catalizador por medida de la cantidad desprendida de un compuesto, previamente adsorbido a diferentes temperaturas. En esta investigación se ha utilizado para caracterizar los centros ácidos del catalizador utilizando amoníaco como molécula sonda, el cual tiene carácter básico y es accesible a los microporos de la zeolita.

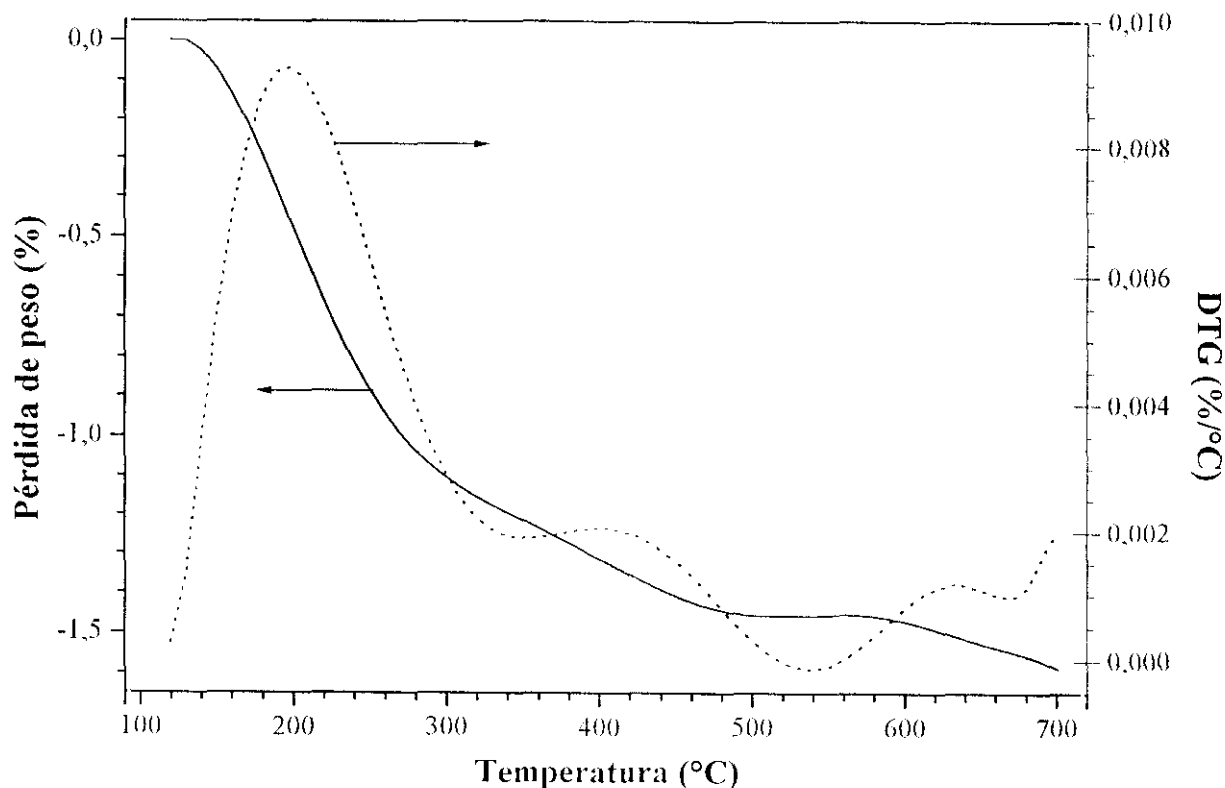


Figura 4.5 Termogravimetría de NaZSM-5.

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 y válvulas de gases; un sistema de control de temperatura del horno de calefacción; 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.

El procedimiento utilizado consiste en desgasificar previamente la muestra con un flujo de helio, calentando la muestra hasta 550°C con una velocidad de calefacción de 15 °C/min y manteniéndola a esa temperatura 30 minutos. A continuación se enfría hasta 200 °C, temperatura a la cual se hace pasar a través de la muestra una corriente de amoníaco durante 15 minutos, para saturarla. Posteriormente se mantiene la muestra en flujo de helio a 200 °C durante una hora, a fin de eliminar el amoníaco debilmente retenido en la muestra (fisiadsorbido). Por último se comienza la desorción (TPD), calentando la muestra en el mismo flujo de helio hasta 550 °C, con una velocidad de calefacción de 15 °C/min, manteniéndolo a esa temperatura durante 30 minutos. Las cantidades de amoníaco desorbidas, en esta última etapa, a cada temperatura se miden continuamente en un detector de conductividad térmica. Dichas cantidades combinadas con el factor

estequiométrico y la temperatura a la que se produce permite obtener el número y la fuerza de los centros activos. En la Figura 4.6 se muestra la curva de desorción térmica (TPD) de amoníaco realizado a una zeolita HZSM-5 (Si/Al=30).

Las muestras de catalizadores que contenían níquel, se reducían previamente en la misma instalación en flujo de hidrógeno a 500 °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% hidrógeno, 85% de argón), en lugar de una gas portador inerte. La muestra se calienta a velocidad constante y el consumo de gas reductor se mide con un detector de conductividad térmica. Dependiendo de la reducibilidad de las especies

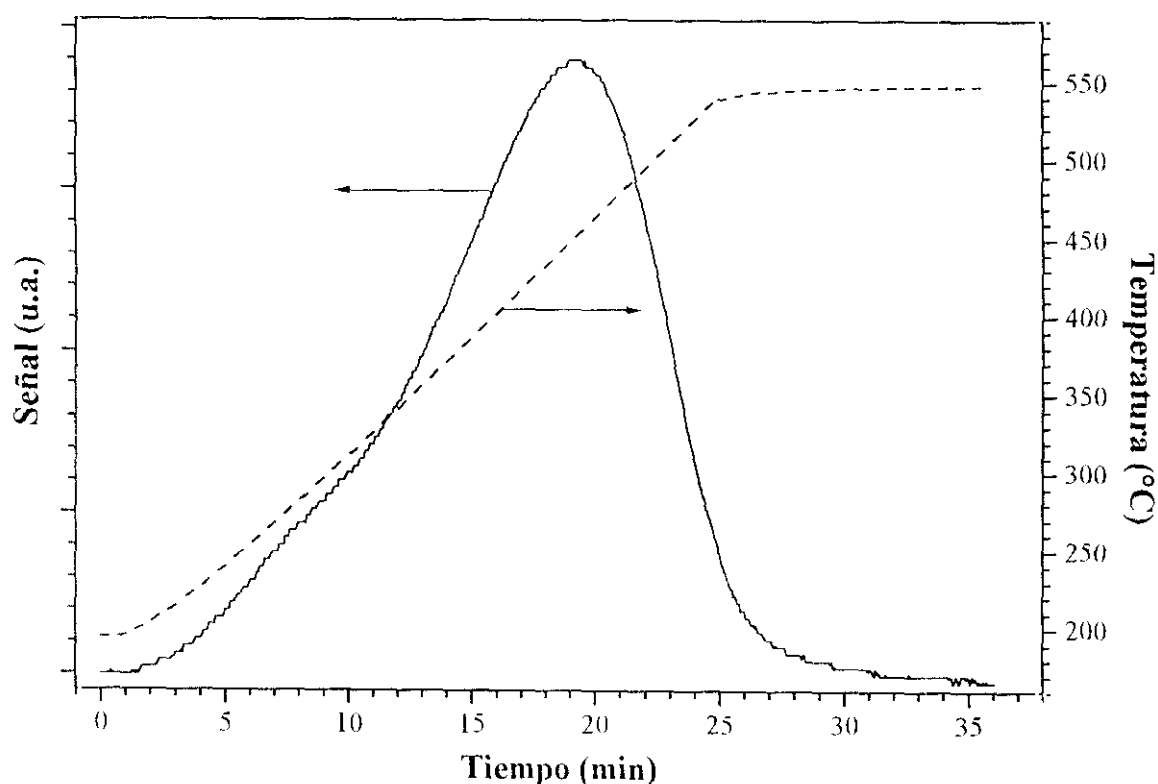


Figura 4.6 TPD de amoníaco de HZSM-5.

presentes sobre la superficie catalítica, se obtienen uno o más máximos del consumo de gas reductor a temperaturas características. Esta técnica se ha utilizado para determinar temperaturas de reducción y comparar la facilidad de reducibilidad de la fase metálica en distintos catalizadores.

El aparato utilizado para realizar las medidas de TPR es el mismo que el descrito en el apartado anterior. El procedimiento utilizado consiste en efectuar una desgasificación previa del catalizador en flujo de argón calentando la muestra hasta una temperatura de 550 °C, con una velocidad de calefacción de 15 °C/min, manteniéndola durante 30 minutos. A continuación se enfría hasta temperatura ambiente y se sustituye el flujo de argón por la mezcla hidrógeno-argón iniciando la calefacción con una velocidad de 10 °C/min hasta 500 °C, registrándose continuamente el consumo de hidrógeno en la corriente gaseosa que abandona la muestra.

En la Figura 4.7 se presenta a modo de ejemplo la curva de reducción térmica (TPR) de un catalizador con níquel (1% en peso, por intercambio iónico con nitrato de níquel).

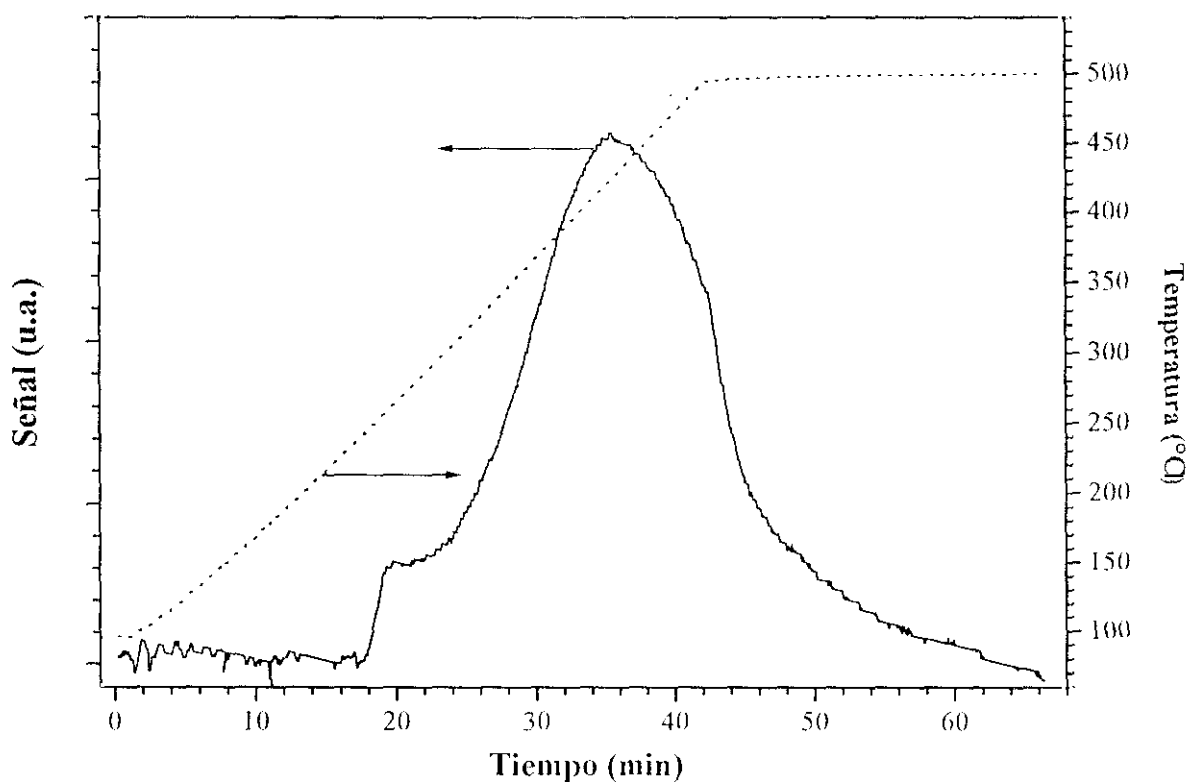


Figura 4.7 TPR de catalizador NiHZSM-5/Mont (1% níquel).

4.3.7 Espectrofotometría infrarroja.

Esta técnica analítica se ha utilizado para determinar la naturaleza del coque depositado sobre catalizadores desactivados. El análisis se ha realizado con un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier modelo FT-IR NICOLET 510-P.

4.4 PROCEDIMIENTO.

4.4.1 Variables de operación.

En cada experimento se fijaron y midieron las siguientes variables:

Catalizador

Masa, W

Tiempo de utilización, t_u (h)

Diámetro de partícula, D_p (μm)

Composición :

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

Porcentaje de zeolita, w_z (peso)

Porcentaje de metal, w_{Me} (peso), donde Me: Ni o Pt

Condiciones de aglomeración:

Forma catiónica de la zeolita, Cat

Temperatura de calcinación, T_{cl} ($^{\circ}\text{C}$)

Tiempo de calcinación, t_{cl} (h)

Función metálica:

Técnica de introducción, Tec

Precursor, Pre

*Condiciones de calcinación del catalizador:*Temperatura, T_{c2} (°C)Tiempo, t_{c2} (h)*Condiciones de reducción:*Presión, P_r (atm)Temperatura, T_r (°C)Tiempo, t_r (h)Relación Caudal de hidrógeno/Catalizador, Q_{H_2}/W (Nml/min g)**Condiciones de reacción***Temperatura, T_R (°C)**Presión, P_R (atm)**Tiempo, t_R (h)**Cantidad de n-Parafina alimentada, M y m (moles y peso, respectivamente)**Relación Catalizador/n-Parafina, W/M (gramos/mol)**Relación molar Hidrógeno/n-Parafina, H/M (moles/moles)**Velocidad de agitación, N (rpm)*

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

4.4.2 Reacción de reducción del metal en el catalizador.

En primer lugar se cargaba el reactor (lecho fijo) con una cantidad de catalizador comprendida entre los 4 y 12 gramos (a fin de evitar que se produzcan elevados perfiles axiales de temperatura a lo largo del lecho), situando el termopar a una altura correspondiente al centro del lecho catalítico. A continuación se conectaban las entradas y salidas de gas (H_2) y se cerraba el horno de calefacción.

Se mantenía un flujo de hidrógeno de 500 Nml H_2 /min, para purgar la instalación, ajustándose la válvula controladora de presión (BPR) hasta alcanzar la presión de operación deseada. En este momento, se detenía el paso de gas y se comprobaba la ausencia de fugas, fijándose a continuación el caudal de gas deseado con el controlador de flujo térmico.

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 esta última se mantenían las condiciones durante el tiempo de reducción requerido, al término del cual se desconectaba el sistema de calefacción, se abría el horno y se aumentaba el caudal de gas para acelerar el enfriamiento del mismo.

4.4.3 Reacción de hidroisomerización.

Cargado el reactor (tipo cesta) con las cantidades deseadas de catalizador y de alimento se cerraba herméticamente. A continuación, se hacía circular un flujo de hidrógeno por el sistema de reacción un tiempo suficiente como para asegurar el purgado del mismo. Llegado a este punto, se comenzaba a llenar el reactor con un caudal de hidrógeno de 500 Nml/min, manteniéndose la válvula reguladora de presión (BPR) y de seguridad cerradas, hasta una presión 10 atm inferior a la deseada, momento en que se detenía la entrada de gas y se procedía a la comprobación de fugas de gas. Una vez comprobada su ausencia, se comenzaba la calefacción hasta la temperatura de reacción y una vez alcanzada ésta se añadía el hidrógeno necesario para alcanzar la presión de reacción, instante en el cual se iniciaba la agitación, tomándose este momento como inicio de la reacción.

Transcurrido el tiempo de reacción deseado, se detenían la agitación y calefacción del reactor procediéndose al enfriamiento del mismo con los sistemas instalados a este fin. El vaciado del reactor se efectuaba disminuyendo la presión mediante la válvula reguladora de presión (BPR), haciendo circular los gases efluentes del reactor por un contador totalizador de gases y recogiendo finalmente en bolsas químicamente inertes, provistas de una válvula para la toma de muestras. Eliminada la presión del reactor se abría el mismo y se recogía el producto líquido realizándose el

análisis tanto de los líquidos como de los gases de reacción por cromatografía de gases, en las condiciones que se indican en los apartados 9.1.1 y 9.1.2 del apéndice, respectivamente.

En cada experimento, se medían las siguientes variables:

- Temperatura ambiente, T_a ($^{\circ}\text{C}$).
- Presión ambiente, P_a (mmHg).
- Volumen final de gases de reacción, V_R (Nml).
- Peso de productos líquidos, m_p (g).

Los cálculos realizados en cada experimento a partir de estos datos se detallan en el apartado 9.4 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 distribución de productos del efluente del reactor, así como los parámetros de reacción utilizados, definidos de la siguiente forma:

- Reacción con n-decano

- Conversión total, X_T :

$$X_T = \frac{\text{moles totales de n-C}_{10} \text{ reaccionados}}{\text{moles de n-C}_{10} \text{ alimentados}} \cdot 100$$

- Conversión hacia isómeros el n-decano, X_I :

$$X_I = \frac{\text{moles de n-C}_{10} \text{ convertidos a i-C}_{10}}{\text{moles de n-C}_{10} \text{ alimentados}} 100$$

- Selectividad a isómeros totales, S_T :

$$S_T = \frac{\text{moles de n-C}_{10} \text{ transformados en isómeros}}{\text{moles de n-C}_{10} \text{ reaccionados}} 100$$

- Selectividad a isómeros líquidos, S_L :

$$S_L = \frac{\text{moles de n-C}_{10} \text{ transformados en isómeros líquidos}}{\text{moles de n-C}_{10} \text{ reaccionados}} 100$$

- Selectividad a isómeros mayores de cinco átomos de carbono, S_6 :

$$S_6 = \frac{\text{moles de n-C}_{10} \text{ transformados en isómeros de 6 ó más átomos de C}}{\text{moles de n-C}_{10} \text{ reaccionados}} 100$$

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

- Reacción con n-parafinas industriales:

- Rendimiento de la fracción de más de 21 átomos de carbono, $R_{P_{21+}}$:

$$R_{P_{21+}} = \frac{\text{Peso de la fracción } P_{21+}}{\text{Peso de parafina inicial}} 100$$

- Rendimiento de isómeros en la fracción de más de 21 átomos de carbono, $R_{i-P_{21+}}$:

$$R_{i-P_{21+}} = \frac{\text{Peso de isómeros en } P_{21+}}{\text{Peso de parafina inicial}} 100$$

- Rendimiento de hidrocarburos lineales en la fracción de más de 21 átomos de carbono, $R_{n-P_{21+}}$:

$$R_{n-P_{21+}} = \frac{\text{Peso de lineales en } P_{21+}}{\text{Peso de parafina inicial}} 100$$

- Porcentaje de isómeros en la fracción de más de 21 átomos de carbono, $i-P_{P_{21+}}$:

$$i-P_{P_{21+}} = \frac{\text{Peso de isómeros en } P_{21+}}{\text{Peso de } P_{21+}} 100$$

- Grado de isomerización, I:

$$I = \frac{\% \text{ Peso de isómeros en } P_{21+} - \% \text{ Peso de isómeros en parafina inicial}}{\text{Peso de lineales en la parafina inicial}} 100$$

5.1 HIDROISOMERIZACION DE n-DECANO.

A fin de seleccionar un catalizador bifuncional de hidroisomerización y estudiar la influencia de las condiciones de operación, se realizó un estudio utilizando n-decano como materia prima.

5.1.1 Experimentos previos.

i) 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 siete experimentos variando las condiciones de operación ($T_R = 250-290$ °C, $P_R = 20-50$ atm, $t_R = 2-9$ h, $W/M = 20-32$ g/mol), con el mismo catalizador cuyo método de preparación y composición se describe en el apartado 4.2.5 (Catalizador base).

Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizadas se presentan en la Tabla 5.1.

ii) Reproducibilidad de experimentos.

Se realizó una serie de seis experimentos con el mismo catalizador (Catalizador Base) y manteniendo constantes las condiciones de operación.

Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizadas se presentan en la Tabla 5.2.

5.1.2 Selección y preparación del catalizador.

i) Selección de las condiciones de aglomeración.

Se realizó una serie de cuatro experimentos variando la especie catiónica de la zeolita antes de aglomerar y el tiempo de calcinación (Cat = NaZSM-5, HZSM-5, $t_{cl} = 15/24/36$), manteniendo constante el resto de condiciones de preparación y composición del catalizador, así como las condiciones de operación.

Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizadas se presentan en la Tabla 5.3.

ii) Influencia de la técnica y precursor de níquel.

Se realizó una serie de cuatro experimentos con catalizadores preparados mediante dos técnicas distintas (intercambio iónico -ii- e impregnación -im-), con dos precursores distintos en cada caso (en ii los complejos: $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ y $\text{Ni}(\text{En})_3^{2+}$ -ión trietilendiamina-, y en im nitrato de níquel $\text{-NO}_3\text{Ni}_6\text{H}_2\text{O-}$ y acetilacetonato de níquel -AcNi-), con un contenido en níquel del 1%, aproximadamente, manteniendo constante el resto de condiciones de preparación y composición del catalizador, así como las condiciones de operación. Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizadas se presentan en la Tabla 5.4.

Asimismo, se realizaron dos experimentos con dos catalizadores: uno de ellos preparados mediante las técnicas de intercambio iónico ($\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, 0,9%) e impregnación ($\text{NO}_3\text{Ni}_6\text{H}_2\text{O}$, 0,9%) con un contenido total de níquel, $w_{\text{Ni}} = 1,8\%$, y el otro preparado mediante impregnación con $\text{NO}_3\text{Ni}_6\text{H}_2\text{O}$ con un contenido, $w_{\text{Ni}} = 2,6\%$, manteniendo constantes el resto de condiciones de preparación y composición del catalizador, así como las condiciones de operación. Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizadas se presentan en la Tabla 5.5.

Finalmente se realizaron dos experimentos con dos catalizadores preparados por intercambio iónico con el complejo acuoso, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, variando las condiciones de reducción ($T_r = 450\text{ }^\circ\text{C}$, $t_r = 4\text{ h}$, $Q_{\text{H}}/W = 40\text{ Nml/min g}$; y sin reducir), manteniendo constantes el resto de condiciones de preparación y composición del catalizador, así como las condiciones de operación. Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizadas se presentan en la Tabla 5.6.

iii) Selección de las condiciones de calcinación.

Se realizó una serie de seis experimentos variando las condiciones de calcinación ($T_{c2} = 150\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{c2} = 0\text{-}6\text{ h}$) manteniendo constantes el resto de condiciones de preparación y composición del catalizador, así como las condiciones de operación.

Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizadas se presentan en la Tabla 5.7.

iv) Influencia de la relación Si/Al.

Se realizaron tres experimentos con catalizadores preparados con zeolitas ZSM-5 de distinta relación Si/Al ($Si/Al = 15, 30, 44$) manteniendo constantes el resto de condiciones de preparación y composición del catalizador, así como las condiciones de operación.

Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizadas se presentan en las Tablas 5.7 (Exp. 7.4) y 5.8.

v) Influencia de la relación centros metálicos/centros ácidos.

Se realizó una serie de ocho experimentos variando el contenido en níquel ($w_{Ni} = 0-2.5 \%$) manteniendo constantes el resto de condiciones de preparación y composición del catalizador, así como las condiciones de operación.

Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizadas se presentan en las Tablas 5.3 (Exp. 3.1), 5.4 (Exp. 4.1), 5.7 (Exp. 7.4) y 5.9.

5.1.3 Condiciones de operación.*i) Influencia del tiempo de reacción.*

Se realizó una serie de cinco experimentos con el catalizador seleccionado, modificando el tiempo de reacción ($t_r = 2-6$ horas) así como la relación catalizador a n-decano ($W/M = 16-47$ g/mol) de tal forma que el producto de ambos parametros permanezca constante ($(W/M)t_r = 96$ g/mol h). Además se realizó un experimento con el catalizador previamente utilizado en el experimento 10.1 en las mismas condiciones de reacción pero con un tiempo de utilización de 2 horas.

Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizadas se presentan en la Tabla 5.10.

ii) Primer diseño factorial de experimentos, 2³.

A fin de determinar la influencia de la temperatura, presión y relación W/M en la reacción de hidroisomerización, se planteo un diseño factorial de experimentos a dos niveles, que implica la realización del mínimo número de los mismos y que conduce a suficiente información sobre la influencia de las variables en estudio.

Se realizó una serie de once experimentos, ocho de ellos según un diseño factorial de tres dimensiones (T_R , P_R y W/M) y tres de replicación del punto central, para un tiempo de reacción de cuatro horas. Las condiciones seleccionadas para el punto central fueron: T_R , 290°C; P_R , 50 atm y W/M, 37 g/mol y los factores de escala: T_R , 30°C; P_R , 20 atm; W/M, 12 g/mol.

Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizadas se presentan en la Tabla 5.11.

iii) Desactivación del catalizador.

Con objeto de determinar la influencia de la temperatura y presión de reacción en la desactivación del catalizador, se realizó una serie de cinco pares de experimentos, manteniendo constante la relación $(W/M)t_R$ para tiempos de reacción de dos y cuatro horas, variando la presión y temperatura de reacción ($T_R = 260, 290, 320$ °C; $P_R = 30, 50, 70$ atm). Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizadas se presentan en las Tablas 5.10 (Exp. 10.3), 5.11 (Exp. 11.2 y 11.6) y 5.12.

A fin de determinar el tiempo de desactivación en condiciones de baja y alta desactivación determinadas anteriormente, se realizaron dos series de experimentos, de ocho (Serie A) y cinco

(Serie B) respectivamente con las mismas muestras de catalizador, manteniendo constantes las condiciones de reacción en cada una de ellas, modificándose el tiempo de utilización ($t_R = 3-24$ h). Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizadas se presentan en las Tablas 5.13 y 5.14.

Finalmente y con objeto de comparar los grados de desactivación obtenidos en ambas series de desactivación se realizó un experimento de prueba con cada catalizador. Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizadas se presentan en la Tabla 5.15.

iv) Segundo diseño factorial de experimentos, 2^2 .

A fin de confirmar los resultados obtenidos en el primer diseño factorial corregido con los parámetros de desactivación, se planteó un nuevo diseño de dos variables a dos niveles, 2^2 , para un tiempo de reacción de dos horas y relación $W/M = 25$ g/mol.

Se realizó una serie de siete experimentos, cuatro correspondientes al diseño y tres de replicación del punto central. Se eligieron los mismos factores de escala y condiciones del punto central que en el primer diseño.

Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizadas se presentan en la Tabla 5.16.

5.2 HIDROISOMERIZACION DE PARAFINAS INDUSTRIALES.

Con objeto de estudiar la aplicación industrial del proceso de hidroisomerización se utilizó como materia prima una parafina suministrada por Repsol Petróleo S.A., denominada PWI, con un contenido en parafinas lineales de 88% en peso, y una distribución de hidrocarburos comprendida entre 21 y 40 átomos de carbono.

En primer lugar y con objeto de determinar la ausencia de craqueo térmico en la hidroisomerización de la parafina, se realizó un experimento sin catalizador no obteniéndose conversión de la misma.

5.2.1 Catalizador de níquel (NiHZSM-5/Mont.).

Se realizó una serie de siete experimentos con la parafina PWL y el catalizador de níquel seleccionado anteriormente, modificándose las condiciones de operación (T_R , P_R , W/M y t_R). Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizadas se presentan en la Tabla 5.17.

5.2.2 Catalizador de platino (PtHZSM-5/Mont.).

A fin de determinar la influencia de la naturaleza de la función hidrogenante del catalizador, se realizó una serie de seis experimentos modificando las condiciones de operación (T_R , P_R , W/M y t_R). El catalizador utilizado se preparó de forma similar al seleccionado en esta investigación pero sustituyendo el níquel por platino.

TABLA 5.1
SELECCION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION

Catalizador: Base

EXPERIMENTO	1.1	1.2	1.3	1.4
CONDICIONES DE REACCION				
T _R (°C)	250	260	270	290
P _R (atm)	20	50	20	20
t _R (h)	9	2	8	6
W/M (g/mol)	25	20	32	32
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)				
Hidrógeno	43,5	56,3	37,0	40,8
Hidrocarburos	56,5	43,7	63,0	59,2
Distribución de Hidrocarburos:				
metano	0,0	0,0	0,0	0,0
etileno	0,0	0,0	0,0	0,0
etano	0,0	0,0	0,0	0,0
propileno	0,0	0,0	*	*
propano	0,5	0,5	0,6	2,5
i-butanos + butenos	0,6	0,6	0,6	2,6
n-butano	1,1	0,7	1,2	4,4
i-pentanos + pentenos	0,7	0,3	0,7	2,6
n-pentano	1,6	0,7	1,8	4,6
i-hexanos + hexenos	0,8	0,3	1,2	2,2
n-hexano	1,4	0,5	1,8	2,8
i-heptanos + heptenos	0,7	0,2	1,1	1,7
n-heptano	0,7	0,2	1,1	1,3
i-octanos + octenos	0,4	0,1	0,8	1,1
n-octano	0,3	0,1	0,7	0,8
i-nonanos + nonenos	0,2	0,0	0,7	1,2
n-nonano	0,3	0,1	0,6	0,6
i-decanos + decenos	0,6	0,2	1,5	1,6
n-decano	90,0	95,6	85,7	69,9
PARAMETROS DE REACCION (% moles)				
X _T	6,2	2,3	9,7	19,5
X _I	0,6	0,1	1,5	1,7
S _T	67,4	62,0	70,2	76,9
S _I	64,8	57,0	68,6	71,1
S ₆	45,9	32,9	55,1	45,9

* Valor no significativo

TABLA 5.1 (Continuación)
SELECCION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION

Catalizador: Base

EXPERIMENTO	1.5	1.6	1.7
CONDICIONES DE REACCION			
T _R (°C)	290	290	290
P _R (atm)	20	50	50
t _R (h)	9	6	3
W/M (g/mol)	32	32	32
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)			
Hidrógeno	41,9	62,5	61,3
Hidrocarburos	58,1	37,5	38,7
Distribución de Hidrocarburos :			
metano	0,0	*	0,0
etileno	0,0	0,0	0,0
etano	0,0	*	0,0
propileno	*	*	0,0
propano	2,9	3,2	2,0
i-butanos + butenos	2,8	3,5	2,7
n-butano	4,6	6,5	4,9
i-pentanos + pentenos	2,5	3,9	2,7
n-pentano	4,2	5,8	5,2
i-hexanos + hexenos	2,1	3,1	2,7
n-hexano	2,4	3,2	3,3
i-heptanos + heptenos	1,5	2,5	2,3
n-heptano	1,2	1,5	1,5
i-octanos + octenos	1,3	2,2	1,8
n-octano	0,7	0,8	0,7
i-nonanos + nonenos	1,3	2,0	1,3
n-nonano	0,6	0,6	0,5
i-decanos + decenos	2,5	3,0	1,4
n-decano	69,3	58,0	66,9
PARAMETROS DE REACCION (% moles)			
X _T	20,2	29,4	22,0
X _I	2,8	3,6	1,5
S _T	79,5	83,5	78,6
S _I	71,8	75,9	77,6
S _o	48,8	53,2	49,7

* Valor no significativo

TABLA 5.2
REPRODUCIBILIDAD DE EXPERIMENTOS

Catalizador: Base
Condiciones de reacción: $T_R = 290^\circ\text{C}$ $t_R = 3 \text{ h}$ $P_R = 50 \text{ atm}$ $W/M = 32 \text{ g/mol}$

EXPERIMENTO	2.1	2.2	2.3
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)			
Hidrógeno	60,0	58,4	63,2
Hidrocarburos	40,0	41,6	36,8
Distribución de Hidrocarburos :			
metano	0,0	*	0,0
etileno	0,0	0,0	0,0
etano	0,0	0,0	0,0
propileno	*	0,0	0,0
propano	3,4	3,7	3,5
i-butanos + butenos	3,8	4,0	3,8
n-butano	6,3	6,8	6,3
i-pentanos + pentenos	3,5	3,8	3,4
n-pentano	6,0	6,4	5,9
i-hexanos + hexenos	3,3	3,4	3,1
n-hexano	3,7	3,9	3,6
i-heptanos + heptenos	2,5	3,0	2,5
n-heptano	1,7	1,7	1,6
i-octanos + octenos	2,0	2,1	2,0
n-octano	0,8	0,8	0,7
i-nonanos + nonenos	1,6	1,7	1,6
n-nonano	0,5	0,5	0,5
i-decanos + decenos	1,8	1,9	1,4
n-decano	58,9	56,1	60,1
PARAMETROS DE REACCION (% moles)			
X_T	27,6	29,9	26,4
X_I	1,6	1,8	1,1
S_T	80,1	80,9	80,2
S_I	78,7	79,4	78,3
S_6	47,7	48,2	46,8

* Valor no significativo

TABLA 5.2 (Continuación)
REPRODUCIBILIDAD DE EXPERIMENTOS

Catalizador: Base
 Condiciones de reacción: $T_R = 290^\circ\text{C}$ $t_R = 3 \text{ h}$ $P_R = 50 \text{ atm}$ $W/M = 32 \text{ g/mol}$

EXPERIMENTO	2.4	2.5	2.6
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)			
Hidrógeno	59,8	55,3	56,0
Hidrocarburos	40,2	44,7	44,0
Distribución de Hidrocarburos :			
metano	0,0	*	*
etileno	0,0	0,0	0,0
etano	0,0	*	*
propileno	0,0	*	0,1
propano	3,2	4,9	4,8
i-butanos + butenos	3,8	3,8	3,7
n-butano	6,4	7,3	7,1
i-pentanos + pentenos	3,6	3,7	3,5
n-pentano	6,2	6,2	6,1
i-hexanos + hexenos	3,3	3,2	3,0
n-hexano	3,8	3,7	3,5
i-heptanos + heptenos	2,5	2,4	2,2
n-heptano	1,7	1,5	1,4
i-octanos + octenos	1,9	1,8	1,7
n-octano	0,8	0,6	0,6
i-nonanos + nonenos	1,4	1,4	1,3
n-nonano	0,5	0,4	0,4
i-decanos + decenos	1,3	1,4	1,6
n-decano	59,7	57,7	59,1
PARAMETROS DE REACCION (% moles)			
X_T	26,7	28,1	27,0
X_1	0,9	1,7	1,9
S_T	79,5	77,6	77,4
S_t	77,7	74,2	74,5
S_6	45,6	44,7	44,4

* Valor no significativo

TABLA 5.3
SELECCION DE LAS CONDICIONES DE AGLOMERACION

Catalizador:*Funciones:* Si/Al = 30 $w_{Ni} = 0,25\%$

Tec = ii

Pre = Ni(H₂O)₆²⁺ $T_{c2} = 400^{\circ}C$ $t_{c2} = 4$ h*Reducción:* $T_r = 400^{\circ}C$ $t_r = 2$ h $Q_{H_2}/W = 20$ Nml/min**Condiciones de reacción:** $T_R = 290^{\circ}C$ $t_R = 3$ h $P_R = 50$ atm $W/M = 29$ g/mol

EXPERIMENTO	3.1	3.2	3.3	3.4
CONDICIONES DE AGLOMERACION				
Forma catiónica zeolita (Cat)	NaZSM-5	HZSM-5	NaZSM-5	NaZSM-5
t_{c1} (h)	15	15	24	36
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)				
Hidrógeno	53,5	56,8	54,4	63,2
Hidrocarburos	46,5	43,2	45,6	36,8
Distribución de Hidrocarburos :				
metano	*	*	*	*
etileno	0,0	0,0	0,0	0,0
etano	*	*	*	*
propileno	*	*	*	0,1
propano	4,0	4,0	3,5	3,5
i-butanos + butenos	4,3	4,2	3,6	3,4
n-butano	5,9	6,5	6,5	6,2
i-pentanos + pentenos	4,9	4,5	3,3	3,9
n-pentano	5,5	5,9	6,1	6,1
i-hexanos + hexenos	4,1	3,8	2,9	3,0
n-hexano	3,9	3,8	3,7	3,7
i-heptanos + heptenos	2,6	2,4	3,4	2,3
n-heptano	1,7	1,6	1,6	1,6
i-octanos + octenos	1,9	1,8	1,6	1,7
n-octano	0,7	0,7	0,7	0,7
i-nonanos + nonenos	1,6	1,4	1,2	1,3
n-nonano	0,4	0,4	0,4	0,4
i-decanos + decenos	1,6	1,6	1,2	1,3
n-decano	56,9	57,3	60,1	60,8
PARAMETROS DE REACCION (% moles)				
X_r	29,4	28,9	26,5	26,0
X_i	1,9	1,9	1,4	1,5
S_r	88,0	84,6	78,8	78,6
S_i	85,1	80,9	77,1	73,1
S_o	49,0	47,1	46,9	44,6

* Valor no significativo

TABLA 5.4
SELECCION DE LA TECNICA Y PRECURSOR DE NIQUEL

Catalizador:

Aglomeración: $t_{c1} = 15$ h Cat = NaZSM-5

Funciones: Si/Al = 30

$T_{c2} = 400^{\circ}\text{C}$ $t_{c2} = 4$ h

Reducción: $T_r = 400^{\circ}\text{C}$ $t_r = 2$ h $Q_{H/W} = 20$ Nml/min

Condiciones de reacción: $T_R = 290^{\circ}\text{C}$ $t_R = 3$ h $P_R = 50$ atm $W/M = 31$ g/mol

EXPERIMENTO	4.1	4.2	4.3	4.4
CONDICIONES INTRODUCCION DEL NIQUEL				
Técnica introducción (Tec)				
Precursor de níquel (Pre)	Interc. $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	Interc. $\text{Ni}(\text{En})_3^{2+}$	Impreg. $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$	Impreg. AcNi
Contenido en níquel (w_{Ni} , %)	1,04	1,01	0,92	0,94
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)				
Hidrógeno	52,3	58,1	64,9	60,6
Hidrocarburos	47,7	41,9	35,1	39,4
Distribución de Hidrocarburos :				
metano	0,4	*	0,0	0,0
etileno	0,0	0,0	0,0	0,0
etano	*	*	0,0	0,0
propileno	0,0	*	0,0	0,0
propano	2,8	3,7	0,9	1,7
i-butanos + butenos	4,2	3,7	0,8	1,4
n-butano	8,9	6,7	1,2	2,3
i-pentanos + pentenos	7,1	3,4	1,0	1,5
n-pentano	11,9	6,3	1,1	2,2
i-hexanos + hexenos	7,1	3,1	0,9	1,2
n-hexano	8,2	3,8	0,8	1,4
i-heptanos + heptenos	5,0	2,4	0,5	0,8
n-heptano	3,3	1,7	0,3	0,6
i-octanos + octenos	2,8	1,9	0,1	0,3
n-octano	1,0	0,7	0,1	0,2
i-nonanos + nonenos	1,8	1,5	0,2	0,1
n-nonano	0,5	0,4	0,1	0,1
i-decanos + decenos	2,5	1,4	1,0	0,7
n-decano	32,6	59,2	91,1	85,4
PARAMETROS DE REACCION (% moles)				
X_f	53,9	27,3	5,1	8,2
X_l	3,4	1,6	0,9	0,7
S_r	79,4	77,2	87,1	78,0
S_l	78,3	73,9	84,7	74,2
S_6	49,9	45,5	52,2	39,9

* Valor no significativo

TABLA 5.5
SELECCION DE LA TECNICA Y PRECURSOR DE NIQUEL

Catalizador:

Aglomeración: $t_{c1} = 15$ h Cat = NaZSM-5

Funciones: Si/Al = 30

$T_{c2} = 400^{\circ}\text{C}$ $t_{c2} = 4$ h

Reducción:

$T_r = 400^{\circ}\text{C}$ $t_r = 2$ h $Q_H/W = 20$ Nml/min

Condiciones de reacción:

$T_R = 290^{\circ}\text{C}$ $t_R = 3$ h $P_R = 50$ atm $W/M = 32$ g/mol

EXPERIMENTO	5.1	5.2
CONDICIONES INTRODUCCION DEL NIQUEL		
Técnica introducción (Tec)	Impreg.	Int. + Imp.
Precursor (Pre)	$(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$	$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}/(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$
Contenido de níquel (w_{Ni} , %)	2,6	1,8
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)		
Hidrógeno	63,2	67,0
Hidrocarburos	36,8	33,0
Distribución de Hidrocarburos :		
metano	0,1	0,1
etileno	0,0	0,0
etano	0,0	0,0
propileno	0,0	0,0
propano	0,4	1,5
i-butanos + butenos	0,2	1,0
n-butano	0,4	1,5
i-pentanos + pentenos	0,5	1,1
n-pentano	0,4	1,4
i-hexanos + hexenos	0,4	1,0
n-hexano	0,2	1,0
i-heptanos + heptenos	0,3	0,6
n-heptano	0,1	0,5
i-octanos + octenos	0,0	0,1
n-octano	0,0	0,1
i-nonanos + nonenos	0,0	*
n-nonano	0,1	0,1
i-decanos + decenos	2,5	1,5
n-decano	94,5	88,7
PARAMETROS DE REACCION (% moles)		
X_T	4,0	6,6
X_I	2,4	1,5
S_T	96,4	82,2
S_I	89,2	78,0
S_6	78,2	49,6

* Valor no significativo

TABLA 5.6
SELECCION DE LA TECNICA Y PRECURSOR DE NIQUEL

Catalizador:

Aglomeración: $t_{c1} = 15 \text{ h}$ $\text{Cat} = \text{NaZSM-5}$

Funciones: $\text{Si/Al} = 30$

$w_{\text{Ni}} = 0,94 \%$ $\text{Tec} = \text{ii}$ $\text{Pre} = (\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$

$T_{c2} = 400^\circ\text{C}$ $t_{c2} = 4 \text{ h}$

Condiciones de reacción: $T_R = 290^\circ\text{C}$ $t_R = 3 \text{ h}$ $P_R = 50 \text{ atm}$ $W/M = 31 \text{ g/mol}$

EXPERIMENTO	6.1	6.2
CONDICIONES DE REDUCCION		
Temperatura (T_r , °C)	-	450
Caudal (Q_{11}/W , Nml/min g)	-	40
Tiempo (t_r , h)	-	4
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)		
Hidrógeno	63,8	52,8
Hidrocarburos	36,2	47,2
Distribución de Hidrocarburos :		
metano	*	*
etileno	0,0	0,0
etano	0,2	*
propileno	0,2	0,0
propano	3,4	4,9
i-butanos + butenos	2,8	5,4
n-butano	5,3	9,8
i-pentanos + pentenos	2,4	5,8
n-pentano	5,0	9,1
i-hexanos + hexenos	2,4	5,0
n-hexano	3,1	5,5
i-heptanos + heptenos	1,8	3,8
n-heptano	1,4	2,3
i-octanos + octenos	1,4	2,6
n-octano	0,6	0,9
i-nonanos + nonenos	1,0	1,8
n-nonano	0,4	0,5
i-decanos + decenos	1,8	1,9
n-decano	66,7	40,4
PARAMETROS DE REACCION (% moles)		
X_T	21,5	44,5
X_1	2,1	2,5
S_T	74,3	81,2
S_1	71,4	80,4
S_6	45,6	46,6

* Valor no significativo

TABLA 5.7
SELECCION DE LAS CONDICIONES DE CALCINACION

Catalizador:

Aglomeración: $t_{c1} = 15$ h Cat = NaZSM-5

Funciones: Si/Al = 30

$w_{Ni} = 0,92\%$ Tec = ii Pre = $(Ni(H_2O)_6)^{2+}$

Reducción: $T_r = 400^\circ C$ $t_r = 2$ h $Q_{11}/W = 20$ Nml/min

Condiciones de reacción: $T_R = 290^\circ C$ $t_R = 3$ h $P_R = 50$ atm $W/M = 31$ g/mol

EXPERIMENTO	7.1	7.2	7.3
CONDICIONES DE CALCINACION			
Temperatura (T_{c2} , °C)	-	150	275
Tiempo (t_{c2} , h)	-	4	4
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)			
Hidrógeno	58,6	63,3	56,1
Hidrocarburos	41,4	36,7	43,9
Distribución de Hidrocarburos :			
metano	*	0,0	*
etileno	0,0	0,0	0,0
etano	0,0	0,0	*
propileno	0,0	0,0	*
propano	4,9	1,8	3,7
i-butanos + butenos	3,7	1,4	4,6
n-butano	6,0	1,9	8,4
i-pentanos + pentenos	3,8	1,3	5,3
n-pentano	5,1	1,7	8,4
i-hexanos + hexenos	3,0	1,3	4,7
n-hexano	3,3	1,3	5,4
i-heptanos + heptenos	2,0	0,7	3,6
n-heptano	1,3	0,5	2,3
i-octanos + octenos	0,8	0,1	2,5
n-octano	0,4	0,1	0,9
i-nonanos + nonenos	0,4	*	1,7
n-nonano	0,2	0,1	0,5
i-decanos + decenos	1,1	0,8	1,9
n-decano	63,9	87,1	45,9
PARAMETROS DE REACCION (% moles)			
X_T	22,4	7,1	39,5
X_i	1,3	0,8	2,4
S_T	79,6	82,2	81,3
S_i	75,0	80,2	80,7
S_6	39,2	42,1	48,2

* Valor no significativo

TABLA 5.7 (Continuación)
SELECCION DE LAS CONDICIONES DE CALCINACION

Catalizador:

Aglomeración:

 $t_{cl} = 15$ h

Cat = NaZSM-5

Funciones:

Si/Al = 30

 $w_{Ni} = 0,92\%$ Tec = iiPre = $(Ni(H_2O)_6)^{2+}$

Reducción:

 $T_r = 400^\circ C$ $t_r = 2$ h $Q_{H_2}/W = 20$ Nml/min**Condiciones de reacción:** $T_R = 290^\circ C$ $t_R = 3$ h $P_R = 50$ atm $W/M = 31$ g/mol

EXPERIMENTO	7.4	7.5	7.6
CONDICIONES DE CALCINACION			
Temperatura (T_{c2} , °C)	400	550	550
Tiempo (t_{c2} , h)	4	4	6
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)			
Hidrógeno	52,9	47,0	47,6
Hidrocarburos	47,1	53,0	52,4
Distribución de Hidrocarburos :			
metano	0,1	0,3	0,2
etileno	0,0	0,0	0,0
etano	0,1	0,2	0,1
propileno	0,0	0,0	0,0
propano	3,8	5,1	4,1
i-butanos + butenos	4,6	5,3	4,9
n-butano	9,4	10,4	10,5
i-pentanos + pentenos	6,4	6,6	6,7
n-pentano	10,6	10,5	12,0
i-hexanos + hexenos	5,9	6,1	6,1
n-hexano	6,8	6,6	7,6
i-heptanos + heptenos	4,5	4,4	4,4
n-heptano	2,9	2,9	3,1
i-octanos + octenos	3,2	2,6	2,6
n-octano	1,1	1,0	1,1
i-nonanos + nonenos	2,1	1,9	1,7
n-nonano	0,6	0,5	0,5
i-decanos + decenos	2,7	2,4	2,1
n-decano	35,1	33,2	32,2
PARAMETROS DE REACCION (% moles)			
X_r	51,0	52,4	53,7
X_i	3,6	3,4	3,0
S_r	80,6	79,8	76,4
S_{i_1}	78,2	77,2	74,8
S_0	50,3	47,3	45,3

* Valor no significativo

TABLA 5.8
INFLUENCIA DE LA RELACION Si/Al

Catalizador:

Aglomeración: $t_{c1} = 15$ h Cat = NaZSM-5

Funciones: Tec = ii Pre = $(Ni(H_2O)_6)^{2+}$

$T_{c2} = 400^\circ C$ $t_{c2} = 4$ h

Reducción: $T_r = 400^\circ C$ $t_r = 2$ h $Q_{l/W} = 20$ Nml/min

Condiciones de reacción: $T_R = 290^\circ C$ $t_R = 3$ h $P_R = 50$ atm $W/M = 32$ g/mol

EXPERIMENTO	8.1	8.2
RELACION Si/Al		
Relación Si/Al	15	44
Contenido en níquel (w_{Ni} , %)	0,95	0,92
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)		
Hidrógeno	52,1	53,9
Hydrocarburos	47,9	46,1
Distribución de Hidrocarburos :		
metano	*	*
etileno	0,0	0,0
etano	0,1	0,1
propileno	0,1	*
propano	3,6	5,8
i-butanos +butenos	4,0	6,6
n-butano	9,0	11,2
i-pentanos +pentenos	5,5	6,6
n-pentano	10,0	9,0
i-hexanos +hexenos	5,2	5,1
n-hexano	6,0	4,9
i-heptanos +heptenos	4,1	3,5
n-heptano	2,5	1,9
i-octanos +octenos	3,1	2,4
n-octano	1,0	0,7
i-nonanos +nonenos	3,0	1,7
n-nonano	0,5	0,4
i-decanos +decenos	2,9	1,7
n-decano	39,5	38,1
PARAMETROS DE REACCION (% moles)		
X_T	46,7	46,1
X_i	3,8	2,4
S_T	80,1	85,0
S_i	78,1	81,8
S_6	52,9	44,3

* Valor no significativo

TABLA 5.9
INFLUENCIA DE LA RELACION CENTROS METALICOS/ACIDOS

Catalizador:

Aglomeración: $t_{c1} = 15$ h Cat = NaZSM-5

Funciones: Si/Al = 30

Tec = ii Pre = (Ni(H₂O)₆)²⁺

$T_{c2} = 400^{\circ}\text{C}$ $t_{c2} = 4$ h

Reducción: $T_r = 400^{\circ}\text{C}$ $t_r = 2$ h $Q_{H_2}/W = 20$ Nml/min

Condiciones de reacción: $T_R = 290^{\circ}\text{C}$ $t_R = 3$ h $P_R = 50$ atm $W/M = 32$ g/mol

EXPERIMENTO	9.1	9.2	9.3
RELACION CENTROS METALICOS/ACIDOS			
Contenido de níquel (w_{Ni} , %)	0,00	0,75	1,10
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)			
Hidrógeno	64,9	64,1	47,7
Hydrocarburos	35,1	35,9	52,3
Distribución de Hydrocarburos :			
metano	*	0,0	0,4
etileno	0,0	*	*
etano	0,0	*	0,2
propileno	*	0,1	0,1
propano	3,5	3,5	4,5
i-butanos + butenos	3,5	3,6	5,4
n-butano	6,0	6,4	10,8
i-pentanos + pentenos	3,0	3,4	7,3
n-pentano	5,3	6,0	11,5
i-hexanos + hexenos	2,7	3,0	6,5
n-hexano	3,2	3,6	7,1
i-heptanos + heptenos	2,0	2,3	4,7
n-heptano	1,4	1,6	2,9
i-octanos + octenos	1,5	1,8	3,0
n-octano	0,6	0,7	1,0
i-nonanos + nonenos	1,2	1,4	2,4
n-nonano	0,4	0,4	0,5
i-decanos + decenos	1,4	1,4	3,1
n-decano	64,3	60,7	28,6
PARAMETROS DE REACCION (% moles)			
X_T	23,1	26,1	58,1
X_I	1,6	1,6	4,4
S_T	78,3	78,9	81,4
S_L	76,5	77,0	79,8
S_6	44,9	46,1	49,5

* Valor no significativo

TABLA 5.9 (Continuación)
INFLUENCIA DE LA RELACION CENTROS METALICOS/ACIDOS

Catalizador:

Aglomeración: $t_{c1} = 15$ h Cat = NaZSM-5

Funciones: Si/Al = 30

Tec = ii Pre = $(Ni(H_2O)_6)^{2+}$

$T_{c2} = 400^\circ C$ $t_{c2} = 4$ h

Reducción: $T_r = 400^\circ C$ $t_r = 2$ h $Q_H/W = 20$ Nml/min

Condiciones de reacción: $T_R = 290^\circ C$ $t_R = 3$ h $P_R = 50$ atm $W/M = 32$ g/mol

EXPERIMENTO	9.4	9.5
RELACION CENTROS METALICOS/ACIDOS		
Contenido de níquel (w_{Ni} , %)	1,50	2,48
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)		
Hidrógeno	49,7	48,8
Hidrocarburos	50,3	51,2
Distribución de Hidrocarburos :		
metano	*	1,5
etileno	0,0	0,0
etano	0,1	0,2
propileno	*	0,0
propano	4,8	6,3
i-butanos + butenos	5,4	5,6
n-butano	9,3	8,8
i-pentanos + pentenos	6,0	5,3
n-pentano	9,7	8,5
i-hexanos + hexenos	5,0	5,1
n-hexano	5,8	6,5
i-heptanos + heptenos	3,8	3,0
n-heptano	2,4	2,6
i-octanos + octenos	2,7	1,0
n-octano	1,0	0,4
i-nonanos + nonenos	2,1	0,5
n-nonano	0,5	0,3
i-decanos + decenos	2,3	3,2
n-decano	39,2	41,3
PARAMETROS DE REACCION (% moles)		
X_T	46,0	42,5
X_I	3,0	4,3
S_T	81,0	77,2
S_L	79,2	75,9
S_6	47,1	41,4

* Valor no significativo

TABLA 5.10
INFLUENCIA DEL TIEMPO DE REACCION

Condiciones de reacción: $T_R = 290^\circ\text{C}$ $P_R = 50 \text{ atm}$ $W/M t_R = 96 \text{ g/mol h}$

EXPERIMENTO	10.1	10.2	10.3
CONDICIONES DE REACCION			
Tiempo de reacción (t_R , h)	2	3	4
W/M (g/mol)	47	32	24
Tiempo de utilización (t_u , h)	0	0	0
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)			
Hidrógeno	62,0	49,3	58,4
Hidrocarburos	38,0	50,7	41,6
Distribución de Hidrocarburos :			
metano	0,8	0,1	0,1
etileno	0,0	0,1	0,0
etano	0,4	0,2	0,1
propileno	0,0	0,0	*
propano	8,6	4,0	5,7
i-butanos + butenos	5,6	4,9	5,4
n-butano	13,6	9,8	9,2
i-pentanos + pentenos	8,7	6,2	5,2
n-pentano	15,1	9,9	8,3
i-hexanos + hexenos	7,5	5,4	4,4
n-hexano	9,0	6,0	5,0
i-heptanos + heptenos	5,1	3,9	3,3
n-heptano	3,2	2,4	2,1
i-octanos + octenos	2,8	2,7	2,2
n-octano	0,9	0,9	0,8
i-nonanos + nonenos	1,9	1,8	1,4
n-nonano	0,4	0,5	0,4
i-decanos + decenos	2,3	2,0	2,0
n-decano	14,1	39,1	44,6
PARAMETROS DE REACCION (% moles)			
X_T	76,3	46,0	39,9
X_I	3,9	2,7	2,5
S_T	74,8	80,4	79,9
S_I	67,7	79,5	77,1
S_6	42,8	47,2	44,1

* Valor no significativo

TABLA 5.10 (Continuación)
INFLUENCIA DEL TIEMPO DE REACCION

Condiciones de reacción: $T_R = 290^\circ\text{C}$ $P_R = 50 \text{ atm}$ $W/M t_R = 96 \text{ g/mol h}$

EXPERIMENTO	10.4	10.5	10.6
CONDICIONES DE REACCION			
Tiempo de reacción (t_R , h)	5	6	2
W/M (g/mol)	19	16	47
Tiempo de utilización (t_u , h)	0	0	2
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)			
Hidrógeno	48,3	45,0	70,8
Hidrocarburos	51,7	55,0	29,2
Distribución de Hidrocarburos :			
metano	0,5	*	0,1
etileno	*	0,0	*
etano	0,1	*	0,2
propileno	0,0	*	0,0
propano	5,5	4,9	5,5
i-butanos + butenos	4,4	4,3	5,4
n-butano	10,1	7,4	12,2
i-pentanos + pentenos	5,0	3,8	7,0
n-pentano	9,5	6,4	12,0
i-hexanos + hexenos	4,3	3,3	6,3
n-hexano	5,8	3,8	7,0
i-heptanos + heptenos	3,0	2,5	4,5
n-heptano	2,3	1,6	2,6
i-octanos + octenos	1,8	1,9	2,8
n-octano	0,7	0,8	0,9
i-nonanos + nonenos	1,3	1,4	1,9
n-nonano	0,4	0,4	0,4
i-decanos + decenos	1,8	1,7	2,0
n-decano	43,4	55,8	29,4
PARAMETROS DE REACCION (% moles)			
X_T	40,7	29,8	56,4
X_I	2,4	2,0	2,9
S_T	72,1	79,2	78,2
S_I	70,4	78,5	76,1
S_0	40,6	44,9	45,6

* Valor no significativo

TABLA 5.11
PRIMER DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS 2³

Condiciones de reacción: $T_R = 320 \text{ }^\circ\text{C}$
 $t_R = 4 \text{ h}$ $t_u = 0 \text{ h}$

EXPERIMENTO	11.1	11.2	11.3	11.4
CONDICIONES DE REACCION				
Presión (P_R , atm)	70	70	30	30
W/M (g/mol)	49	25	49	25
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)				
Hidrógeno	67,2	54,6	49,0	39,7
Hidrocarburos	32,8	45,4	51,0	60,3
Distribución de Hidrocarburos :				
metano	1,3	*	0,5	0,3
etileno	0,0	0,0	*	*
etano	1,6	*	0,2	0,2
propileno	0,0	0,0	0,1	0,1
propano	15,3	3,9	4,4	5,8
i-butanos + butenos	6,7	5,4	4,4	4,5
n-butano	14,3	12,5	9,4	8,6
i-pentanos + pentenos	12,1	7,6	5,2	4,4
n-pentano	13,5	11,9	9,1	7,3
i-hexanos + hexenos	10,2	6,4	5,3	4,0
n-hexano	5,3	6,4	5,3	4,2
i-heptanos + heptenos	6,5	4,5	3,9	2,8
n-heptano	1,2	2,3	2,0	1,6
i-octanos + octenos	4,6	3,0	2,8	1,7
n-octano	0,3	0,8	0,8	0,6
i-nonanos + nonenos	3,7	2,5	2,2	1,3
n-nonano	*	0,3	0,4	0,3
i-decanos + decenos	2,3	2,1	2,0	1,2
n-decano	0,9	30,3	42,0	51,0
PARAMETROS DE REACCION (% moles)				
X_T	98,3	55,8	43,0	33,2
X_1	4,2	3,0	2,7	1,5
S_T	91,1	82,7	81,1	78,3
S_1	84,0	82,0	79,3	76,3
S_6	53,6	48,6	50,7	43,3

* Valor no significativo

TABLA 5.11 (Continuación)
PRIMER DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS 2³

Condiciones de reacción: $T_R = 260\text{ }^\circ\text{C}$
 $t_R = 4\text{ h}$ $t_u = 0\text{ h}$

EXPERIMENTO	11.5	11.6	11.7	11.8
CONDICIONES DE REACCION				
Presión (P_R , atm)	70	70	30	30
W/M (g/mol)	49	25	49	25
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)				
Hidrógeno	71,3	57,3	50,8	43,4
Hydrocarburos	28,7	42,7	49,2	56,6
Distribución de Hidrocarburos :				
metano	*	1,0	0,3	0,2
etileno	0,0	*	*	*
etano	0,1	0,4	0,1	0,1
propileno	0,0	*	0,0	0,0
propano	4,1	6,7	5,7	7,5
i-butanos + butenos	4,4	5,2	5,1	4,6
n-butano	10,6	10,1	11,8	9,3
i-pentanos + pentenos	12,1	5,1	6,1	4,0
n-pentano	19,8	9,8	12,4	7,9
i-hexanos + hexenos	13,1	4,4	5,5	3,3
n-hexano	13,8	6,9	8,1	5,0
i-heptanos + heptenos	7,2	2,7	3,7	2,3
n-heptano	4,0	2,7	3,2	2,0
i-octanos + octenos	2,6	1,0	1,9	1,2
n-octano	0,7	0,6	0,9	0,6
i-nonanos + nonenos	1,5	0,6	1,3	0,8
n-nonano	0,2	0,3	0,5	0,4
i-decanos + decenos	2,8	1,5	2,1	1,3
n-decano	3,1	41,0	31,2	49,5
PARAMETROS DE REACCION (% moles)				
X_T	94,6	42,1	54,1	34,0
X_I	4,7	2,0	3,0	1,7
S_T	80,6	68,8	70,1	68,2
S_I	77,3	66,4	68,4	65,8
S_6	50,0	33,9	39,2	34,6

* Valor no significativo

TABLA 5.11 (Continuación)
PRIMER DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS 2³

Condiciones de reacción: $T_R = 290$ °C $P_R = 50$ bar $W/M = 37$ g/mol
 $t_R = 4$ h $t_u = 0$ h

EXPERIMENTO	11.9	11.10	11.11
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)			
Hidrógeno	60,7	61,3	60,1
Hydrocarburos	39,3	38,7	39,9
Distribución de Hidrocarburos :			
metano	0,7	0,4	0,6
etileno	0,0	0,0	*
etano	0,2	0,2	0,4
propifeno	0,0	0,0	*
propano	4,6	4,8	6,4
i-butanos + butenos	5,5	5,5	5,5
n-butano	14,1	13,7	13,6
i-pentanos + pentenos	8,4	8,3	8,2
n-pentano	15,0	14,3	14,5
i-hexanos + hexenos	7,4	7,5	7,3
n-hexano	8,7	8,3	8,3
i-heptanos + heptenos	5,2	5,5	5,2
n-heptano	3,1	3,1	3,0
i-octanos + octenos	3,0	3,4	3,1
n-octano	1,0	1,0	1,0
i-nonanos + nonenos	2,2	2,4	2,1
n-nonano	0,4	0,5	0,4
i-decanos + decenos	2,5	2,5	2,2
n-decano	17,9	18,7	18,3
PARAMETROS DE REACCION (% moles)			
X_r	71,4	70,4	70,4
X_i	4,0	3,9	3,2
S_r	76,7	78,7	76,3
S_i	75,3	76,9	73,6
S_6	45,4	47,6	44,8

* Valor no significativo

TABLA 5.12
DESACTIVACION: INFLUENCIA DE LA PRESION Y TEMPERATURA DE REACCION

Condiciones de reacción: $P_R = 70 \text{ atm}$
 $t_u = 0 \text{ h}$

EXPERIMENTO	12.1	12.2	12.3	12.4
CONDICIONES DE REACCION				
Temperatura (T_R , °C)	320	290	290	260
Tiempo (t_R , h)	2	2	4	2
W/M (g/mol)	50	50	25	50
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)				
Hidrógeno	71,1	84,9	61,3	77,1
Hidrocarburos	28,9	15,1	38,7	22,9
Distribución de Hidrocarburos :				
metano	0,8	0,1	*	0,0
etileno	0,3	0,0	0,0	0,0
etano	0,5	0,3	*	*
propileno	*	0,0	1,1	0,0
propano	3,8	6,8	5,0	4,6
i-butanos + butenos	5,0	6,4	5,7	4,6
n-butano	12,9	12,1	10,6	9,1
i-pentanos + pentenos	11,1	8,5	6,8	12,6
n-pentano	15,0	12,7	10,2	10,0
i-hexanos + hexenos	10,2	7,2	5,7	5,3
n-hexano	7,7	7,5	6,3	7,2
i-heptanos + heptenos	7,4	5,2	4,1	3,2
n-heptano	2,6	2,9	2,5	2,6
i-octanos + octenos	5,3	3,1	2,3	1,2
n-octano	0,8	1,0	0,8	0,6
i-nonanos + nonenos	4,5	1,9	1,4	0,8
n-nonano	0,3	0,4	0,4	0,3
i-decanos + decenos	3,8	2,5	2,0	2,0
n-decano	7,9	21,5	34,9	35,8
PARAMETROS DE REACCION (% moles)				
X_T	86,8	66,3	50,0	48,7
X_I	6,0	3,8	2,8	2,8
S_T	90,3	82,1	80,5	86,9
S_I	88,5	77,5	79,2	84,0
S_6	59,3	46,6	44,5	36,5

* Valor no significativo

TABLA 5.12 (Continuación)
DESACTIVACION: INFLUENCIA DE LA PRESION Y TEMPERATURA DE REACCION

Condiciones de reacción: $T_R = 290 \text{ }^\circ\text{C}$
 $t_u = 0 \text{ h}$

EXPERIMENTO	12.5	12.6	12.7
CONDICIONES DE REACCION			
Presión (P_R , atm)	50	30	30
Tiempo (t_R , h)	2	2	4
W/M (g/mol)	50	50	25
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)			
Hidrógeno	77,5	63,8	49,1
Hidrocarburos	22,5	36,2	50,9
Distribución de Hidrocarburos :			
metano	0,1	0,6	0,4
etileno	0,0	0,0	0,0
etano	0,2	0,2	0,1
propileno	0,1	*	*
propano	5,7	6,2	5,3
i-butanos + butenos	6,0	5,7	4,4
n-butano	11,7	11,5	8,2
i-pentanos + pentenos	7,3	6,4	3,9
n-pentano	11,4	11,4	7,3
i-hexanos + hexenos	6,1	5,7	3,5
n-hexano	6,5	6,9	4,3
i-heptanos + heptenos	4,8	4,1	2,6
n-heptano	2,6	2,8	1,8
i-octanos + octenos	3,7	2,6	1,7
n-octano	1,0	1,0	0,7
i-nonanos + nonenos	2,3	1,5	1,2
n-nonano	0,5	0,5	0,4
i-decanos + decenos	2,7	2,0	1,5
n-decano	27,4	30,9	52,4
PARAMETROS DE REACCION (% moles)			
X_r	59,2	54,2	32,3
X_i	3,8	2,9	1,8
S_r	82,4	76,0	75,7
S_i	79,3	72,6	73,7
S_6	48,8	42,8	42,2

* Valor no significativo

TABLA 5.13
DESACTIVACION: INFLUENCIA DE TEMPERATURA Y PRESION
(SERIE A: Alta desactivación)

Condiciones de reacción: $T_R = 320\text{ }^\circ\text{C}$ $P_R = 30\text{ atm}$ $W/M = 31\text{ g/mol}$
 $t_R = 3\text{ h}$

EXPERIMENTO	13.1	13.2	13.3	13.4
CONDICIONES DE REACCION				
Tiempo de utilización t_u , (h)	3	6	9	12
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)				
Hidrógeno	53,0	59,0	59,0	59,1
Hidrocarburos	47,0	41,0	41,0	40,9
Distribución de Hidrocarburos :				
metano	0,2	0,1	*	*
etileno	*	*	*	0,0
etano	0,1	*	*	0,1
propileno	0,1	0,1	0,1	0,1
propano	2,3	2,0	3,0	2,7
i-butanos + butenos	2,6	1,9	2,3	2,1
n-butano	5,1	3,7	4,2	3,8
i-pentanos + pentenos	3,7	2,2	2,0	1,9
n-pentano	6,1	3,9	3,6	3,4
i-hexanos + hexenos	4,1	2,6	2,3	2,2
n-hexano	4,0	2,4	2,1	2,0
i-heptanos + heptenos	3,3	2,1	1,9	1,9
n-heptano	1,7	1,0	0,8	0,8
i-octanos + octenos	1,9	1,4	1,5	1,5
n-octano	0,7	0,4	0,3	0,3
i-nonanos + nonenos	1,3	0,7	0,9	1,0
n-nonano	0,4	0,2	0,2	0,2
i-decanos + decenos	1,6	1,1	1,0	1,0
n-decano	60,9	74,2	73,6	75,1
PARAMETROS DE REACCION (% moles)				
X_T	26,7	16,2	16,3	15,4
X_I	1,8	1,2	1,1	1,1
S_T	83,1	82,8	83,2	83,5
S_L	81,6	81,4	82,2	82,2
S_6	54,6	54,6	53,1	54,7

* Valor no significativo

TABLA 5.13 (Continuación)
DESACTIVACION: INFLUENCIA DE TEMPERATURA Y PRESION
(SERIE A: Alta desactivación)

Condiciones de reacción: $T_R = 320\text{ }^\circ\text{C}$ $P_R = 30\text{ atm}$ $W/M = 31\text{ g/mol}$
 $t_R = 3\text{ h}$

EXPERIMENTO	13.5	13.6	13.7	13.8
CONDICIONES DE REACCION				
Tiempo de utilización t_u , (h)	15	18	21	24
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)				
Hidrógeno	55,9	60,9	58,3	59,5
Hidrocarburos	44,1	39,1	41,7	40,5
Distribución de Hidrocarburos :				
metano	*	*	*	*
etileno	*	*	*	*
etano	*	*	*	*
propileno	0,1	0,1	0,1	0,1
propano	1,5	2,0	1,7	1,7
i-butanos + butenos	1,4	1,7	1,6	1,3
n-butano	2,7	3,2	2,8	2,3
i-pentanos + pentenos	1,5	1,6	1,5	1,3
n-pentano	2,8	3,0	2,6	2,3
i-hexanos + hexenos	2,0	2,1	2,0	1,7
n-hexano	1,8	1,9	1,6	1,4
i-heptanos + heptenos	1,5	1,5	1,5	1,3
n-heptano	0,7	0,7	0,6	0,5
i-octanos + octenos	0,7	0,7	0,7	0,6
n-octano	0,3	0,3	0,2	0,2
i-nonanos + nonenos	0,2	*	0,2	0,1
n-nonano	0,2	0,1	0,1	0,1
i-decanos + decenos	0,4	0,6	0,6	0,7
n-decano	82,0	80,3	82,0	84,3
PARAMETROS DE REACCION (% moles)				
X_r	10,5	11,4	10,5	9,0
X_i	0,4	0,6	0,6	0,6
S_r	79,9	79,9	83,0	82,6
S_i	78,6	78,2	81,8	81,5
S_6	49,2	47,2	51,1	51,6

* Valor no significativo

TABLA 5.14
DESACTIVACION: INFLUENCIA DE TEMPERATURA Y PRESION
(SERIE B: Baja desactivación)

Condiciones de reacción: $T_R = 260\text{ }^\circ\text{C}$ $P_R = 70\text{ atm}$ $W/M = 31\text{ g/mol}$
 $t_R = 3\text{ h}$

EXPERIMENTO	14.1	14.2	14.3
CONDICIONES DE REACCION			
Tiempo de utilización $t_{(u)}$, h)	3	6	12
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)			
Hidrógeno	75,9	77,7	80,5
Hidrocarburos	24,1	22,3	19,5
Distribución de Hidrocarburos :			
metano	0,1	0,0	0,1
etileno	0,0	0,0	0,0
etano	0,0	0,0	0,1
propileno	0,0	0,0	0,0
propano	4,1	2,7	2,4
i-butanos + butenos	4,2	2,4	1,4
n-butano	7,6	5,1	3,5
i-pentanos + pentenos	5,0	3,2	1,7
n-pentano	7,5	5,1	3,7
i-hexanos + hexenos	4,3	2,5	1,6
n-hexano	4,9	3,4	2,5
i-heptanos + heptenos	3,1	1,9	1,2
n-heptano	2,0	1,4	1,0
i-octanos + octenos	1,8	1,0	0,4
n-octano	0,6	0,5	0,3
i-nonanos + nonenos	1,0	0,5	0,2
n-nonano	0,4	0,3	0,2
i-decanos + decenos	1,8	1,6	1,1
n-decano	51,6	68,5	78,6
PARAMETROS DE REACCION (% moles)			
X_T	33,7	20,1	12,6
X_I	2,3	1,7	1,1
S_T	80,7	75,5	67,4
S_I	78,1	71,5	63,2
S_6	45,6	43,2	39,5

* Valor no significativo

TABLA 5.14 (Continuación)
DESACTIVACION: INFLUENCIA DE TEMPERATURA Y PRESION
(SERIE B: Baja desactivación)

Condiciones de reacción: $T_R = 260 \text{ }^\circ\text{C}$ $P_R = 70 \text{ atm}$ $W/M = 31 \text{ g/mol}$
 $t_R = 3 \text{ h}$

EXPERIMENTO	14.4	14.5
CONDICIONES DE REACCION		
Tiempo de utilización t_u , (h)	15	18
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)		
Hidrógeno	80,9	80,6
Hidrocarburos	19,1	19,4
Distribución de Hidrocarburos :		
metano	0,1	0,0
etileno	0,0	0,0
etano	0,0	0,0
propileno	0,0	0,0
propano	0,5	0,5
i-butanos + butenos	0,2	0,2
n-butano	0,2	0,4
i-pentanos + pentenos	0,1	0,4
n-pentano	0,1	0,5
i-hexanos + hexenos	*	0,8
n-hexano	0,1	0,3
i-heptanos + heptenos	*	0,1
n-heptano	*	0,1
i-octanos + octenos	*	0,0
n-octano	*	0,0
i-nonanos + nonenos	0,0	0,0
n-nonano	*	0,0
i-decanos + decenos	0,5	0,4
n-decano	98,1	96,2
PARAMETROS DE REACCION (% moles)		
X_T	1,0	2,0
X_l	0,4	0,4
S_T	73,9	92,4
S_l	70,3	49,1
S_6	46,9	32,7

* Valor no significativo

TABLA 5.15
DESACTIVACION: TEST DE CATALIZADORES DESACTIVADOS

Condiciones de reacción: $T_R = 290 \text{ }^\circ\text{C}$ $P_R = 50 \text{ atm}$ $W/M = 31 \text{ g/mol}$
 $t_R = 3 \text{ h}$

EXPERIMENTO	15.1	15.2
CATALIZADOR		
Serie	a	b
Tiempo de utilización t_u (h)	27	21
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)		
Hidrógeno	74	80,3
Hidrocarburos	24	19,7
Distribución de Hidrocarburos :		
metano	0,0	*
etileno	0,0	0,0
etano	0,0	0,1
propileno	0,0	0,1
propano	0,0	1,9
i-butanos + butenos	0,0	1,5
n-butano	0,0	3,2
i-pentanos + pentenos	0,0	1,9
n-pentano	0,0	3,4
i-hexanos + hexenos	0,0	2,0
n-hexano	0,0	2,3
i-heptanos + heptenos	0,0	0,4
n-heptano	0,0	0,6
i-octanos + octenos	0,0	2,0
n-octano	0,0	0,2
i-nonanos + nonenos	0,0	0,8
n-nonano	0,0	0,2
i-decanos + decenos	0,0	1,2
n-decano	100,0	78,1
PARAMETROS DE REACCION (% moles)		
X_T	0,0	13,5
X_I	0,0	1,2
S_T	0,0	79,3
S_I	0,0	76,5
S_6	0,0	51,3

* Valor no significativo

TABLA 5.16
SEGUNDO DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS 2²

Condiciones de reacción: W/M = 25 g/mol
 $t_R = 2$ h $t_u = 0$ h

EXPERIMENTO	16.1	16.2	16.3	16.4
CONDICIONES DE REACCION				
Temperatura (T_R , °C)	320	320	260	260
Presión (P_R , atm)	70	30	70	30
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)				
Hidrógeno	77,5	39,7	78,3	54,2
Hidrocarburos	22,5	60,3	21,7	45,8
Distribución de Hidrocarburos :				
metano	0,1	*	0,0	0,0
etileno	0,0	*	0,0	0,0
etano	0,1	*	0,0	0,0
propileno	0,1	*	*	0,0
propano	2,3	4,0	1,1	1,1
i-butanos + butenos	0,6	4,4	1,2	1,2
n-butano	1,1	6,8	2,2	2,3
i-pentanos + pentenos	2,5	4,3	1,2	1,2
n-pentano	5,1	5,9	2,4	2,6
i-hexanos + hexenos	5,8	4,0	1,2	1,2
n-hexano	6,2	3,6	1,7	1,8
i-heptanos + heptenos	6,0	2,7	0,9	1,0
n-heptano	3,1	1,4	0,7	0,8
i-octanos + octenos	4,9	1,7	0,5	0,5
n-octano	1,3	0,6	0,3	0,4
i-nonanos + nonenos	3,8	0,8	0,2	0,3
n-nonano	0,7	0,3	0,2	0,2
i-decanos + decenos	3,3	1,2	0,7	0,8
n-decano	52,9	58,1	85,6	84,6
PARAMETROS DE REACCION (% moles)				
X_T	37,0	27,7	8,5	9,2
X_L	3,9	1,4	0,6	0,8
S_T	86,8	85,9	72,4	71,6
S_L	84,1	84,5	70,5	69,7
S_6	76,5	46,7	43,2	43,2

* Valor no significativo

TABLA 5.16 (Continuación)
SEGUNDO DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS 2²

Condiciones de reacción: $T_R = 290 \text{ }^\circ\text{C}$ $P_R = 50 \text{ atm}$ $W/M = 25 \text{ g/mol}$
 $t_R = 2 \text{ h}$ $t_{ic} = 0 \text{ h}$

EXPERIMENTO	16.5	16.6	16.7
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS (% moles)			
Hidrógeno	62,2	68,4	68,8
Hidrocarburos	37,8	31,6	31,2
Distribución de Hidrocarburos :			
metano	*	*	*
etileno	*	0,0	*
etano	*	*	*
propileno	*	*	0,1
propano	3,9	3,9	3,7
i-butanos + butenos	3,5	3,5	3,5
n-butano	6,3	6,2	6,4
i-pentanos + pentenos	3,3	3,2	3,3
n-pentano	5,6	5,6	5,8
i-hexanos + hexenos	3,0	3,0	3,1
n-hexano	3,3	3,4	3,4
i-heptanos + heptenos	2,3	2,2	2,5
n-heptano	1,4	1,4	1,4
i-octanos + octenos	1,5	1,4	1,8
n-octano	0,6	0,6	0,6
i-nonanos + nonenos	0,9	0,7	1,2
n-nonano	0,3	0,3	0,5
i-decanos + decenos	1,7	1,2	1,5
n-decano	62,3	63,4	61,1
PARAMETROS DE REACCION (% moles)			
X_T	24,6	23,4	25,2
X_L	2,0	1,3	1,0
S_T	79,1	77,3	78,7
S_L	76,5	75,8	76,3
S_6	45,9	42,9	45,7

* Valor no significativo

TABLA 5.17
HIDROISOMERIZACION DE PWL CON NiHZSM-5/Mont

EXPERIMENTO	17.1	17.2		
CONDICIONES DE REACCION				
Temperatura (T_R , °C)	320	320		
Presión (P_R , atm)	70	70		
W/M (g/mol)	0,35	0,35		
t_R (h)	4	2		
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS	<u>LIQUIDOS (% Peso)</u>			
Atomos C	<i>Lineales saturados</i>	<i>No lineales e insaturados</i>	<i>Lineales saturados</i>	<i>No lineales e instaturados</i>
21	1,4 2,5 5,1 9,4	* 4,3 3,3 2,9	0,2 0,9 3,6 9,0	* 0,1 0,2 0,3
25	10,1 9,2 6,8 6,2 2,4	2,4 3,0 5,3 6,1 3,7	12,4 14,0 12,8 9,5 6,4	0,6 1,6 2,8 3,2 3,8
30	1,3 0,8 0,9 0,2 0,2	5,0 3,4 1,5 0,9 0,6	4,0 2,6 1,6 1 0,7	3,0 2,1 1,0 0,7 0,6
35	0,4 * * * *	0,2 0,1 0,2 0,3 0,1	0,3 0,1 0,1 0,1 0,0	0,3 0,3 0,1 0,1 *
40	*	*	0,0	*
	<u>GASES (% Moles)</u>			
1	0,1	*	0,1	*
2	0,3	0,0	0,1	*
3	2,7	0,1	1,6	0,1
4	0,5	0,6	0,3	0,4
5	0,1	0,2	0,1	0,1
6	*	0,0	*	0,0
Hidrógeno	95,5		97,3	
PARAMETROS DE REACCION				
$R_{P_{21+}}$		8,6		37,4
$R_{i-P_{21+}}$		3,7		7,8
$R_{n-P_{21+}}$		4,8		29,6
$i-P_{21+}$		43,1		20,7
I		37,9		13,4

* Valor no significativo

TABLA 5.17 (Continuación)
HIDROISOMERIZACION DE PWL CON NiHZSM-5/Mont

EXPERIMENTO	17.3			17.4	
CONDICIONES DE REACCION					
Temperatura (T_R , °C)	320			320	
Presión (P_R , atm)	100			100	
W/M (g/mol)	0,35			0,15	
t_R (h)	2			2	
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS		LIQUIDOS (% Peso)			
Atomos C		<i>Lineales saturados</i>	<i>No lineales e insaturados</i>	<i>Lineales saturados</i>	<i>No lineales e insaturados</i>
21		0,8	*	0,2	*
		0,9	1,0	1,0	0,1
		3,8	0,1	4,1	0,0
		9,4	1,7	10,1	0,1
25		11,3	2,0	14,3	0,5
		12,2	2,7	16,3	1,0
		9,1	3,8	14,0	1,8
		7,5	5,2	10,5	2,2
		4,0	4,3	6,9	2,1
30		2,0	5,0	4,0	1,6
		1,9	0,8	2,3	1,3
		1,9	2,2	1,5	0,8
		0,4	0,6	0,8	0,5
		0,6	1,5	0,5	0,5
35		0,7	0,1	0,3	0,3
		0,1	*	0,2	0,0
		*	0,7	0,1	0,1
		0,5	*	0,1	0,1
		0,4	0,4	0,0	0,1
40		*	0,4	0,1	*
		GASES (% Moles)			
1		0,1	*	0,1	*
2		0,2	*	0,1	*
3		1,6	0,0	1,3	0,0
4		,3	0,3	0,3	0,3
5		0,1	0,1	0,1	0,1
6		*	*	*	0,0
Hidrógeno		97,4		97,9	
PARAMETROS DE REACCION					
R_{p21+}		4,4		76,6	
R_{i-P21+}		1,4		9,9	
R_{n-P21+}		3,0		66,7	
$i-P_{21+}$		32,5		12,9	
I		26,2		4,9	

* Valor no significativo

TABLA 5.17 (Continuación)
HIDROISOMERIZACION DE PWL CON NiHZSM-5/Mont

EXPERIMENTO	17.5	17.6		
CONDICIONES DE REACCION				
Temperatura (T_R , °C)	290	290		
Presión (P_R , atm)	70	100		
W/M (g/mol)	0,35	0,35		
t_R (h)	4	4		
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS		<u>LIQUIDOS (% Peso)</u>		
Atomos C	<i>Lineales saturados</i>	<i>No lineales e insaturados</i>	<i>Lineales saturados</i>	<i>No lineales e instaturados</i>
21	0,2	*	0,2	*
	1,0	0,1	0,9	0,1
	3,9	0,1	3,9	0,0
	10,0	0,2	9,8	0,2
25	14,5	0,5	14,3	0,5
	16,4	1,0	16,9	1,0
	13,6	1,75	13,9	1,1
	10,3	2,5	10,7	2,3
30	6,8	2,0	6,7	2,2
	3,9	1,5	4,1	1,8
	2,2	1,3	2,4	1,2
	1,3	0,7	1,4	0,9
	0,9	0,5	0,9	0,6
35	0,4	0,6	0,5	0,3
	0,2	0,5	0,4	0,3
	0,2	0,3	0,1	0,1
	0,1	0,0	0,3	0,1
40	0,2	*	0,1	*
	0,0	0,2	0,0	0,1
	0,0	0,1	*	*
		<u>GASES (% Moles)</u>		
1	0,0	*	0,0	*
2	0,1	*	0,1	*
3	1,1	0,0	0,9	*
4	0,4	0,3	0,3	0,3
5	0,1	0,1	0,1	0,1
6	*	0,0	*	0,0
Hidrógeno	97,9		98,3	
PARAMETROS DE REACCION				
$R_{P_{21+}}$		73,7		72,0
$R_{i-P_{21+}}$		10,2		9,0
$R_{n-P_{21+}}$		63,5		63,0
$i-P_{21+}$		13,8		12,4
1		5,9		4,3

* Valor no significativo

TABLA 5.17 (Continuación)
HIDROISOMERIZACION DE PWL CON NiHZSM-5/Mont

EXPERIMENTO		17.7	
CONDICIONES DE REACCION			
Temperatura (T_R , °C)		320	
Presión (P_R , atm)		100	
W/M (g/mol)		0,15	
t_R (h)		4	
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS		<u>LIQUIDOS (% Peso)</u>	
Atomos C		<i>Lineales saturados</i>	<i>No lineales e insaturados</i>
21		0,2	*
		1,0	0,1
		4,1	0,0
		10,2	0,1
25		14,5	0,3
		16,8	0,7
		14,7	1,1
		10,8	1,5
30		6,9	2,1
		4,1	1,7
		2,4	1,2
		1,4	0,8
35		0,9	0,5
		0,5	0,4
		0,3	0,3
		0,1	0,1
40		0,1	0,0
		0,1	0,0
		0,1	0,1
		0,0	0,1
	0,1	*	
		<u>GASES (% Moles)</u>	
1		0,1	*
2		0,1	*
3		1,1	0,0
4		0,3	0,3
5		0,1	0,1
6		*	
Hidrógeno		97,9	
PARAMETROS DE REACCION			
$R_{P_{21+}}$		65,6	
$R_{i-P_{21+}}$		7,1	
$R_{n-P_{21+}}$		58,5	
$i-P_{21+}$		10,8	
l		2,6	

* Valor no significativo

TABLA 5.18
HIDROISOMERIZACION DE PWL CON PtHZSM-5/Mont

EXPERIMENTO	18.1			18.2	
CONDICIONES DE REACCION					
Temperatura (T_R , °C)	320			290	
Presión (P_R , atm)	70			100	
W/M (g/mol)	0,35			0,15	
t_R (h)	4			4	
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS		<u>LIQUIDOS (% Peso)</u>			
Atomos C		<i>Lineales saturados</i>	<i>No lineales e insaturados</i>	<i>Lineales saturados</i>	<i>No lineales e instaturados</i>
21		9,0	*	1,1	*
		0,0	7,8	2,0	0,7
		2,5	7,6	5,3	0,9
		7,9	1,0	10,2	1,6
25		10,4	2,0	11,9	2,6
		13,7	3,0	14,0	1,3
		9,5	3,5	7,9	5,3
		6,6	0,8	5,4	5,8
		4,3	*	3,4	4,9
30		2,3	0,4	2,2	3,1
		1,2	*	1,4	2,5
		1,3	*	0,9	1,7
		0,8	*	0,6	1,0
		*	*	0,3	0,6
		*	1,3	0,1	0,5
35		*	*	0,1	0,1
		*	*	*	0,1
		*	1,6	*	0,1
		*	1,6	*	0,1
		*	*	*	0,2
40					
		<u>GASES (% Moles)</u>			
1	0,1	*	0,0	*	
2	0,4	*	*	*	
3	5,8	*	0,7	*	
4	0,0	1,4	0,2	0,1	
5	0,3	0,3	0,1	0,0	
6	*	0,1	*	0,0	
Hidrógeno	90,7		98,8		
PARAMETROS DE REACCION					
$R_{P_{21+}}$		1,0		28,5	
$R_{i-P_{21+}}$		0,3		9,5	
$R_{n-P_{21+}}$		0,7		19,0	
$i-P_{21+}$		30,6		33,3	
I		24,2		27,1	

* Valor no significativo

TABLA 5.18 (Continuación)
HIDROISOMERIZACION DE PWL CON PtHZSM-5/Mont

EXPERIMENTO	18.3			18.4	
CONDICIONES DE REACCION					
Temperatura (T_R , °C)	290			260	
Presión (P_R , atm)	100			100	
W/M (g/mol)	0,15			0,35	
t_R (h)	2			4	
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS		<u>LIQUIDOS (% Peso)</u>			
Atomos C		<i>Lineales saturados</i>	<i>No lineales e insaturados</i>	<i>Lineales saturados</i>	<i>No lineales e insaturados</i>
21		0,5 1,3 4,3 10,1	0,1 0,1 0,1 0,2	1,1 4,4 11,1 15,8	0,3 0,1 0,1 0,4
25		14,0 18,8 10,6 9,2 5,7	0,6 8,9 0,8 1,1 1,8	21,3 11,3 10,6 6,5 3,7	0,8 0,8 1,7 1,6 1,3
30		3,3 2,0 1,2 0,8 0,4	1,2 1,0 0,7 0,3 0,3	2,3 1,3 0,7 0,4 0,2	0,9 0,6 0,3 0,2 0,1
35		0,2 0,1 0,1 0,1 0,0	0,2 0,1 0,1 0,0 *	0,1 0,1 0,0 * *	0,1 0,0 * * *
40		0,0	*	*	*
		<u>GASES (% Moles)</u>			
1		0,0	*	*	*
2		0,0	*	*	*
3		0,6	*	0,3	*
4		0,2	0,1	0,2	0,1
5		0,1	0,0	0,1	0,0
6		*	0,0	*	0,0
Hidrógeno		98,9		99,3	
PARAMETROS DE REACCION					
R_{P21+}			88,6		93,4
R_{i-P21+}			15,3		8,6
R_{n-P21+}			73,3		84,8
$i-P_{21+}$			17,3		9,2
I			9,7		0,8

* Valor no significativo

TABLA 5.18 (Continuación)
HIDROISOMERIZACION DE PWL CON PtHZSM-5/Mont

EXPERIMENTO	18.5			18.6	
CONDICIONES DE REACCION					
Temperatura (T_R , °C)	280			290	
Presión (P_R , atm)	100			70	
W/M (g/mol)	0,35			0,35	
t_R (h)	4			2	
DISTRIBUCION DE PRODUCTOS		<u>LIQUIDOS (% Peso)</u>			
Atomos C		<i>Lineales saturados</i>	<i>No lineales e insaturados</i>	<i>Lineales saturados</i>	<i>No lineales e instaturados</i>
21		1,3	*	1,1	*
		4,7	0,3	3,5	1,3
		15,1	0,7	7,6	2,5
		12,3	0,7	9,4	4,0
25		16,3	1,9	8,4	6,0
		12,8	2,6	5,9	7,9
		9,1	3,0	4,2	9,0
		5,6	2,6	2,8	7,8
30		2,6	1,9	2,0	5,7
		2,1	0,7	1,2	3,6
		1,0	0,6	0,6	2,1
		0,6	0,4	0,4	0,8
		0,3	0,3	0,2	0,2
		0,2	0,1	0,4	0,2
35		0,1	*	0,9	*
		0,1	0,1	*	*
		0,0	*	*	*
		0,0	*	*	*
		*	*	*	*
40		*	*	*	*
		<u>GASES (% Moles)</u>			
1	0,0	*	0,0	*	
2	0,1	*	0,1	*	
3	1,2	*	1,7	*	
4	0,4	0,2	0,6	0,3	
5	0,1	0,1	0,3	0,2	
6	*	*	0,0	0,0	
Hidrógeno	97,9		96,9		
PARAMETROS DE REACCION					
R_{p21+}		71,8		32,0	
R_{i-P21+}		11,3		16,4	
R_{n-P21+}		60,5		15,6	
$i-P_{21+}$		15,7		51,2	
I		8,0		46,7	

* Valor no significativo

6. DISCUSSION

6. DISCUSION

El objetivo fundamental de este trabajo es seleccionar un catalizador bifuncional para llevar a cabo el desparafinado catalítico de fracciones lubricantes, a fin de mejorar sus propiedades fluidodinámicas tales como índice de viscosidad, punto de congelación, etc. El catalizador utilizado en esta investigación está basado en la zeolita ZSM-5 debido a que presenta selectividad de forma hacia los reaccionantes, de tal forma que se convierten selectivamente las parafinas lineales, responsables de elevados puntos de congelación, en parafinas ramificadas, permaneciendo inalteradas éstas (*Chen y col., 1988*). La actividad y selectividad de los distintos catalizadores se determinó mediante reacción con n-decano, pues como se ha comentado previamente en la Introducción, esta reacción se ha propuesto como modelo para caracterizar este tipo de catalizadores.

6.1 HIDROISOMERIZACION DE n-DECANO

6.1.1 Experimentos previos

El objetivo de los experimentos previos fue el de seleccionar las condiciones de operación (temperatura, presión, tiempo de reacción y relación catalizador/n-decano) adecuadas para realizar el estudio de selección del método de preparación y composición del catalizador base, así como comprobar el buen funcionamiento de la instalación.

El catalizador base utilizado como punto de partida está constituido por zeolita ZSM-5 de relación Si/Al = 30, aglomerada con montmorillonita sódica (65 %) y níquel metálico (0,25%) soportado sobre la misma. La composición y método de preparación del mismo se describe en el apartado 4.2.5.

i) Selección de las condiciones de operación

A fin de seleccionar las condiciones de reacción para realizar el estudio de selección del catalizador se realizó una serie de siete experimentos (Tabla 5.1) modificando las siguientes variables en los intervalos que se indican a continuación:

- Temperatura, T_R :	250-290 °C
- Presión, P_R :	20-50 atm.
- Tiempo de reacción, t_R :	2-9 h.
- Relación catalizador/n-decano, W/M:	20-32 g/mol

manteniéndose constantes el resto de las condiciones de operación y el catalizador.

En la Tabla 6.1 se presentan los resultados de los experimentos que condujeron a conversiones de n-decano próximas al 20%, valor que se considera aceptable para el estudio de selección del catalizador.

Tabla 6.1 Selección de las condiciones de reacción

 T_R 290°C; W/M = 32 g/mol

Experim.	P (atm)	t_R (h)	X_T (%)	X_I (%)	S_T (% mol)	S_L (% mol)	S_6 (% mol)
1.4	20	6	19,5	1,7	76,9	71,1	45,9
1.5	20	9	20,2	2,8	79,5	71,8	48,8
1.6	50	6	29,4	3,6	83,5	75,9	53,2
1.7	50	3	22,0	1,5	78,6	77,6	49,7

Se eligieron las condiciones de reacción del experimento 1.7 (290°C, 50 atm, 3 horas y 32 g/mol), con el que se obtienen selectividades hacia isómeros elevadas en un tiempo de reacción relativamente corto.

ii) Reproducibilidad de experimentos

A fin de determinar el grado de reproducibilidad de los experimentos, método de preparación del catalizador y estabilidad del mismo reducido, se realizó una serie de seis experimentos comparativos (Tabla 5.2) en las condiciones de operación seleccionadas. Para ello se utilizó un catalizador preparado en tres tandas diferentes, realizándose para cada una un ensayo con el catalizador reducido el mismo día (Exp. 2.1; 2.3 y 2.5) y una semana antes de la reacción de hidroisomerización (Exp. 2.2; 2.4 y 2.6).

En la Figura 6.1 se representan los parámetros de reacción y distribución de productos obtenidos para estos experimentos, resumiéndose en la Tabla 6.2 los valores medios de los parámetros de reacción y la desviación típica de cada uno de ellos.

Se puede observar la buena concordancia obtenida tanto en los parámetros como en la distribución de productos. Las mayores diferencias se presentan en la conversión a isómeros del *n*-decano (X_I) debido al pequeño valor de la misma. Asimismo el catalizador presenta buena estabilidad ya que los resultados obtenidos son semejantes para los catalizadores que se mantuvieron siete días antes de su utilización.

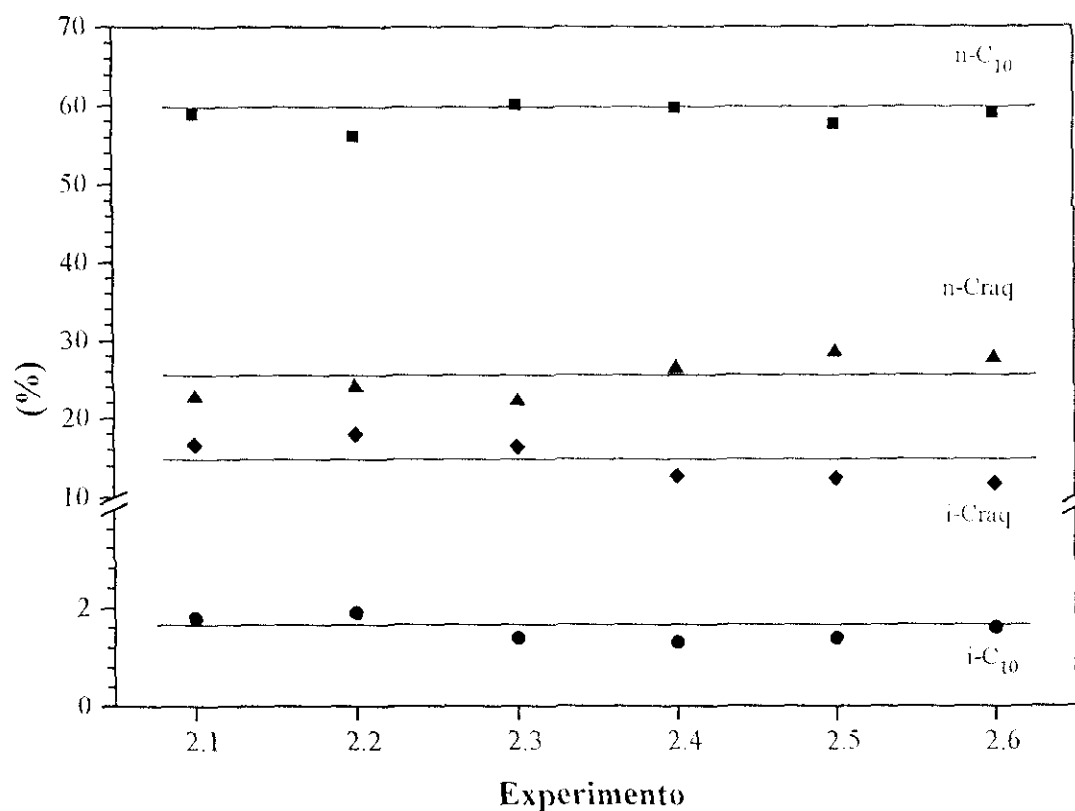
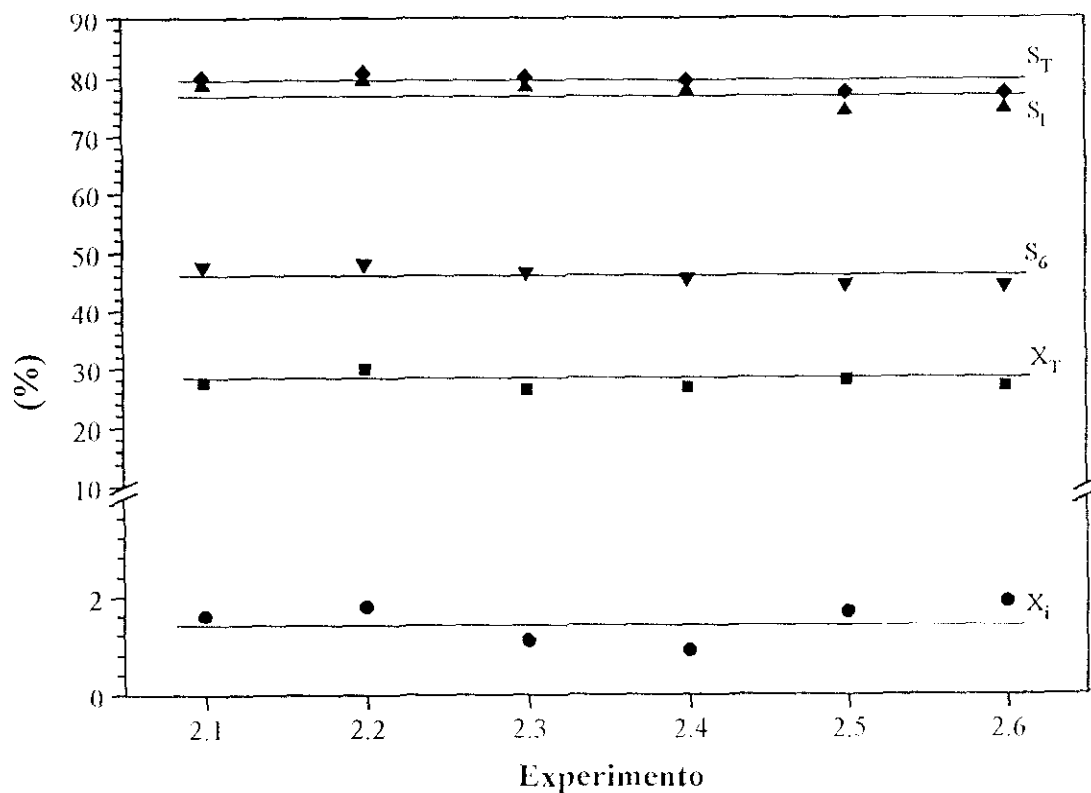


Figura 6.1 Reproducibilidad de experimentos

$T_R = 290^\circ C$; $P_R = 50 \text{ atm}$; $W/M = 32 \text{ g/mol}$ y $t_R = 3 \text{ h}$.

Tabla 6.2 Reproducibilidad de experimentos.

Parámetro	Valor medio (%)	Desviación típica
X_T	27,6	1,28
X_I	1,5	0,40
S_T	79,3	1,5
S_I	77,1	2,2
S_6	46,2	1,6

6.1.2 Selección y preparación del catalizador

Como se ha comentado anteriormente, el objetivo de esta investigación es seleccionar un catalizador para llevar a cabo el desparafinado de fracciones pesadas con catalizadores bifuncionales, destinado a la obtención de bases lubricantes. A fin de determinar el comportamiento catalítico de los distintos catalizadores preparados se utilizó la reacción de hidroisomerización de n-decano, reacción ampliamente utilizada y que se ha propuesto como modelo para la caracterización de estos catalizadores (*Steijns y col., 1981; Jacobs y col., 1982; Weitkamp y col., 1983*).

En primer lugar, se hacía necesaria la selección de las dos funciones del catalizador, ácida e hidrogenante/deshidrogenante, así como el material utilizado para aglomerar el catalizador, imprescindible dado el pequeño tamaño de los cristales de zeolita (1-10 μm).

Como función ácida se seleccionó la zeolita ZSM-5, pues como se ha comentado en la Introducción, presenta selectividad de forma hacia los reaccionantes. Esta propiedad permite la conversión selectiva de las n-parafinas, que pueden acceder al interior de los microporos de la zeolita, donde se encuentran la mayor parte de los centros ácidos. De esta forma las parafinas ramificadas presentes en las fracciones que se pretende desparafinar, permanecen prácticamente inalteradas, al poder reaccionar únicamente en los centros ácidos superficiales de los cristales de zeolita.

Como función hidrogenante se utilizan principalmente metales en estado reducido, como el platino, paladio, níquel, y mezclas de éstos con molibdeno, wolframio, soportados sobre una matriz que en la mayoría de los casos son zeolitas (*Angevine y Oleck, 1987; Chester y col., 1985; Choudhary y Saraf, 1975*). Entre todos ellos los que presentan mejores propiedades para actuar como función hidrogenante/deshidrogenante son los metales nobles como el platino y paladio y el níquel. Aunque la actividad del níquel es inferior a la del platino y paladio, es el metal más utilizado industrialmente en estos catalizadores por su menor coste. Por ello, en esta investigación se seleccionó el níquel como función hidrogenante, en beneficio de una menor carestía del catalizador.

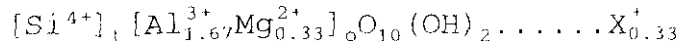
Se seleccionó la montmorillonita sódica como sustancia aglomerante por su buen comportamiento demostrado en anteriores investigaciones (*Serrano, 1990*) y que además presenta ventajas adicionales tales como su débil carácter ácido, bajo coste y fácil disponibilidad de España, frente a otros ampliamente utilizados (alúmina, óxidos inorgánicos, etc.). La proporción entre el aglomerante y la zeolita se fijó en un 65 % en peso del primero, como es habitual en la preparación de estos catalizadores (*Angevine y Oleck, 1987*).

El método de preparación del catalizador es tan importante como la propia composición química, determinando ambas las características catalíticas del mismo. Modificaciones en las distintas etapas del método de preparación, para un catalizador de la misma composición, conllevan distinto comportamiento. Por tanto, se requiere un estudio detallado del método de preparación del catalizador para cada aplicación determinada.

De la experiencia adquirida en nuestros laboratorios así como de las conclusiones obtenidas en un amplio estudio bibliográfico, se estableció un método de preparación y composición inicial del catalizador (catalizador base), sobre el cual se llevó a cabo la selección de las condiciones más adecuadas de cada una de las etapas que conlleva dicho método y que son básicamente tres: 1) aglomeración de la zeolita, 2) incorporación de las funciones ácida e hidrogenante y 3) reducción del níquel. En el apartado 4.2 se detallan los procedimientos utilizados en las distintas etapas de preparación del catalizador así como la composición y el método empleado para preparar el catalizador base (apartado 4.2.5).

i) Selección de las condiciones de aglomeración.

La montmorillonita pertenece al grupo de silicatos laminares (*Gutiérrez Ríos, 1978*) de fórmula general:



donde X representa cualquier catión monovalente; o, posiciones octaédricas y t, posiciones tetraédricas.

A partir de esta composición base pueden producirse sustituciones parciales de Si^{4+} por Al^{3+} , en posiciones tetraédricas, compensándose el desequilibrio de carga por la introducción de cationes en posiciones octaédricas vacantes, lo que da lugar a un amplio espectro de composiciones. Estos cationes sirven de unión entre las láminas que componen la estructura de la montmorillonita, y teniendo en cuenta que la carga de los cationes es relativamente pequeña, dicha unión es débil.

La facilidad de dispersión en agua de una arcilla depende de la naturaleza de los cationes externos: así cationes de baja carga y elevado radio de hidratación producen un efecto dispersante, mientras que los de carga superior favorecen la coagulación. Así pues al mezclarse la zeolita con la suspensión de montmorillonita, las partículas de aquella quedan rodeadas por láminas de arcilla, de tal forma que la eliminación posterior del agua origina una fase sólida con las partículas del material pulverulento cementadas por aquéllas. Posteriormente, por molienda, extrusión, granulación o tamizado se obtienen partículas de diferentes formas y tamaños.

La etapa de aglomeración de la zeolita (descrita detalladamente en el apartado 4.2.2), básicamente consiste en suspender conjuntamente la montmorillonita y zeolita, filtrar la suspensión, secar, moler y tamizar el aglomerado obtenido. Finalmente se realiza una calcinación conducente a estabilizar el aglomerado obtenido.

Una vez seleccionado el aglomerante (Montmorillonita) y la relación másica aglomerante/zeolita (65/35), se consideraron como variables más significativas: a) el método de aglomeración y b) las condiciones de calcinación de la zeolita aglomerada.

- Método de aglomeración

Comercialmente, existen distintas montmorillonitas en función del catión intercambiable: Na^+ , Ca^+ , H^+ , etc. Como se ha comentado, el tipo de catión influye en las fuerzas electrostáticas entre las láminas de las suspensiones acuosas de la montmorillonita lo que condiciona las propiedades plásticas de éstas (López y Pino, 1959). En anteriores investigaciones se comprobó que la forma ácida no producía aglomeración, siendo la montmorillonita sódica la que presenta mejores propiedades para su utilización como aglomerante por lo que se seleccionó esta última (Serrano, 1990; Sánchez, 1992).

La zeolita ZSM-5 sintetizada en nuestros laboratorios se obtiene en forma sódica, inactiva catalíticamente. Es necesario intercambiar el catión Na^+ por H^+ a fin de proporcionarle la acidez responsable de su actividad. Si se utiliza zeolita ácida en la aglomeración, teniendo en cuenta que ésta se realiza en medio acuoso puede ocurrir que algunos protones de la zeolita se intercambien por el sodio procedente de la montmorillonita debido a su mayor selectividad por ese catión (Chu y Dwyer, 1982). En este caso, la acidez y por tanto la actividad de la zeolita después de aglomerar serán menores, requiriéndose una nueva etapa de reintercambio.

Por otro lado, puede utilizarse la zeolita en forma sódica para realizar la aglomeración, y una vez finalizada ésta, intercambiar todo el sodio por protones, evitándose así una etapa de intercambio iónico (intercambio iónico de la zeolita NaZSM-5 en HZSM-5). Sin embargo, mediante este procedimiento es posible que no se consiga intercambiar todos los cationes Na^+ después de aglomerar, ya que parte de los canales de la zeolita se podrían encontrar taponados por el aglomerante. Como se puede observar en las Figuras 6.2 y 6.3 que presentan las microfotografías de zeolita sin aglomerar y aglomerada con montmorillonita, respectivamente, ésta actúa como un

cemento aglomerando los cristales de zeolita e impidiendo el acceso a parte de los microporos de los cristales.

Para seleccionar la forma catiónica más adecuada de la zeolita para realizar su aglomeración, se llevó a cabo dicha etapa con las formas sódica y ácida (Tabla 5.3, Exp. 3.1 y 3.2) obteniéndose en ambos casos resultados prácticamente coincidentes.

Con objeto de determinar la acidez de ambos catalizadores, zeolita aglomerada en forma sódica y ácida, se realizó una desorción térmica programada de amoníaco representándose gráficamente en la Figura 6.4 los resultados obtenidos. Como puede observarse las formas de las curvas para ambas zeolitas aglomeradas son similares, apareciendo un primer pico centrado a una temperatura próxima a los 300 °C y solapado con éste, un segundo pico cercano a 450 °C así como una pequeña deformación a 550°C que aparece siempre en las desorciones realizadas y que está relacionada con la finalización de la rampa de temperatura. La aparición de dos picos indica la presencia de dos tipos de centros, con distinta fuerza ácida (tanto mayor cuanto mayor es la temperatura requerida para desprender el amoníaco adsorbido sobre el mismo). La acidez total de las muestras, obtenidas por integración de las curvas de desorción, fue de 0,255 y 0,191 meq/g para las zeolitas aglomeradas en forma sódica y ácida, respectivamente. Es de destacar que la zeolita aglomerada obtenida a partir de su forma ácida tiene menos acidez total que la obtenida a partir de la forma sódica, debido a que ésta se ha sometido a dos intercambios (uno para obtener la forma ácida de la zeolita y otro después de realizar la aglomeración).

Por otra parte, al ser mayor el primer pico de desorción en la zeolita aglomerada a partir de la forma sódica, indica que la mayor acidez se debe a centros débiles siendo el segundo pico de desorción similar en ambas. Esto parece indicar que la acidez correspondiente a los centros más fuertes, asociados a este segundo pico es la responsable de la actividad catalítica en la hidroisomerización. En la Tabla 6.3 se presenta la acidez correspondiente al segundo pico expresada como porcentaje de la acidez total, por gramo de catalizador y por gramo de zeolita, así como la acidez total.

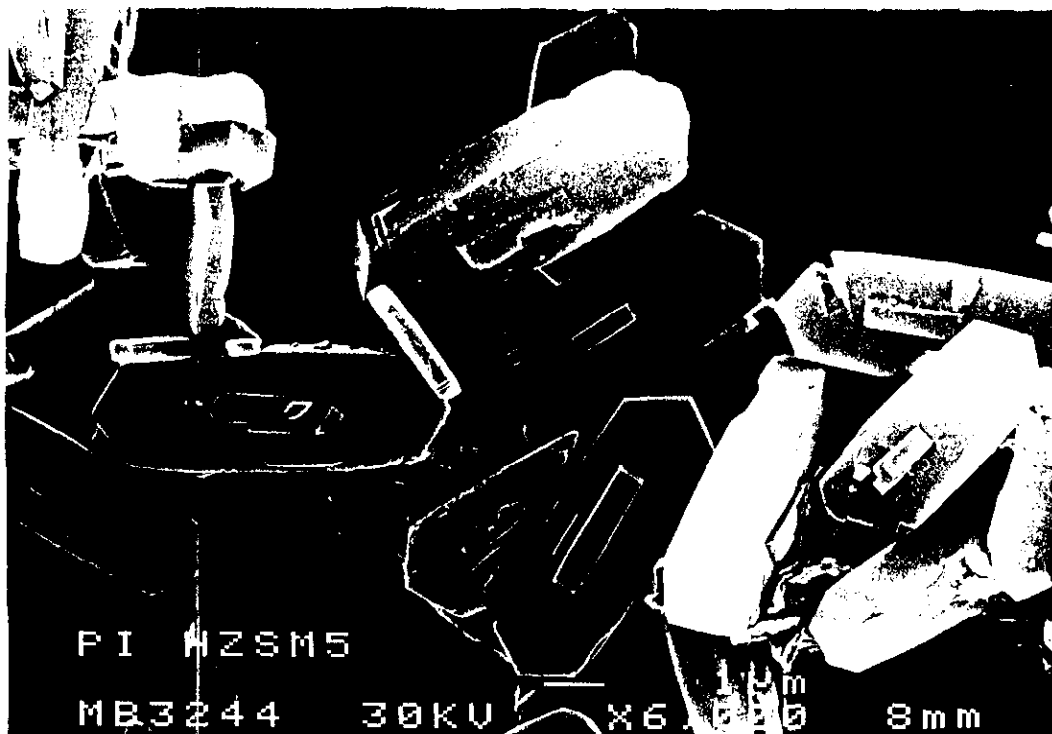


Figura 6.2 Microfotografía de barrido de zeolita ZSM-5 (SEM).



Figura 6.3 Microfotografía de barrido de zeolita aglomerada ZSM-5/Mont (SEM).

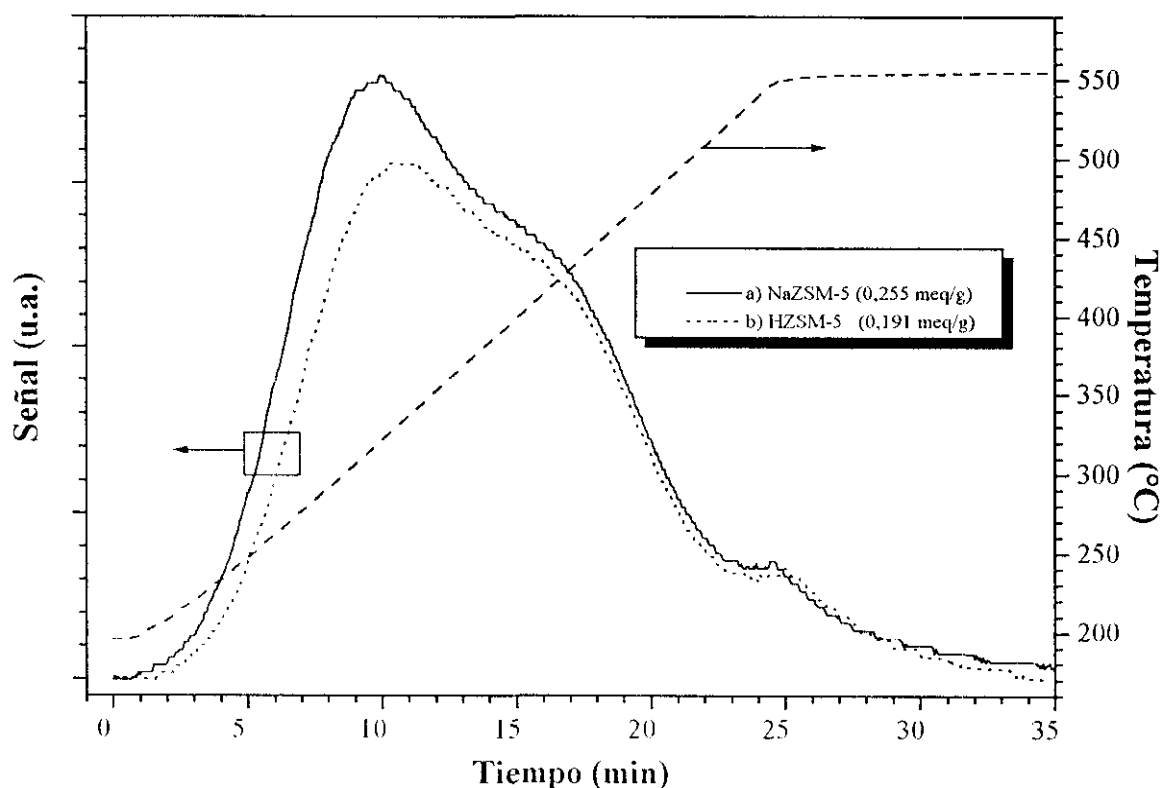


Figura 6.4 Forma catiónica de la zeolita ZSM-5 aglomerada (TPD).

Tabla 6.3 Método de aglomeración: contribución del segundo pico

Forma catiónica	Acidez total (meq/g cat.)	Segundo pico		
		(%)	(meq/g cat.)	(meq/g zeo.)
NaZSM-5	0,255	34,6	0,088	0,25
HZSM-5	0,191	46,0	0,088	0,25

Como puede observarse en dicha tabla, ambas zeolitas tienen la misma acidez correspondiente a centros ácidos fuertes, con lo cual se puede afirmar que éstos son los responsables de la actividad catalítica, mientras que los correspondientes al primer pico, centros ácidos débiles, no son útiles para catalizar la reacción de hidroisomerización.

Con el fin de caracterizar los picos de desorción de la zeolita aglomerada, se realizaron desorciones de amoníaco de la zeolita y montmorillonita en sus formas ácidas (Figura 6.5). Como puede observarse la montmorillonita presenta un único pico de desorción, que coincide con el primer pico detectado en la zeolita aglomerada ($T = 300^{\circ}\text{C}$), mientras que el pico de desorción de la zeolita en polvo se encuentra ligeramente desplazado hacia temperaturas mayores (mayor fuerza ácida) que el correspondiente al segundo pico de la zeolita aglomerada. Por ello se puede afirmar que el primer pico, correspondiente a unos centros más débiles, está asociado a centros ácidos de la montmorillonita y el segundo, correspondiente a centros ácidos más fuertes, son debidos a la zeolita. Por valoración de la acidez de cada pico de desorción obtenido en la zeolita aglomerada y asignando el primer pico a la montmorillonita y el segundo a la zeolita, se observa que los valores obtenidos (0,26 y 0,25 meq/g, respectivamente) no coinciden con los calculados a partir de las curvas de desorción de cada uno por separado (0,146 y 0,51 meq/g, respectivamente).

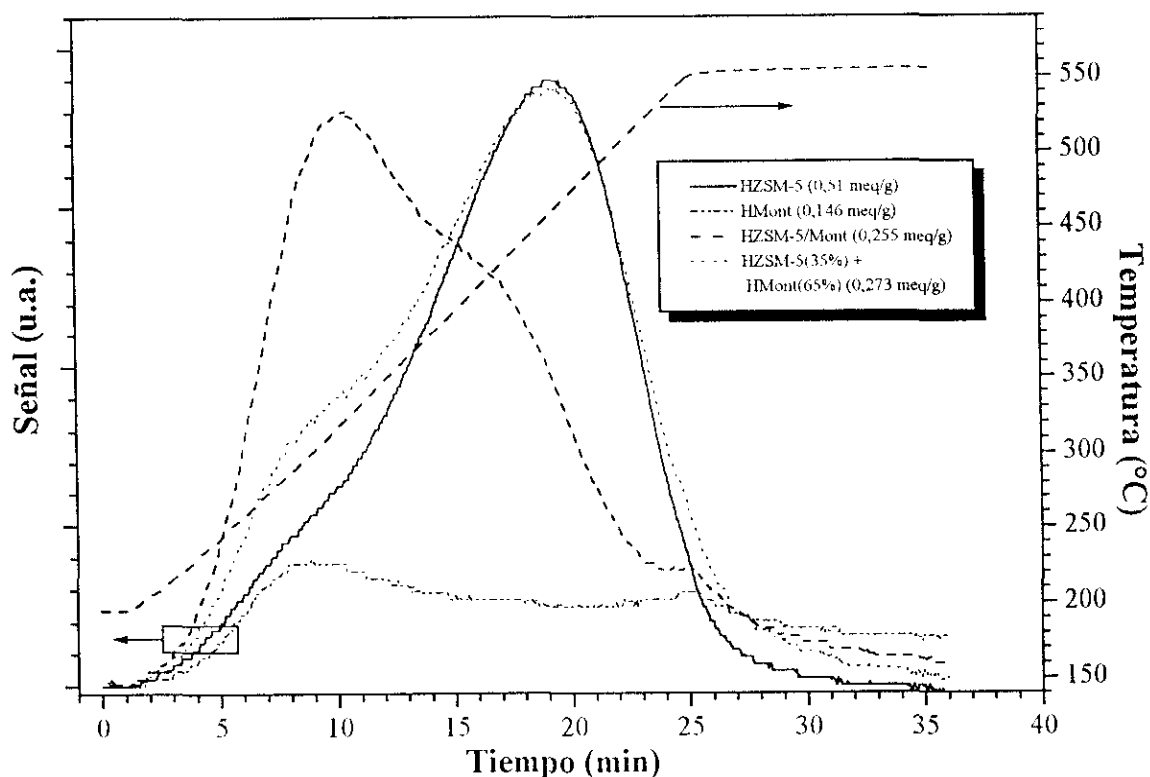


Figura 6.5 TPD de zeolita y montmorillonita en polvo y zeolita aglomerada.

Asimismo, en la Figura 6.5 se presenta la curva de desorción obtenida al sumar las contribuciones de la zeolita y montmorillonita (35/65), la cual presenta una mayor proporción del segundo pico, siendo su acidez total (0,273 meq/g) superior a la de la zeolita aglomerada (0,255 meq/g), debido el bloqueo superficial que ejerce la montmorillonita sobre la zeolita.

Todo esto es indicativo de que durante el proceso de aglomeración ambos materiales sufren transformaciones que modifican su acidez. Teniendo en cuenta que las zeolitas pueden sufrir intercambios iónicos en estado sólido en presencia de sales iónicas, óxidos inorgánicos, y otros materiales catiónicos, incluso a temperatura ambiente (*Kuchеров y Slinkin, 1987a; Kuchеров y Slinkin, 1987b; Beyer y col., 1988*), es posible que durante la calcinación a que se somete la zeolita en el proceso de aglomeración, se produzca un intercambio iónico en estado sólido de protones procedentes de la zeolita con cationes de la montmorillonita no accesibles al intercambio iónico en suspensión acuosa.

Este hecho explicaría el mayor valor de la acidez de la montmorillonita en la zeolita aglomerada, por cesión de protones de la zeolita, que lógicamente ve disminuida la cantidad de sus centros ácidos. En este caso estos centros reintercambiados con los cationes procedentes de la montmorillonita, se podrían reintercambiar de nuevo por protones mediante intercambios sucesivos con ácido clorhídrico, hasta llegar a un estado en el cual tanto la zeolita como la montmorillonita tengan todos sus centros en forma ácida. A fin de comprobarlo, se realizaron sucesivos reintercambios en disolución acuosa de la zeolita aglomerada, con sus calcinaciones correspondientes entre cada reintercambio. En la Figura 6.6 se muestran las curvas de desorción de amoníaco después de cada etapa de reintercambio y calcinación, resumiéndose en la Tabla 6.4 los valores de la acidez total, (primer y segundo pico obtenidos por deconvolución gaussiana) de la zeolita aglomerada y las correspondientes a la zeolita y montmorillonita.

En primer lugar se observa que efectivamente tanto la acidez total como el segundo pico, aumentan progresivamente con los reintercambios, alcanzándose un valor prácticamente constante de la acidez total a partir del tercer reintercambio mientras el segundo pico continúa aumentando muy lentamente, indicativo de que se encuentra muy cerca del intercambio total.

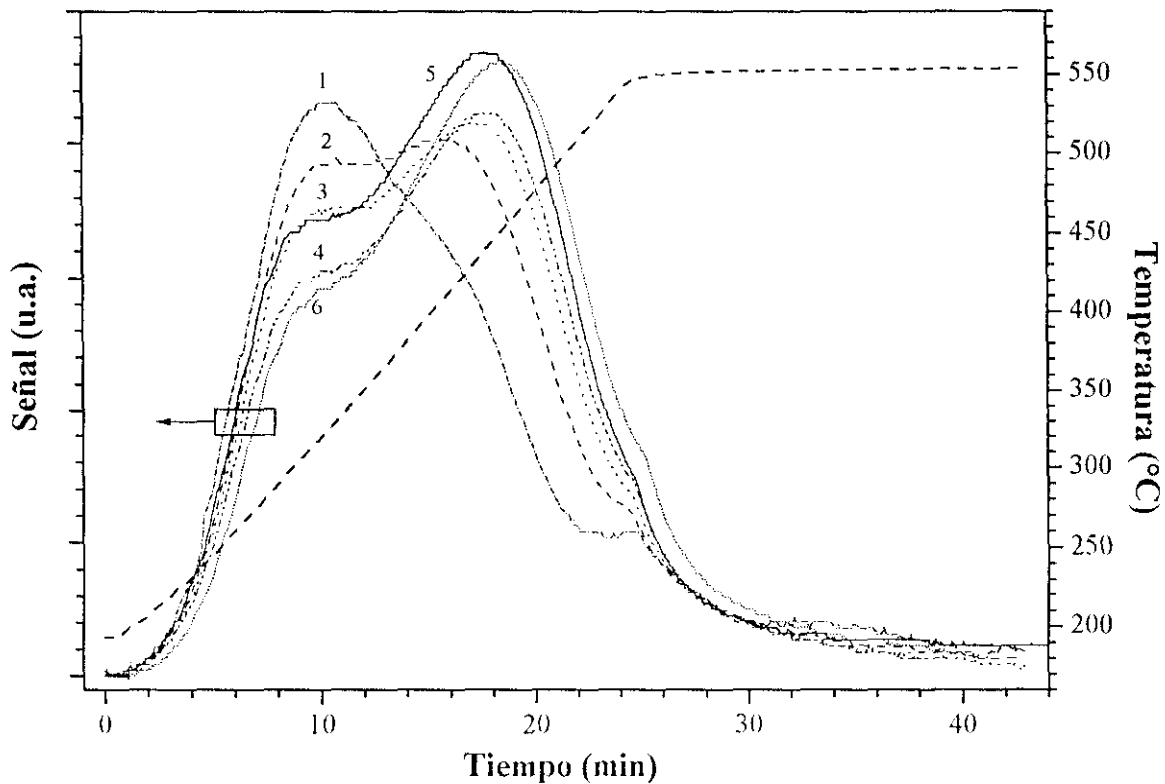


Figura 6.6 Reintercambio y calcinación de la zeolita aglomerada, HZSM-5/Mont (TPD).

Tabla 6.4 Reintercambio y calcinación: Variación de la acidez.

Reintercambio	HZSM-5/Mont					HMont meq/g	HZSM-5 meq/g
	Total	Primer pico		Segundo pico			
	meq/g	%	meq/g	%	meq/g		
1	0,255	65,4	0,167	34,6	0,088	0,257	0,251
2	0,283	40,6	0,115	59,4	0,168	0,177	0,480
3	0,307	36,6	0,112	63,4	0,195	0,172	0,557
4	0,290	32,6	0,095	67,4	0,195	0,146	0,557
5	0,32	35,7	0,114	64,3	0,206	0,175	0,588
6	0,308	32,2	0,100	67,8	0,208	0,154	0,594

Sin embargo, el primer pico disminuye al aumentar el número de reintercambios obteniéndose un valor constante a partir del tercero debido probablemente a la deshidroxilación de los grupo OH⁻ asociados a los cationes existentes en la montmorillonita (*Mielenz y col., 1965*). Así pues los centros ácidos de la montmorillonita obtenidos por intercambio iónico en estado sólido sufren procesos de deshidroxilación en la posterior calcinación, no pudiendo volver a regenerarse en posteriores reintercambios.

Esto explicaría el menor valor de acidez débil encontrado en la zeolita aglomerada a partir de su forma ácida respecto a la obtenida a partir de su forma sódica. La primera etapa de aglomeración consiste en obtener una suspensión acuosa de montmorillonita y zeolita, que posteriormente se seca, moltura y tamiza. Cuando se utiliza la forma ácida de la zeolita, probablemente en esta etapa se produzca un reintercambio parcial de protones de la zeolita hacia la montmorillonita, y posteriormente durante la calcinación del aglomerado se deshidroxilen estos centros débiles en la montmorillonita, mientras que en la zeolita sódica no se produce el reintercambio y por tanto la deshidroxilación.

En la figura 6.7 se muestran las curvas termogravimétricas obtenidas para la zeolita, montmorillonita y zeolita aglomerada, después de una etapa de intercambio iónico en disolución acuosa. En los tres casos se puede observar una primera pérdida de peso entre 100 y 300 °C, correspondiente a la eliminación del agua más fuertemente retenida en las muestras y que no se puede eliminar en el pretratamiento inicial que se realiza a todas las muestras a 120°C hasta estabilización del peso, así como la pérdida correspondiente a los fenómenos de deshidroxilación ($T = 400^{\circ}\text{C}$) que resulta ser mayor en la montmorillonita.

En resumen, se puede concluir que:

- Durante el proceso de aglomeración de la zeolita con montmorillonita sódica, ambas sufren modificaciones en su acidez inicial, aumentando la proporción de acidez de la montmorillonita en perjuicio de la zeolita, debido probablemente a procesos de intercambio iónico en estado sólido entre los protones de la zeolita y cationes de la montmorillonita, asociado con procesos de deshidroxilación, más importantes en la acidez débil de ésta.

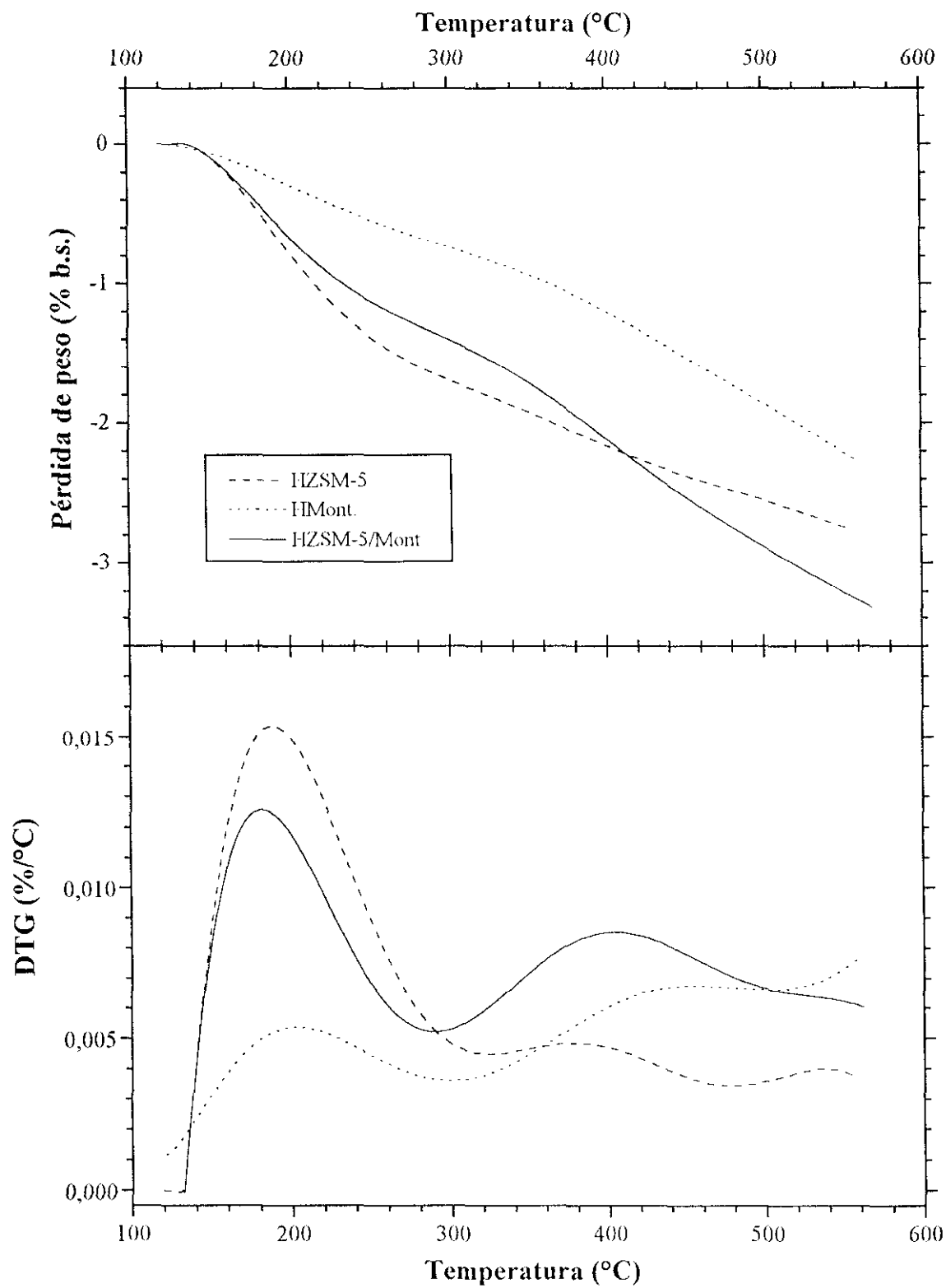


Figura 6.7 Deshidroxilación: Termogravimetría.

- La forma catiónica de la zeolita antes de la aglomeración, influye en la acidez total y débil, y en la proporción de los dos picos obtenidos, mayor cuando se utiliza la forma sódica, manteniéndose constante el segundo pico, asociado a la zeolita.

- La acidez débil del catalizador, asociada a los centros ácidos de la montmorillonita, no tiene la suficiente fuerza ácida para catalizar la reacción de hidroisomerización.

Por todo ello, se seleccionó como precursor de la zeolita en la aglomeración la forma sódica de la misma pues supone una etapa menos de intercambio iónico con ácido clorhídrico.

- Calcinación de la zeolita aglomerada.

Con objeto de determinar la temperatura de calcinación de la zeolita aglomerada se realizaron termogravimetrías de la zeolita, montmorillonita y zeolita aglomerada, sin calcinar y posteriormente de una zeolita aglomerada y calcinada a 550 °C todas ellas en su forma sódica. En la Figura 6.8 se representan las curvas obtenidas.

Como puede observarse aparece una primera zona de pérdida de peso para todas las muestras entre 120 y 300 °C que corresponde a la pérdida de agua más fuertemente retenida y que no puede eliminarse a 120 °C. La pérdida de peso mayor se produce en la zeolita en polvo y la menor en la montmorillonita, situándose entre ambas las correspondientes a la zeolita aglomerada.

A partir de 300°C la zeolita en polvo, presenta una pequeña pérdida de peso (T = 300 - 500°C), mientras que para la montmorillonita hay una gran pérdida de peso en una zona amplia de temperaturas a partir de 300 °C, alcanzando su máxima velocidad de pérdida a 600°C. La zeolita aglomerada sin calcinar presenta el mismo comportamiento observado para la montmorillonita, lo cual es lógico teniendo en cuenta la mayor proporción de ésta (65%) y que su pérdida es mucho mayor que la observada para la zeolita.

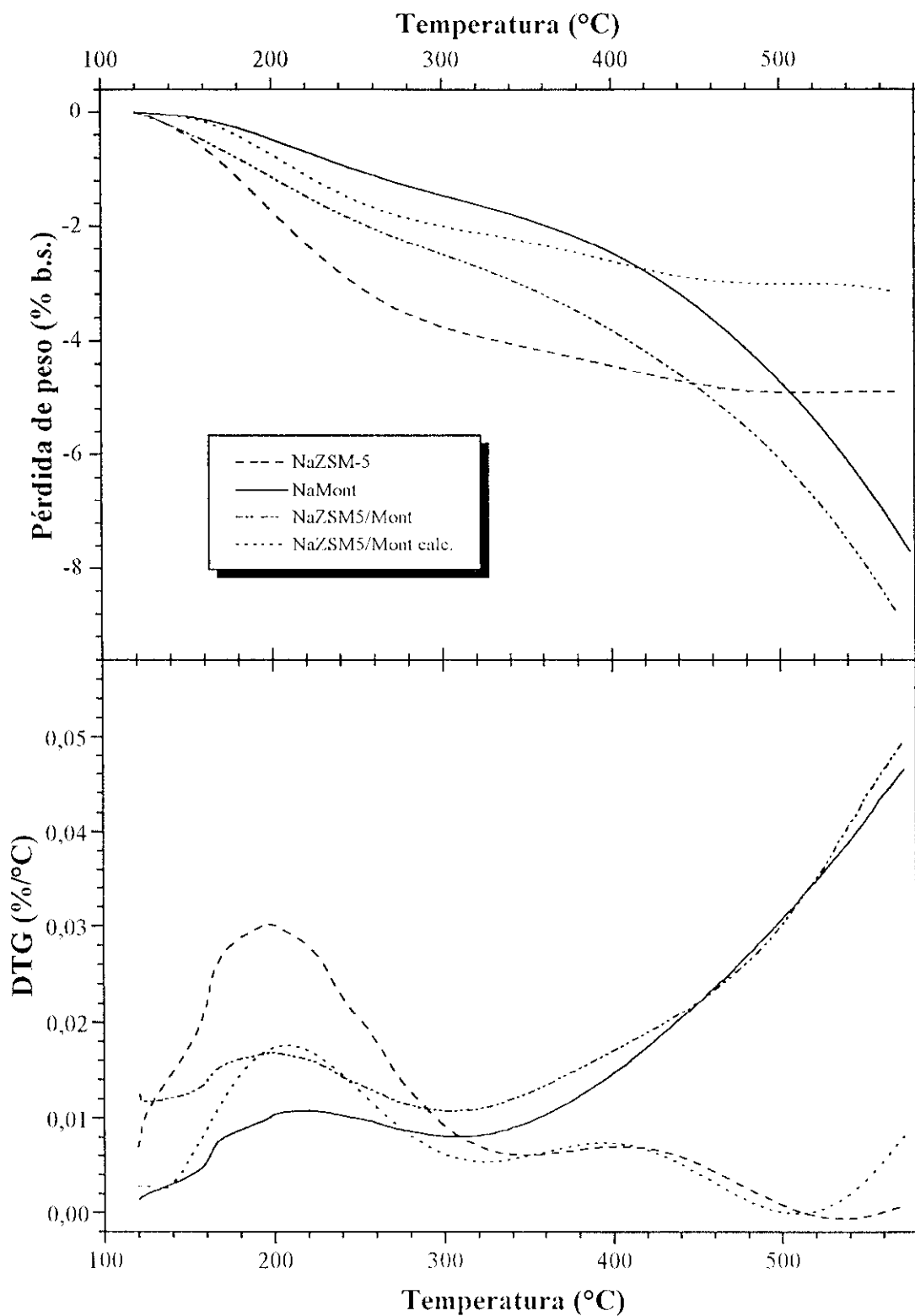


Figura 6.8 Calcinación de la zeolita aglomerada: Termogravimetrías

Esta pérdida de peso de la montmorillonita se debe a pérdidas de agua reticular: proceso, que aparece a temperaturas cercanas a 400 °C y que transcurre en dos etapas consecutivas:

- Una primera, con pérdida de un número reducido de grupos OH⁻ de la superficie de las partículas, que tiene como consecuencia una disminución en la actividad del material, originando una pérdida gradual de su capacidad de dispersión.

- Una segunda, que suele aparecer a temperaturas próximas a 600 °C, originando una mayor pérdida de OH⁻ y que tiene como consecuencia la inmovilización de un número creciente de láminas por aparición de ligaduras entre ellas. En estas condiciones la rehidratación no es posible, por lo que las partículas calcinadas a estas temperaturas no se disgregan ni forman suspensiones al ponerlas en contacto con agua, por lo que la estructura resultante presenta una gran resistencia mecánica.

Estos cambios estructurales irreversibles son precisamente los que estabilizan la aglomeración conseguida entre zeolita y montmorillonita.

Así pues, teniendo en cuenta que la zeolita ZSM-5 comienza a perder actividad catalítica cuando se la somete a temperaturas superiores a 600 °C (*Serrano, 1990; Valverde, 1991*), se decidió fijar la temperatura de calcinación en 550 °C. En la Figura 6.8 se representa también la termogravimetría de una zeolita aglomerada y calcinada a 550 °C durante 15 horas, observándose que a temperaturas inferiores a 550 °C se comporta de forma similar a la zeolita en polvo y a partir de esta temperatura pierde de nuevo peso, aunque en menor cuantía que antes de calcinar.

Teniendo en cuenta que la proporción utilizada de aglomerante en este catalizador (65%) es mayor que la utilizada en otros catalizadores (*Serrano, 1990*), para los cuales se seleccionó un tiempo de calcinación de 15 horas, se consideró interesante comprobar si éste era suficiente. Para ello, se realizaron experimentos comparativos con catalizadores calcinados durante 15, 24 y 36 horas, cuyos resultados se recogen en la Tabla 5.3 (Exp. 3.1, 3.3 y 3.4), obteniéndose resultados prácticamente coincidentes (Figura 6.9) de lo que se puede deducir que 15 horas son suficientes para conseguir la calcinación de la zeolita aglomerada.

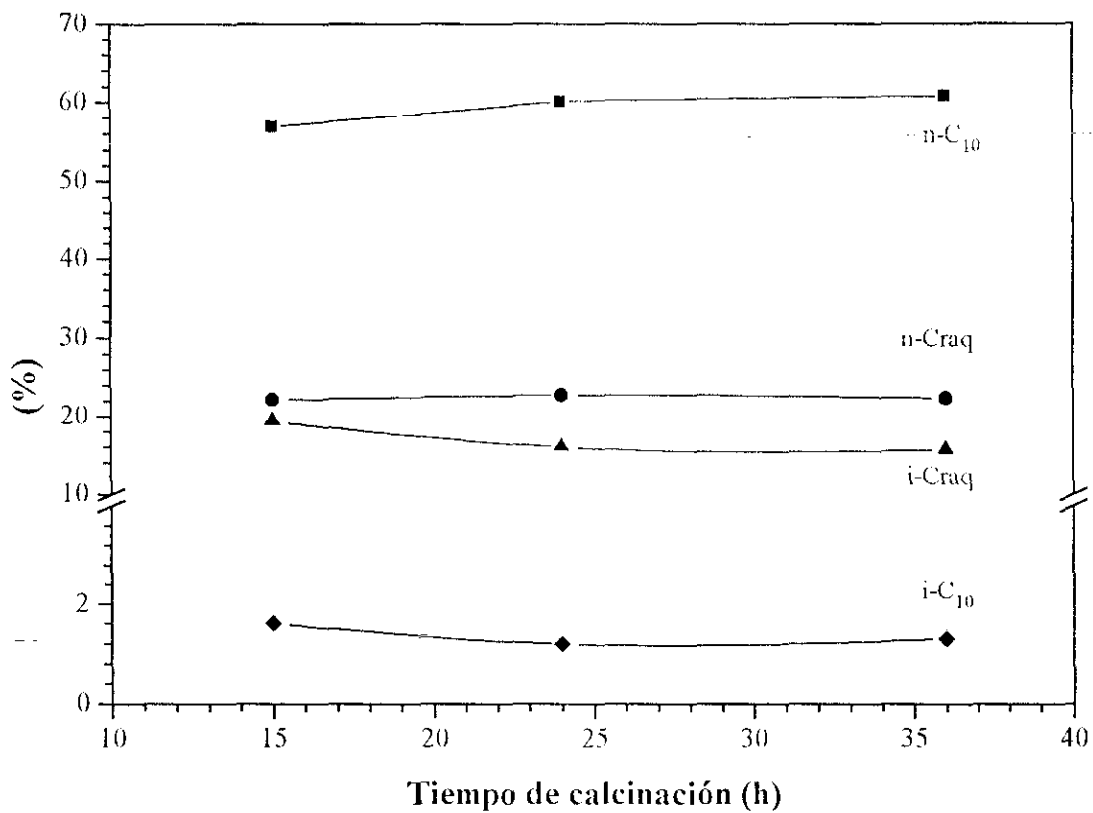
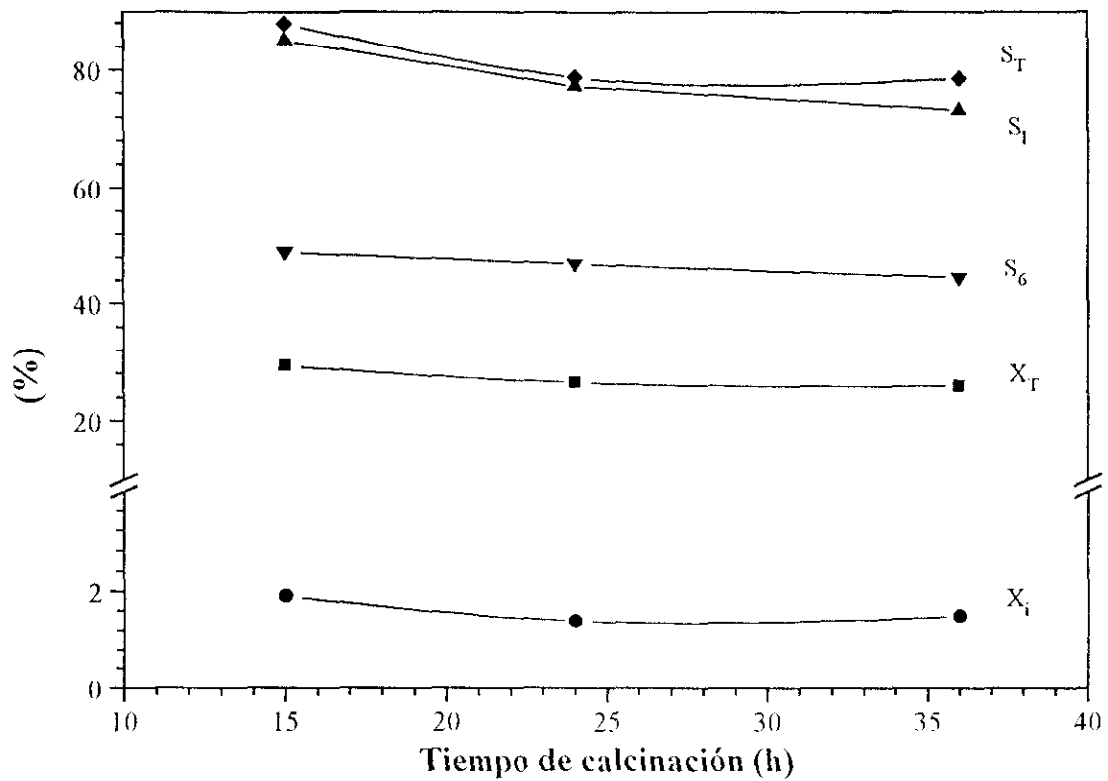


Figura 6.9 Influencia del tiempo de calcinación

$T_R = 290^\circ C$; $P_R = 50 \text{ atm}$; $W/M = 29 \text{ g/mol}$ y $t_r = 3 \text{ h}$.

ii) Influencia de la técnica y precursor de níquel.

La técnica utilizada para incorporar el metal en el catalizador, y las etapas posteriores de secado y calcinación, que se realizan normalmente en la preparación de un catalizador, influyen decisivamente sobre la distribución final, tamaño de partículas y propiedades del componente activo sobre el soporte, que dependen de la naturaleza e intensidad de la interacción metal-soporte. Así, si el metal se fija fuertemente durante su incorporación, la distribución del mismo estará fundamentalmente determinada por la obtenida en esta etapa. En caso contrario las condiciones de las etapas posteriores de secado y calcinación influyen notablemente sobre la distribución final del componente activo en el catalizador (*Marcilly y Franck, 1984*).

Entre las técnicas disponibles para introducir metales en catalizadores basadas en las zeolitas, las más utilizadas son el intercambio iónico y la impregnación. Mediante la primera, se consiguen inicialmente dispersiones metálicas muy elevadas, determinadas por la distribución de centros en la zeolita susceptibles de admitir el intercambio iónico del metal. Además, la interacción del metal con el soporte es relativamente fuerte por lo cual, si en las etapas posteriores no se realizan tratamientos muy enérgicos la dispersión obtenida no debe modificarse mucho. Por otro lado, mediante la técnica de impregnación no se obtienen normalmente dispersiones tan elevadas y la interacción con el soporte no es tan fuerte, con lo cual las posteriores etapas de secado, calcinación, etc. pueden modificar la distribución inicial del metal (*Calleja y col., 1991*).

El precursor del metal utilizado también puede influir sobre la distribución del mismo. Cuando se utiliza la técnica de impregnación, el precursor ejerce influencia sobre las posteriores etapas de secado y calcinación, debido a que las temperaturas de descomposición, posibilidad de deshidratación, etc., determinan las condiciones de éstas. En la técnica de intercambio iónico el tamaño del ligando o ión complejo utilizado limita la capacidad de cambio ya que grupos voluminosos tendrán impedido su acceso a los centros situados en el interior de los poros de la zeolita, pudiendo además modificarse en etapas posteriores la dispersión metálica inicial, si dicho ligando se descompone térmicamente.

Así pues, a fin de determinar el procedimiento más adecuado para incorporar el níquel al catalizador, intercambio iónico (ii) e impregnación (im), así como el precursor se prepararon catalizadores mediante ambas técnicas y precursores diferentes, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ y $\text{Ni}(\text{En})_3^{2+}$ -ión trietilendiamina- en intercambio iónico, y nitrato de níquel $-(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$ - y Acetilacetato de níquel -AcNi- en impregnación.

En todos los casos, el contenido en níquel del catalizador fue aproximadamente del 1% en peso, para acentuar las diferencias en el comportamiento de los mismos. En el apartado 4.2.3 se describe el procedimiento operativo seguido en su preparación.

En la Tabla 6.5 se resumen los parámetros de reacción obtenidos con estos catalizadores (Tabla 5.4), que se han representado en la Figura 6.10 así como la distribución de productos obtenidas.

Tabla 6.5 Influencia de la técnica y precursor del níquel

Catalizador	A1	A2	B1	B2
Técnica, Tec	ii	ii	im	im
Precursor, Pre	$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Ni}(\text{En})_3^{2+}$	$(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$	AcNi
Contenido Ni, w_{Ni} (%)	1,04	1,01	0,92	0,94
X_T (%)	53,9	27,3	5,1	8,2
X_I (%)	3,4	1,6	0,9	0,7
X_I/X_T (%)	6,31	5,86	17,65	8,5
S_T (% mol)	79,4	77,2	87,1	78,2
S_L (% mol)	78,3	73,9	84,7	74,2
S_6 (% mol)	49,9	45,5	52,2	39,9

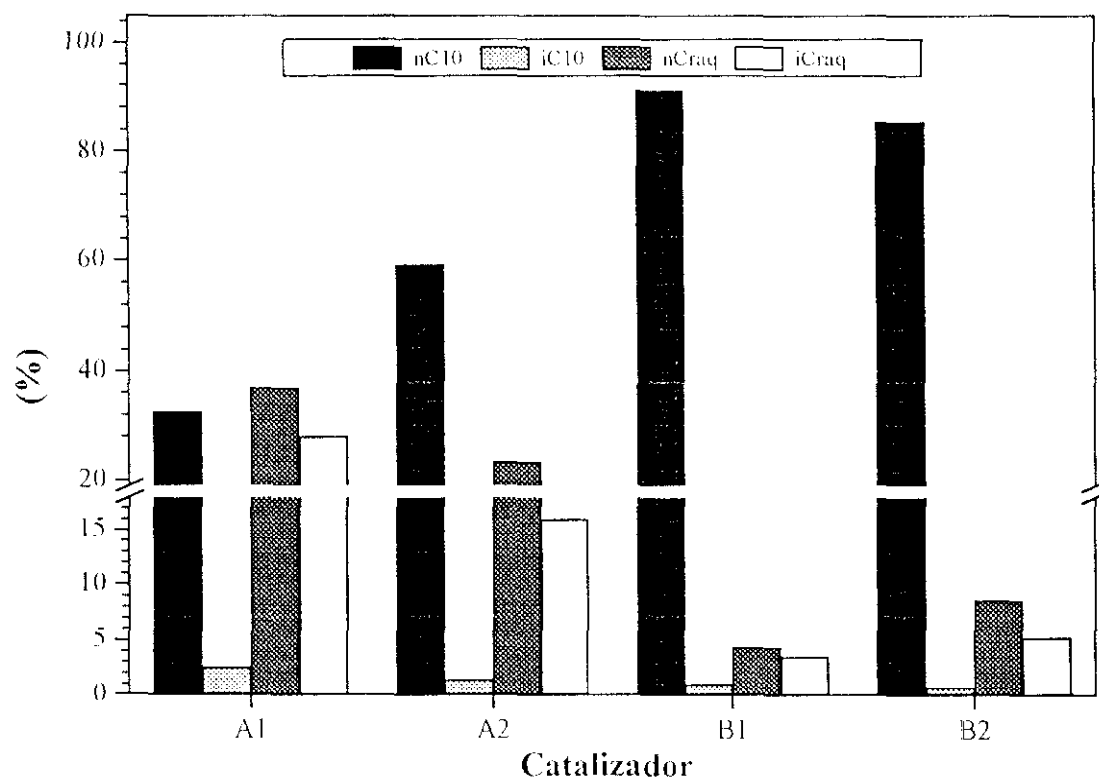
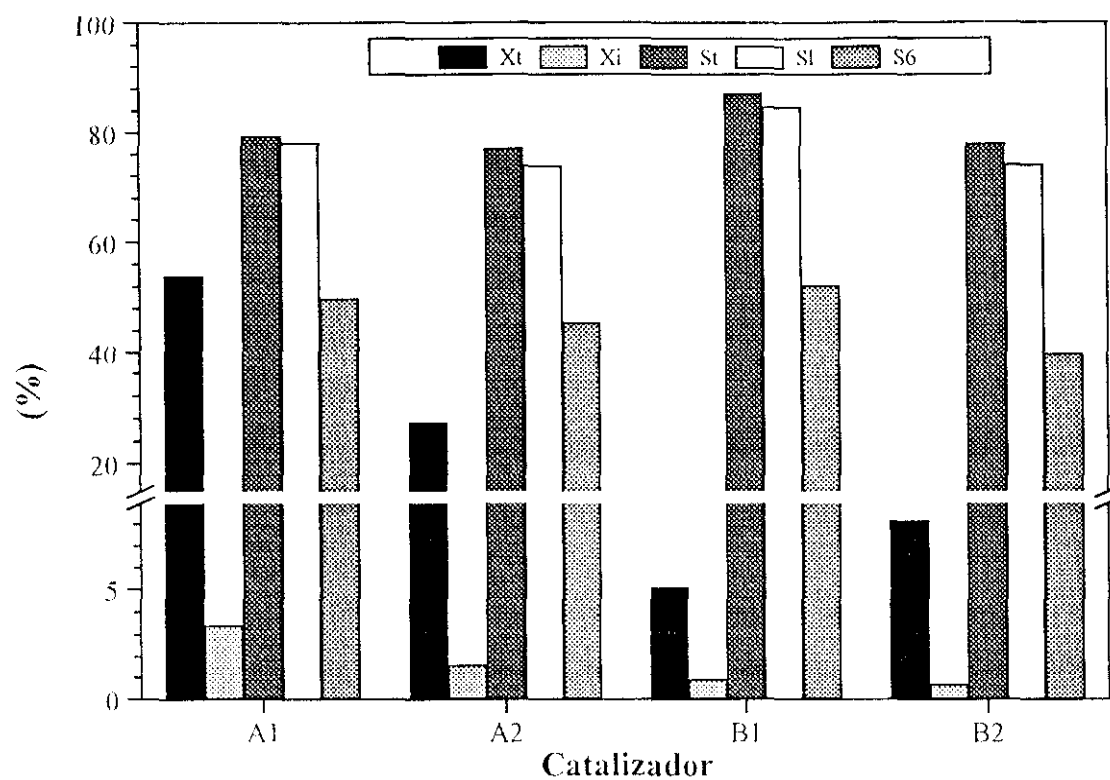


Figura 6.10 Influencia de la técnica y precursor del níquel

$T_R = 290^\circ\text{C}$; $P_R = 50 \text{ atm}$; $W/M = 31 \text{ g/mol}$ y $t_R = 3 \text{ h}$.

En primer lugar, si se comparan los resultados obtenidos con el catalizador base utilizado en el apartado anterior (Tabla 5.3, Exp. 3.1) que poseía 0,25 % de níquel con el A1 (Tabla 5.4, Exp. 4.1), se observa que un incremento de metal, produce un aumento considerable de las conversiones total y hacia isómeros del n-decano. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por otros investigadores, para bajo contenidos de metal hidrogenante (*Ribeiro y col., 1980*). Puede observarse que independientemente del precursor utilizado, las conversiones obtenidas con los catalizadores preparados por intercambio iónico (A1 y A2) son más elevadas que las alcanzadas con los de impregnación (B1 y B2).

En las Figuras 6.11 a 6.14 se comparan las selectividades hacia los distintos grupos de hidrocarburos obtenidas con los cuatro catalizadores. Puede observarse que los catalizadores preparados por intercambio iónico (Figuras 6.11 y 6.12), conducen a selectividades similares en ambos casos, aumentando éstas con el número de átomos de carbono hasta el n-pentano y n-butano, respectivamente, donde se alcanza el valor máximo y disminuyendo hasta el i-C₁₀. Por otro lado, en los catalizadores preparados mediante impregnación (Figuras 6.13 y 6.14), las selectividades también son similares entre sí, diferenciándose respecto a las de intercambio iónico en el aumento de la selectividad hacia isómeros del n-decano, especialmente para el catalizador impregnado con nitrato de níquel (B1), con el cual esta selectividad es la mayor de todas las obtenidas. Esto es indicativo de que éstos últimos catalizadores presentan una mayor proporción de actividad isomerizante frente a la de craqueo que los de intercambio, como se observa en los valores de la relación (X_I/X_T) de la Tabla 6.5.

Como era de esperar, los resultados obtenidos ponen de manifiesto la gran importancia que tiene el método de incorporación del níquel en el catalizador, determinando en gran medida la dispersión del mismo sobre el catalizador, y por tanto la actividad y selectividad del catalizador (*Gianneto y col., 1986*).

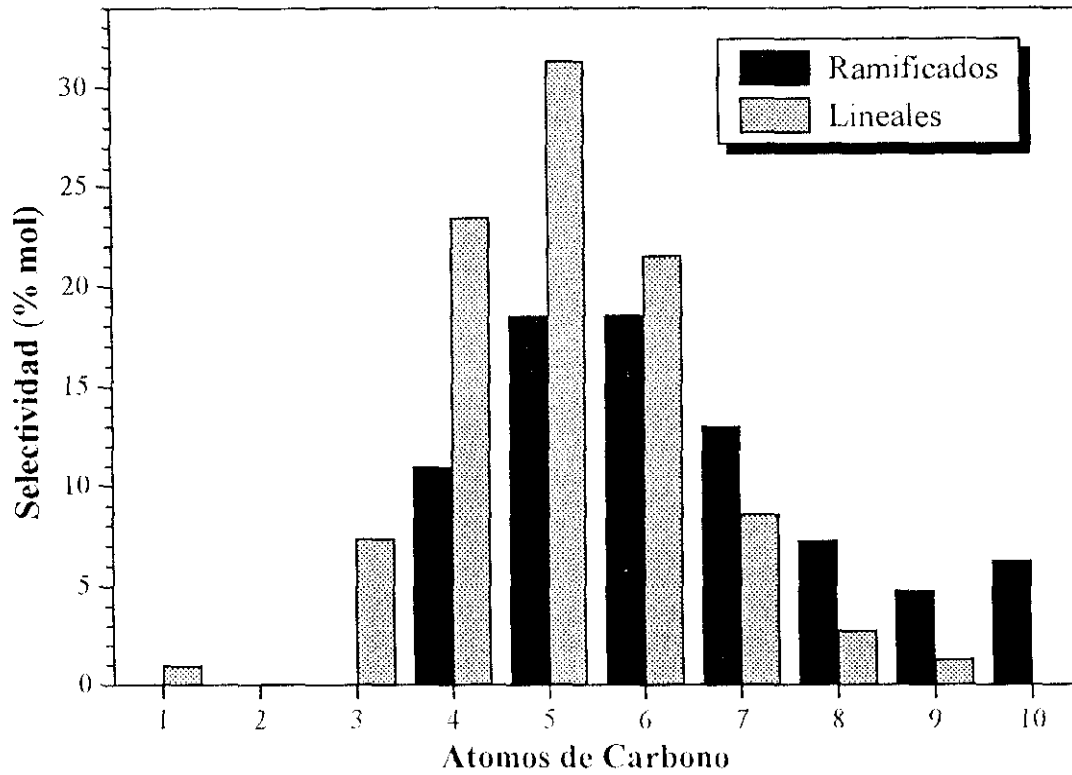


Figura 6.11 Selectividad de productos: Catalizador A1

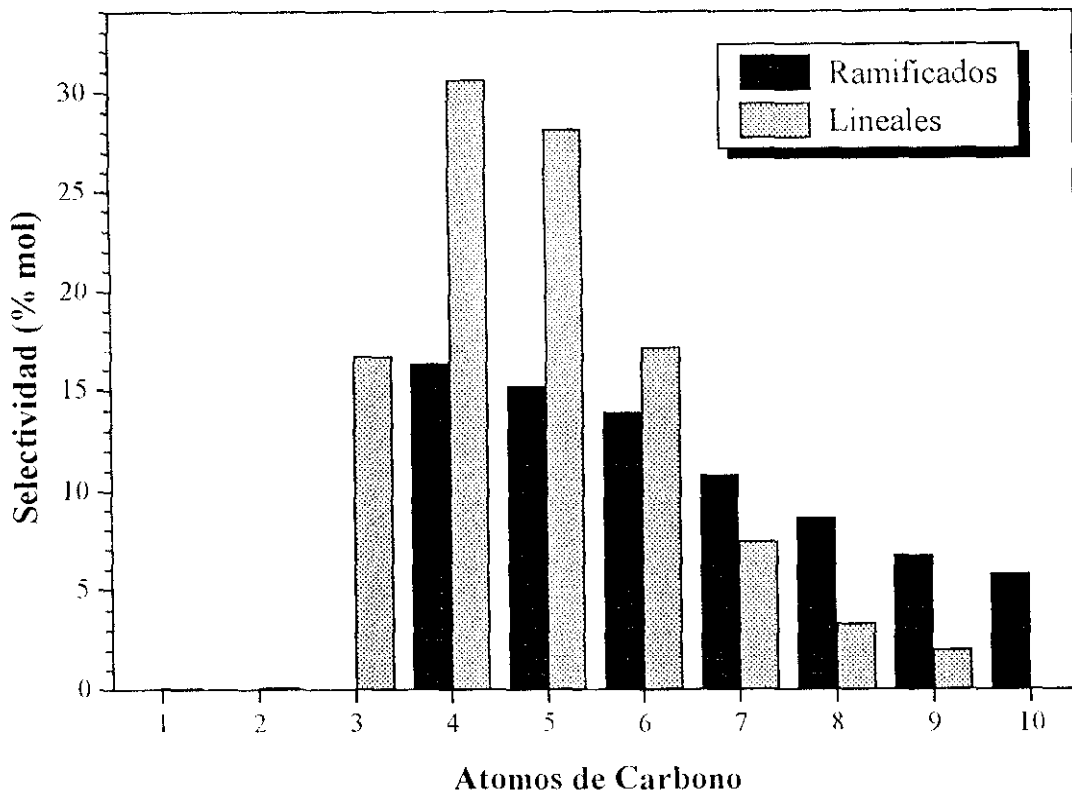


Figura 6.12 Selectividad de productos: Catalizador A2

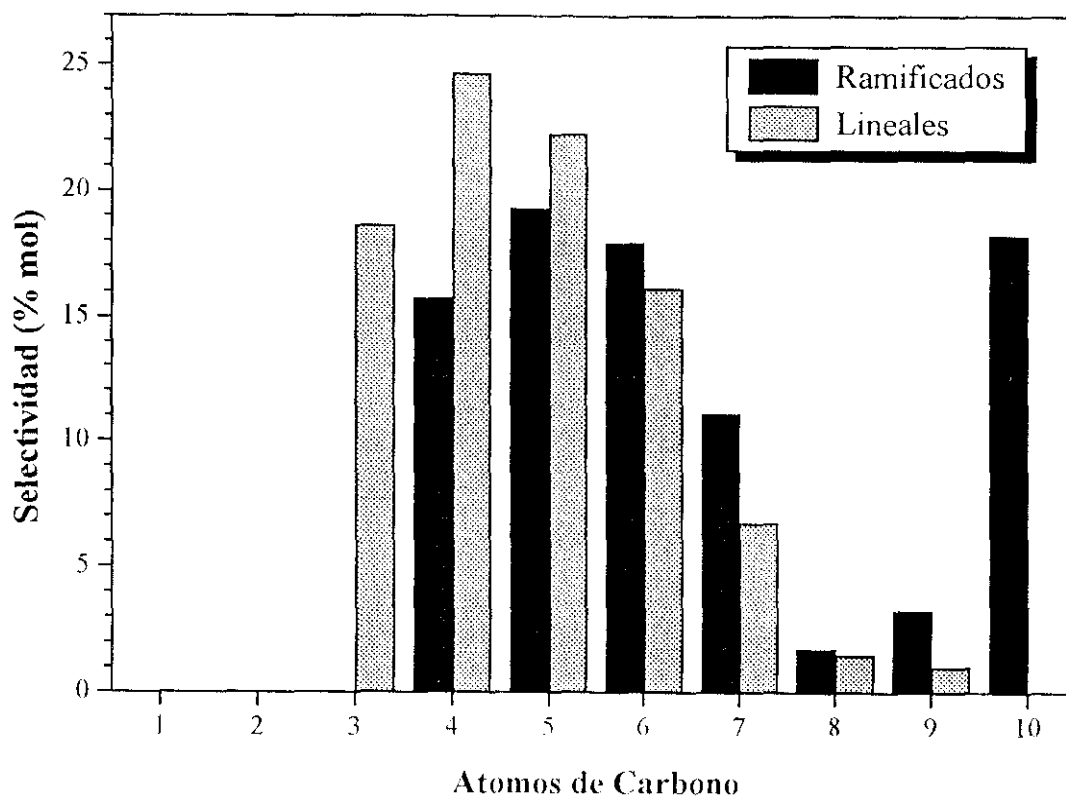


Figura 6.13 Selectividad de productos: Catalizador B1

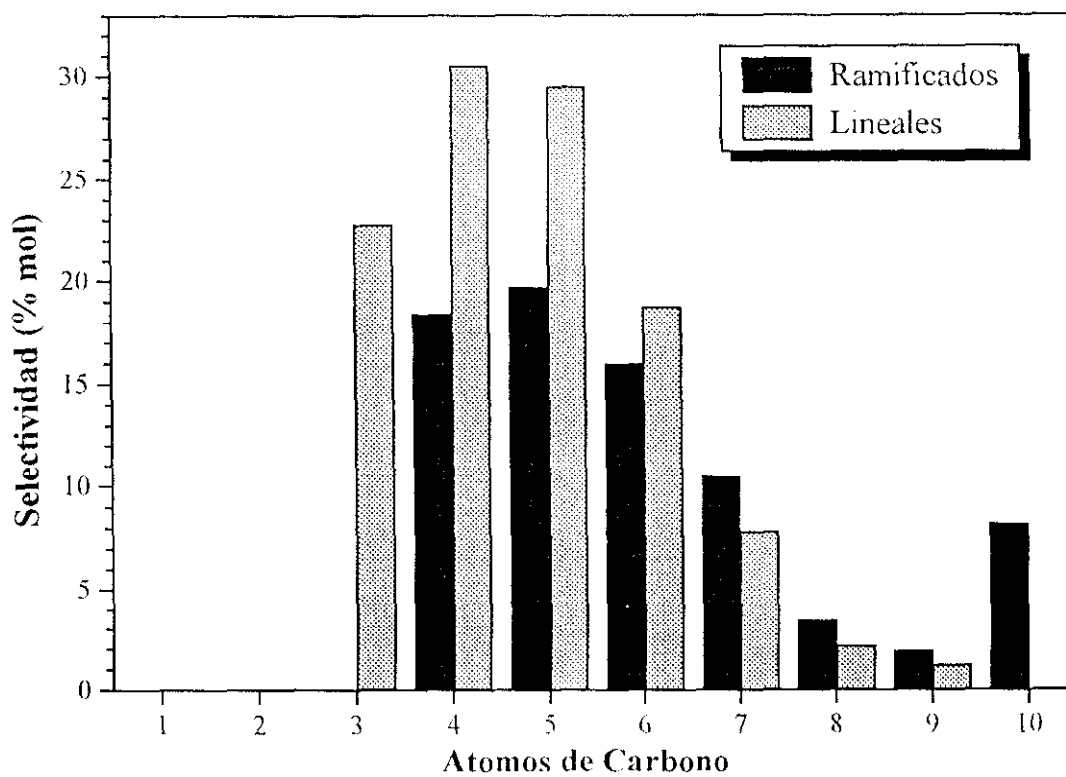


Figura 6.14 Selectividad de productos: Catalizador B2

A fin de determinar el comportamiento de los distintos precursores durante la etapa de calcinación ($T=400^{\circ}\text{C}$; $t=4$ horas) se realizaron termogravimetrías para cada uno de los mismos. En las Figuras 6.15 a 6.18 se muestran las curvas de pérdida de peso (expresadas en % en peso referido a base seca, peso a 120°C) y la derivada de ésta última (DTG), de las cuales se ha eliminado la correspondiente a un catalizador sin níquel, pudiéndose observar:

- Catalizador A1 (intercambio iónico, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; Figura 6.15)

Inicialmente la muestra presenta un ligero aumento de peso respecto al catalizador sin níquel (Pico 1, $T:161^{\circ}\text{C}$), e inmediatamente sufre una pérdida de peso mayor (1,99 %) obteniéndose dos picos solapados (Picos 2, $T:233^{\circ}\text{C}$ y 3, $T:295$). Teniendo en cuenta que a bajas temperaturas la zeolita pierde agua fuertemente adsorbida, el pico de aumento de peso puede deberse a que en este caso la presencia del ión complejo de níquel provoca una menor retención de agua que el catalizador sin níquel. La pérdida de peso correspondiente a temperaturas comprendidas entre 200 y 300°C (1,99 %) coincide con la correspondiente a las moléculas de agua que acomplejan al ión acuoso de níquel (2,08 %). Por último a temperaturas superiores a 400°C se obtienen nuevas pérdidas de peso (Picos 4, $T:447^{\circ}\text{C}$ y 5, $T:489^{\circ}\text{C}$) mucho menores que se han asociado a la descomposición de impurezas que acompañan al nitrato de níquel a partir del cual se preparó la disolución de intercambio.

Así pues, durante la calcinación de este catalizador no se producen más cambios que la pérdida de agua adsorbida en la zeolita y la asociada al complejo catiónico del níquel.

- Catalizador A2 (intercambio iónico, $\text{Ni}(\text{En})_3^{2+}$, Figura 6.16)

Se observan tres pérdidas importantes de peso, una primera rápida (Pico 1, $T:253^{\circ}\text{C}$) y mayor de las tres (3,35%), una segunda (Pico 2, $T:444^{\circ}\text{C}$) mucho más lenta y ligeramente inferior (3,15%) y la última a temperatura mucho más elevada (Pico 3, $T:567^{\circ}\text{C}$) solapada con la anterior y mucho más pequeña (0,56%).

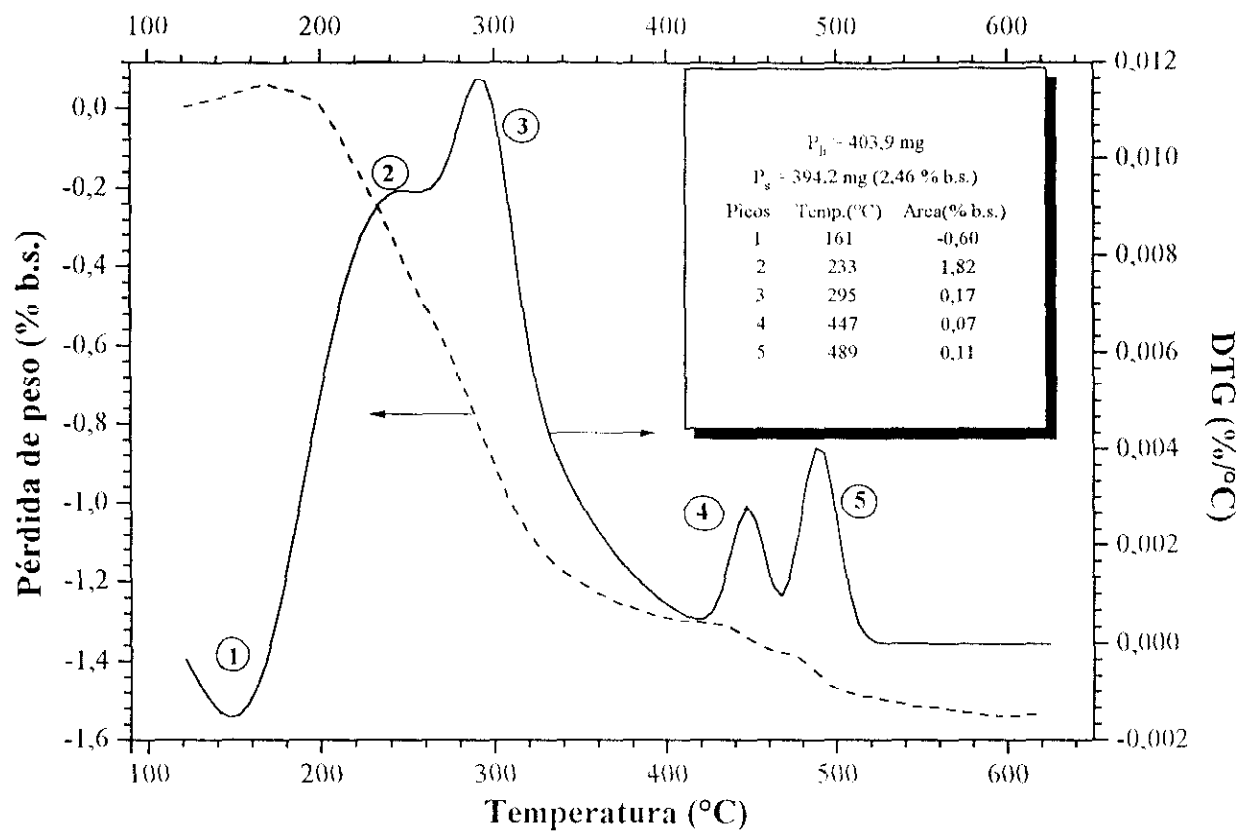


Figura 6.15 Termogravimetría del catalizador A1 ($\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$).

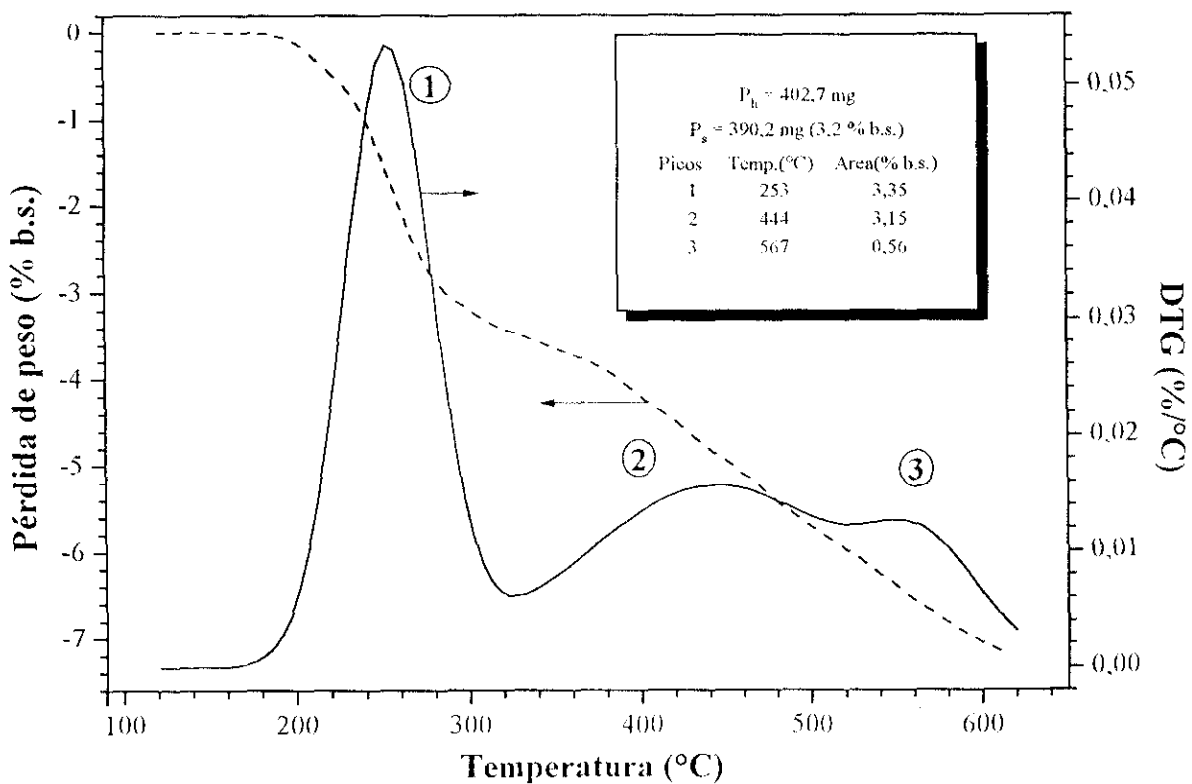


Figura 6.16 Termogravimetría del catalizador A2 ($\text{Ni}(\text{En})_3^{2+}$).

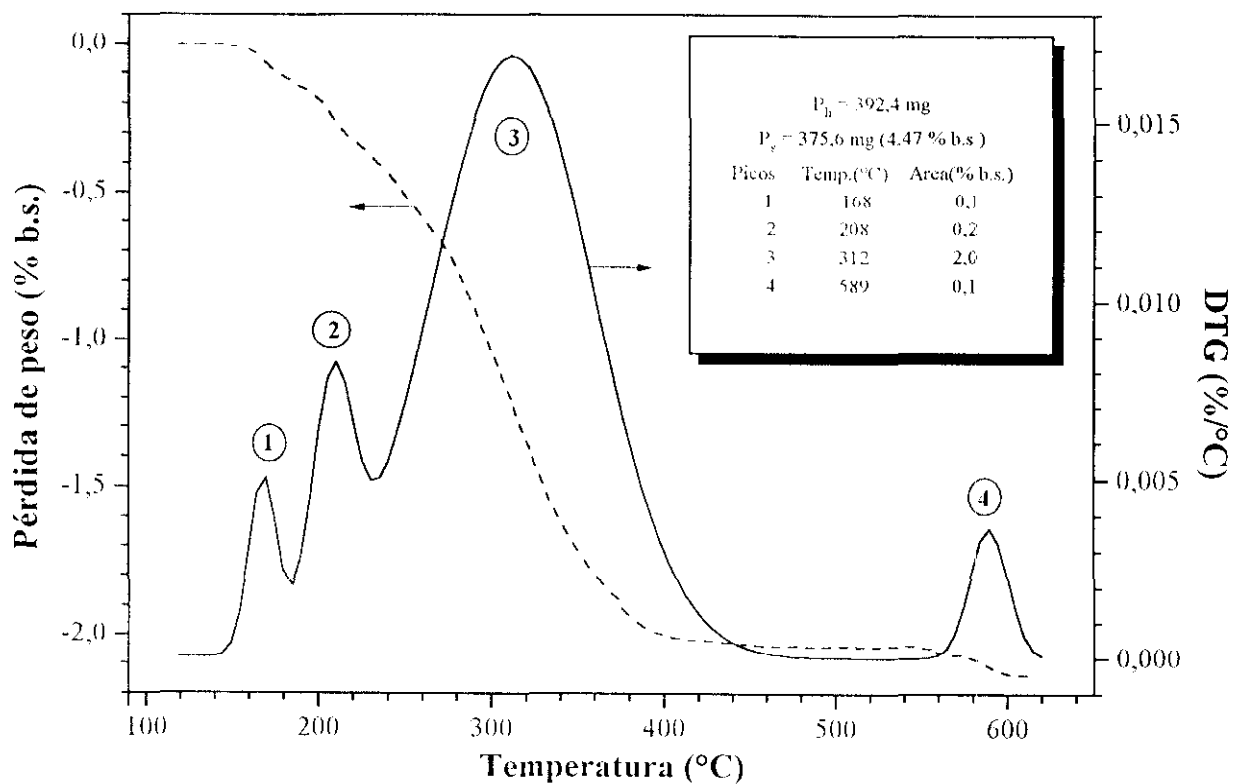


Figura 6.17 Termogravimetría del catalizador B1 ($(\text{NO}_3)_2\text{Ni}6\text{H}_2\text{O}$).

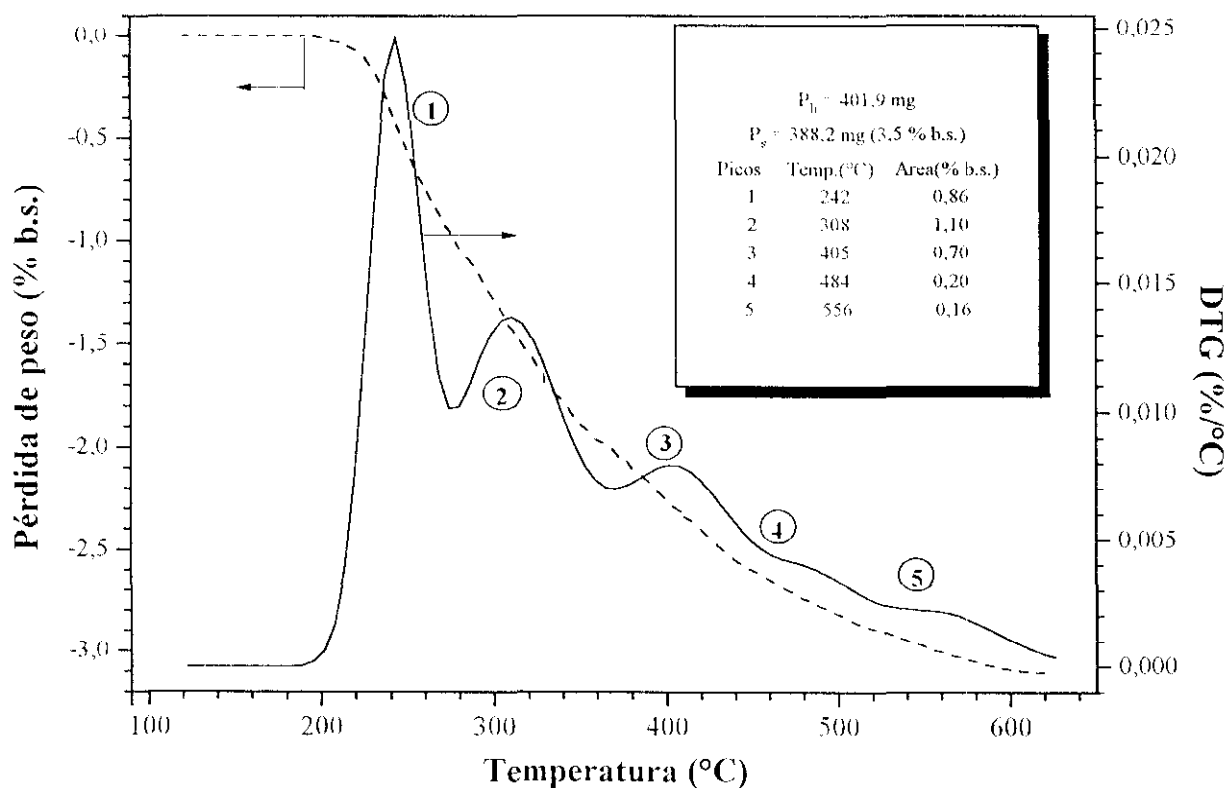


Figura 6.18 Termogravimetría del catalizador B2 (AcNi).

La pérdida de peso correspondiente a la descomposición de la etilendiamina que acompaña como ligando al catión de níquel es de un 3,5%, que es la mitad de la correspondiente a la pérdida total obtenida en este catalizador. Teniendo en cuenta que en la disolución utilizada en el intercambio iónico la etilendiamina se encontraba en exceso a fin de asegurar la formación total del catión complejo, es muy posible que dado su carácter básico se adsorba sobre los centros ácidos existentes durante el proceso de intercambio iónico. Así pues, el primer pico a temperatura relativamente baja puede corresponderse con la desorción de la etilendiamina adsorbida. Los dos últimos (3,7%) pueden corresponder a la descomposición térmica de la etilendiamina que forma parte del catión complejo de níquel (que por esa razón no se ha podido eliminar a menor temperatura) coincidente con el valor teórico (3,5 %). La forma ancha y elevada temperatura a la cual aparecen estos dos picos también es indicativo de procesos de descomposición de moléculas orgánicas. Estos hechos justifican la necesidad de calcinar este catalizador a mayor temperatura por lo que en la etapa de calcinación se elevó ésta a 550°C.

- Catalizador B1 (impregnación, $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}6\text{H}_2\text{O}$, Figura 6.17).

La curva termogravimétrica obtenida con este catalizador presenta una pérdida de peso (2,3 %) entre 160 y 400°C representada por dos pequeños picos solapados sobre un tercero (Picos: 1, T:168°C; 2, T:208°C y 3, T:312°C) que coincide con la pérdida de peso correspondiente a la descomposición del nitrato de níquel a óxido de níquel (2,3 %) y una pequeña pérdida (0,1%) a elevada temperatura (Pico 4, T:589°C) lo que indica que la temperatura de calcinación utilizada, 400°C, ha producido ya la descomposición del nitrato en óxido de níquel.

- Catalizador B2 (impregnación, AcNi, Figura 6.18).

La termogravimetría de este catalizador presenta una pérdida de peso prácticamente continua a partir de 200°C, representada por cinco picos solapados (1, T:242°C; 2, T:308°C;

3, T:405°C; 4 T:484°C y 5, T:556°C) que corresponde a un 3 % coincidente con la de descomposición del acetilacetonato a óxido de níquel. La aparición de picos solapados está de acuerdo con las descomposiciones típicas de compuestos orgánicos en distintas etapas. De nuevo se justifica la calcinación a temperaturas elevadas (550°C), para conseguir la descomposición completa, de forma similar al catalizador preparado a partir del precursor orgánico $\text{Ni}(\text{En})_3^{21}$.

De todo ello, se puede deducir que los catalizadores preparados por intercambio iónico liberan durante la calcinación los ligandos que forman el complejo catiónico del níquel, agua y etilendiamina, y en el caso de este último se produce la descomposición de la misma así como la eliminación a temperatura baja de la etilendiamina adsorbida. En los de impregnación se produce la descomposición de los precursores utilizados, probablemente a óxido de níquel, lo que puede provocar la sinterización del metal y por ello modificar la distribución metálica inicial obtenida.

Con el fin de determinar las posibles diferencias relativas de reducibilidad de las especies de níquel en estos catalizadores, relacionadas con el tipo y dispersión del metal tras la calcinación, se analizaron éstos mediante reducción térmica programada (TPR), según se indica en el apartado 4.3.6. En las Figuras 6.19 a 6.22 se muestra el de consumo de hidrógeno obtenido para los cuatro catalizadores, resumiéndose en la Tabla 6.6 las temperaturas de los máximos y proporción del área de los picos obtenidos, así como la cantidad de níquel reducido, medido por integración de las curvas.

Previamente se determinó que la montmorillonita sódica también presenta consumos elevados de hidrógeno a temperaturas superiores a 500°C, debido probablemente a la reducción de los metales existentes en su estructura siendo el consumo de hidrógeno de valor muy pequeño a temperaturas menores por lo que a temperaturas inferiores a 500°C se puede eliminar por diferencia sin error apreciable.

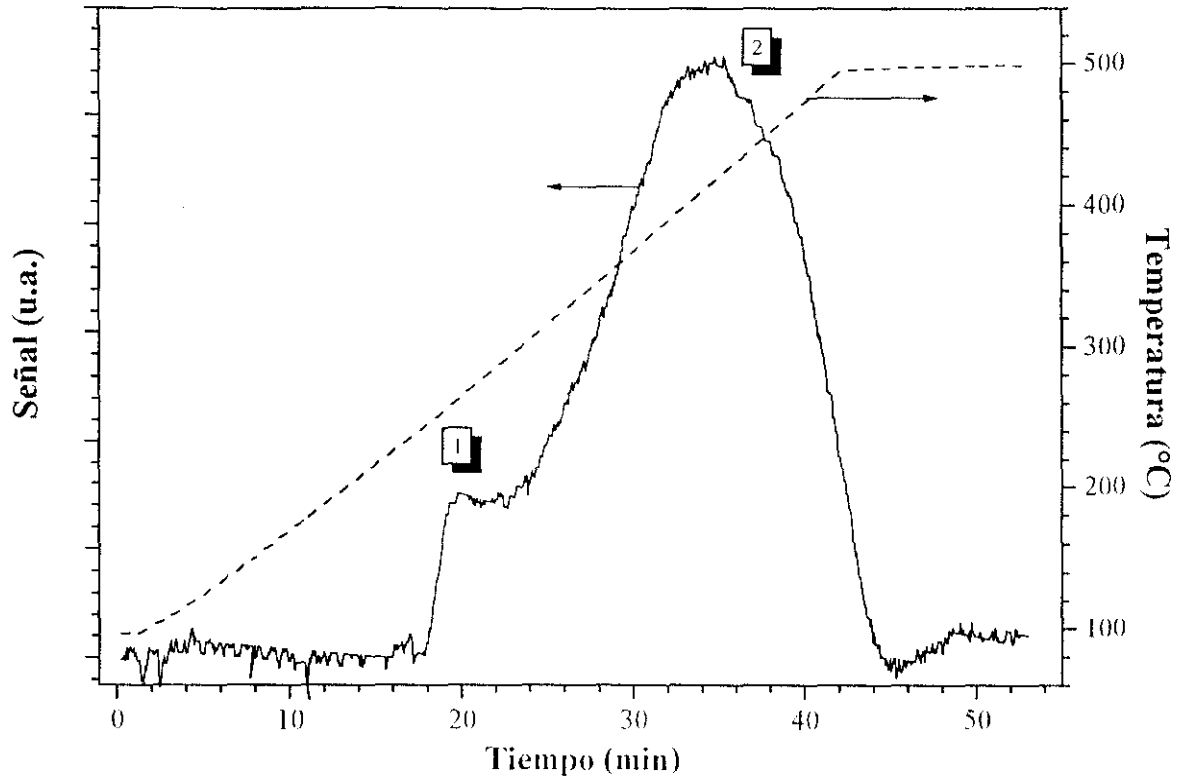


Figura 6.19 TPR del catalizador A1 ($\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$).

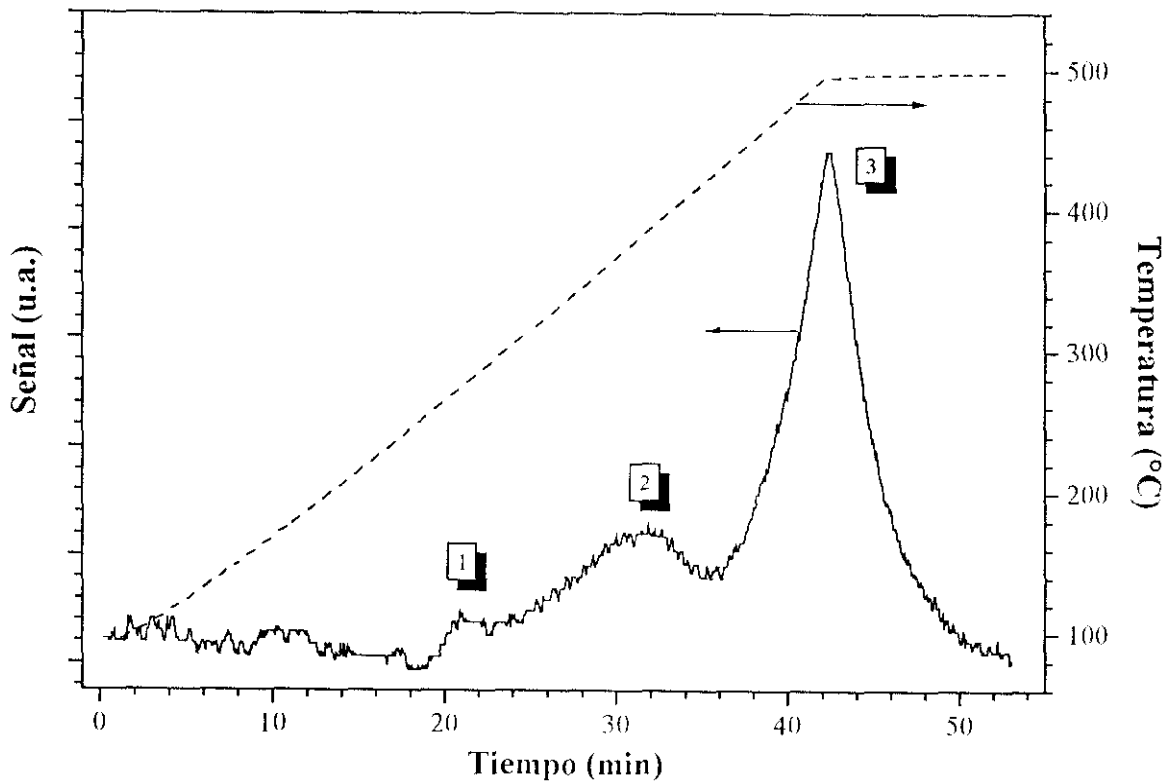


Figura 6.20 TPR del catalizador A2 ($\text{Ni}(\text{En})_3^{2+}$).

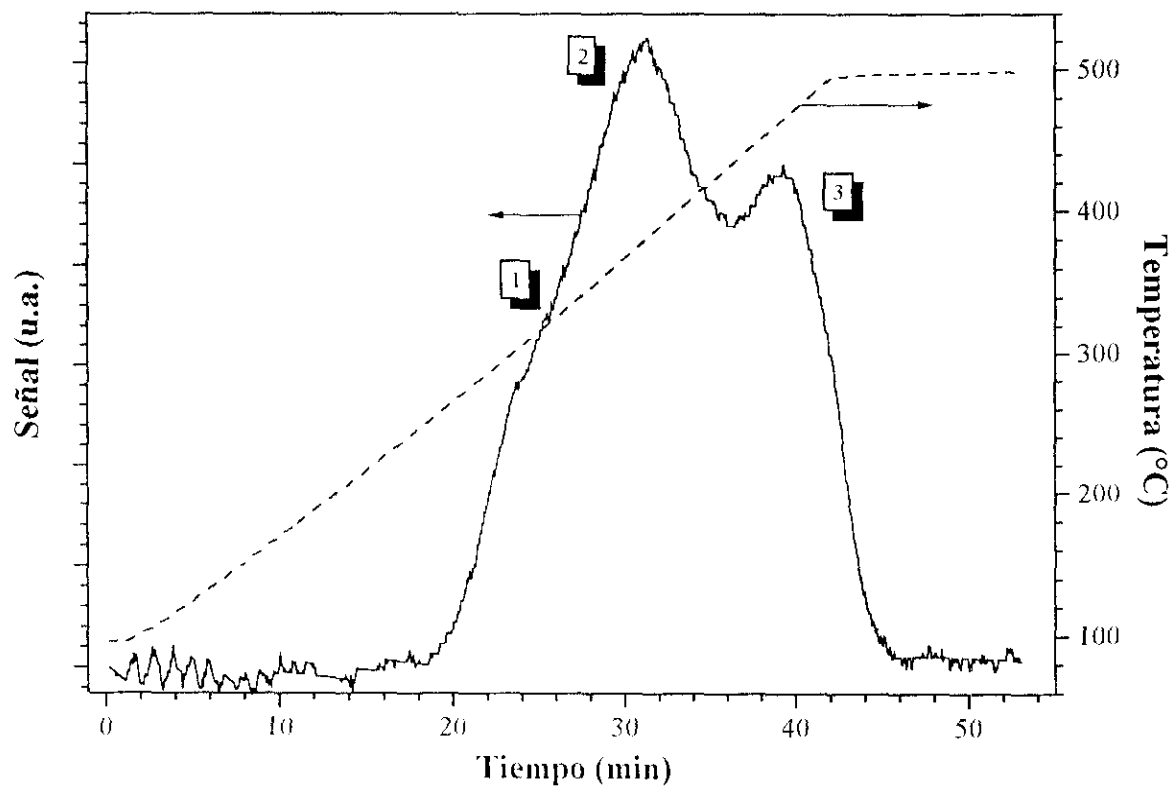


Figura 6.21 TPR del catalizador B1 ($(\text{NO}_3)_2\text{Ni}6\text{H}_2\text{O}$).

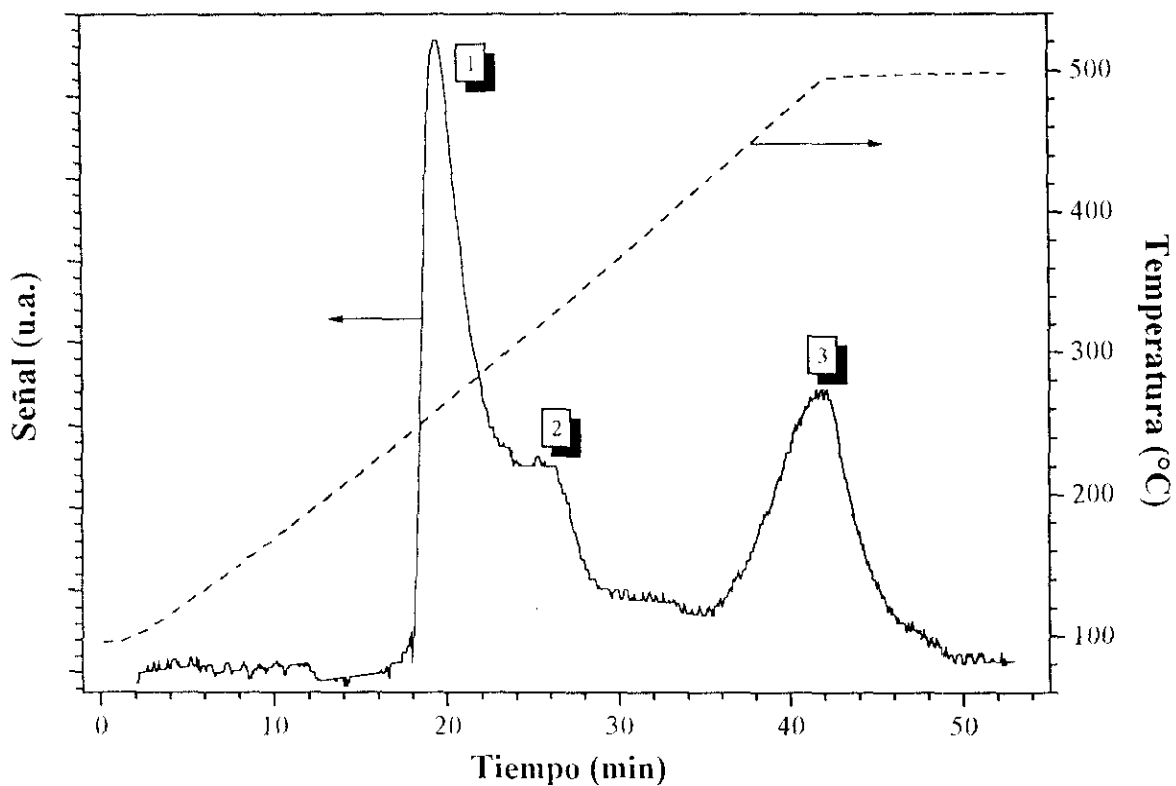


Figura 6.22 TPR del catalizador B2 (AcNi).

Tabla 6.6 Influencia de la técnica y precursor del metal: Resultados de TPR.

Catalizador	w_{Ni} (%)	Primer pico		Segundo pico		Tercer pico	
		T (°C)	A (%)	T (°)	A (%)	T (°C)	A (%)
A1	1,10	275	9,3	410	90,7	-	-
A2	0,54	275	2,5	384	35	495	62,5
B1	1,18	302	7,4	380	67,6	471	25
B2	0,95	262	23,4	318	40,2	492	36,4

A partir de los datos obtenidos se deducen las siguientes conclusiones:

- Catalizador A1 (intercambio iónico, $Ni(H_2O)_6^{2+}$; Figura 6.19)

La cantidad de níquel reducido, determinada a partir del consumo de hidrógeno (1,10%, Tabla 6.6), prácticamente coincide con el contenido total en el catalizador, medida por absorción atómica (1,04 %, Tabla 6.5), indicativo de que se ha reducido todo el níquel. Se observa la presencia de un primer pico, de pequeño valor (9,3 % en peso) a una temperatura relativamente baja (275°C) que puede corresponder a una pequeña proporción de níquel metálico que se encuentra formando aglomerados (mayor facilidad de reducción cuanto mayor tamaño de partícula) y otro mayoritario a temperatura más elevada (410 °C) que corresponde al 90% restante y que puede deberse al níquel intercambiado y en consecuencia más disperso y con un menor tamaño de partícula. La formación de los aglomerados metálicos se atribuye a un proceso de impregnación simultáneo al de intercambio iónico, aunque en pequeña proporción. Dichos aglomerados pueden producirse también por sinterización del níquel intercambiado en la superficie de los cristales de zeolita durante la etapa de calcinación.

- Catalizador A2 (intercambio iónico, $Ni(En)_3^{2+}$, Figura 6.20)

La cantidad de níquel reducido durante el TPR (0,54%) es menor que el contenido total del mismo en el catalizador (1,01 %). En este caso se observa un pico de reducción a 275°C

de pequeña intensidad (2,5 %) que coincide con el obtenido en el catalizador anterior, que puede corresponder a una pequeña proporción de níquel en forma de aglomerados metálicos, como consecuencia de impregnación o sinterización, un segundo pico a 384°C, mayor que el anterior (35 %) y de nuevo un pico mayoritario (62,5 %) a temperatura más elevada (495°C) correspondientes al níquel intercambiado (97,5 %). La presencia de dos picos tan diferenciados sugiere la existencia de dos tipos de níquel, uno con una amplia distribución de tamaños de partícula, como indica su anchura, y otro con una distribución más estrecha, correspondiente a un menor tamaño de partícula (mayor temperatura de reducción), que por su forma indica la posibilidad de seguir aumentando a temperaturas superiores a 500°C, y que corresponderá a níquel no reducido, lo que explicaría la discrepancia observada entre el contenido real de metal y el obtenido en TPR.

- Catalizador B1 (impregnación, $(\text{NO}_3)_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Figura 6.21).

Para este catalizador la cantidad de níquel reducido (1,18 %) es ligeramente superior al contenido total (0,92 %) indicativo de que se ha reducido totalmente. Aparecen tres picos, los dos primeros solapados, a temperaturas de 302 y 380°C, que constituyen la mayor parte del níquel (75 %) y otro a una temperatura superior (471°C) lo que indica nuevamente la presencia de distintos tamaños de partículas. Hay que tener en cuenta que la impregnación del nitrato de níquel se realiza en disolución acuosa, lo que puede originar una pequeña proporción de intercambio iónico, que conducirá a partículas de níquel de pequeño tamaño, correspondientes al pico de elevada temperatura.

- Catalizador B2 (impregnación, AcNi, Figura 6.22).

En este catalizador, la cantidad de níquel reducida (0,95 %) coincide con la cantidad total (0,94 %), obteniéndose al igual que en el catalizador anterior tres picos de reducción. Los dos primeros a 262 y 318°C y que suponen aproximadamente la misma cantidad de níquel (73,6 %), aunque menos solapados, y el tercero a mayor temperatura que en el

catalizador anterior (492°C). La formación de aglomerados metálicos de mayor tamaño respecto al de nitrato de níquel se justifica teniendo en cuenta que el acetilacetonato es una molécula más voluminosa y que la calcinación se ha realizado a mayor temperatura.

De todo lo expuesto se deduce que:

- Los catalizadores preparados por impregnación presentan una mayor proporción de níquel de tamaño de partícula mayor (temperatura más baja de reducción) que los obtenidos por intercambio iónico, y que conducen a dispersiones metálicas peores que las obtenida con éstos (Yang y col., 1990). No obstante en los catalizadores preparados por impregnación existe una proporción de níquel que se reduce a alta temperatura, indicativo de que también existen partículas de níquel de pequeño tamaño.

- En los catalizadores preparados por intercambio iónico, aparece una pequeña proporción de níquel que se reduce a baja temperatura, indicando la presencia de algunos aglomerados moleculares, como consecuencia probablemente de fenómenos de sinterización durante la calcinación del catalizador y/o impregnación durante el intercambio iónico.

- El catalizador preparado por intercambio iónico con el complejo acuoso se reduce más fácilmente que el preparado a partir del complejo de etilendiamina, presentando una amplia distribución de tamaños de partícula de níquel (pico muy ancho) a diferencia del anterior en el que la mayor parte del níquel se encuentra muy disperso y con un pequeño tamaño de partícula.

En las Figuras 6.23 a 6.30 se muestran las microfotografías de barrido (SEM) y transmisión (TEM) de estos catalizadores, en las cuales se puede detectar la presencia de níquel mediante análisis elemental con las microsondas de que disponen ambos microscopios. En ellas se pueden observar los efectos comentados; así por ejemplo, en el catalizador A1 (preparado por intercambio iónico con el complejo acuoso de níquel) se detecta la presencia de algunas partículas grandes de níquel (Figura 6.23), mientras que en el catalizador A2 (intercambio iónico con el complejo de níquel y etilendiamina) no pudieron observarse en ninguna de las muestras analizadas (Figura 6.25). Por otro lado, en ambos casos pudieron detectarse pequeñas partículas de níquel en el catalizador (Figuras 6.24 y 6.26).



Figura 6.23 Microfotografía de barrido (SEM) del catalizador A1 ($\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$).



Figura 6.24 Microfotografía de transmisión (TEM) del catalizador A1 ($\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$).



Figura 6.25 Microfotografía de barrido (SEM) del catalizador A2 ($\text{Ni}(\text{En})_3^{2+}$).

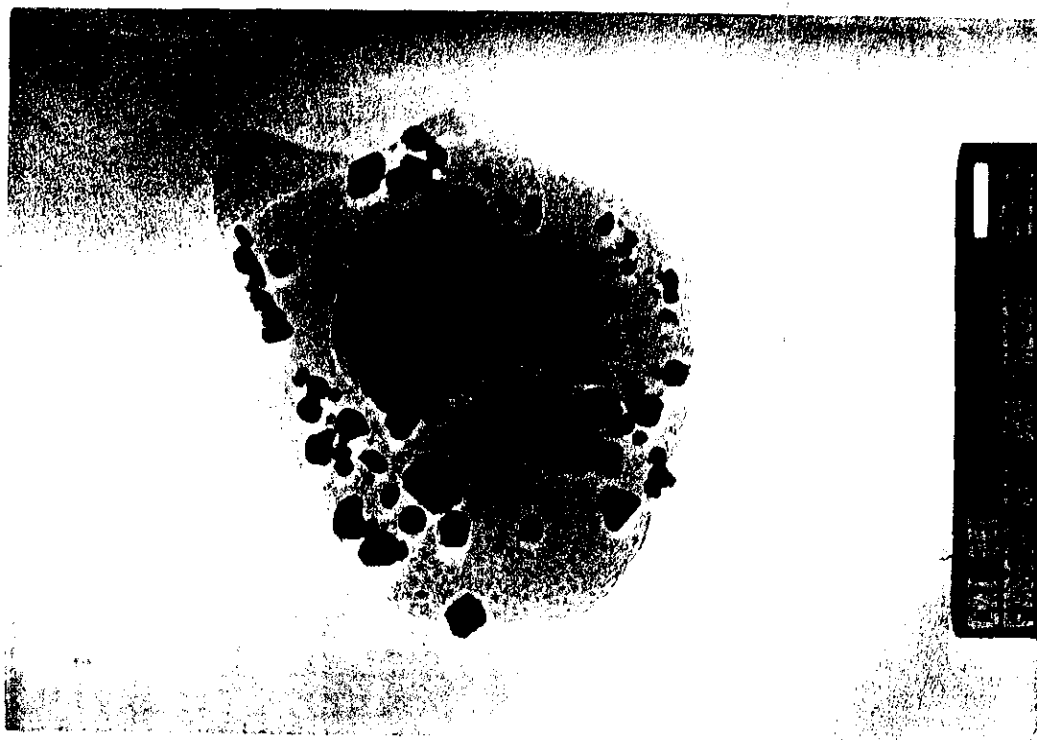


Figura 6.26 Microfotografía de transmisión (TEM) del catalizador A2 ($\text{Ni}(\text{En})_3^{2+}$).



Figura 6.27 Microfotografía de barrido (SEM) del catalizador B1 $((\text{NO}_3)_2\text{Ni}6\text{H}_2\text{O})$.

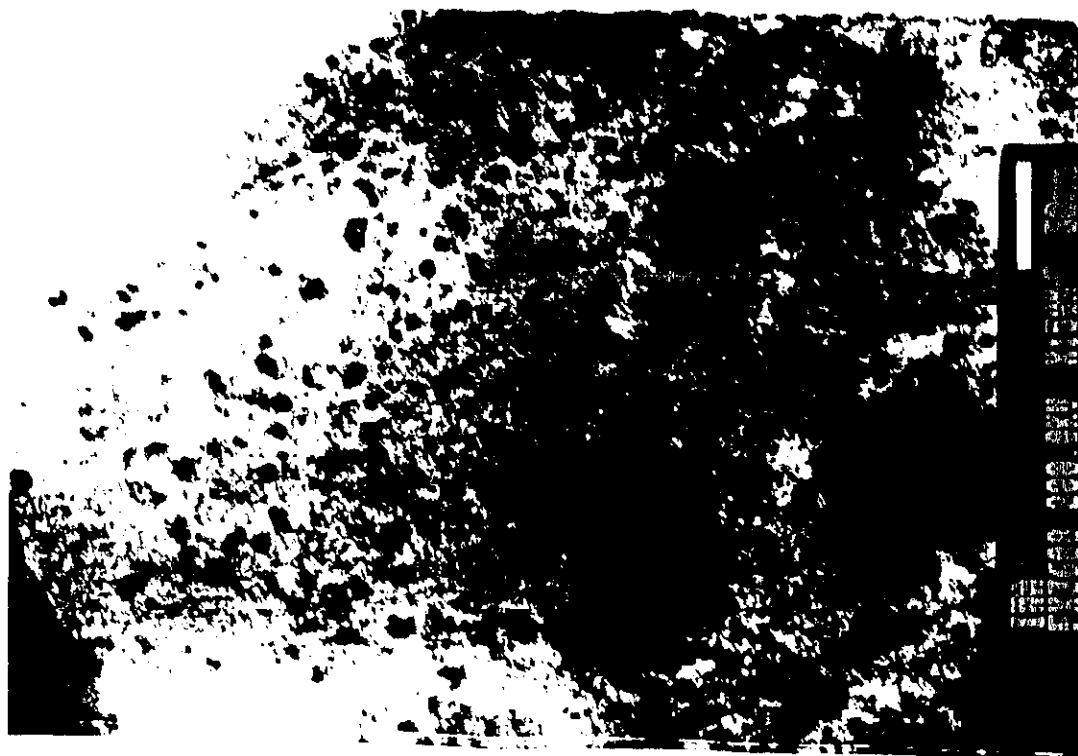


Figura 6.28 Microfotografía de transmisión (TEM) del catalizador B1 $((\text{NO}_3)_2\text{Ni}6\text{H}_2\text{O})$.

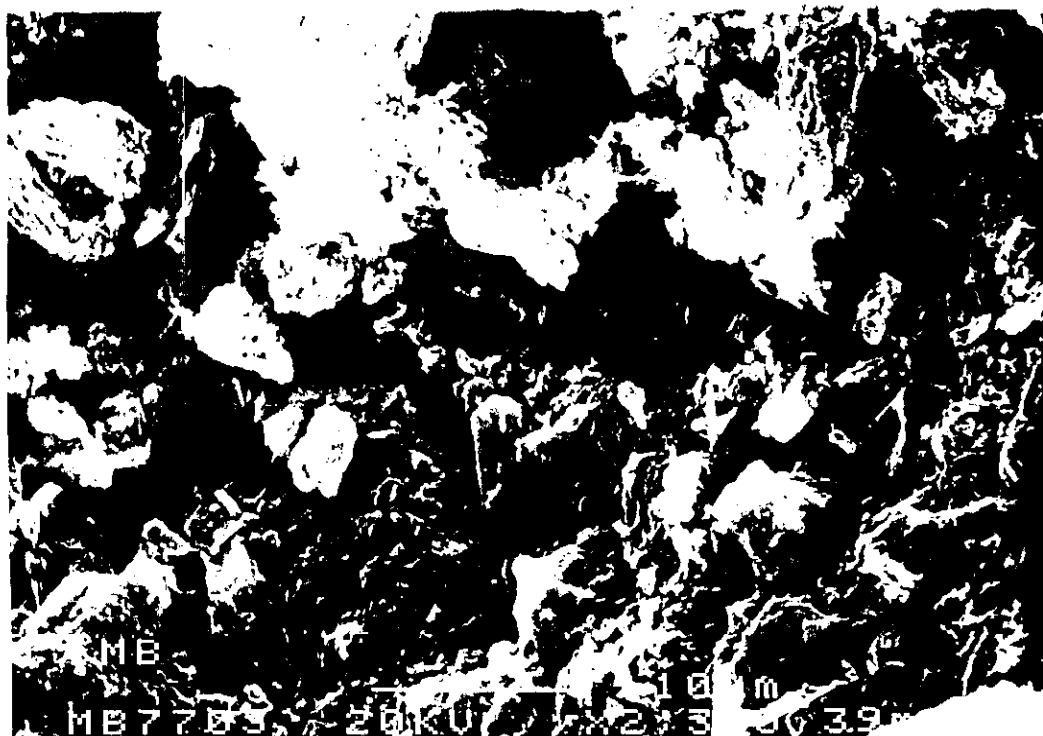


Figura 6.29 Microfotografía de barrido (SEM) del catalizador B2 (AcNi).



Figura 6.30 Microfotografía de transmisión (TEM) del catalizador B2 (AcNi).

Por último, a fin de determinar la acidez de estos cuatro catalizadores se realizaron desorciones térmicas de amoníaco (TPD), representándose gráficamente en las Figuras 6.31 a 6.34 las curvas de desorción obtenidas y resumiéndose en la Tabla 6.7 los valores de la acidez total y proporción de acidez de la zeolita que se obtienen a partir de las mismas.

A la vista de los resultados obtenidos se observa:

- Catalizador A1 (intercambio iónico, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, Figura 6.31)

Tanto la acidez total, 0,259 meq/g, como la de la zeolita, 0,102 meq/g, (Tabla 6.7) son ligeramente superiores a las de la zeolita aglomerada y en forma ácida antes de introducir el níquel, 0,255 y 0,088 meq/g, (Tabla 6.5).

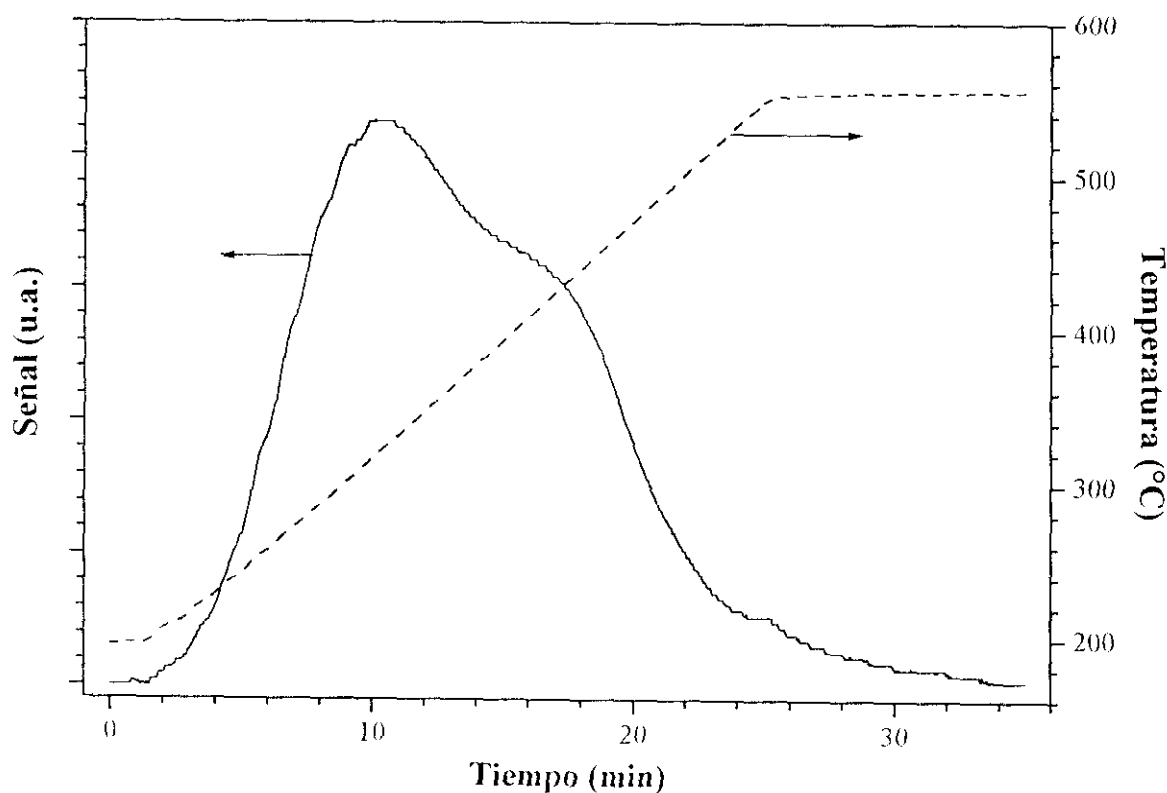


Figura 6.31 Curva TPD del catalizador A1 ($\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$).

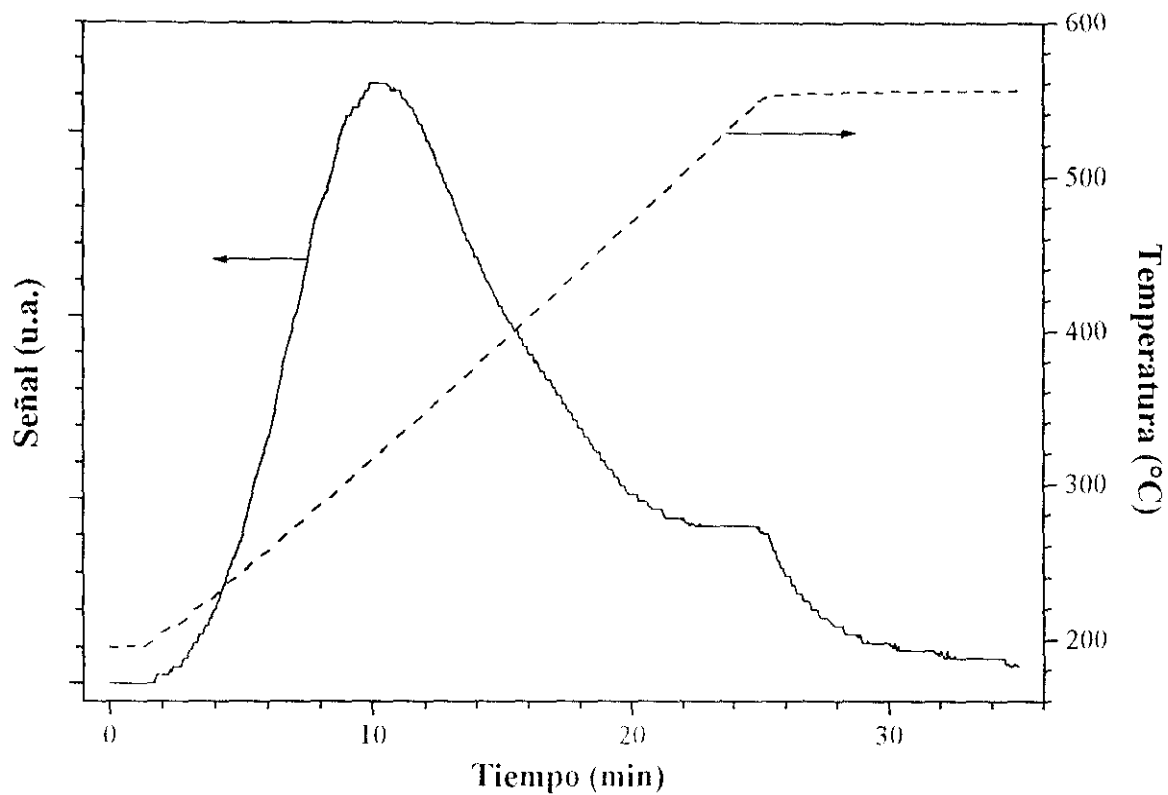


Figura 6.32 Curva TPD del catalizador A2 (Ni(En)_3^{2+}).

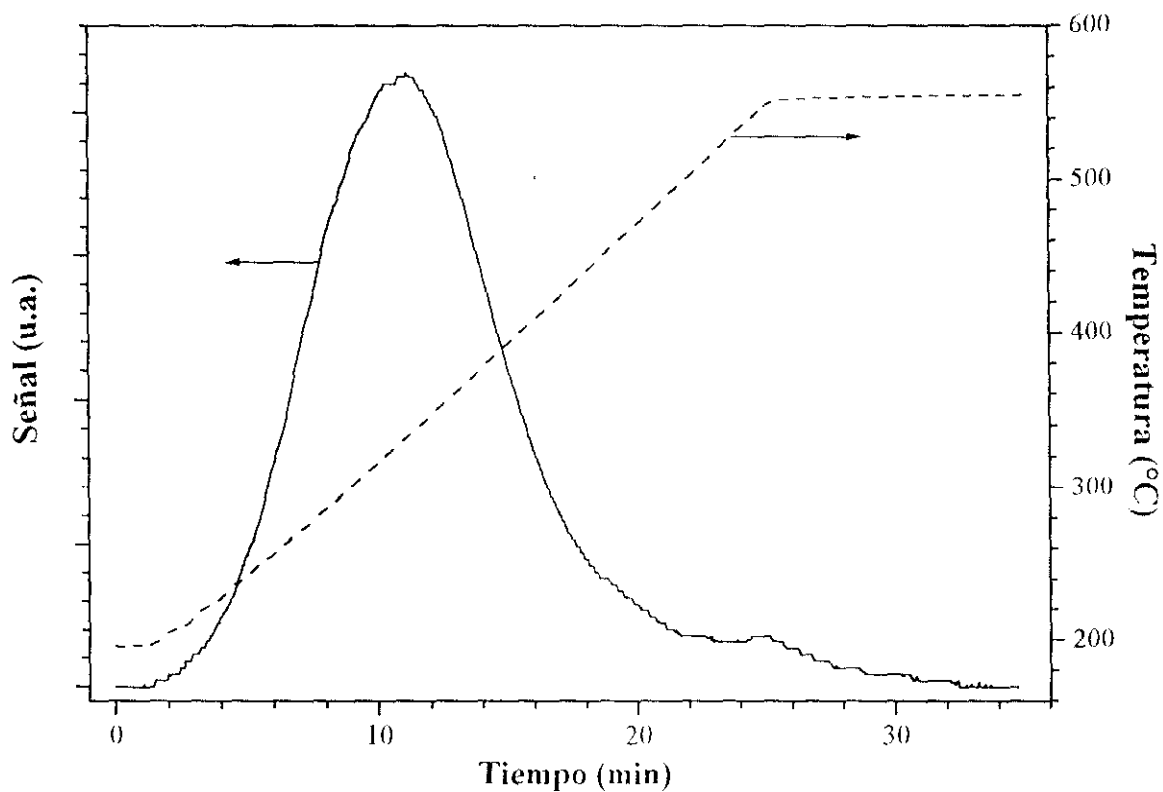


Figura 6.33 Curva TPD del catalizador B1 ($(\text{NO}_3)_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

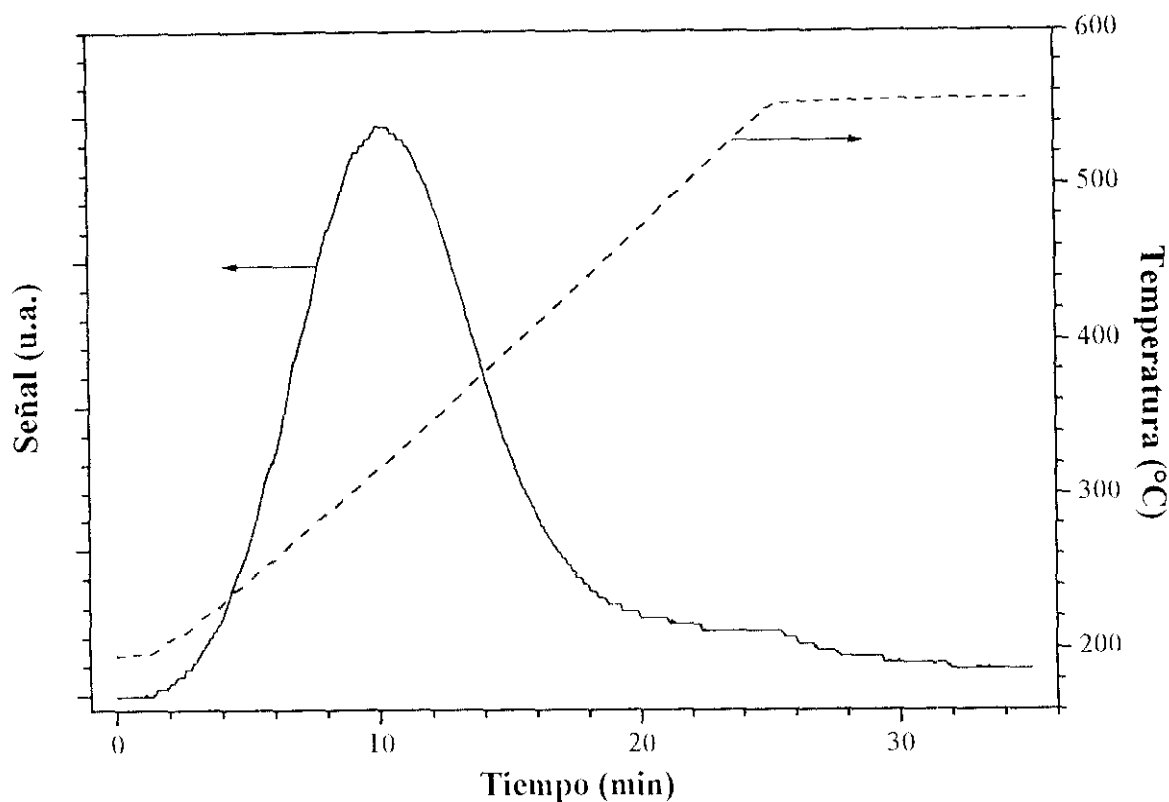


Figura 6.34 Curva TPD del catalizador B2 (AcNi).

Tabla 6.7 Técnica y precursor del metal: Acidez de los catalizadores.

Catalizador	Acidez Total (meq/g)	Acidez Zeolita	
		(meq/g)	(%)
A1	0,259	0,102	40,0
A2	0,181	0,056	31,1
B1	0,185	0,038	20,7
B2	0,178	0,019	10,5

El aumento observado en la acidez de la zeolita, acidez fuerte, puede deberse a la generación de centros ácidos en la misma durante el proceso de reducción del níquel intercambiado en centros que estuvieran en forma sódica antes del intercambio iónico del níquel. Así pues, la incorporación de níquel mediante intercambio iónico con el complejo acuoso no modifica sustancialmente la acidez del catalizador.

- Catalizador A2 (intercambio iónico, $\text{Ni}(\text{En})_3^{2+}$, Figura 6.32)

En este caso se observa una disminución tanto de la acidez total, 0,181 meq/g, como la correspondiente a la zeolita, 0,056 meq/g, respecto a las de ésta antes de introducir el níquel, pudiendo apreciarse en la Figura 6.32, como el pico correspondiente a la zeolita (segundo pico) aparece solapado con el correspondiente a la montmorillonita (primer pico).

Teniendo en cuenta que este catalizador se preparó mediante la técnica de intercambio iónico, en principio la acidez de la zeolita debería ser similar o superior a la correspondiente a la zeolita aglomerada ácida antes de introducir el níquel, como consecuencia de que durante el proceso de reducción se pueden generar nuevos centros ácidos, como se ha comentado anteriormente. Sin embargo aunque este catalizador se calcinó a temperatura más elevada, 550°C, a fin de descomponer la etilendiamina que forma parte del complejo de níquel puede suceder que la descomposición no sea total, quedando un residuo carbonoso sobre los centros ácidos e inutilizándolos, lo que justificaría el menor valor de acidez total obtenido.

- Catalizador B1 (impregnación, $(\text{NO}_3)_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Figura 6.33).

La acidez total obtenida para este catalizador es similar a la del catalizador anterior, 0,185 meq/g, siendo menor la correspondiente a la zeolita, 0,038 meq/g, como se observa en la Figura 6.33, en la que aparece prácticamente un único pico asimétrico, enmascarándose el correspondiente a la zeolita.

Como se ha comentado anteriormente, este catalizador presenta aglomerados moleculares de níquel metálico, de tamaño de partícula relativamente grande, depositados sobre los cristales de zeolita y la superficie de la montmorillonita. Estos grandes aglomerados pueden bloquear parcialmente tanto los canales de la zeolita, como las cavidades de la montmorillonita, lo cual explica la disminución de acidez por la imposibilidad de acceder a los centros ácidos que se encuentran en su interior.

- Catalizador B2 (impregnación, AcNi, Figura 6.34).

En este caso se observa una disminución de la acidez correspondiente a la zeolita más acusada que la obtenida con el catalizador anterior por el bloqueo que producen los aglomerados moleculares de níquel metálico. Como se ha comentado, el tamaño de estos aglomerados metálicos es mayor en este catalizador que en el preparado a partir de nitrato de níquel, lo que justifica la mayor disminución de acidez. Por otro lado, el precursor es de naturaleza orgánica, por lo cual de forma similar al catalizador preparado por intercambio iónico con el complejo de etilendiamina, se calcinó a temperatura superior para eliminar totalmente la materia orgánica residual. Si esta calcinación no fue totalmente efectiva, puede quedar un residuo carbonoso pesado (coque) tanto sobre los centros ácidos como bloqueando los canales, lo que originaría el efecto observado.

En resumen, a partir de los resultados obtenidos sobre la acidez de estos catalizadores se puede concluir:

- Los catalizadores preparados mediante impregnación presentan una acidez inferior a la de la zeolita aglomerada antes de introducir el níquel. consecuencia de los grandes aglomerados existentes y que bloquean parcialmente el acceso a algunos de los centros ácidos del catalizador. Este efecto es mucho más acusado en el catalizador preparado a partir de acetilacetonato de níquel debido al mayor tamaño de estos aglomerados y la posible existencia de residuos carbonosos pesados.

- En el catalizador preparado a partir de intercambio iónico con el complejo de etilendiamina también se observa una disminución de la acidez, relacionada probablemente con el bloqueo parcial de centros ácidos por la presencia de residuos carbonosos pesados. En el catalizador preparado a partir del complejo acuoso no existe posibilidad de formación de tales residuos obteniéndose una acidez ligeramente superior a la de la zeolita aglomerada, debido a una generación de centros ácidos durante la reducción.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la caracterización de estos catalizadores (termogravimetría, TPR y TPD) los resultados de reacción obtenidos pueden explicarse de la siguiente forma:

Como se ha comentado en la Introducción (apartado 2.3.3.) la relación entre los centros metálicos y ácidos es fundamental en estos catalizadores, determinando su actividad y selectividad. Teniendo en cuenta que los catalizadores preparados por impregnación conducen a dispersiones de níquel menores que los preparados por intercambio, como consecuencia de la formación de agregados moleculares en el exterior de los cristales de zeolita, la relación entre los centros metálicos y ácidos será menor en los primeros.

Así pues en los catalizadores preparados por impregnación, los centros ácidos situados en las zonas próximas a los grandes aglomerados de níquel pueden catalizar las reacciones de isomerización y/o craqueo a partir de los carbocationes generados con las olefinas obtenidas en estos centros metálicos. Sin embargo, como la dispersión del metal no es buena, hay una gran proporción de centros ácidos que no pueden ser utilizados. Además, la presencia de estos aglomerados metálicos bloquean parcialmente los canales de la zeolita impidiendo la entrada en su interior donde se encuentran la mayor parte de los centros ácidos. Esto explica las bajas conversiones obtenidas con los catalizadores de impregnación frente a los de intercambio iónico, los cuales tienen una mayor dispersión metálica.

Por otro lado, la mayor proporción de isomerización frente a craqueo obtenida en los catalizadores preparados por impregnación frente a los de intercambio se debe también a la presencia de estos aglomerados de níquel, que provocan el denominado efecto "spillover" (elevadas concentraciones de especies atómicas de H, a partir de la adsorción disociativa del H₂) que promueven las reacciones de isomerización frente a las de craqueo.

En cuanto a la influencia de los precursores, en el caso de los catalizadores preparados por impregnación no existen grandes diferencias obteniéndose conversiones similares, mientras que en los preparados por intercambio iónico la conversión obtenida con catalizador preparado a partir del complejo acuoso presenta un valor prácticamente el doble que la del obtenido a partir del complejo

con etilendiamina debido a que la acidez correspondiente a la zeolita, responsable de la actividad catalítica, es también el doble.

Aunque los resultados obtenidos apuntan hacia la selección de la técnica de intercambio iónico con el complejo acuoso, pues conduce a catalizadores con mayor dispersión metálica y acidez superior, se prepararon dos nuevos catalizadores. El primero de ellos (B3) por impregnación con nitrato de níquel con un mayor contenido de éste (2,6%) con objeto de aumentar la conversión y el segundo (A3) mediante la combinación de las técnicas de intercambio e impregnación con el complejo acuoso y nitrato de níquel respectivamente (1,8%), con objeto de aumentar la proporción de isomerización frente a craqueo.

En la Figura 6.35 se representan gráficamente los parámetros de reacción y distribución de productos obtenidos con ambos catalizadores (Tabla 5.5), así como los realizados con A1 y B1, a efectos comparativos, y en las Figuras 6.36 y 37 se muestran las selectividades por átomos de carbono.

En primer lugar, comparando los resultados del catalizador preparado mediante impregnación con nitrato de níquel con un 2,6 % (B3) con el de un 1% (B1) se observa que aunque se obtiene una mayor conversión hacia isómeros del n-decano y en consecuencia también de la selectividad hacia los mismos (Figuras 6.35, 6.36), la conversión total es menor. Estos resultados indican que aumentando la cantidad de níquel introducida por impregnación no se consigue mejorar la relación entre ambas funciones lo que provocaría un aumento de conversión total, debido probablemente a la formación de partículas mayores de níquel que acentúan el fenómeno de "spillover" responsable del aumento en la selectividad del catalizador hacia la isomerización.

Asimismo se observa que, aumentando la cantidad de níquel (1,8%) mediante impregnación, del catalizador preparado por intercambio (A1), se obtuvo el esperado aumento en la selectividad hacia la isomerización, aunque la conversión total obtenida se reduce notablemente (6,6 %) hasta los valores obtenidos con los catalizadores preparados únicamente por impregnación. Ello es indicativo de que aunque en este catalizador la dispersión metálica sea superior al preparado sólo por impregnación (B1), debido al níquel introducido por intercambio, la formación de partículas

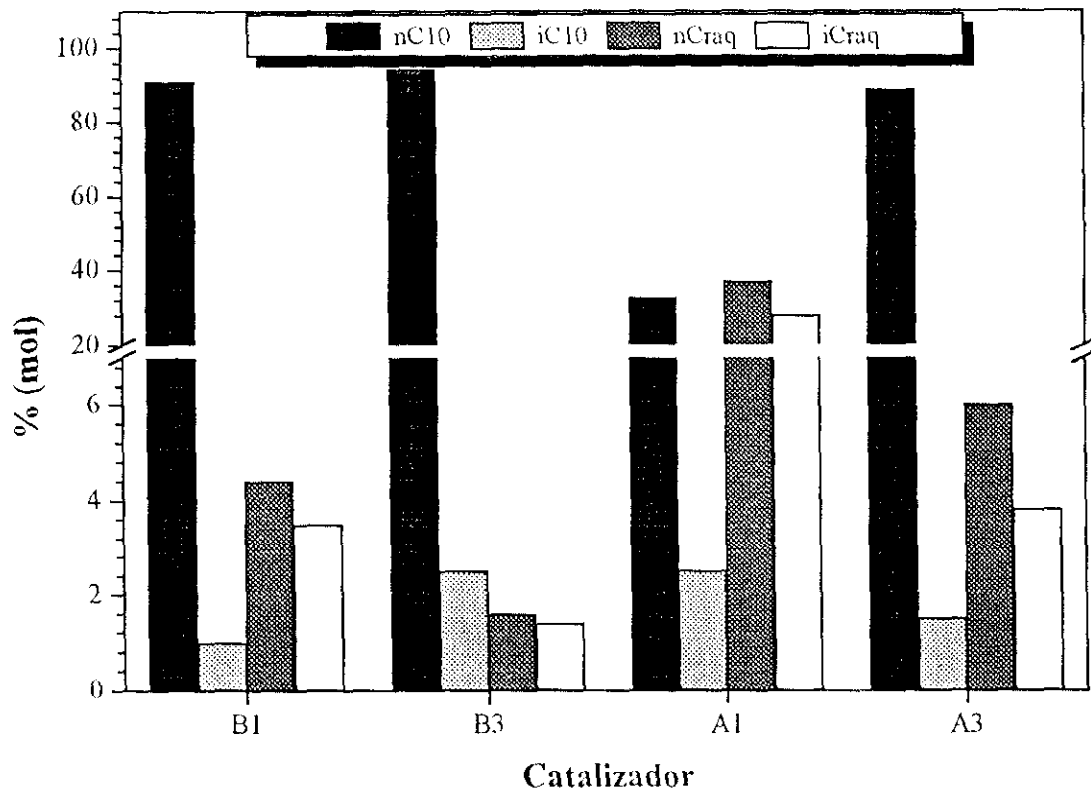
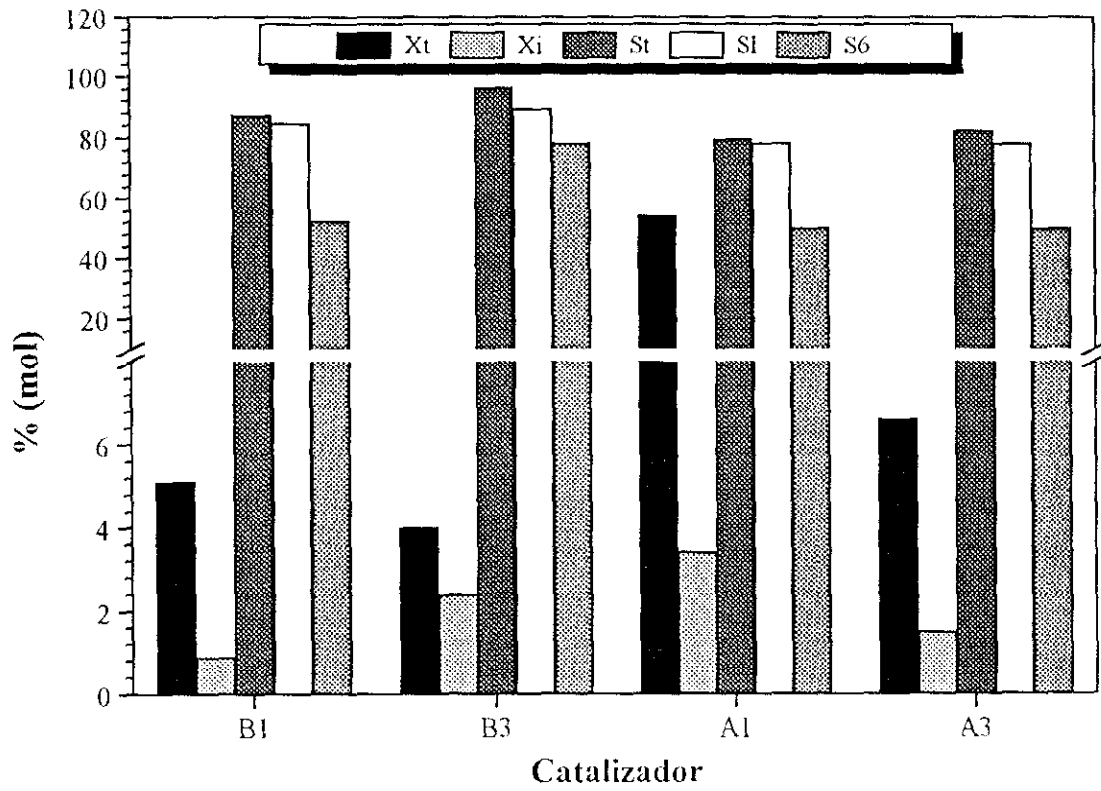


Figura 6.35 Influencia de la técnica y precursor del níquel
 $T_R = 290^\circ\text{C}$; $P_R = 50 \text{ atm}$; $W/M = 32 \text{ g/mol}$ y $t_R = 3 \text{ h}$.

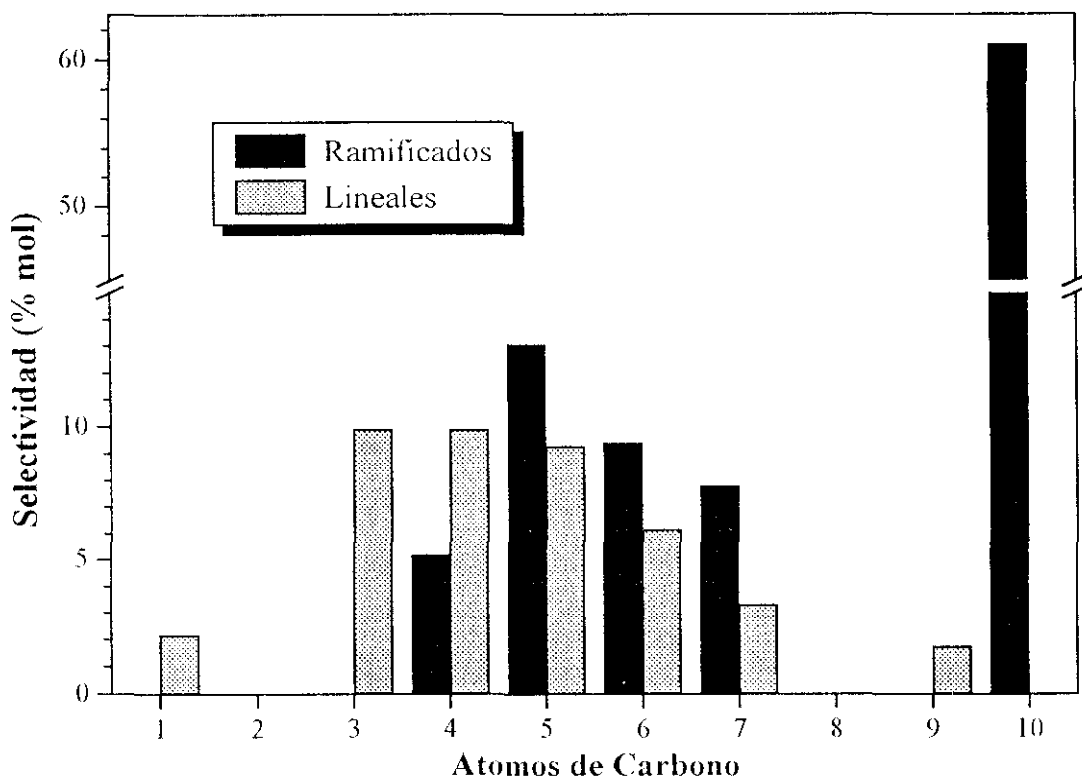


Figura 6.36 Selectividad de productos: Catalizador B3

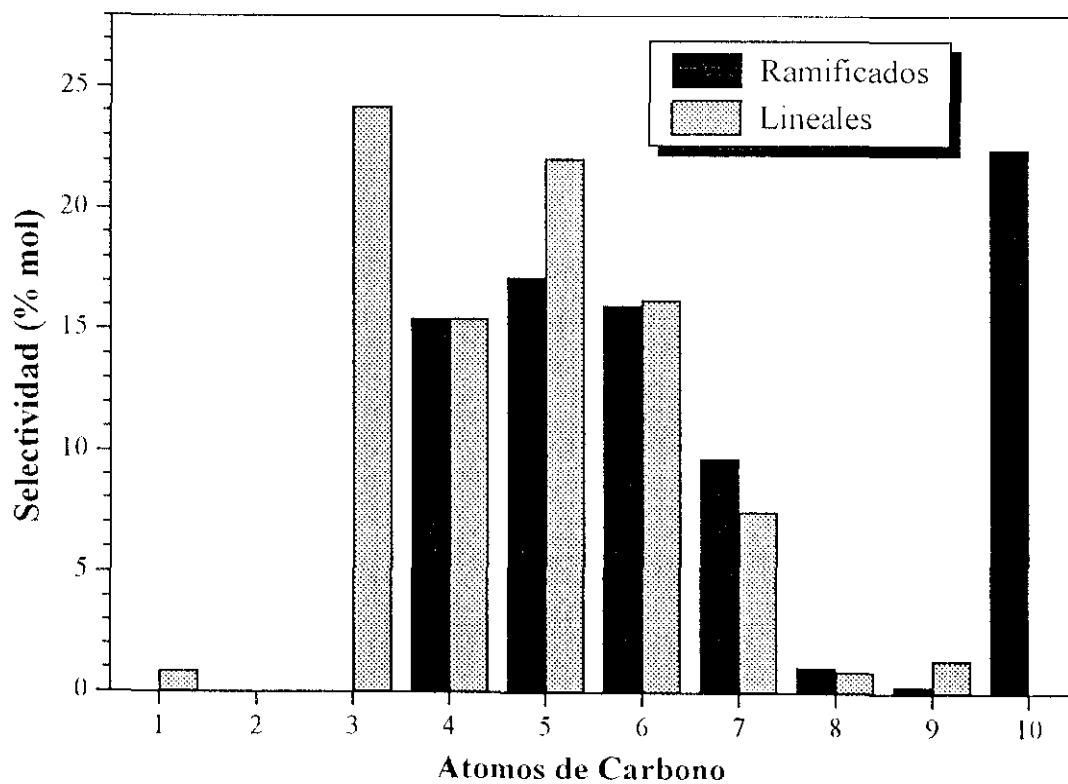


Figura 6.37 Selectividad de productos: Catalizador A3

grandes de níquel en el exterior de los cristales debe bloquear parcialmente los canales de la zeolita, impidiendo el acceso de los reaccionantes al interior de los mismos y en consecuencia disminuyendo la conversión total.

Teniendo en cuenta las bajas conversiones totales obtenidas por los catalizadores de impregnación por las razones que se han comentado, incluso cuando se combina con la de intercambio iónico, se descartó esta técnica como método viable para introducir el níquel en el catalizador en favor de la de intercambio iónico. En cuanto a los precursores utilizados en esta última se seleccionó el complejo acuoso de níquel que conduce a conversiones totales más elevadas con selectividades similares a las obtenidas con el preparado con el complejo de etilendiamina.

Por último, con objeto de determinar la actividad catalítica del catalizador preparado por intercambio iónico sin reducir el níquel y por otro lado comprobar si las condiciones de reducción utilizadas eran suficientes para reducir totalmente el metal, se prepararon dos nuevos catalizadores. El primero (A4) con un contenido en níquel de 0,94 % en el que se eliminó la etapa de reducción, y el segundo (A5) con el mismo contenido pero reducido en condiciones más severas (450°C; 40 Nml/min; 4 horas) que las condiciones utilizadas habitualmente (400°C; 20 Nml/min; 2 horas). En la Tabla 6.8 se resumen los parámetros de reacción obtenidos (Tabla 5.6).

Tabla 6.8 Condiciones de reducción.

Catalizador	A4	A1	A5
Reducción:			
T_r , °C	-	400	450
Q/W, Nml/min g	-	20	40
t_r , h	-	2	4
w_{Ni} , % peso	0,94	1,04	0,94
X_T (%)	21,5	53,9	44,5
X_I (%)	2,1	3,4	2,5
S_T (% mol)	74,3	79,4	81,2
S_L (% mol)	71,4	78,3	80,4
S_6 (% mol)	45,6	49,9	46,6

En primer lugar, si se comparan los resultados obtenidos con el catalizador sin reducir (A4) con el reducido en las condiciones habituales (A1) se observa que la conversión obtenida es mucho menor, indicativo de que el níquel sin reducir no tiene carácter hidrogenante/deshidrogenante y el catalizador actúa únicamente a través de los centros ácidos (mecanismo ácido) a diferencia del A1 (mecanismo bifuncional). Por otro lado, comparando los catalizadores reducidos en distintas condiciones, se observa que el correspondiente (A5) a mayor valor de temperatura, caudal y tiempo de reducción presenta menores valores de las conversiones que el reducido en las condiciones usuales (A1). Teniendo en cuenta que a mayor temperatura las partículas de níquel tienen mayor movilidad sobre la superficie del catalizador y que el tiempo de reducción también es mayor, la sinterización de éstas se producirá en mayor extensión, justificándose los menores valores de conversión obtenidos e indicando que el catalizador reducido en las condiciones anteriores se encuentra reducido totalmente. Este hecho se confirmó, realizando un TPR con el catalizador A1 reducido previamente en la instalación experimental, comprobándose que no se produce consumo de hidrógeno, lo que indica la total reducción del níquel.

iii) Selección de las condiciones de calcinación.

La posibilidad de que se produzcan modificaciones en la composición química, estructura, acidez, etc., en el catalizador, al someterlo a altas temperaturas, hace necesaria una etapa final de calcinación, previa a la reducción del metal hidrogenante, a fin de conseguir la estabilidad térmica del mismo.

Con objeto de seleccionar las condiciones óptimas de esta etapa de calcinación, se realizó una serie de experimentos, variando el tiempo y temperatura de la misma, presentándose los resultados obtenidos en la Tabla 5.7.

- Temperatura de calcinación.

En la Figura 6.38 se representan los parámetros de reacción y distribución de productos en función de la temperatura de calcinación. En ella se puede observar que tanto la conversión total como hacia isómeros del n-decano aumentan progresivamente con la temperatura hasta alcanzar un valor prácticamente constante a partir de 400°C.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el apartado anterior, no es de esperar que la calcinación afecte de forma significativa sobre la función metálica, ya que el níquel se encuentra intercambiado en los centros ácidos y el único cambio significativo apreciado es la eliminación del agua que forma el ión complejo de níquel (Figura 6.15). Así pues estos resultados se deben a los cambios producidos en la calcinación de la zeolita ZSM-5 en su forma ácida (*Serrano, 1990*).

Por un lado, la calcinación provoca un incremento en los centros ácidos de Lewis, respecto a los que tiene inicialmente, como consecuencia de la deshidroxilación de los centros de Brønsted, modificándose así la relación entre los centros de Lewis y Brønsted y en consecuencia la acidez de la zeolita.

Además la calcinación afecta a la distribución de la fuerza ácida de la zeolita, aumentando la fuerza de los centros de Brønsted.

Así pues, los resultados obtenidos se pueden explicar por la existencia de estos dos fenómenos contrapuestos: aumento inicial del número de centros ácidos Brønsted más fuertes y deshidroxilación progresiva de los mismos, formándose centros de Lewis, más débiles, los cuales no intervienen en las reacciones de hidroisomerización (*Gianneto y col., 1986*). A temperaturas bajas predomina el primero, mientras que según aumenta la temperatura se pone de manifiesto el segundo el proceso de deshidroxilación.

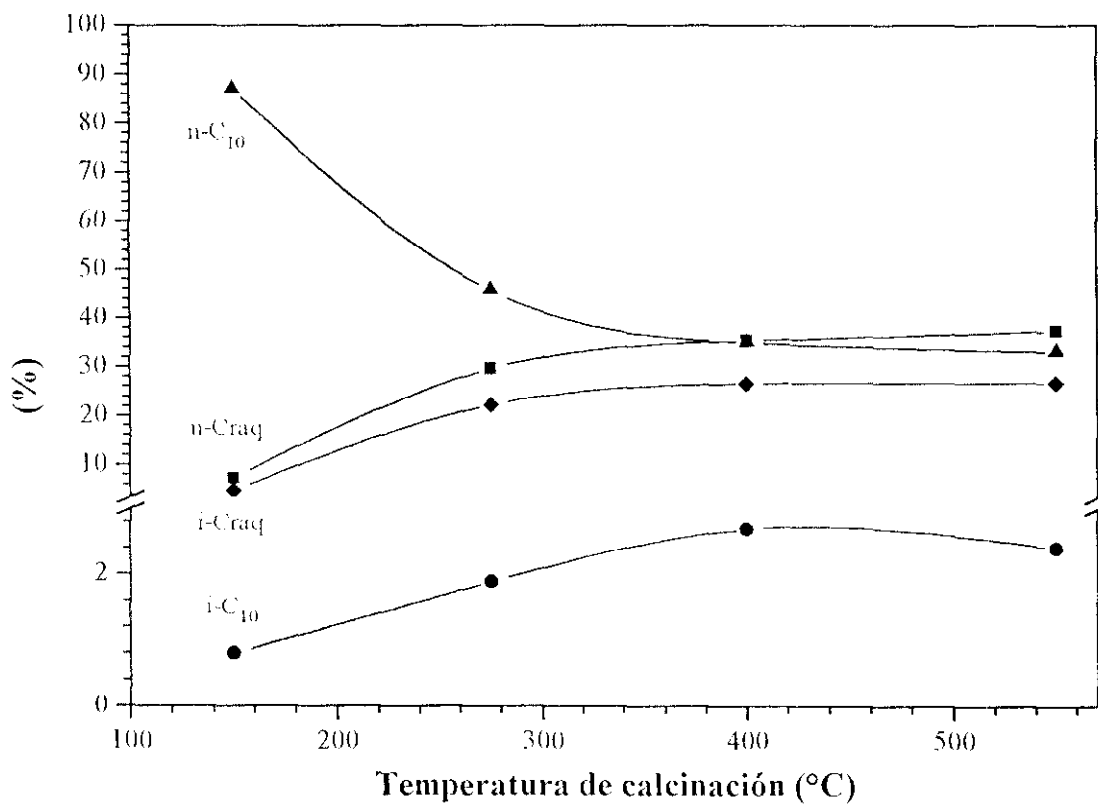
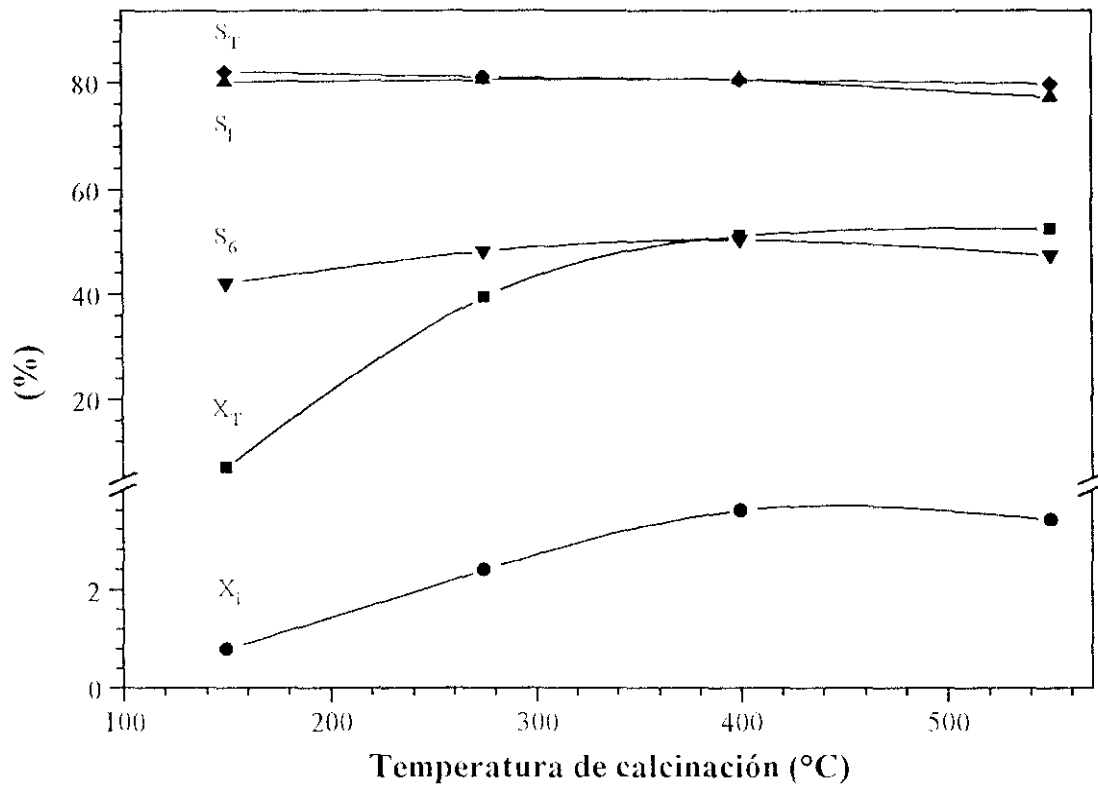


Figura 6.38 Influencia de la temperatura de calcinación del catalizador

$T_R = 290^\circ\text{C}$; $P_R = 50\text{ atm}$; $W/M = 31\text{ g/mol}$ y $t_R = 3\text{ h}$.

- Tiempo de calcinación.

En la Figura 6.39 se representan los parámetros de reacción y distribución de productos en función del tiempo de calcinación, representándose por tiempo cero de calcinación el catalizador sin calcinar. Como se puede observar, a partir de un tiempo de calcinación de cuatro horas, los parámetros de reacción tienden a un valor constante.

Como consecuencia de estos resultados, se seleccionó una temperatura de 400°C y un tiempo de cuatro horas.

iv) Influencia de la relación Si/Al.

Como se ha comentado en la Introducción, la zeolita ZSM-5 presenta la propiedad de poder modificar su relación Si/Al, dentro de ciertos límites, y en consecuencia sus propiedades ácidas, sin que su estructura sufra cambios significativos. Así pues a fin de determinar la influencia de dicha relación y seleccionar la más adecuada se realizaron tres experimentos con catalizadores preparados con zeolitas de tres relaciones Si/Al diferentes (15, 30 y 44) para el mismo contenido en níquel, recogiendo los resultados obtenidos en las Tablas 5.7 (Exp. 7.4), y 5.8.

En la Figura 6.40 se representan los parámetros de reacción que se resumen en la Tabla 6.9, así como la distribución de productos obtenidos con estos tres catalizadores, a la vista de los cuales se puede deducir que:

- El catalizador preparado con la zeolita de relación intermedia ($\text{Si/Al} = 30$) es el que presenta mayor conversión total, mientras los otros dos presentan un valor ligeramente inferior y similar entre ambos.

- La relación entre isomerización y craqueo, X_I/X_T , resulta ser inferior para el catalizador de mayor relación Si/Al conduciendo los otros dos a valores similares.

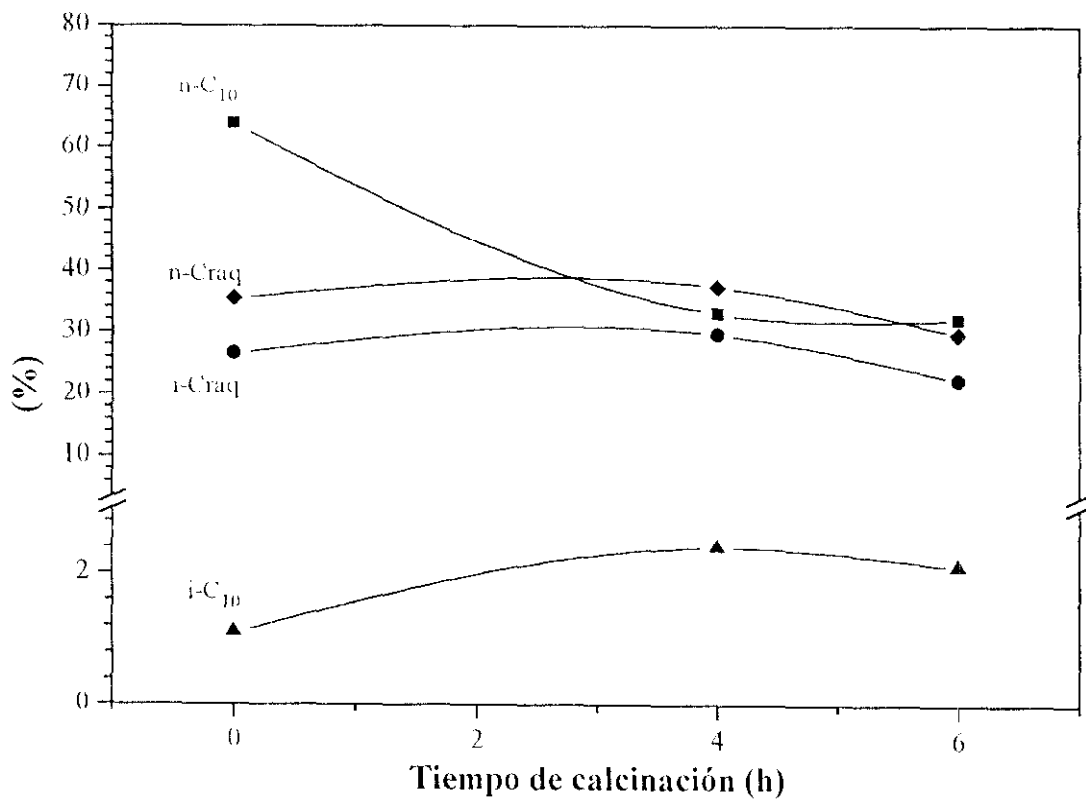
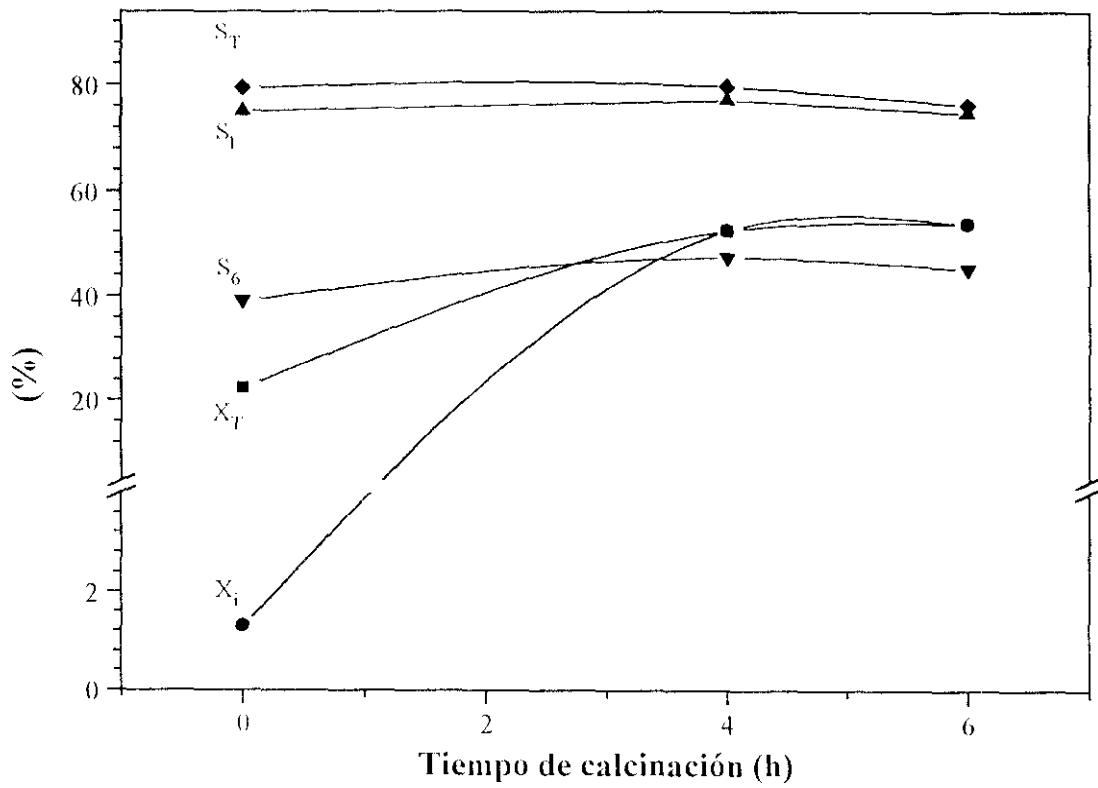


Figura 6.39 Influencia del tiempo de calcinación del catalizador

$T_R = 290^\circ C$; $P_R = 50 \text{ atm}$; $W/M = 31 \text{ g/mol}$ y $t_R = 3 \text{ h}$.

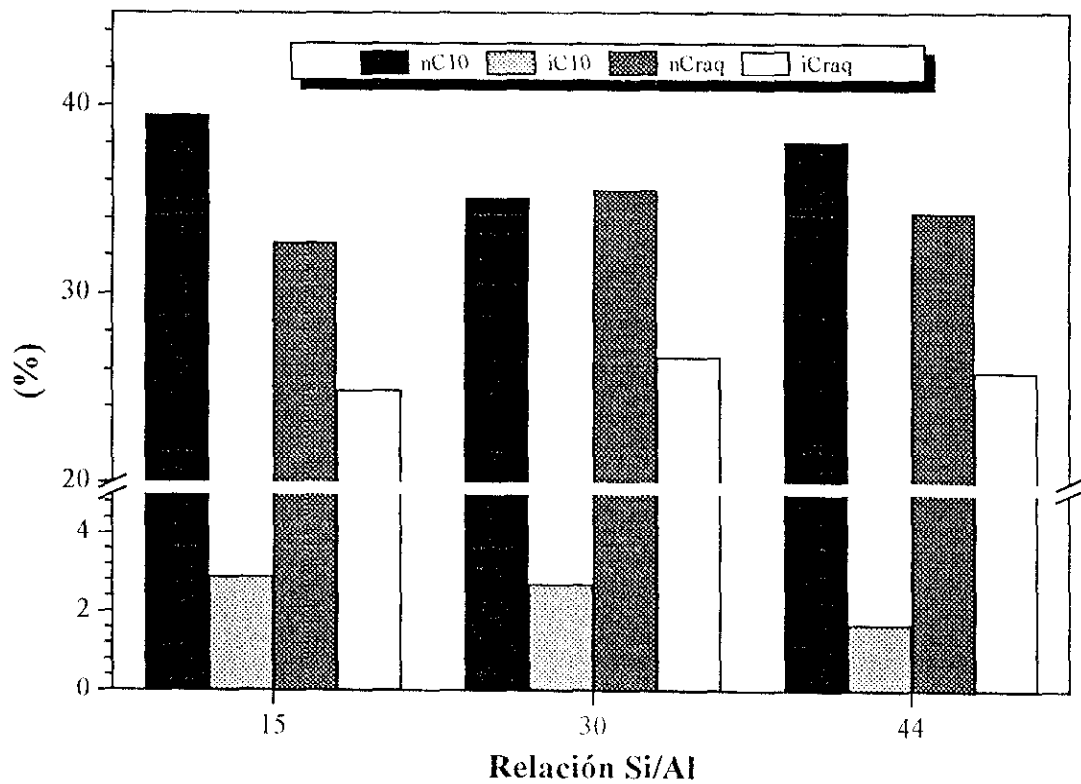
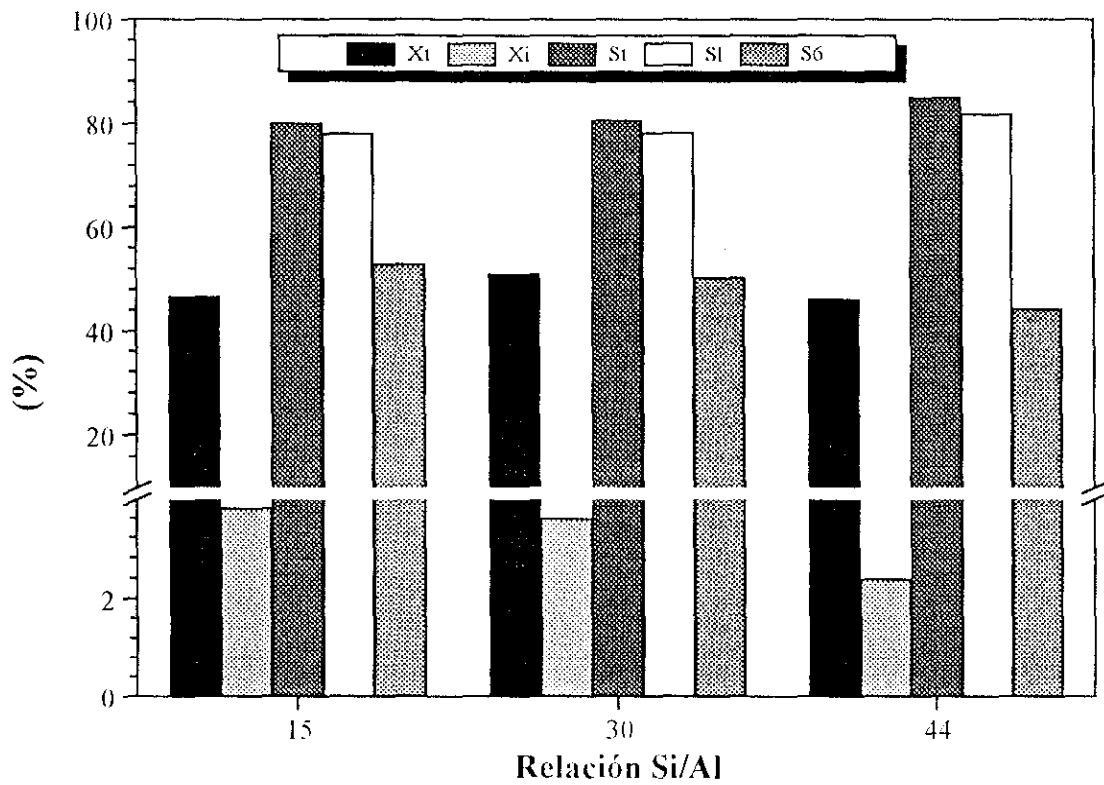


Figura 6.40 Influencia de la relación Si/Al de la zeolita ZSM-5.

$T_R = 290^\circ\text{C}$; $P_R = 50 \text{ atm}$; $W/M = 32 \text{ g/mol}$ y $t_R = 3 \text{ h}$.

Tabla 6.9 Influencia de la relación Si/Al: Parámetros de reacción.

Relación Si/Al	15	30	44
w_{Ni} (% peso)	0,95	0,92	0,92
X_T (%)	46,7	51,0	46,1
X_I (%)	3,8	3,6	2,4
X_I/X_T (%)	8,1	7,0	5,2
S_T (% mol)	80,1	80,6	85,0
S_I (% mol)	78,1	78,2	81,8
S_o (% mol)	52,9	50,3	44,3

- El catalizador de mayor relación Si/Al presenta mayor selectividad hacia isómeros totales y menor selectividad hacia mayores de seis átomos de carbono, indicativo de que además de originar mayor craqueo, los productos tienen mayor proporción de ligeros.

A fin de determinar las diferencias de acidez entre los tres catalizadores se realizaron las desorciones térmicas programadas de amoníaco de los mismos. Los resultados obtenidos a partir de las curvas de desorción (Figura 6.41) se resumen en la Tabla 6.10, expresándose la acidez correspondiente a la montmorillonita y zeolita en % de la total, por gramo de catalizador y por gramo de montmorillonita y zeolita, respectivamente.

Teniendo en cuenta que al disminuir la relación Si/Al de la zeolita aumenta el número de centros ácidos en la misma, la acidez correspondiente a la zeolita en los tres catalizadores preparados debería aumentar en este mismo sentido. Sin embargo se obtuvo un valor mínimo de la misma para la zeolita de relación Si/Al intermedia, mientras que la acidez total y la correspondiente a la montmorillonita aumentan según disminuye aquella.

Estos resultados se pueden explicar, teniendo en cuenta que como se ha comentado en el apartado 6.1.2.i, aglomeración de la zeolita, puede ocurrir un reintercambio en estado sólido entre los protones de la zeolita y cationes de la montmorillonita durante la etapa de calcinación del catalizador, efecto que se producirá en mayor extensión cuanto mayor sea la cantidad de centros

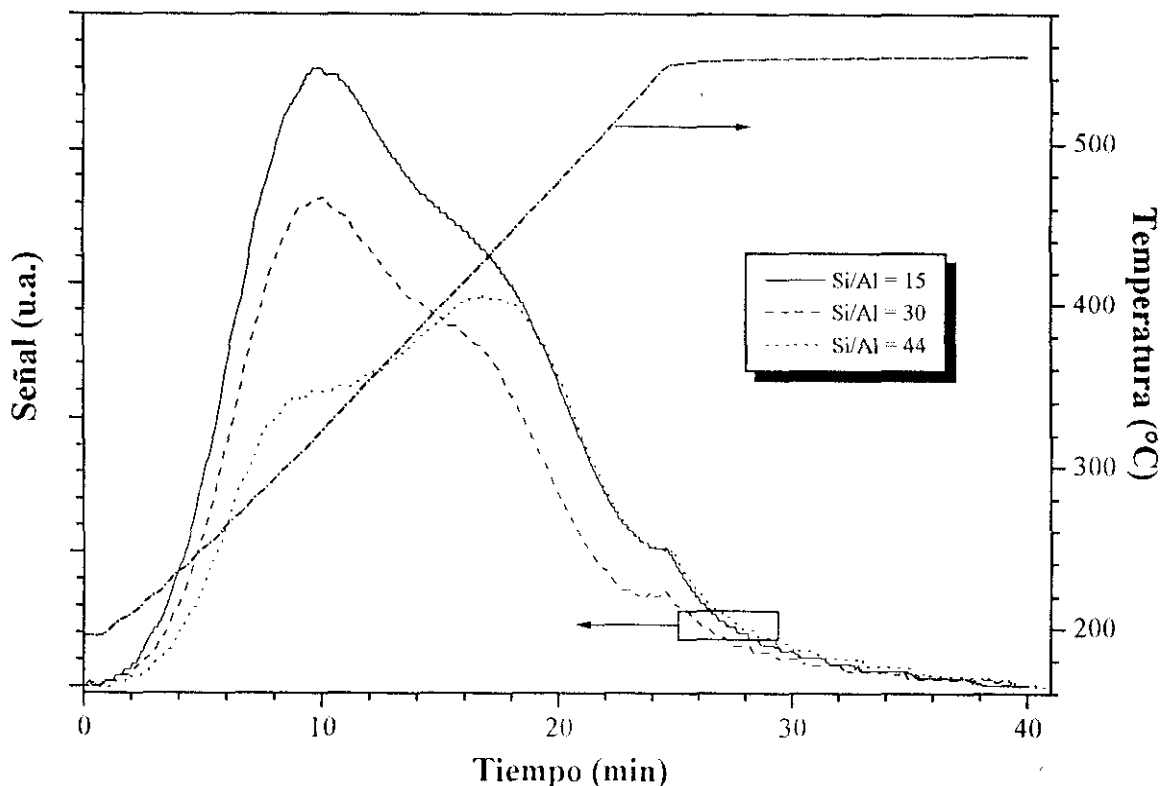


Figura 6.41. Influencia de la relación Si/Al: TPD.

Tabla 6.10 Influencia de la relación Si/Al: Acidez (TPD)

Si/Al	Acidez total	Acidez montmorillonita		Acidez zeolita			
	meq/g cat	(%)	meq/g cat	meq/g mont	(%)	meq/g cat	meq/g zeo.
15	0,341	57,8	0,197	0,303	42,2	0,144	0,411
30	0,255	63,6	0,167	0,257	34,6	0,088	0,250
44	0,242	42,6	0,103	0,158	57,4	0,139	0,390

ácidos de la zeolita (menor relación Si/Al), aumentando la acidez de la montmorillonita a costa de la de la zeolita, como se observa en la Figura 6.41. Así pues, el valor menor de la acidez de la zeolita en el catalizador correspondiente a la relación Si/Al intermedia, se debe a dos efectos contrapuestos: por un lado cuanto mayor es esta relación menos centros ácidos tiene la zeolita, con lo cual su acidez debería ser menor, pero por otro lado también será menor la extensión del intercambio iónico en estado sólido, apareciendo el mínimo comentado.

Los resultados obtenidos en la desorción de amoníaco parecen no estar de acuerdo con los de reacción, pues precisamente el catalizador de menor valor de acidez correspondiente a la zeolita ($\text{Si}/\text{Al} = 30$), responsable en principio de la actividad catalítica, es precisamente el que presenta un valor mayor de la conversión total.

Como se ha comentado en la Introducción, la actividad catalítica de una zeolita está determinada por el número de átomos de aluminio tetraédrico existentes en su red cristalina. La sustitución isomórfica de un átomo de silicio por un átomo de aluminio genera un exceso de carga negativa que tiene que ser compensada por un catión. En el caso de catalizadores ácidos, este catión suele ser un protón, de forma que inicialmente cada átomo de aluminio tiene asociado un centro ácido de Brönsted. Sin embargo, el tratamiento de la zeolita a temperatura elevada provoca una transformación de los mismos en centros de Lewis por deshidroxilación de parte de aquellos.

También hay que tener en cuenta, que no todos los centros ácidos tienen la misma fuerza, con lo cual no todos pueden ser activos para catalizar una reacción determinada. La fuerza de un centro asociado a un átomo de aluminio de la red cristalina depende del entorno químico que le rodea. En general, se admite que la carga positiva sobre el protón y en consecuencia su fuerza ácida, aumenta cuanto menor es el número de átomos de aluminio que se encuentran en las proximidades de ese centro, es decir, cuanto mayor es la relación Si/Al de la zeolita (*Barthomeuf y Beaumont, 1973; Senchenya y col., 1986; Guisnet y col., 1991*).

Otros autores (*Meshram y col., 1986*) han observado además, que la disminución de la relación Si/Al en la zeolita ZSM-5 va acompañada de la existencia de especies de aluminio fuera de la red cristalina ($\text{Al}(\text{OH})^+$ y $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$) que interaccionan con los centros ácidos de Brönsted, originando un nuevo tipo de centros de acidez elevada. Dado que los centros ácidos fuertes, asociados a átomos de aluminio de la red, están situados en las intersecciones de los canales de la zeolita ZSM-5, se ha propuesto que la probabilidad de existencia de especies de aluminio extrared se incrementa notablemente para contenidos en aluminio superiores a cuatro átomos por celdilla unidad.

La discriminación entre acidez fuerte y débil correspondiente a zeolita y montmorillonita, respectivamente, comentada anteriormente (Tabla 6.9) se ha realizado por la deconvolución de dos picos de desorción de amoníaco que se encuentran solapados, método que es válido para distinguir centros de diferencias ácidas considerables. Sin embargo, este método no se puede aplicar cuando interesa calcular con cierta precisión la cantidad de centros ácidos que tienen una fuerza ácida determinada. Sí se observa la curva TPD obtenida para la zeolita ácida en polvo (Figura 6.5) se observa un único pico relativamente ancho indicativo de una distribución de fuerzas ácidas, no pudiéndose distinguir entre centros ácidos de Brönsted y Lewis.

En definitiva, con la técnica utilizada no se puede obtener cuantitativamente la distribución de fuerza ácida ni por tanto las variaciones que la relación Si/Al puede introducir en la misma.

Por otra parte al modificar la relación Si/Al, manteniendo constante el contenido en níquel en los catalizadores se modifica la relación entre centros metálicos y ácidos, con lo cual los resultados de reacción obtenidos no pueden ser atribuídos exclusivamente a variaciones de la relación Si/Al.

Teniendo en cuenta los aspectos comentados la selección de la relación Si/Al se realizó en función de los resultados de reacción. La zeolita de relación mayor se descartó teniendo en cuenta que presenta una mayor proporción de craqueo y menor selectividades hacia isómeros de seis o más átomos de carbono, seleccionándose por ello la zeolita de relación Si/Al intermedia, que conduce a la mayor conversión total, con una relación de isomerización a craqueo similar a la zeolita de relación Si/Al inferior.

v) Influencia de la relación centros metálicos/centros ácidos.

A fin de determinar la influencia de la relación de centros metálicos/ácidos, se realizó una serie de ocho experimentos modificando el contenido en níquel del catalizador manteniéndose constante el resto de condiciones de preparación y composición del catalizador. Los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 5.3 (Exp. 3.1), 5.4 (Exp. 4.1), 5.7 (Exp. 7.4) y Tabla 5.9.

En la Tabla 6.11 se resumen los parámetros de reacción que se han representado en la Figura 6.42 junto a la distribución de productos, en función del contenido en níquel.

Tabla 6.11 Influencia de la relación centros metálicos/ácidos.

Experimento	8.1	3.1	8.2	6.4	4.1	8.3	8.4	8.5
w_{Ni} (% peso)	0,00	0,25	0,75	0,92	1,04	1,10	1,5	2,48
X_T (%)	23,1	29,4	26,1	51,0	53,9	58,1	46,0	42,5
X_I (%)	1,6	1,9	1,6	3,6	3,4	4,4	3,0	4,3
S_T (% mol)	78,3	88,0	78,9	80,6	79,4	81,4	81,0	77,2
S_I (% mol)	76,5	85,1	77,0	78,2	78,3	79,8	79,2	75,9
S_G (% mol)	44,9	49,0	46,1	50,3	49,9	49,5	47,1	41,4

Como puede observarse se obtiene un valor máximo de la conversión total para un contenido de níquel de 1,1 %, mientras que la conversión hacia isómeros del n-decano aumenta ligeramente presentando para ese mismo contenido un aumento relativamente grande. Las distintas selectividades hacia isómeros en los productos de craqueo no sufren variaciones significativas.

En los catalizadores bifuncionales de hidroisomerización que se utilizan en este proceso, como se ha comentado en la Introducción (apartado 2.3.3), se pueden considerar cinco etapas de reacción: 1) deshidrogenación de la parafina inicial en un centro metálico, 2) transporte de olefinas desde los centros metálicos a los centros ácidos, 3) formación de un carbocatión en los centros ácidos que evoluciona mediante reacciones de craqueo y/o isomerización, 4) transporte de las olefinas generadas en los centros ácidos a partir de los carbocationes iniciales, craqueados y/o isomerizados hacia los centros metálicos e 5) hidrogenación de estas olefinas en los centros metálicos (Figura 6.43).

La relación entre los centros metálicos y ácidos influye decisivamente en el comportamiento de estos catalizadores, definiéndose el catalizador bifuncional ideal como aquel en el que la etapa controlante del proceso sea la reacción de los carbocationes en los centros ácidos (*Gianneto y col., 1986*).

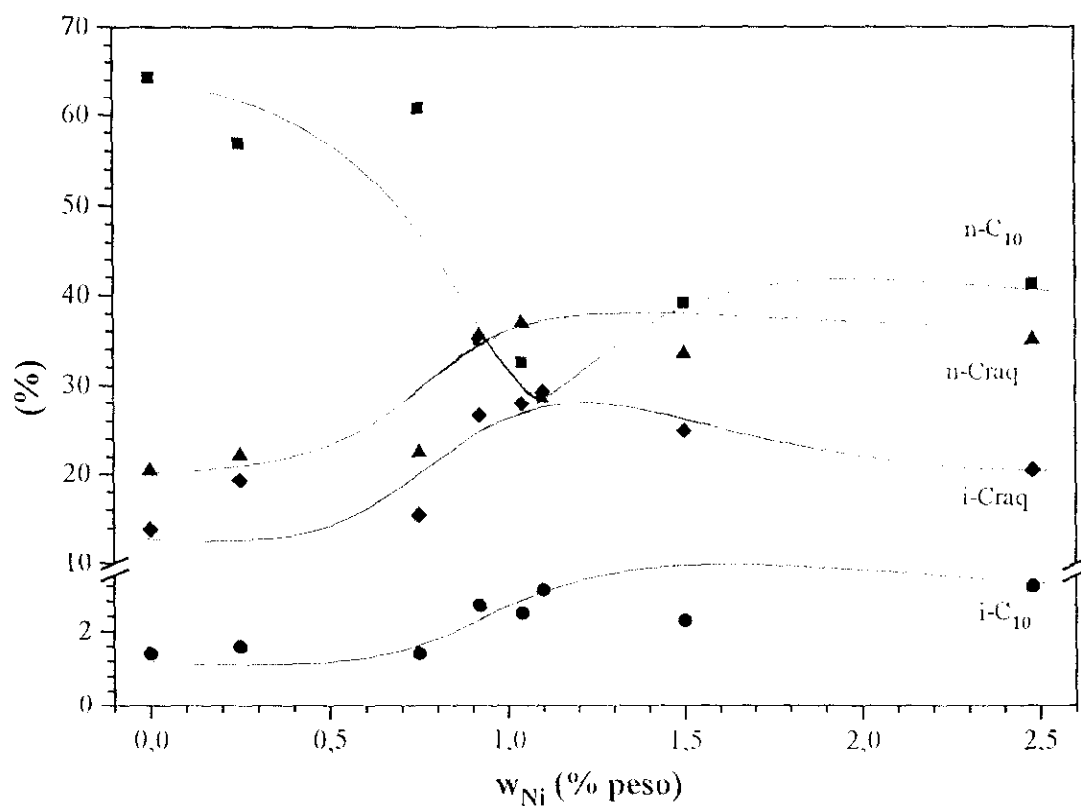
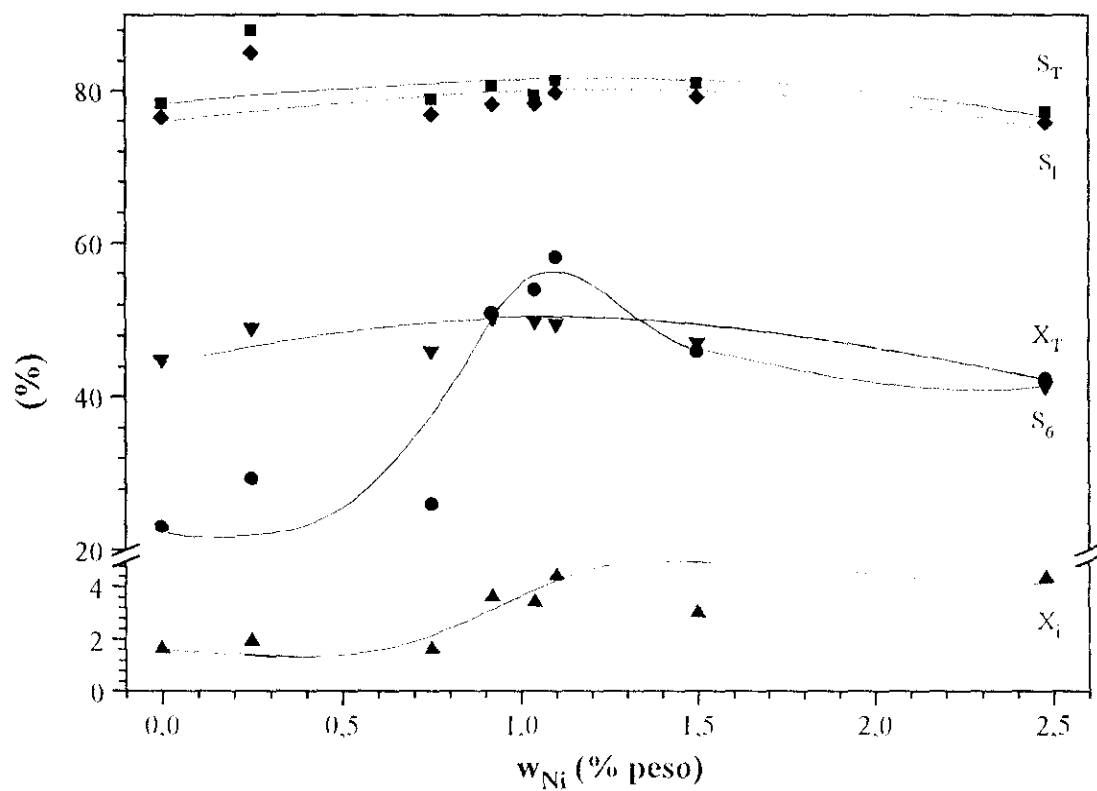
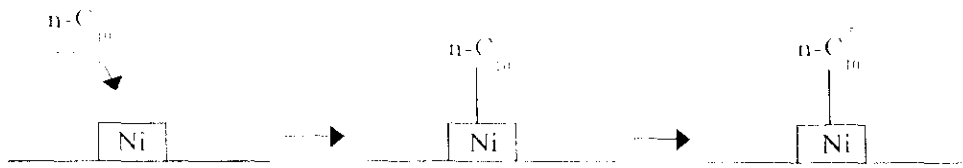


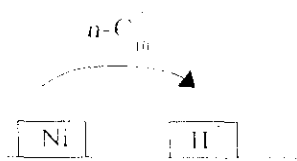
Figura 6.42 Influencia de la relación centros metálicos/ácidos

$T_R = 290^\circ C$; $P_R = 50$ atm; $W/M = 32$ g/mol y $t_R = 3$ h.

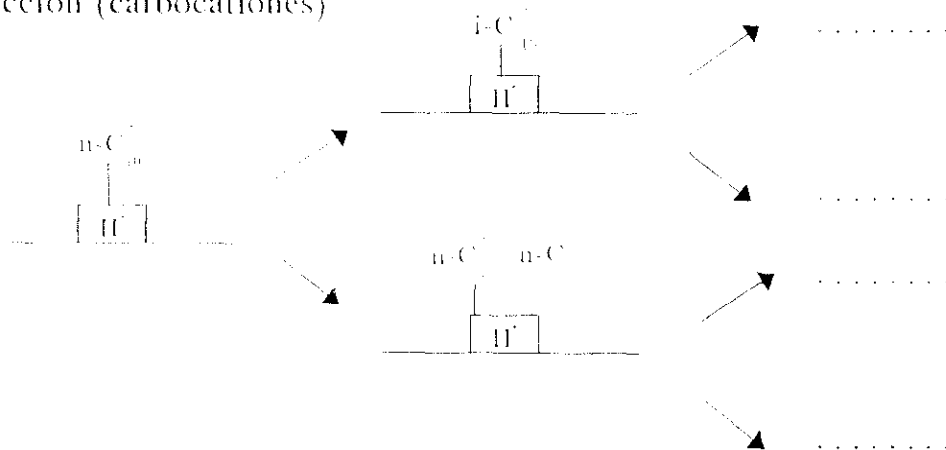
1) Generación de olefinas



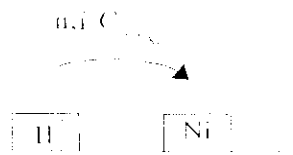
2) Transporte de olefinas



3) Reacción (carbocationes)



4) Transporte de olefinas



5) Saturación de olefinas

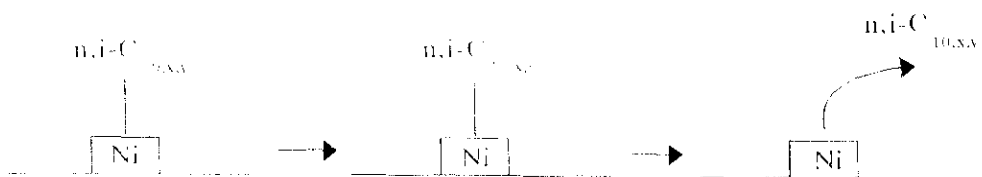


Figura 6.43 Etapas del mecanismo bifuncional de hidroisomerización

Así pues, cuando el número de centros ácidos es muy superior al de centros metálicos, éstos últimos no son suficientes para generar olefinas como para que aquellos se utilicen al máximo de su actividad (control de la función metálica). Además durante la difusión de los productos de craqueo e isomerización primarios encuentran el suficiente número de centros ácidos para continuar reaccionando vía isomerización y craqueo secundarios hasta su transformación última en productos de craqueo y/o coque.

Por el contrario, cuando la relación entre los centros ácidos y metálicos no es tan elevada, el número de centros metálicos o su actividad genera suficientes olefinas, y la actividad total 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.

Así pues, a bajos contenidos de níquel (control de la función metálica) según aumenta éste, crecerá la cantidad de olefinas generadas a partir del n-decano, y por tanto la utilización de los centros ácidos y en consecuencia la conversión, aumentan en el mismo sentido. A partir de un contenido en níquel alrededor del 1% aunque la función metálica deja de ser la etapa controlante, los isómeros y productos de craqueo formados tienen mayor probabilidad de adsorberse en los centros metálicos que en los ácidos, hidrogenándose a la parafina correspondiente y tendiendo a disminuir la conversión.

Por otro lado, el aumento de la conversión hacia isómeros del n-decano con el contenido en níquel, más acusado para contenidos en níquel próximos al 1% donde se produce el cambio de control de la función metálica a ácida, se explica teniendo en cuenta que cuanto mayor es la proporción de níquel, existe mayor posibilidad de que los productos de isomerización primaria se saturan en un centro metálico y no evolucionen mediante craqueo en los centros ácidos.

A la vista de los resultados obtenidos se seleccionó el catalizador con un contenido en níquel de un 1,1% en peso, con el cual se obtienen mayor conversión total e isómeros de n-decano.

Finalmente a modo de resumen se presentan las condiciones de preparación y composición del catalizador seleccionadas para el estudio de la hidroisomerización de n-parafinas:

- Composición del catalizador:

Aglomerante: Montmorillonita sódica, con una relación en peso respecto a la zeolita (65/35)

Func. ácida: HZSM-5, con una relación Si/Al de 30.

Func. metálica: 1,1 % en peso

- Condiciones de preparación:*Agglomeración:*

- Suspensión acuosa de las formas sódicas de montmorillonita y zeolita
- Secado del residuo sólido del filtrado de la suspensión acuosa anterior a 100 °C durante 12 horas
- Calcinación de la zeolita aglomerada: 550°C durante 15 horas.

Incorporación de funciones:

- Intercambio iónico con HCl, 0,6 M; 35 ml/g de catalizador
- Intercambio iónico con $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, 2 M; 35 ml/g de catalizador
- Secado: 110°C; 2 horas
- Calcinación: 400°C; 4 horas

Reducción del metal:

- Reducción con hidrógeno: 400°C; 10 atm., 20 Nml/g min; 2 horas

6.1.3 Influencia de las condiciones de operación.

El estudio de las condiciones de operación se realizó con el catalizador seleccionado, cuya composición y método de preparación se resumen en el apartado anterior.

i) Influencia del tiempo de reacción

Teniendo en cuenta que la reacción de hidroisomerización implica la interacción de hidrocarburos con los centros ácidos de la zeolita, es muy probable que se produzca formación de coque en éstos centros, bloqueando tanto la estructura interna de canales como la superficie externa de la zeolita. En estas circunstancias, como la reacción de hidroisomerización se lleva a cabo en régimen discontinuo, al variar el tiempo de reacción, y en consecuencia el tiempo de utilización del catalizador, se modificará el grado de desactivación del mismo.

Con objeto de comprobar el efecto del tiempo de reacción sobre la posible desactivación y elegir el más adecuado para realizar el estudio de condiciones de operación, se realizaron cinco experimentos (Tabla 5.10) modificando el tiempo de reacción, t_R , entre dos y seis horas y la relación catalizador/n-decano, W/M , entre 16 y 47 g/mol, de tal forma que el producto de ambos permanezca constante ($(W/M)t_R = 96$ g/mol h). Los resultados obtenidos se representan gráficamente en la Figura 6.44 donde se muestra la variación de los parámetros de reacción y distribución de productos con el tiempo de reacción.

Como puede observarse la conversión total y hacia isómeros del n-decano disminuyen al aumentar el tiempo de reacción, con un descenso acentuado durante las tres primeras horas, permaneciendo prácticamente constantes hasta un tiempo de cinco horas, tiempo a partir del cual ambos parámetros disminuyen lentamente. Las selectividades hacia isómeros presentan una variación menor y con una tendencia inversa. Los efectos observados pueden explicarse si se tiene en cuenta la parcial desactivación del catalizador que hace disminuir la actividad catalítica del mismo al aumentar el tiempo de reacción, por lo cual no se obtiene un valor constante de la conversión total como era de esperar.

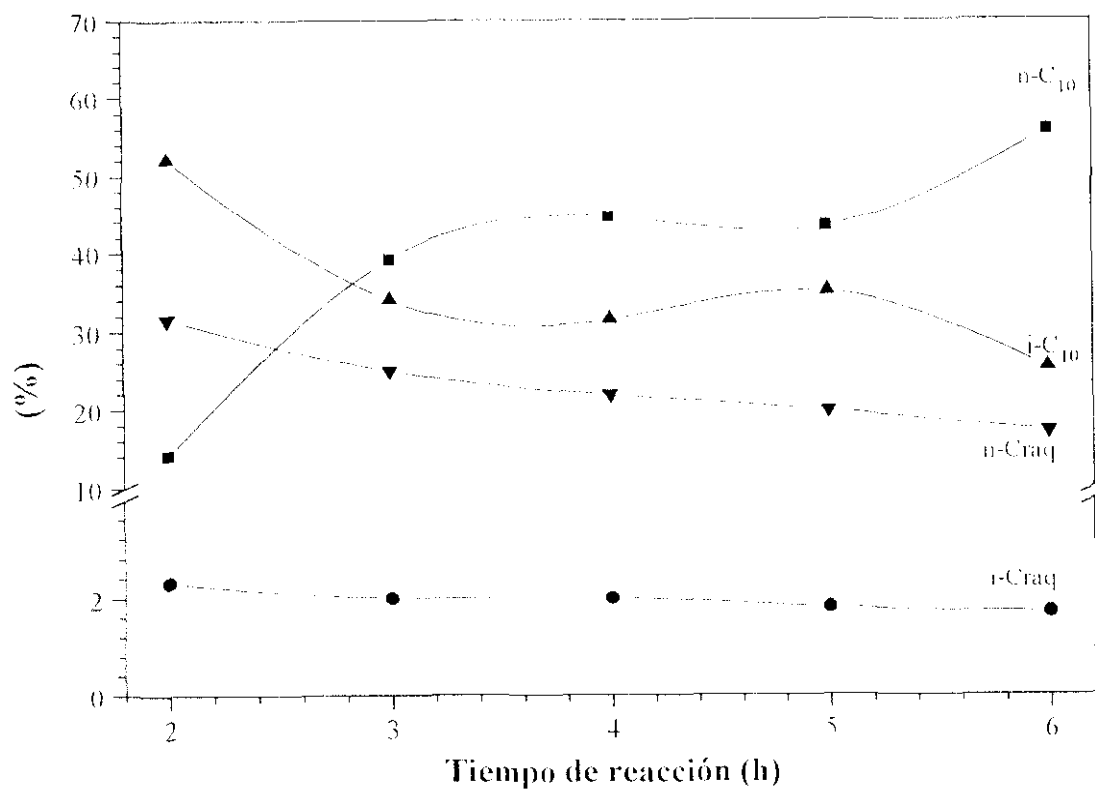
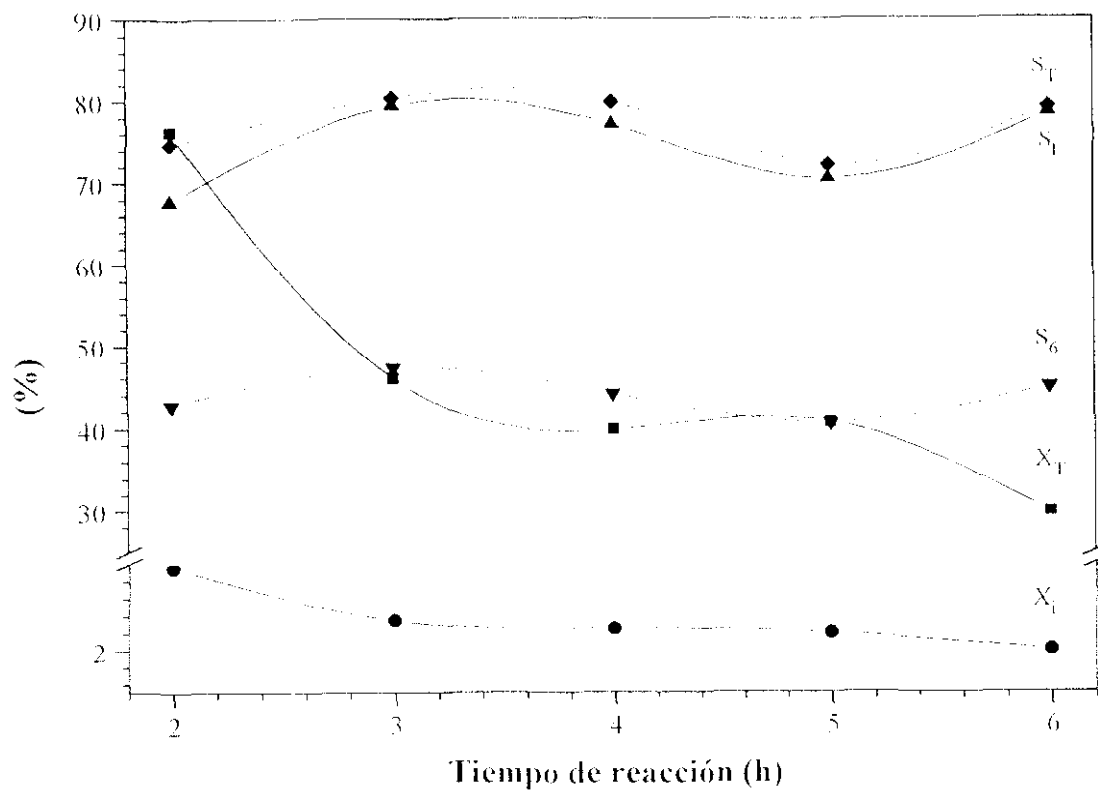


Figura 6.44 Influencia del tiempo de reacción.
 $T_R = 290^\circ\text{C}$; $P_R = 50 \text{ atm}$; $(W/M) t_R = 96 \text{ g/mol}$

Para comprobar que los efectos observados se deben realmente a la desactivación, se realizó un experimento adicional de dos horas de duración con el mismo catalizador utilizado en el experimento 10.1 y en las mismas condiciones experimentales (Tabla 5.10, Exp. 10.6). La conversión total obtenida con el catalizador reutilizado (56,4 %) es menor que la que presenta el catalizador fresco (76,3 %) lo que confirma que el catalizador sufre una desactivación apreciable con el tiempo de utilización.

Por ello se seleccionó un tiempo de reacción de cuatro horas para el cual el catalizador se encuentra parcialmente desactivado pero manteniendo su actividad prácticamente constante en un amplio intervalo.

ii) Primer diseño factorial de experimentos, 2³.

Con objeto de estudiar la influencia de las condiciones de operación sobre la actividad y selectividad del catalizador seleccionado, se consideraron las siguientes variables como más significativas:

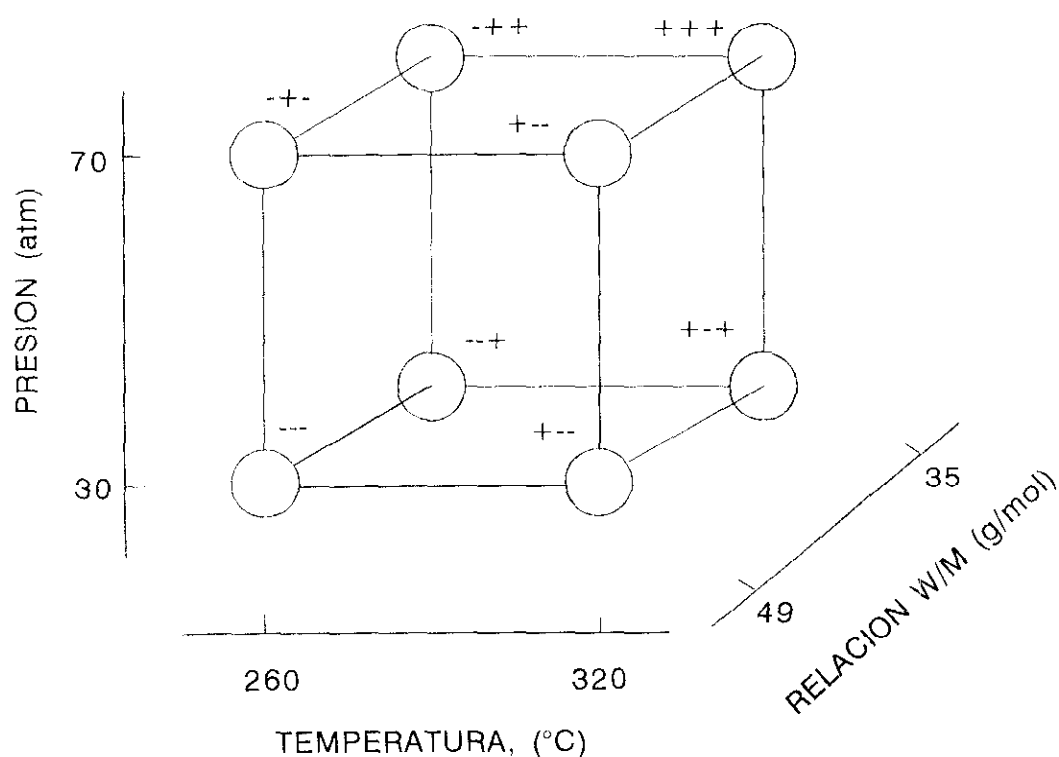
- Temperatura, T_R (°C)
- Presión, P_R (atm)
- Relación catalizador/n-decano, W/M (g/mol)

Para ello se realizó un diseño factorial de experimentos con tres variables a dos niveles (diseño 2³), que implica la realización del mínimo número de aquellos y que permite obtener suficiente información sobre la influencia de las variables en estudio (*Akhanazanova y Kefarov, 1982; Davies y col., 1979*).

En la Tabla 6.12 se indican los intervalos de las variables seleccionados para el diseño (niveles -1 y +1) así como el punto central en el que se realizan las replicaciones para determinar el error experimental necesario para el cálculo de significación de las influencias de los factores y sus interacciones. En la Figura 6.45 se muestra la representación geométrica del diseño planteado.

Tabla 6.12 Primer diseño factorial: Niveles de los factores

Variable	Factor	Nivel inferior (-1)	Nivel central (0)	Nivel superior (+1)
Temperatura (°C)	X	260	290	320
Presión (atm)	Y	30	50	70
Relación W/M (g/mol)	Z	25	37	49

Figura 6.45 Representación geométrica del diseño factorial 2³.

Se eligieron como funciones objetivo las conversiones total y hacia isómeros del n-decano, X_T y X_I , y la selectividad hacia isómeros de seis o más átomos de carbono, S_6 . En la Tabla 6.13 se muestran las condiciones de reacción y las funciones objetivo obtenidas en los ocho experimentos del diseño factorial y las tres replicaciones del punto central (Tabla 5.11).

Tabla 6.13 Primer diseño factorial: Condiciones de reacción y resultados

T_R		P_R		W/M		X_T	X_I	S_6
$^{\circ}C$	X	atm	Y	g/mol	Z	%	%	% mol
320	+1	70	+1	49	+1	98,3	4,2	53,6
320	+1	70	+1	25	-1	55,8	3,0	48,6
320	+1	30	-1	49	+1	43,0	2,7	50,7
320	+1	30	-1	25	-1	33,2	1,5	43,3
260	-1	70	+1	49	+1	94,6	4,7	50,0
260	-1	70	+1	25	-1	42,1	2,0	33,9
260	-1	30	-1	49	+1	54,1	3,0	39,2
260	-1	30	-1	25	-1	34,0	1,7	34,6
290	0	50	0	37	0	71,4	4,0	45,4
290	0	50	0	37	0	70,4	3,9	47,6
290	0	50	0	37	0	70,4	3,2	44,8

- Influencia de los factores e interacciones

A partir de los valores experimentales de las funciones objetivo, utilizando las ecuaciones que se recogen en el apartado 9.3.2.ii del Apéndice, se han determinado los efectos de los factores e interacciones entre los mismos que se resumen en la Tabla 6.14.

Con los valores de estas influencias y el valor medio de las funciones objetivo en los experimentos del diseño, pueden obtenerse las ecuaciones polinómicas representativas de las tres funciones objetivo seleccionadas (9.3.2.i):

$$X_T = 56,89 + 0,69 X + 15,81 Y + 15,62 Z + 3,66 XY - 2,54 XZ + 8,14 YZ + 0,04 XYZ$$

$$X_I = 2,85 + 0,63 Y + 0,8 Z + 0,13 XY - 0,2 XZ + 0,18 YZ - 0,18 XYZ$$

$$S_6 = 44,24 + 4,81 X + 2,29 Y + 4,14 Z - 0,24 XY - 1,04 XZ + 1,14 YZ - 1,74 XYZ$$

Tabla 6.14 Primer diseño factorial: Influencias de factores principales e interacciones.

FACTOR O INTERACCION	X_T	X_i	S_6
X	1,38	0,00	9,63
Y	31,62	1,25	4,58
Z	31,23	1,60	8,28
XY	7,33	0,25	-0,48
XZ	-5,08	-0,40	-2,07
YZ	16,28	0,35	2,28
XYZ	0,08	-0,35	-3,48

que relacionan las funciones objetivo con los factores, permitiendo reproducir los resultados del diseño factorial y donde X, Y, y Z representan los valores codificados de cada factor (-1, +1).

- Significación de las influencias y efecto de curvatura.

A fin de determinar la significación de los efectos de los factores e interacciones, se ha utilizado el test de la t de Student y el test de la F de Fischer, descritos en el apartado 9.3.1.iii.

El test de la t requiere el cálculo, para cada función objetivo, de los siguientes parámetros estadísticos: valor medio de los experimentos del diseño (y_m), valor medio de las replicaciones del punto central ($y_{m,pc}$), desviación típica de replicaciones (s), intervalo de confianza ($IC = ts/r^{1/2}$, r: n° de replicaciones), curvatura ($C = y_m - y_{m,pc}$) y efecto de curvatura ($EC = ts(1/N + 1/r)^{1/2}$; N: n° de experimentos del diseño). Para ello se han empleado tres valores de la t de Student: 2,92; 4,303 y 9,92 correspondientes a dos grados de libertad ($\phi = r-1$) y grados de confianza de 90, 95 y 99%, respectivamente (Tabla 9.6). Los valores de estos parámetros se recogen en la Tabla 6.15.

Tabla 6.15 Test de t de Student: Parámetros estadísticos.

Función objetivo	y_m	$y_{m,pc}$	s	IC			C	EC		
				90%	95%	99%		90%	95%	99%
X_T	56,89	70,73	0,58	0,98	1,44	3,32	-13,85	2,5	3,89	8,50
X_1	2,85	3,70	0,44	0,74	1,09	2,52	-0,85	0,86	1,28	2,96
S_6	44,24	45,23	1,47	2,48	3,66	8,42	-1,69	2,91	4,28	9,88

A partir de los valores de las influencias de los factores principales y sus interacciones sobre cada función objetivo (Tabla 6.14) y de los valores de los intervalos de confianza para cada una de éstas (Tabla 6.15), se determinaron los niveles de significación máximos (Tabla 6.16) para que puedan considerarse significativos dichos efectos. Hay que tener en cuenta que para que un efecto o influencia se considere significativo, el valor de éste tiene que ser superior al intervalo de confianza (IC) para cada nivel de significación elegido. No se han tenido en cuenta grados de confianza inferiores al 90%.

El test de la F se aplicó calculando en primer lugar la F experimental (F_e) para cada función objetivo y factor principal o interacción según se describe en el apartado 9.3.2.ii del apéndice. Los valores de la curva de distribución F (F_t) se han obtenido de la Tabla 9.7 del Apéndice, para unos niveles de significación del 90, 95 y 99% y unos grados de libertad $\phi_1 = 1$ y $\phi_2 = 2$. Estos últimos se calculan teniendo en cuenta que como se determinan siete parámetros (influencias) con ocho experimentos sólo queda un grado de libertad ($\phi_1 = 8-7$) y por otro lado como se realizan tres experimentos de replicación para determinar un parámetro (la desviación típica) quedan dos grados de libertad ($\phi_2 = r-1$). Los valores que se obtienen de dicha tabla son: $F_t = 8,53; 18,51$ y $98,50$ para niveles de confianza de 90, 95 y 99%, respectivamente. Finalmente se calcula la significación de cada factor comparando el valor de F_e del mismo con la F_t , para el nivel de confianza elegido. En la Tabla 6.16 se indican los niveles máximos de confianza requeridos para considerar significativo cada efecto.

Tabla 6.16 Grados de significación máximos de las influencias

FUNCION OBJETIVO		FACTOR O INTERACCION						
		X	Y	Z	XY	XZ	YZ	XYZ
X _T	Test t (%)	90	99	99	99	99	99	--
	Test F (%)	90	99	99	99	99	99	--
X _I	Test t (%)	--	95	95	--	--	--	--
	Test F (%)	--	90	95	--	--	--	--
S ₆	Test t (%)	99	95	95	--	--	--	90
	Test F (%)	95	95	95	--	--	--	90

Como puede observarse en dicha tabla, existe una gran concordancia entre los valores de significación predichos por ambos métodos, aunque el test de la F es algo más estricto, prediciendo niveles menores de confianza en algunos casos.

Por comparación entre la magnitud de cada efecto o interacción (Tabla 6.14) con la del error experimental, y tomando un nivel de confianza del 95%, se deducen las siguientes influencias.

- Temperatura (X):

El efecto de la temperatura sobre la conversión total (X_T) y hacia isómeros del n-decano (X_I) es despreciable, siendo la variable que más influye sobre la selectividad hacia isómeros de seis o más átomos de carbono (S₆), aumentando dicha selectividad al hacerlo la temperatura.

La escasa dependencia de la conversión con la temperatura, difiere de los resultados publicados por otros investigadores que observan un aumento de la conversión total con aquella (Vázquez y col., 1988; Weitkamp y col., 1982; Steijns y col., 1981). Este hecho puede deberse a la parcial desactivación del catalizador, ya existente para un tiempo de reacción de

cuatro horas como se ha comentado en el apartado anterior. Teniendo en cuenta la naturaleza de los reaccionantes y la presencia de centros ácidos en el catalizador, la desactivación será probablemente debida a la formación de coque, que depende en gran medida de la temperatura. Así pues, a mayor temperatura el catalizador puede desactivarse más rápidamente contrarrestando el aumento de conversión.

- Presión (Y):

La presión influye en los tres parámetros de reacción analizados, aumentando en todos los casos al incrementarse aquella. El efecto es especialmente importante sobre la conversión total ($I(X_t) = 31,62$) frente a los otros dos ($I(X_1) = 1,25$; $I(S_6) = 4,58$).

La dependencia observada de la conversión con la presión difiere también con los resultados publicados por otros investigadores, según los cuales al aumentar la presión total disminuye la conversión total (*Baltanas, y col., 1983; Steijns y Froment, 1981*). Este comportamiento anómalo se puede explicar también por la desactivación por deposición de coque en el catalizador. Un aumento en la presión total origina mayor presión parcial de hidrógeno lo que facilita la hidrogenación de los precursores de coque e impidiendo su formación. Así pues a mayor presión el catalizador se desactivará menos y las conversiones obtenidas pueden ser mayores.

- Relación catalizador/n-decano (Z):

La influencia de este parámetro sobre las tres funciones objetivo es similar a la de la presión, aumentando las conversiones y selectividad al hacerlo dicha relación. Asimismo la influencia sobre la conversión total es mucho mayor ($I(X_t) = 31,23$) respecto a las otras dos ($I(X_1) = 1,60$; $I(S_6) = 8,28$). Valores elevados de esta relación serán desfavorables para la hidroisomerización, al aumentar más la conversión total que la conversión hacia isómeros del n-decano originando mayor proporción de productos de craqueo que de isómeros de éste. Los

productos de craqueo serán preferentemente lineales al influir en menor grado sobre la selectividad hacia isómeros de seis o más átomos de carbono que sobre la conversión total.

- Interacciones de segundo orden (XY, XZ, YZ):

Estas interacciones no influyen significativamente sobre la conversión hacia isómeros del n-decano ni sobre la selectividad. Sin embargo el efecto combinado del aumento de presión y temperatura (XY) así como de presión y relación W/M (YZ) influyen favorablemente sobre la conversión total, siendo contrario el efecto combinado de la temperatura y relación W/M (XZ).

- Interacción de tercer orden (XYZ):

No ha resultado significativa la influencia de esta interacción sobre ninguno de los parámetros estudiados.

A fin de determinar si las superficies de respuesta representadas por las ecuaciones polinómicas anteriormente expuestas pueden describirse mediante un modelo lineal, en el intervalo experimental investigado, se determinó la existencia de curvatura. Una función objetivo presenta curvatura cuando el valor de ésta, C , es superior al efecto de curvatura de la misma, EC , para un nivel de significación determinado, en cuyo caso su comportamiento debe describirse con modelos cuadráticos. Según los resultados obtenidos (Tabla 6.15) se puede concluir que la conversión total presenta curvatura apreciable a diferencia de la conversión hacia isómeros del n-decano y la selectividad. Como consecuencia, la ecuación polinómica propuesta anteriormente para la conversión total sólo es válida para reproducir los resultados en las condiciones de los puntos experimentales del diseño, mientras que las otras dos pueden reproducir sus funciones objetivo en todo el intervalo experimental. En las Figuras 6.46 y 6.47 se muestran las superficies representativas de estas dos últimas funciones objetivo observándose que la conversión hacia isómeros aumenta de forma lineal con la presión (Y) y relación W/M (Z) hacia sus valores

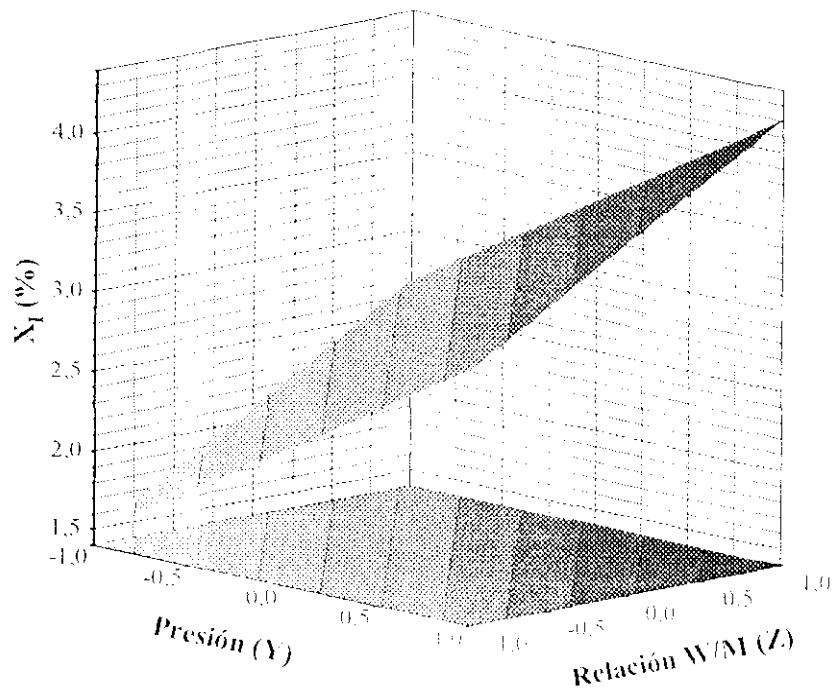


Figura 6.46 Primer diseño factorial: Conversión hacia isómeros del n-decano, X_1

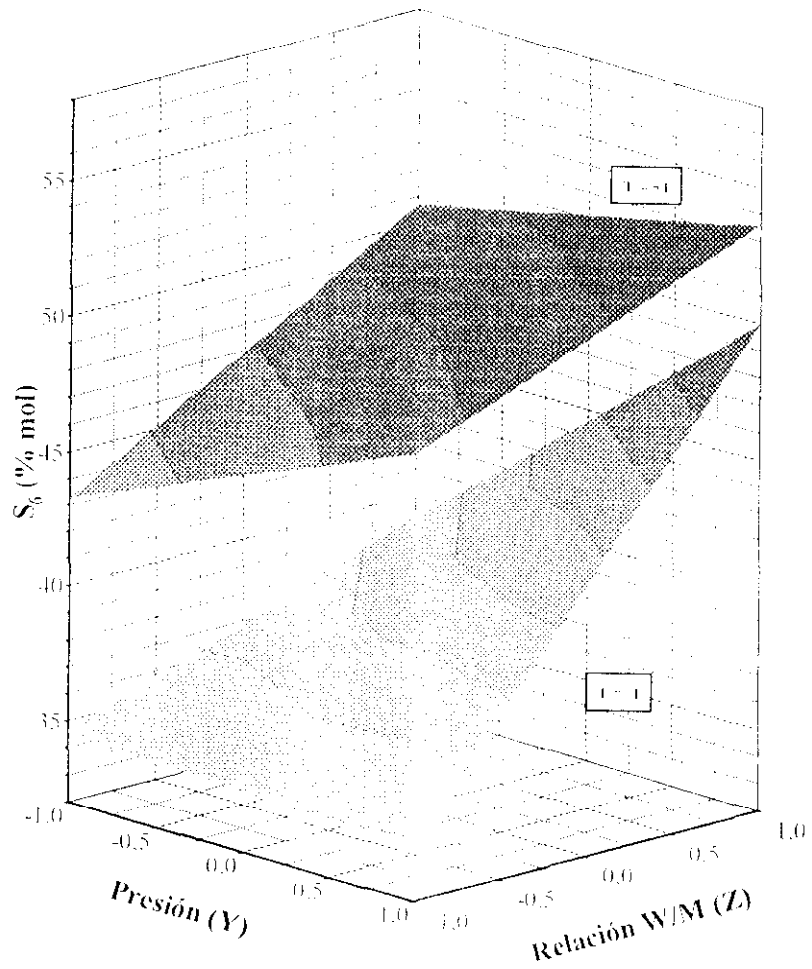


Figura 6.47 Primer diseño factorial: Selectividad hacia isómeros de seis o más átomos de carbono, S_6

superiores (+1). La selectividad hacia isómeros de más de seis átomos de carbono presenta un comportamiento análogo aunque dependiente de la temperatura, siendo más acusado al menor valor de la misma.

Como resumen, puede concluirse que la temperatura es la variable que menos influye sobre los parámetros analizados siendo por el contrario la relación W/M la de mayor influencia. En la Tabla 6.17 se presentan las variaciones de estos parámetros por incremento unitario de cada variable. En los tres casos, las variables estudiadas influyen positivamente, en mayor o menor medida, aumentando los parámetros de reacción al hacerlo dichas variables. Sin embargo, como se ha comentado, los resultados relativos a la influencia de la temperatura y presión sobre la conversión total difieren respecto de lo esperado debido a la desactivación del catalizador. Por ello se consideró interesante determinar la influencia de la presión, temperatura y tiempo de utilización sobre la desactivación del catalizador y eliminar su efecto en el estudio de las condiciones de operación.

Tabla 6.17. Primer diseño 2³: Influencia de variables.

FACTORES	VARIABLES		
	T (%/°C)	P (%/atm)	W/M (%/g mol)
X _T	0,02	0,79	1,30
X _P	0,00	0,03	0,07
S _g	0,16	0,11	0,35

iii) Desactivación del catalizador

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los apartados anteriores, se consideraron como variables más significativas en la desactivación del catalizador, la temperatura, presión y el tiempo de utilización.

- Influencia de la temperatura y presión de reacción

A fin de determinar la influencia de estas variables sobre la actividad del catalizador se realizaron cinco pares de experimentos, para tiempos de reacción de dos y cuatro horas manteniendo constante la relación $(W/M)_{t_R}$, modificando la presión y temperatura (Tablas 5.10 - 10.3-, 5.11 -11.2 y 11.6- y 5.12). Para determinar el grado de desactivación se utilizaron dos parámetros denominados grados de desactivación y que se definen:

$$\alpha = \frac{X_T(t_R=2h) - X_T(t_R=4h)}{2}$$

$$\beta = \frac{X_I(t_R=2h) - X_I(t_R=4h)}{2}$$

siendo, α y β los grados de desactivación referidos a la conversión total y hacia isómeros respectivamente. En la Tabla 6.18 se resumen los parámetros de reacción y grados de desactivación obtenidos.

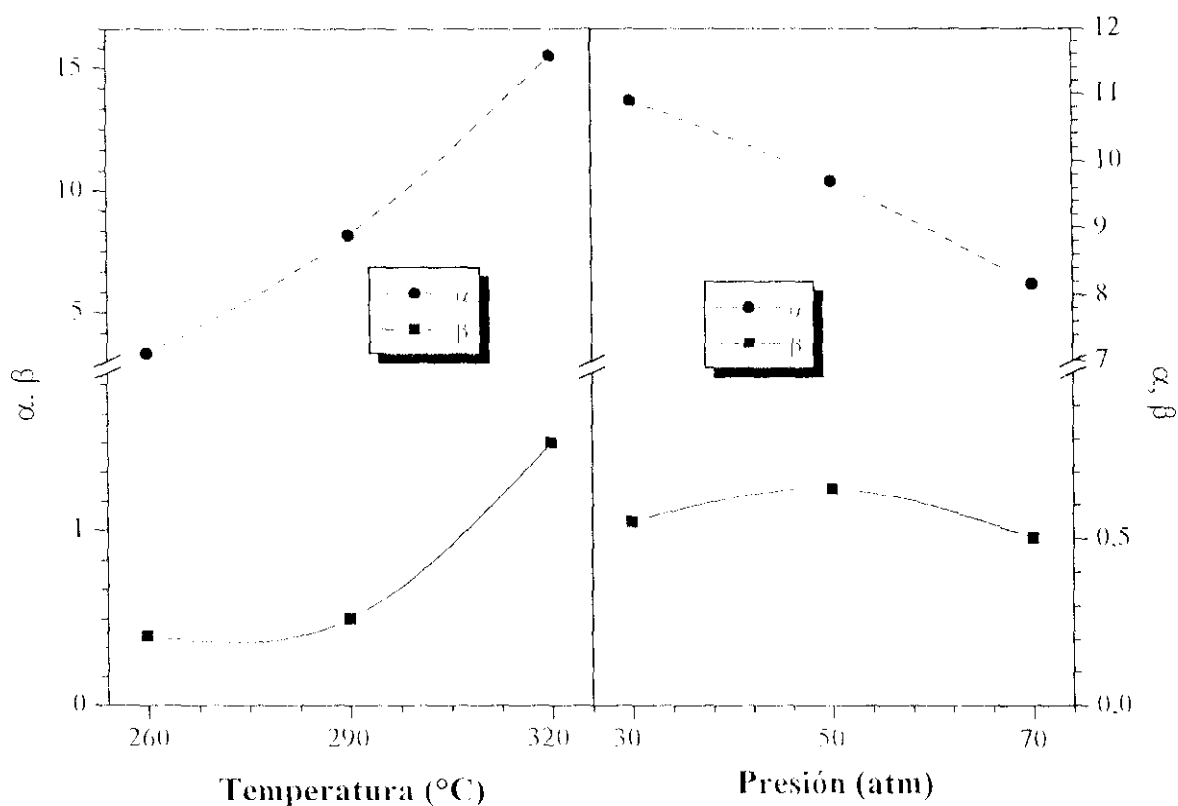
En la Figura 6.48 se representa gráficamente la variación de los grados de desactivación con la presión y temperatura. Como puede observarse los grados de desactivación aumentan con la temperatura y al disminuir la presión, siendo para ésta última más pronunciada dicha variación.

La mayoría de los catalizadores utilizados en la industria química están sujetos a una mayor o menor pérdida de actividad con el tiempo de uso de los mismos debido a procesos de desactivación. Existen distintos mecanismos y tipos de desactivación que en términos generales se agrupan en tres grandes grupos: Sinterización o desactivación térmica, envenenamiento y ensuciamiento (*Monton y col., 1987*). En el caso de catalizadores bifuncionales de zeolita y metales, utilizados en el tratamiento de hidrocarburos, las principales causas de desactivación son (*Bathia y col., 1991*):

- Formación de coque, que se deposita sobre la superficie externa y/o interna o bloqueando los canales de la zeolita.

Tabla 6.18 Desactivación: Efecto de presión y temperatura.

T (°C)	320	320	290	290	260	260	290	290	290	290
P (atm)	70	70	70	70	70	70	30	30	50	50
t _R (h)	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
X _T	86,8	55,8	66,3	50,0	48,7	42,1	54,2	32,3	59,2	39,9
X _I	6,0	3,0	3,8	2,8	2,8	2,0	2,9	1,8	3,8	2,5
S _r	90,3	82,7	77,5	79,2	84,0	66,4	72,6	73,7	79,4	77,
S _i	88,5	82,0	77,5	79,2	84,0	66,4	72,6	73,7	79,4	77,1
S ₆	59,3	48,6	46,6	44,5	36,5	33,9	42,8	42,2	48,8	44,1
α	15,5		8,15		3,3		10,9		9,7	
β	1,5		0,5		0,4		0,55		0,65	

Figura 6.48 Desactivación: Grados de desactivación, α y β .

- Sinterización de las partículas metálicas, que modifica la estructura y disminuye el área superficial de los centros metálicos.
- Adsorción selectiva de agentes indeseables sobre los centros ácidos.

La adsorción selectiva de agentes indeseables puede descartarse dada la elevada pureza de las materias primas utilizadas, siendo las otras dos causas las que en mayor o menor medida contribuyen a la desactivación del catalizador. El aumento del grado de desactivación con la temperatura puede explicarse mediante ambos; así, la formación de coque originado mediante una serie de procesos endotérmicos se favorece con la temperatura, de manera similar a lo que ocurre con la migración de partículas metálicas responsables de la sinterización de las mismas. Por otro lado el menor grado de desactivación obtenido al aumentar la presión se explica como se comentó anteriormente teniendo en cuenta que al ser mayor la presión parcial de hidrógeno disminuirá la formación del coque por hidrogenación de los precursores del mismo.

Estas observaciones están de acuerdo con los resultados obtenidos por otros autores, que además señalan que la desactivación en este tipo de catalizadores se produce más rápidamente en los centros ácidos que en los centros metálicos (*Leglise y col., 1991*).

- Influencia del tiempo de utilización del catalizador, t_u

La desactivación de un catalizador depende, además de las condiciones de operación presión y temperatura, del tiempo de utilización del mismo. Para conocer su influencia se llevó a cabo un estudio comparativo con dos catalizadores en condiciones de alta y baja desactivación (series a y b respectivamente) sin sustituir el catalizador en cada una de ellas (Tablas 5.13 y 5.14) y utilizando el procedimiento experimental descrito en el apartado 4.4.3.

Asimismo, con objeto de comparar los grados de desactivación obtenidos en cada caso, se realizó una reacción "test" de ambos en las mismas condiciones de operación (Tabla 5.15).

En las Figuras 6.49 y 6.50 se representan los parámetros de reacción y distribución de productos en función del tiempo de utilización para las dos series de experimentos. Se observa que en ambas, la conversión disminuye con el tiempo de utilización hasta seis horas. Entre seis y doce horas la actividad permanece aproximadamente constante, en ambos casos, para disminuir de nuevo entre las doce y quince horas del tiempo de utilización. Por último, en la serie de elevada velocidad de desactivación (serie a), a partir de éste tiempo de 15 horas, la actividad disminuye lentamente, mientras que para la serie b (baja desactivación) no se obtienen valores de conversión significativos.

En la Figura 6.51 se representa la evolución de las conversiones total y hacia isómeros, con el tiempo de utilización para ambas series de experimentos, observándose la coincidencia de las distintas zonas de variación de la conversión comentadas anteriormente. Las diferentes condiciones de operación utilizadas en los experimentos de ambas series justifica los distintos valores de conversión finales obtenidos con ambos catalizadores. En dicha figura se resumen los parámetros de reacción obtenidos en las reacciones de prueba de actividad catalítica de cada catalizador una vez desactivado. Los resultados obtenidos confirman que el grado de desactivación del catalizador de la serie a (alto grado de desactivación) es mucho mayor que el de la serie b, pues con éste último se obtuvo una conversión total del 13% mientras que con el primero fue nula.

Con objeto de comparar la cantidad de coque en los dos catalizadores desactivados mediante las dos series de experimentos se realizó un análisis termogravimétrico de ambos catalizadores desactivados. Las termogravimetrías se realizaron en dos etapas: una en atmósfera inerte de helio elevando la temperatura de las muestras desde 120°C hasta 600°C con una velocidad de calefacción de 10°C/min y manteniéndolas a esa temperatura durante media hora para obtener estabilización de su peso, y la segunda introduciendo aire para quemar el coque residual a la misma temperatura. Previamente se eliminaba la humedad de las muestras en flujo de helio a 120°C.

En la Figura 6.52 se muestran las curvas de pérdida de peso y derivada de ésta última (DTG) de ambos catalizadores. Como se puede observar existen tres zonas diferenciadas de pérdidas de peso: una primera zona de pequeña pérdida comprendida entre 120 y 280°C, debida probablemente al agua más fuertemente adsorbida en la zeolita, una segunda zona entre 280 y 600°C en atmósfera de helio correspondiente a la descomposición de coque por craqueo térmico y otra tercera a 600°C,

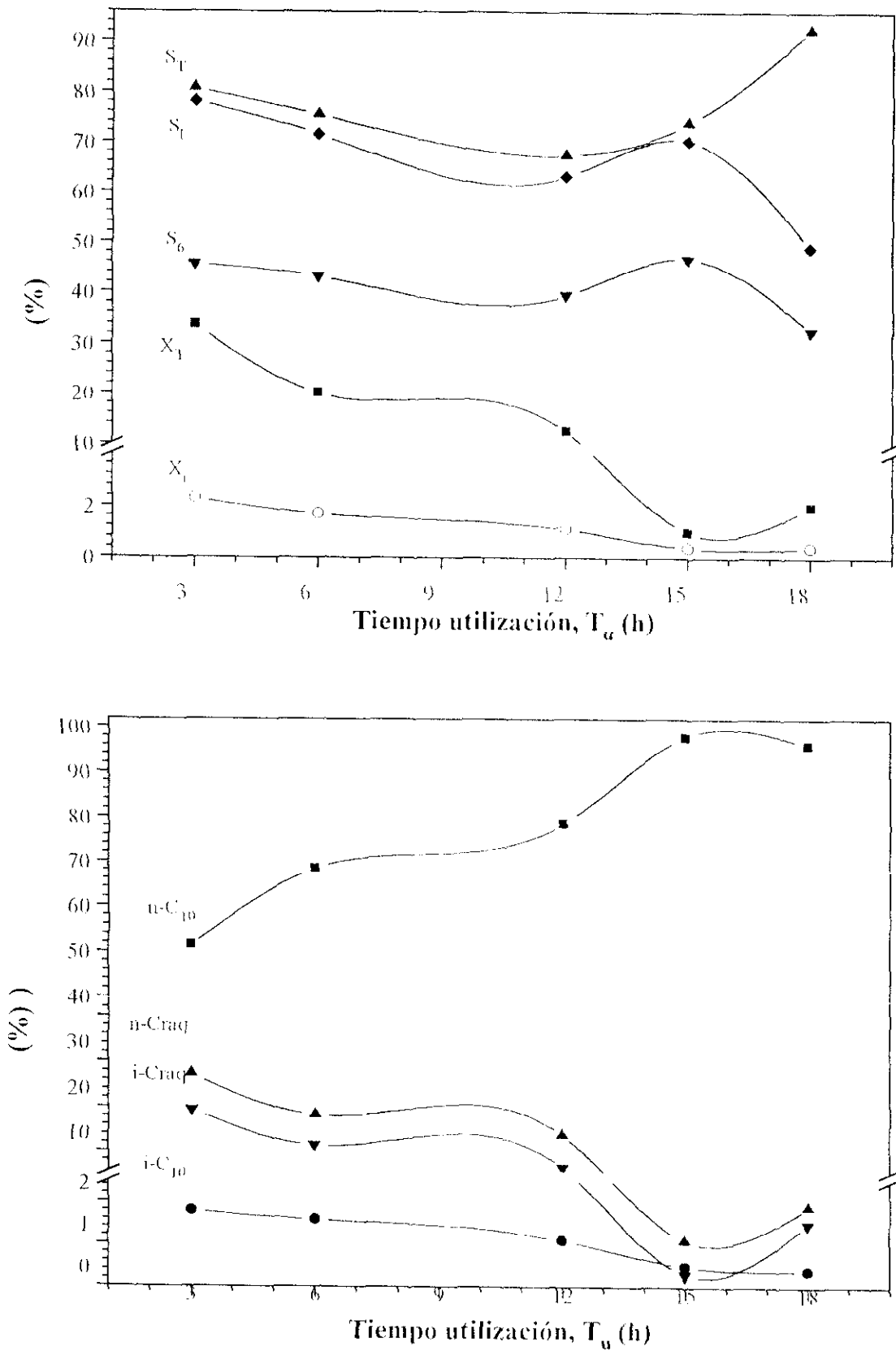


Figura 6.49 Desactivación en función del tiempo de utilización: Serie a

T_R = 320°C; P_R = 30 atm; W/M = 31 g/mol y t_R = 3 h.

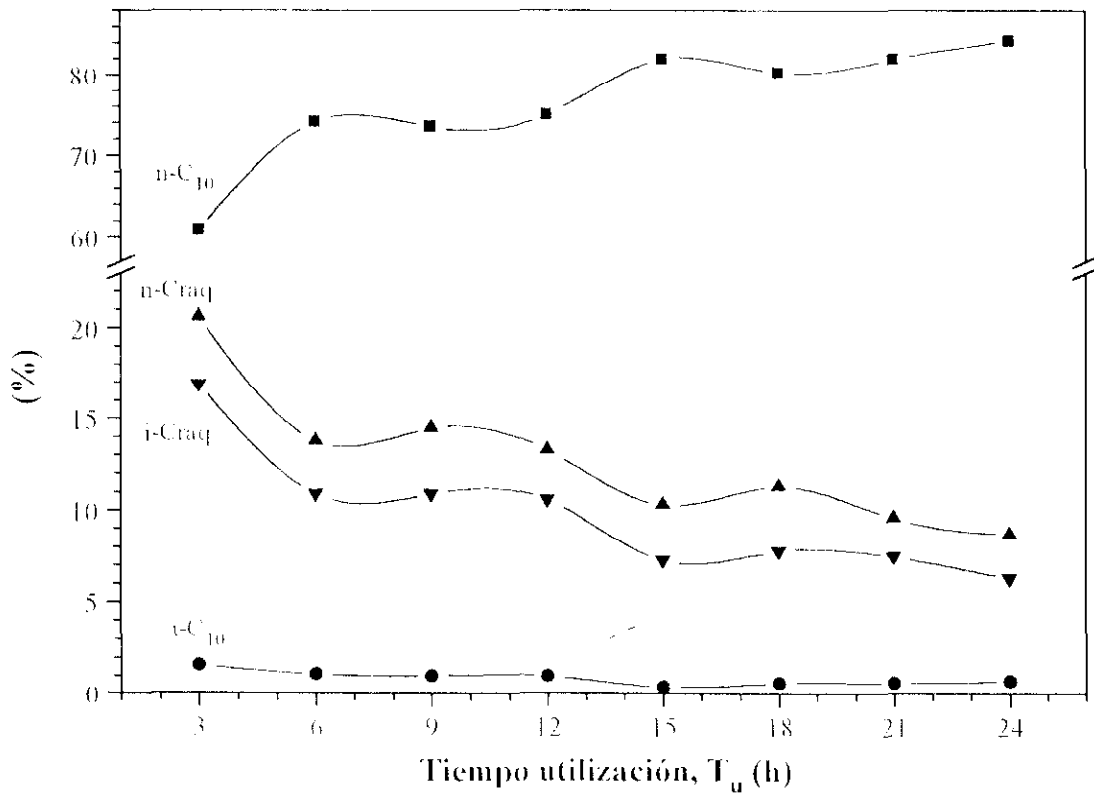
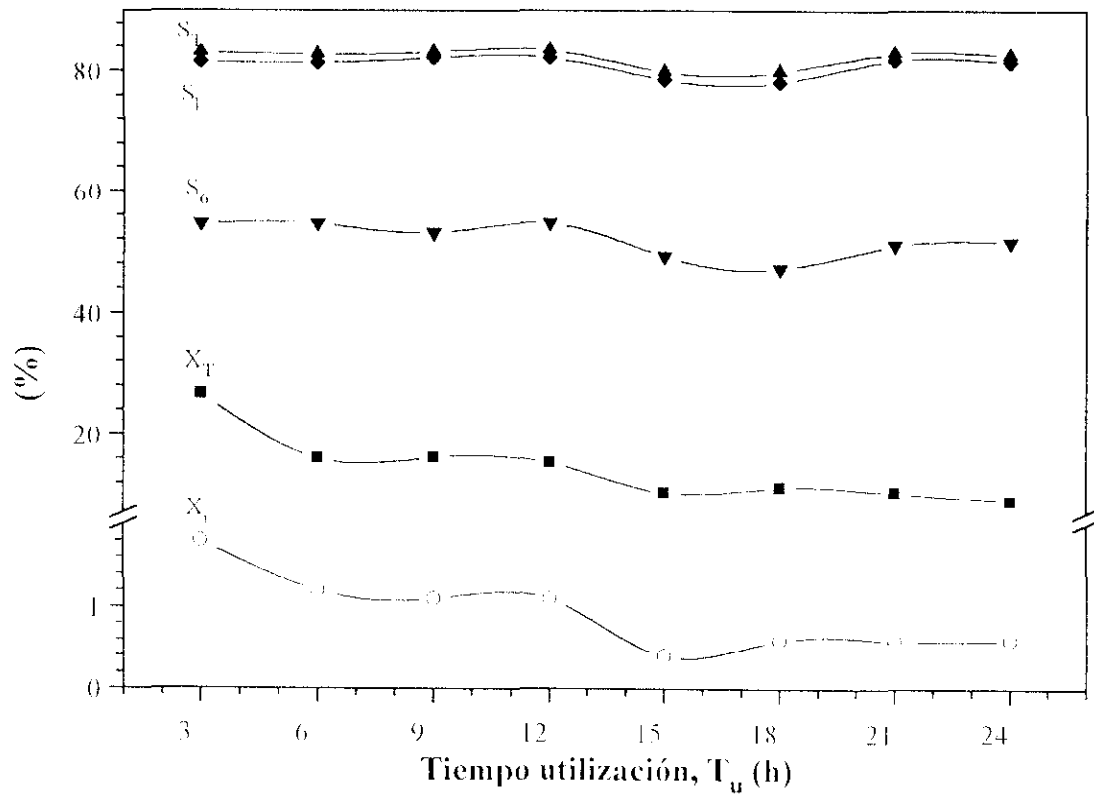


Figura 6.50 Desactivación en función del tiempo de utilización: Serie b

$T_R = 260^\circ\text{C}$; $P_R = 70$ atm; $W/M = 31$ g/mol y $t_R = 3$ h.

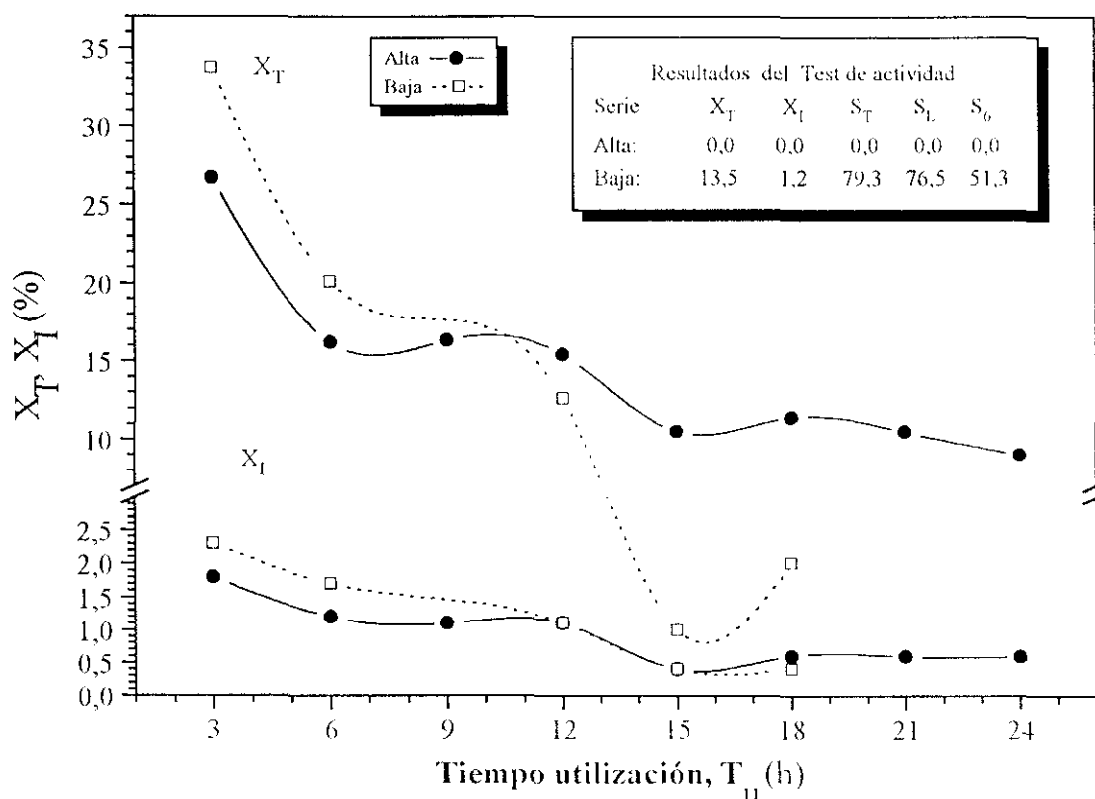


Figura 6.51 Comparación de la conversión total entre las dos series de desactivación

al introducir el aire, correspondiente a pérdidas por combustión del coque residual. En ambos catalizadores, las pérdidas de peso correspondientes a las dos primeras zonas son similares, aunque ligeramente superiores para el catalizador de la serie b (baja desactivación). Sin embargo las pérdidas de peso correspondientes a la combustión del coque más pesado son mucho mayores para el catalizador desactivado mediante la serie a (alta desactivación), resultando también una mayor pérdida de peso total para este catalizador.

Los resultados comentados indican que en ambos catalizadores existe en similar proporción una parte del coque que se puede descomponer por craqueo térmico, mientras que la proporción de coque que no se puede descomponer térmicamente y que probablemente debe ser coque de naturaleza más aromática, es mayor en el catalizador desactivado en condiciones de alta desactivación, presentando además un mayor contenido total del mismo.

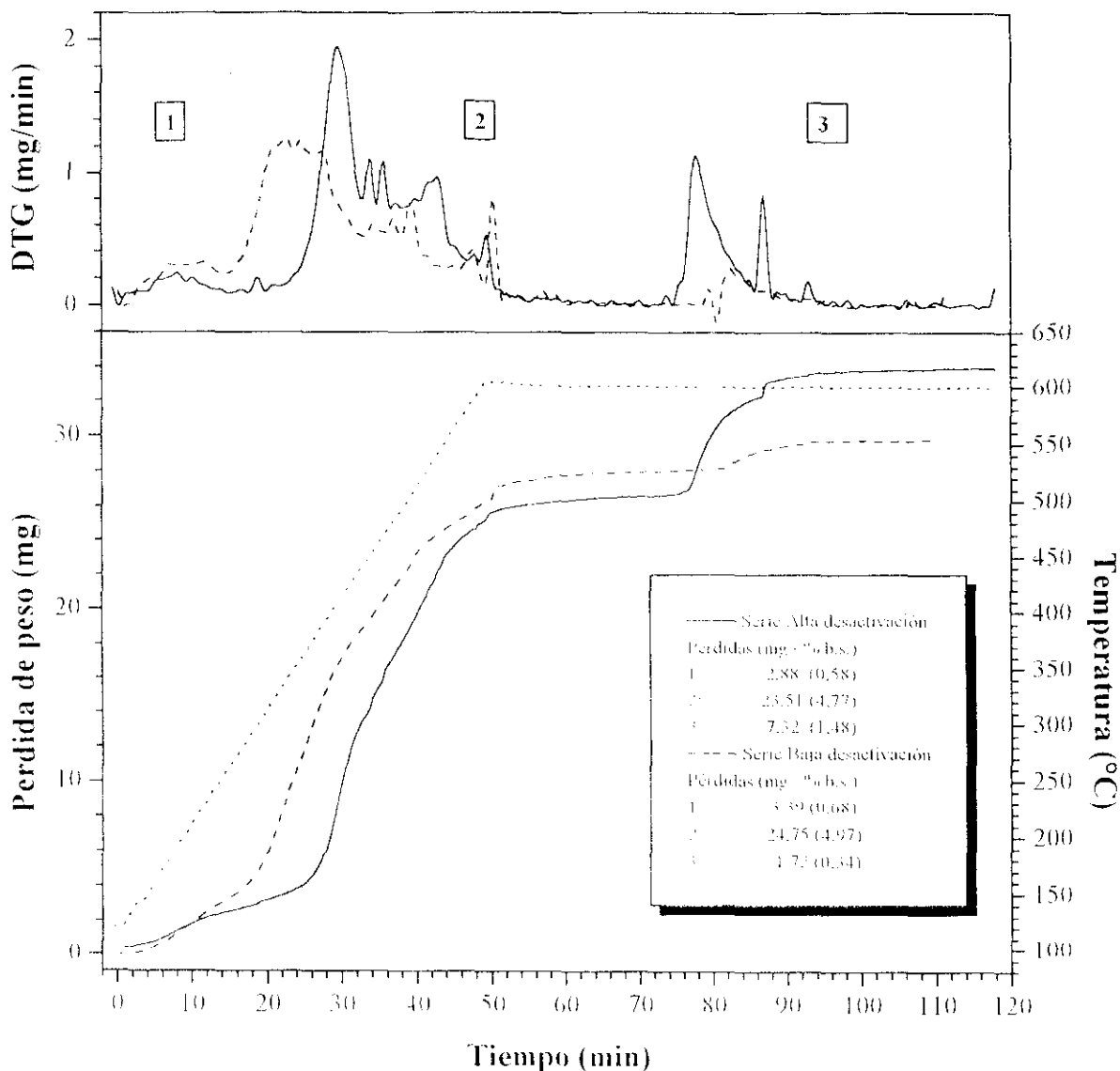


Figura 6.52 Desactivación: análisis termogravimétrico

A fin de determinar la naturaleza del coque en ambos catalizadores se realizaron dos análisis mediante espectrofotometría infrarroja. En las Figuras 6.53, 6.54 y 6.55 se muestran los espectros diferenciales obtenidos restando de los espectros de los catalizadores coquizados el de un catalizador sin desactivar, en tres zonas del espectro infrarrojo. Se puede observar la aparición de las bandas parafínicas entre 2800 y 3000 cm^{-1} correspondientes a la vibración de alargamiento C-H, de olefinas o carbocationes primarios y secundarios entre 1600 y 1650 cm^{-1} (vibración de alargamiento C=C) y una banda típica de coque asignada a especies altamente deshidrogenadas, probablemente compuestos poliarómicos de estructura gráfica alrededor de 1570 cm^{-1} , no obteniéndose evidencia de parafinas muy ramificadas caracterizadas por el doblete de las bandas a 1365 y 1380

cm^{-1} de vibración de flexión C-H (Uguina y col., 1993; Lange y col., 1988; Conley, 1979). El pico definido por la banda del coque, 1570 cm^{-1} , aparece sólo en la muestra desactivada mediante la serie a (alta desactivación) mientras que las bandas correspondientes a los compuestos parafínicos son ligeramente mayores en el otro catalizador (baja desactivación). Así pues, se deduce que en éste último catalizador el coque tiene un mayor carácter parafínico y poco ramificado que se puede descomponer por craqueo térmico, lo que explica que la pérdida de peso correspondiente a la segunda zona de la termogravimetría (T:280-600°C), comentada anteriormente, sea ligeramente mayor en este catalizador. Por otro lado, la pérdida de peso observada a 600°C en corriente de aire, con el catalizador más desactivado, serie a, se puede asociar a coque de tipo poliaromático, mucho más difícil de eliminar y que no aparece en el catalizador menos desactivado al no presentar la banda correspondiente.

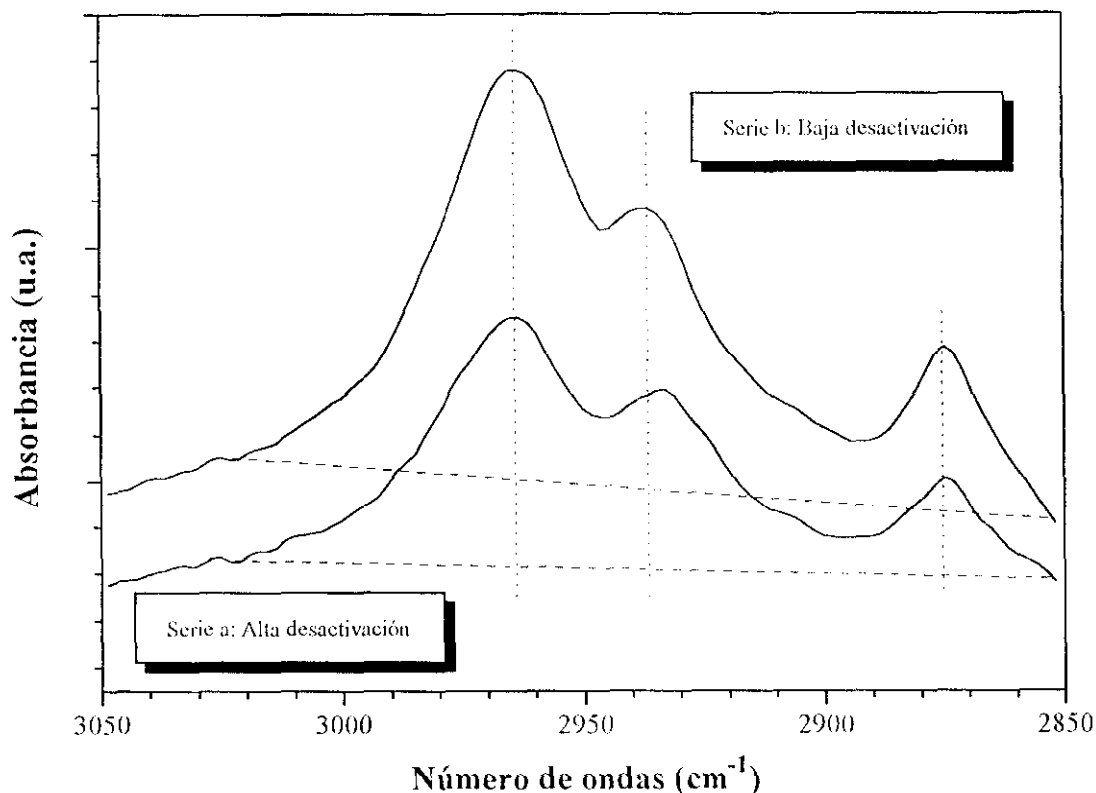


Figura 6.53 Desactivación: Espectro infrarrojo $3050\text{-}2850 \text{ cm}^{-1}$

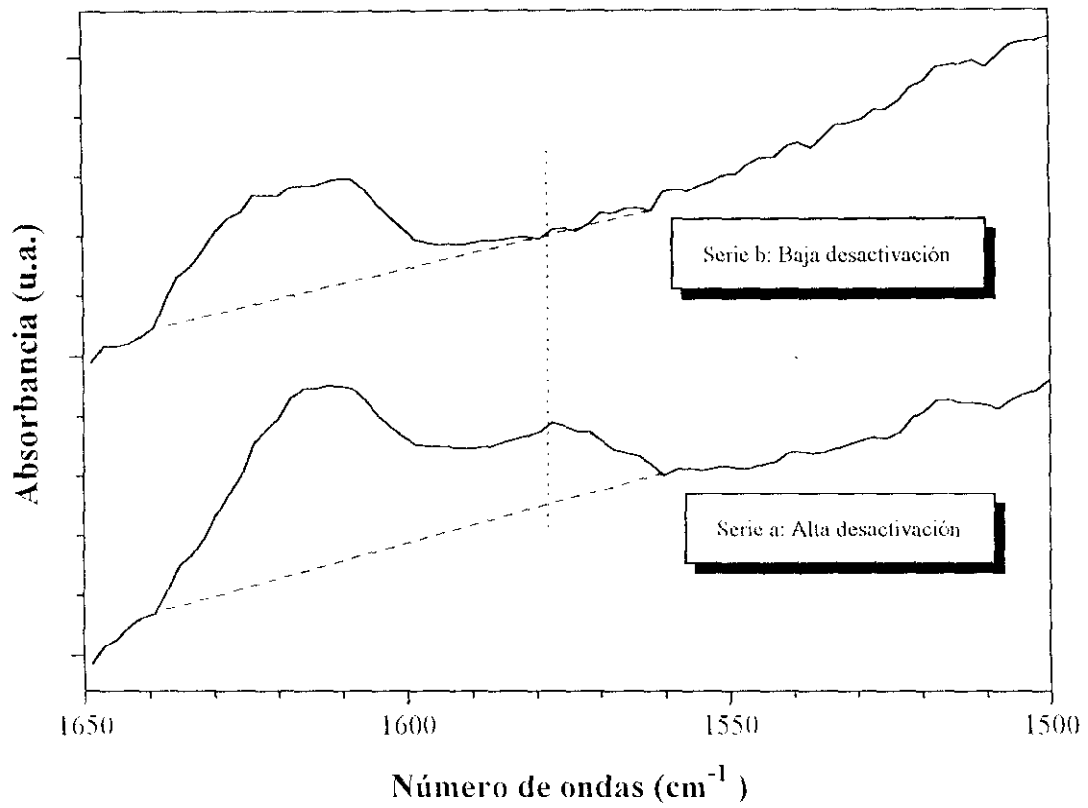


Figura 6.54 Desactivación: Espectro infrarrojo 1650-1500 cm⁻¹

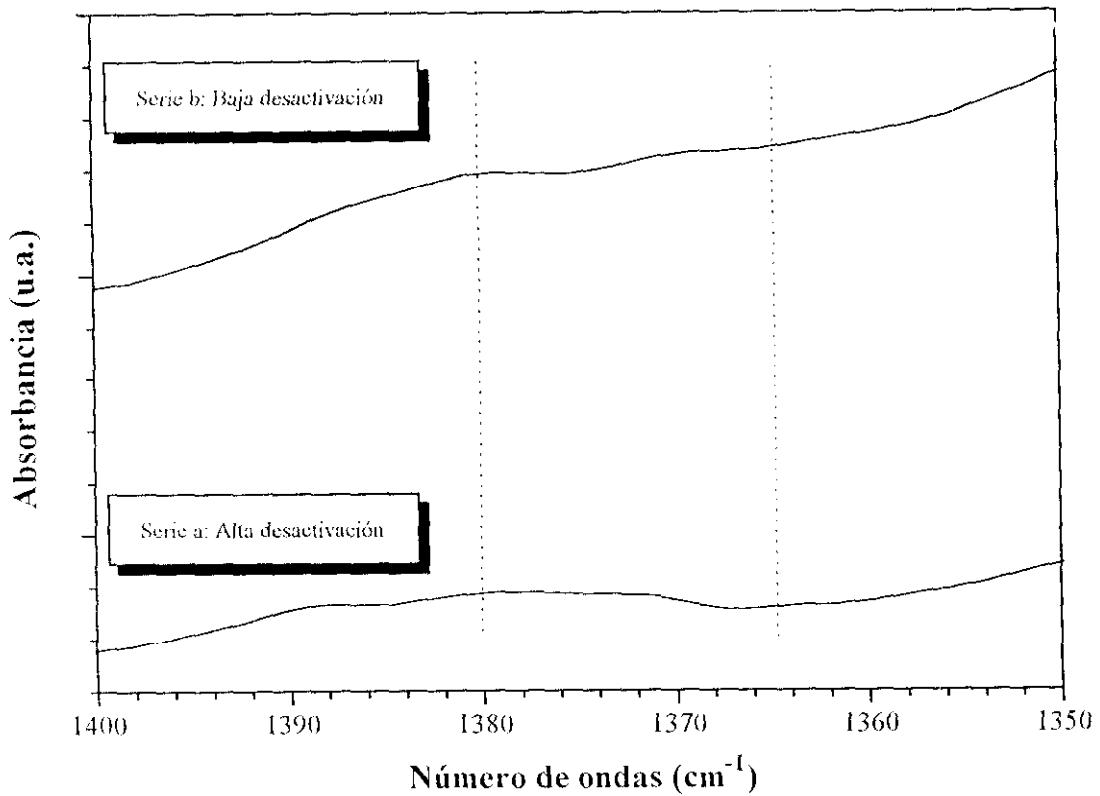


Figura 6.55 Desactivación: Espectro infrarrojo 1400-1350 cm⁻¹

Así pues, se puede concluir que la desactivación del catalizador depende en gran medida de las condiciones de operación, determinando éstas el tipo y cantidad total de coque formado y la actividad del catalizador.

iv) Diseño factorial 2³ corregido

Como se ha demostrado en apartados anteriores, la desactivación del catalizador durante el proceso de hidroisomerización de n-decano influye sobre los parámetros de reacción, afectando a las influencias de las condiciones de operación sobre el comportamiento del mismo. Por lo tanto, se consideró necesario corregir dichos resultados en función del mayor o menor grado de desactivación del catalizador en cada uno de los experimentos.

Utilizando los resultados obtenidos en el apartado anterior sobre la desactivación del catalizador, en particular la influencia de la temperatura y presión de reacción, se corrigieron tanto la conversión total como hacia isómeros del n-decano obtenidas en el primer diseño factorial 2³, utilizando los grados de desactivación más elevados ($\alpha_{\text{máx}}$ y $\beta_{\text{máx}}$) mediante las ecuaciones:

$$X_{T,i}^C = X_{T,i} \frac{\alpha_i}{\alpha_{\text{máx}}}$$

$$X_{I,i}^C = X_{I,i} \frac{\beta_i}{\beta_{\text{máx}}}$$

siendo:

- $X_{T,i}^C, X_{I,i}^C$: las conversiones corregidas para cada experimento, i.
- $X_{T,i}, X_{I,i}$: las conversiones del primer diseño factorial 2³.
- α_i, β_i : los grados de desactivación, referido a la conversión total y hacia isómeros del n-decano, en las condiciones del experimento i.
- $\alpha_{\text{máx}}, \beta_{\text{máx}}$: valores máximos de α y β .

Para determinar los valores de α y β correspondientes a las condiciones experimentales de cada experimento, se han ajustado los valores de la Tabla 6.18 a ecuaciones polinómicas, obteniéndose las siguientes ecuaciones:

$$\alpha = 9,7 + 6,1 T - 1,375 P - 1,25 T^2 - 0,175 P^2$$

$$\beta = 0,65 + 0,55 T - 0,025 P + 0,45 T^2 - 0,125 P^2$$

siendo T y P los valores codificados de cada variable (-1, 0, +1).

Los valores corregidos de ambas conversiones, X_T y X_I , se presentan en la Tabla 6.19. También se determinaron las influencias de los factores e interacciones, curvatura y parámetros estadísticos para realizar el test de significación de la t de Student (Tablas 6.20 y 6.21)

Tabla 6.19 Diseño factorial 2^3 corregido: Condiciones de reacción y resultados

T_R	P_R	W/M	X_T	X_I
X	Y	Z	%	%
+1	+1	+1	83,5	4,1
+1	+1	-1	47,4	2,9
+1	-1	+1	43,0	2,7
+1	-1	-1	33,2	1,5
-1	+1	+1	17,1	1,2
-1	+1	-1	7,6	0,5
-1	-1	+1	17,9	0,9
-1	-1	-1	11,3	0,5
0	0	0	37,9	1,7
0	0	0	37,4	1,6
0	0	0	37,4	1,3

Tabla 6.20 Diseño factorial 2^3 corregido: Influencias de factores principales e interacciones.

FACTOR O INTERACCION	X_T	X_I
X	38,3	2,0
Y	12,55	0,78
Z	15,5	0,88
XY	36,3	0,62
XZ	7,45	0,33
YZ	29,6	0,08
XYZ	5,8	-0,08

Tabla 6.21 Test de t de Student: Parámetros estadísticos.

Función objetivo	y_m	$y_{m,pc}$	s	IC			C	EC		
				90%	95%	99%		90%	95%	99%
X_T	32,6	37,6	0,29	0,48	0,72	1,65	-5	0,57	0,84	1,94
X_I	1,79	1,53	0,21	0,35	0,52	1,19	0,26	0,41	0,61	1,40

En la Tabla 6.22 se resumen las influencias significativas, para un nivel de confianza del 95%, para las conversiones del primer diseño factorial 2^3 corregido y sin corregir. Como se puede observar, hay más influencias significativas, para ambos parámetros, en los resultados corregidos. Cabe destacar en primer lugar que la temperatura (X), es la variable que más influye sobre ambas conversiones corregidas, aumentando éstas al hacerlo la temperatura. Por otro lado, las influencias de la presión (Y) y la relación W/M (Z) disminuyen aproximadamente a la mitad respecto a los resultados sin corregir.

Tabla 6.22 Comparación entre el diseño factorial corregido y sin corregir

FUNCION OBJETIVO		FACTOR O INTERACCION						
		X	Y	Z	XY	XZ	YZ	XYZ
X _r	Sin corregir	--	31,6	31,2	7,3	-5,08	16,28	--
	Corregido	38,3	12,5	15,5	36,3	7,45	29,6	5,8
X _i	Sin corregir	--	1,25	1,60	--	--	--	--
	Corregido	2,0	0,78	0,89	0,62	--	--	--

Estos resultados, en particular la influencia de la temperatura, se corresponden ahora con los resultados experimentales observados por otros investigadores. Como ya se ha comentado, la corrección realizada consiste fundamentalmente en referir todos los resultados del diseño a un mismo estado de referencia respecto a la desactivación, definido como el mayor valor de la misma (mayores valores de los grados de desactivación α y β), por lo que en estas condiciones el catalizador presenta más actividad al aumentar la temperatura. La presión también influye positivamente, aunque en menor medida, lo que indica que la corrección realizada puede resultar aún insuficiente. En cuanto a la relación W/M, al disminuir su influencia a la mitad indica que esta variable también estaba afectada por el efecto de la desactivación, eliminándose por tanto parcialmente dicho efecto.

Los valores más elevados de las funciones objetivo se obtienen de nuevo para los niveles superiores del diseño (+1, +1, +1) indicativo de que pueden seguir aumentando en esa dirección. Asimismo la conversión total mantiene el efecto de curvatura ya observado.

v) Segundo diseño factorial de experimentos, 2²

Con el fin de comprobar si las influencias de presión y temperatura corregidas por la desactivación podían considerarse válidas, se realizó un segundo diseño factorial de experimentos

en condiciones de menor desactivación del catalizador, es decir con un tiempo de reacción menor, dos horas, y una relación W/M también más pequeña, 25 g/mol (nivel inferior del primer diseño).

En la Tabla 6.23 se resumen las condiciones de reacción y funciones objetivo obtenidas en los cuatro experimentos del diseño factorial y las tres replicaciones del punto central (Tabla 5.16).

Tabla 6.23 Segundo diseño factorial: Condiciones de reacción y resultados

T_R		P_R		X_T	X_I	S_6
°C	X	atm	Y	%	%	% mol
320	+1	70	+1	37,0	3,9	76,5
320	+1	30	-1	27,7	1,4	46,7
260	-1	70	+1	8,5	0,6	43,2
260	-1	30	-1	9,2	0,8	43,2
290	0	50	0	24,6	2,0	45,9
290	0	50	0	23,4	1,3	42,9
290	0	50	0	25,2	1,0	45,7

El tratamiento de los datos para el cálculo de las influencias, curvatura y test de significación se realizó de forma similar a la descrita en el primer diseño (apartado 6.3.1.ii).

- Influencias de los factores e interacciones

Los valores de las influencias obtenidas se resumen en la Tabla 6.24. Con los valores de estas influencias y el valor medio de los experimentos del diseño se obtienen las ecuaciones polinómicas representativas de las nuevas superficies de respuesta:

$$X_T = 20,6 + 11,76 X + 2,15 Y + 2,50 XY$$

$$X_I = 1,68 + 0,98 X + 0,58 Y + 0,68 XY$$

$$S_6 = 52,4 + 9,20 X + 7,45 Y + 7,45 XY$$

Tabla 6.24 Segundo diseño factorial: Influencias de factores principales e interacciones.

FACTOR O INTERACCION	X_r	X_t	S_6
X	23,5	1,96	18,4
Y	4,3	1,15	14,9
XY	5	1,35	14,9

que relacionan las funciones objetivo con los factores, permitiendo reproducir los resultados del diseño factorial y donde X e Y representan los valores codificados de cada factor.

- Significación de las influencias y efecto de curvatura

A fin de determinar la significación de los efectos de los factores e interacciones se utilizó el test t de Student y el test F de Fischer, de forma similar a como se ha descrito en el primer diseño (apartado 6.1.3.ii).

En la Tabla 6.25 se recogen los parámetros estadísticos necesarios para aplicar el test t de Student determinados como se ha descrito anteriormente. Con los valores de las influencias de los factores principales y sus interacciones (Tabla 6.24) y los intervalos de confianza para cada función objetivo (Tabla 6.25) se determinaron los niveles de significación máximos para que puedan considerarse significativos utilizando los valores de la t y F obtenidos como se ha comentado en el primer diseño de experimentos y que coinciden con los de éste. En la Tabla 6.26 se resumen los valores obtenidos mediante los dos test de significación ensayados. De la misma forma que para el primer diseño no se consideraron grados de confianza inferiores al 90%.

Por comparación entre la magnitud de cada efecto o interacción (Tabla 6.24) con la del error experimental, y tomando un nivel de confianza del 95%, análogamente al primer diseño factorial, se deducen las siguientes influencias:

Tabla 6.25 Test de t de Student: Parámetros estadísticos.

Función objetivo	y_m	$y_{m,pc}$	s	IC			C	EC		
				90%	95%	99%		90%	95%	99%
X_T	20,6	24,4	0,92	1,55	2,29	5,27	-3,8	3,52	5,18	11,96
X_I	1,68	1,43	0,51	0,86	1,27	2,92	0,25	1,95	2,87	6,63
S_6	52,4	44,8	1,68	2,83	4,17	9,63	7,6	6,42	9,47	21,83

Tabla 6.26 Grados de significación máximos de las influencias

FUNCION OBJETIVO		FACTOR O INTERACCION		
		X	Y	XY
X_T	Test t (%)	99	95	95
	Test F (%)	99	95	95
X_I	Test t (%)	95	90	95
	Test F (%)	90	--	--
S_6	Test t (%)	99	99	99
	Test F (%)	99	95	95

- Temperatura (X):

La temperatura influye de forma clara sobre la conversión total y selectividad, fundamentalmente sobre la primera. La influencia sobre la conversión hacia isómeros es muy pequeña si se aplica el test t e inferior al 95% con el test F.

- Presión (Y):

La presión influye, al igual que la temperatura de forma clara sobre la conversión total y selectividad, no resultando significativa la influencia sobre la conversión hacia isómeros para un nivel de significación del 95%.

- Interacción de segundo orden (XY):

La influencia de la interacción entre la temperatura y la presión nuevamente resultó significativa sobre la conversión total. Así, si se observan los valores experimentales obtenidos (Tabla 6.23), al aumentar la presión para el nivel de temperatura (+1) los valores de conversión difieren aproximadamente en un 30% mientras que son similares para el nivel inferior (-1) lo que indica que la influencia de la presión depende de la temperatura, es decir la interacción de estas variables es importante. Estos mismos efectos se observan sobre la selectividad, para la cual también resultó significativa dicha interacción, y sobre la conversión hacia isómeros aunque en este caso solo fue significativa para el test de la t (a un 95%). Aunque los resultados estadísticos de los dos "test" no son equivalentes en lo referente a la influencia de las variables sobre la conversión hacia isómeros, debido al mayor error experimental en este parámetro, se consideró significativa la influencia de la presión y temperatura sobre dicha variable.

Los resultados de la posible curvatura de las funciones objetivo (Tabla 6.25), indican que no se produce de forma significativa en ninguna de ellas, por lo cual las ecuaciones anteriormente expuestas son válidas para reproducirlas, en el intervalo experimental investigado. En las Figuras 6.56, 6.57 y 6.58 se representan las superficies de respuesta de la conversión total, hacia isómeros y selectividad hacia isómeros de seis o más átomos de carbono. En ellas se puede observar el efecto comentado de una variable sobre la influencia de la otra en las funciones objetivo, consecuencia de la interacción entre ambas, efecto más acusado para la conversión hacia isómeros del n-decano y selectividad. En ningún caso se observa la presencia de máximos, en el intervalo experimental investigado, aumentando continuamente los parámetros al hacerlo las dos variables estudiadas y obteniéndose los valores máximos en el extremo superior del diseño (+1, +1).

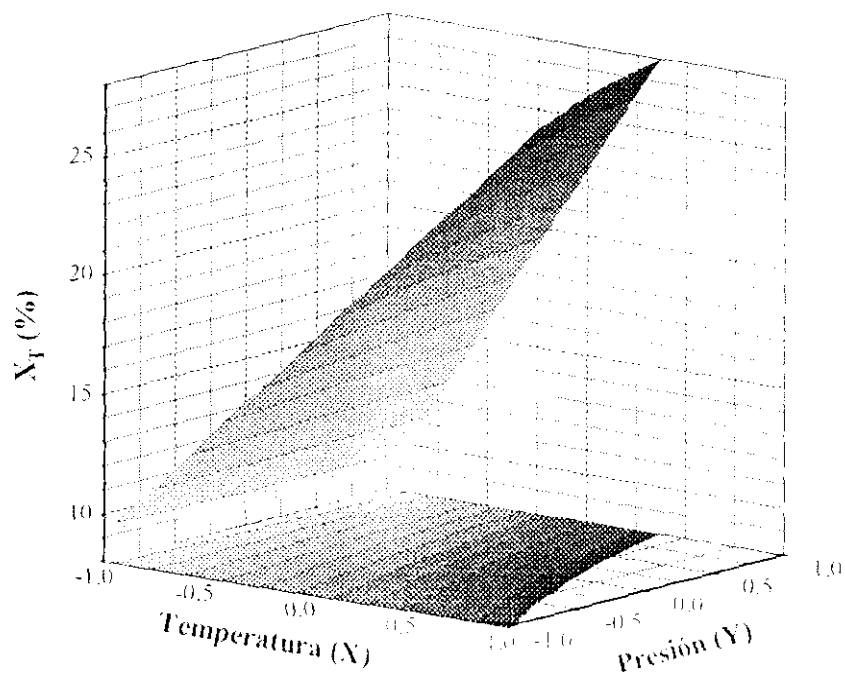


Figura 6.56 Segundo diseño factorial: Conversión total

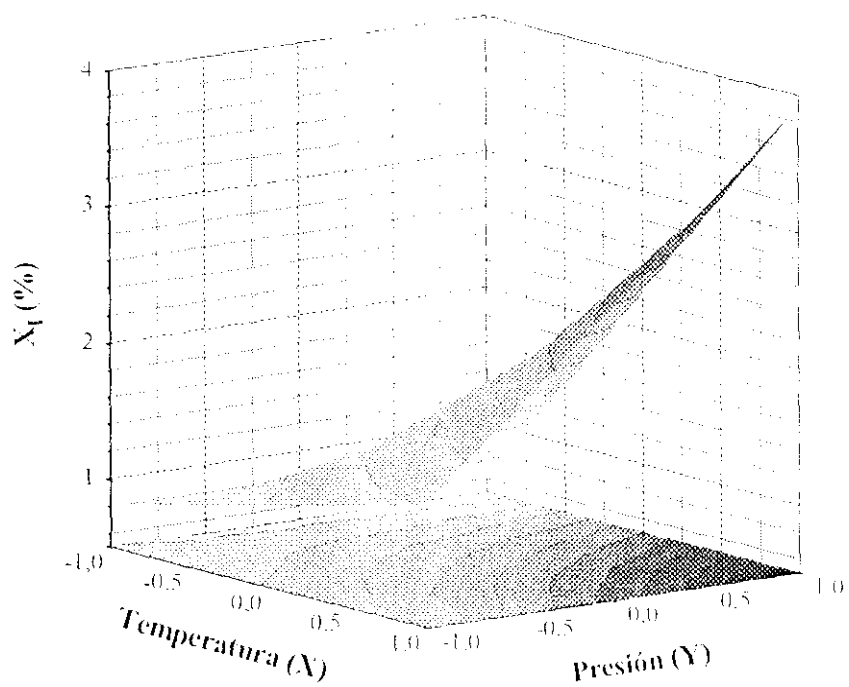


Figura 6.57 Segundo diseño factorial: Conversión hacia isómeros del n-decano

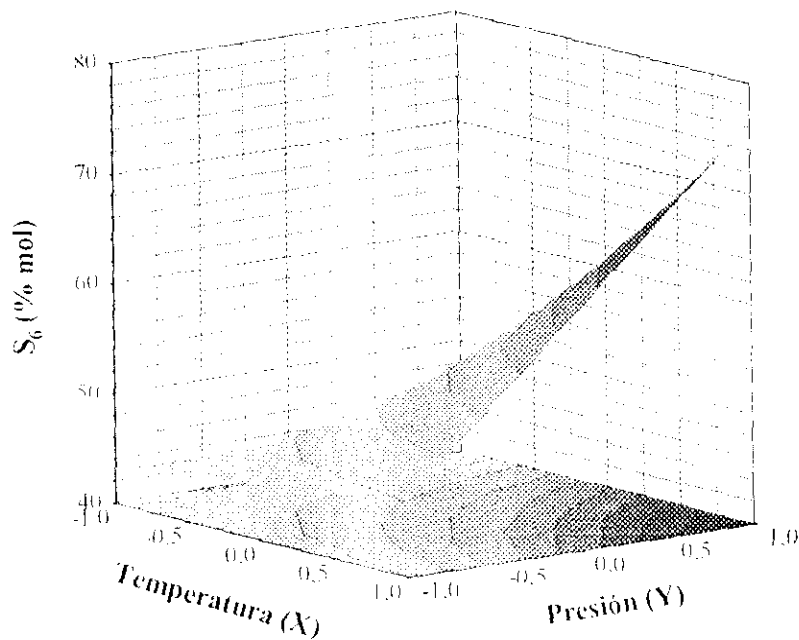


Figura 6.58 Segundo diseño factorial: Selectividad, S_6 .

A partir de todo lo expuesto anteriormente se observa que los resultados obtenidos en este diseño factorial, realizado con un tiempo de reacción y relación W/M menores, están más próximos a los resultados esperados. La temperatura influye de forma positiva sobre la conversión total, aumentando ésta última al hacerlo la temperatura. En el primer diseño factorial ésta variable no influía de forma significativa mientras que al hacer la corrección por desactivación se observó una importante influencia (38,3) superando incluso al obtenido en el segundo diseño (23,5). Por otro lado, la influencia de la presión sobre la conversión en este diseño (4,3) es también positiva aunque mucho menor que la obtenida en el primero (31,6) e incluso en el corregido (12,5).

Así pues, puede concluirse que tanto la corrección realizada con los grados de desactivación α y β sobre los resultados del primer diseño, como los resultados obtenidos en el segundo diseño (menor tiempo de reacción y relación W/M) corrigen en parte el efecto negativo de la desactivación

parcial del catalizador. Teniendo en cuenta que el objetivo de este trabajo no es optimizar las condiciones de operación con n-decano, molécula que se eligió como modelo para realizar la selección del catalizador, no se consideró necesario continuar ampliando el diseño hacia valores más elevados de la temperatura y presión para obtener el valor óptimo de las mismas.

6.2 HIDROISOMERIZACION DE n-PARAFINAS

Como se ha comentado anteriormente, el objeto de esta investigación es seleccionar un catalizador para llevar a cabo la hidroisomerización de fracciones pesadas de refinería con un elevado contenido en parafinas lineales. Por ello se realizó un estudio con una materia prima altamente parafínica, suministrada por Repsol Petróleo, S.A., con el catalizador seleccionado previamente y con otro similar pero sustituyendo el níquel por platino como elemento hidrogenante. La fracción parafínica utilizada en esta investigación, denominada PWL, está constituida prácticamente en su totalidad por parafinas, con un contenido en hidrocarburos lineales del 88% en peso, y una distribución de átomos de carbono comprendida entre 21 y 38.

En la Figura 6.59 se muestra la distribución de hidrocarburos por átomos de carbono de ésta, obtenida por análisis cromatográfico realizado en el laboratorio del Departamento de Ingeniería Química (D.I.Q) y en el centro de investigación de Repsol en Madrid (Repsol). En ella puede observarse la buena concordancia entre los resultados obtenidos mediante ambos análisis.

Sin embargo, como se verá a continuación, cuando el contenido de isómeros en las muestras de productos obtenidas es más elevado, los análisis convencionales (realizados en D.I.Q.) predicen una concentración menor de isómeros de los que contienen en realidad. Esta discrepancia se debe a que las parafinas ramificadas no consiguen separarse totalmente de las lineales en las columnas de cromatografía, con lo cual la integración de los picos obtenidos predice mayor cantidad de estas últimas. Para resolver este inconveniente se utilizan unos métodos de integración normalizados (Repsol), mediante los cuales se consigue restar de forma bastante aproximada la parte proporcional que pertenece a los hidrocarburos ramificados del área de los picos correspondientes a las parafinas lineales, asignándose a los isómeros correspondientes.

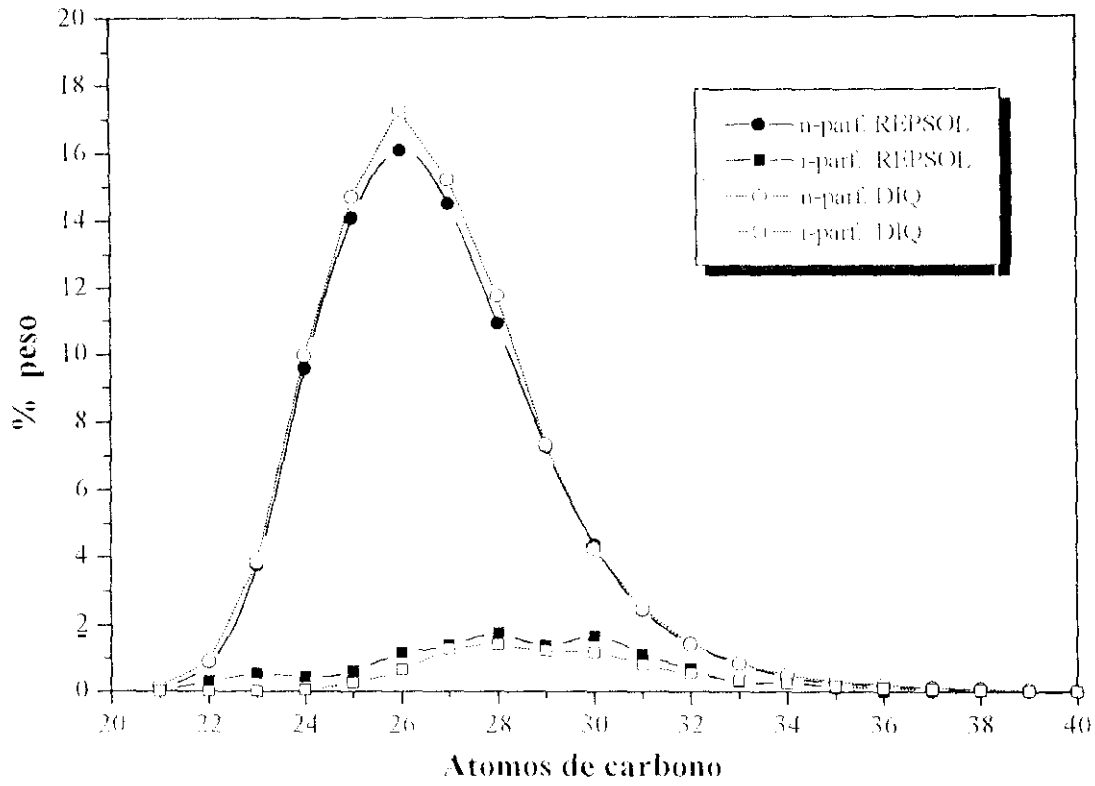


Figura 6.59 Análisis de la fracción parafínica utilizada como materia prima (PWL)

Dada la complejidad de dicho análisis y al no disponer en el Departamento de Ingeniería Química (DIQ) de los medios adecuados para efectuar dicha corrección, se llevaron a cabo los análisis convencionales de los experimentos realizados y solamente los normalizados para las muestras de mayor interés.

6.2.1 Catalizador de níquel (NiHZSM-5/Mont.)

En primer lugar y con objeto de determinar la influencia del craqueo térmico en la hidroisomerización de la fracción parafínica, se realizó un experimento sin catalizador en condiciones severas ($T_R = 320^\circ\text{C}$; $P_R = 100 \text{ atm}$ y $t_R = 2 \text{ h}$), obteniéndose una conversión prácticamente nula, por lo que puede afirmarse que no se produce craqueo térmico en las condiciones ensayadas.

A continuación se llevó a cabo la hidroisomerización de la parafina PWL con el catalizador seleccionado en el apartado 6.1, utilizando distintas condiciones de operación. Como punto de partida se tomaron las condiciones de reacción más favorables, encontradas en la hidroisomerización de n-decano ($T_R = 320^\circ\text{C}$; $P_R = 70 \text{ atm}$; $W/M = 0,35 \text{ g/g}$ y $t_R = 4 \text{ h}$). Los resultados obtenidos (Tabla 5.17), se resumen en la Tabla 6.27 junto a las condiciones experimentales y parámetros de reacción definidos en el apartado 5.1.

Tabla 6.27 Hidroisomerización de PWL con NiHZSM-5/Mont.

Experimento	17.1	17.2	17.3	17.4	17.5	17.6	17.7
$T_R, ^\circ\text{C}$	320	320	320	320	290	290	320
$P_R, \text{ atm}$	70	70	100	100	70	100	100
$W/M, \text{ g/g}$	0,35	0,35	0,35	0,15	0,35	0,35	0,15
$t_R, \text{ h}$	4	2	2	2	4	4	4
$R_{P_{21+}}$	8,5	37,4	4,4	76,6	73,7	72,0	65,6
iP_{21+}	43,1	20,7	32,5	12,9	13,8	12,4	10,8
I	37,9	13,4	26,2	4,9	5,9	4,3	2,6
$R_{iP_{21+}}$	3,7	7,8	1,4	9,9	10,2	9,0	7,1
$R_{nP_{21+}}$	4,8	29,6	3,0	66,7	63,5	63,0	58,0

Como puede observarse, en las condiciones de reacción más favorables para la hidroisomerización de n-decano (Exp 17.1), el rendimiento de la fracción de más de 21 átomos de carbono, $R_{P_{21+}}$ es muy pequeño (8,5%) aunque el grado de isomerización obtenido es elevado (37,9%). Este resultado indica que más del 90% de la fracción inicial se craquea a productos de menor peso molecular, con la consiguiente pérdida en el rendimiento de la fracción pesada que es la que tiene realmente interés. Así pues se modificaron las condiciones de operación a fin de obtener mejores resultados.

En primer lugar se redujo el tiempo de reacción de cuatro a dos horas para disminuir la elevada conversión (Exp. 17.2). De esta forma se consiguió aumentar el rendimiento $R_{P_{21+}}$ hasta

un 37%, aunque el grado de isomerización, I , disminuyó a 13,4 %, lo que implica que el contenido en isómeros, iP_{21+} , en la fracción pesada sea la mitad.

Teniendo en cuenta que en el estudio con n-decano aumentos de presión conducían a mayores selectividades hacia isómeros, se aumentó la presión, respecto a esta última reacción, de 70 a 100 atm (Exp. 17.3). De esta forma se consiguió duplicar el grado de isomerización aunque por el contrario el rendimiento de la fracción pesada disminuyó hasta un 4,4%, valor inferior al obtenido en las primeras condiciones ensayadas (Exp 17.1). De esta forma se confirman las influencias obtenidas con n-decano, donde la presión influye positivamente tanto sobre la isomerización como sobre la conversión hacia productos de craqueo al presentar mayor influencia sobre la conversión total que sobre la conversión hacia isómeros del n-decano.

Con objeto de aumentar el rendimiento de la fracción pesada obtenido en esta última reacción se disminuyó la relación másica W/M (Exp. 17.4). Como se observa en la Tabla 6.27 se consiguió un gran aumento en dicho rendimiento (76,6 %) aunque el grado de isomerización disminuyó hasta un valor de un 4,9%.

Por último a fin de comprobar el efecto de la temperatura se realizó un experimento disminuyendo la temperatura desde 320 a 290°C, respecto a la primera reacción realizada (Exp 17.5). Los resultados obtenidos indican que la temperatura influye de forma muy importante respecto a la proporción de craqueo, pues al disminuir la misma aumenta el rendimiento de la fracción pesada desde un 8,5 % hasta un 73,7 %. Sin embargo el grado de isomerización disminuye de forma acusada desde un 37,9% hasta 5,9 %.

A la vista de los resultados obtenidos puede observarse que las condiciones de operación correspondientes al experimento 17.1 (320°C; 70 atm; 0,35 g/g y 4 h) conducen al mayor grado de isomerización (37,9 %) con muy bajo rendimiento en la fracción pesada, mientras que las correspondientes al experimento 17.5 (290°C; 70 atm; 0,35 g/g y 4 h) proporcionan un rendimiento elevado en esta última (76,6 %) pero con un grado de isomerización pequeño (4,9 %).

Así pues y con objeto de mejorar los resultados obtenidos en estas dos reacciones, se realizaron dos nuevos experimentos. En primer lugar, a fin de aumentar el rendimiento en la fracción pesada manteniendo el grado de isomerización alcanzado en el experimento 17.1, se disminuyó la temperatura de reacción a 290 °C, y se aumentó la presión a 100 atm (Exp. 17.6). Como se puede observar se consiguió el esperado aumento de rendimiento en la fracción pesada aunque no del grado de isomerización. En segundo lugar, con objeto de aumentar el grado de isomerización se realizó un nuevo experimento en las mismas condiciones del Exp. 17.4, pero con un tiempo de reacción de cuatro horas (Exp. 17.7). Puede observarse que aunque el rendimiento en la fracción pesada no disminuye mucho, no se obtiene el esperado aumento del grado de isomerización.

En la Figura 6.60 se representan gráficamente el grado de isomerización, I , y proporción de isómeros en la fracción pesada, iP_{21+} , en función del rendimiento de ésta última. Puede observarse que el grado de isomerización y lógicamente el contenido en isómeros conseguido en la fracción pesada presenta un máximo en función del rendimiento de dicha fracción, independientemente de las condiciones de operación. Este máximo se obtiene aproximadamente para un rendimiento del 10-15%, para el cual el contenido en isómeros puede ser de un 45 %.

A fin de determinar el contenido real de isómeros en la fracción pesada de los productos de reacción obtenidos en los experimentos 17.4 y 17.6, en los cuales se obtuvo un rendimiento elevado, próximo al 75 % con contenido en isómeros del 13 %, se llevó a cabo un análisis cromatográfico mediante integración normalizada. En las Figuras 6.61 y 6.62 se representa la distribución de hidrocarburos por átomos de carbono según ambos análisis.

Como puede observarse y según se comentó anteriormente, el contenido de isómeros real en la fracción pesada es muy superior al obtenido en nuestros análisis, de tal forma que se eleva desde un 12,9 y 12,4 % a un 39% y 46,5 %, para las reacciones 17.4 y 17.6, respectivamente. El rendimiento en fracción pesada obtenido con este catalizador es por tanto próximo a un 75%, con un contenido en isómeros alrededor del 40 %, lo que puede considerarse bastante aceptable.

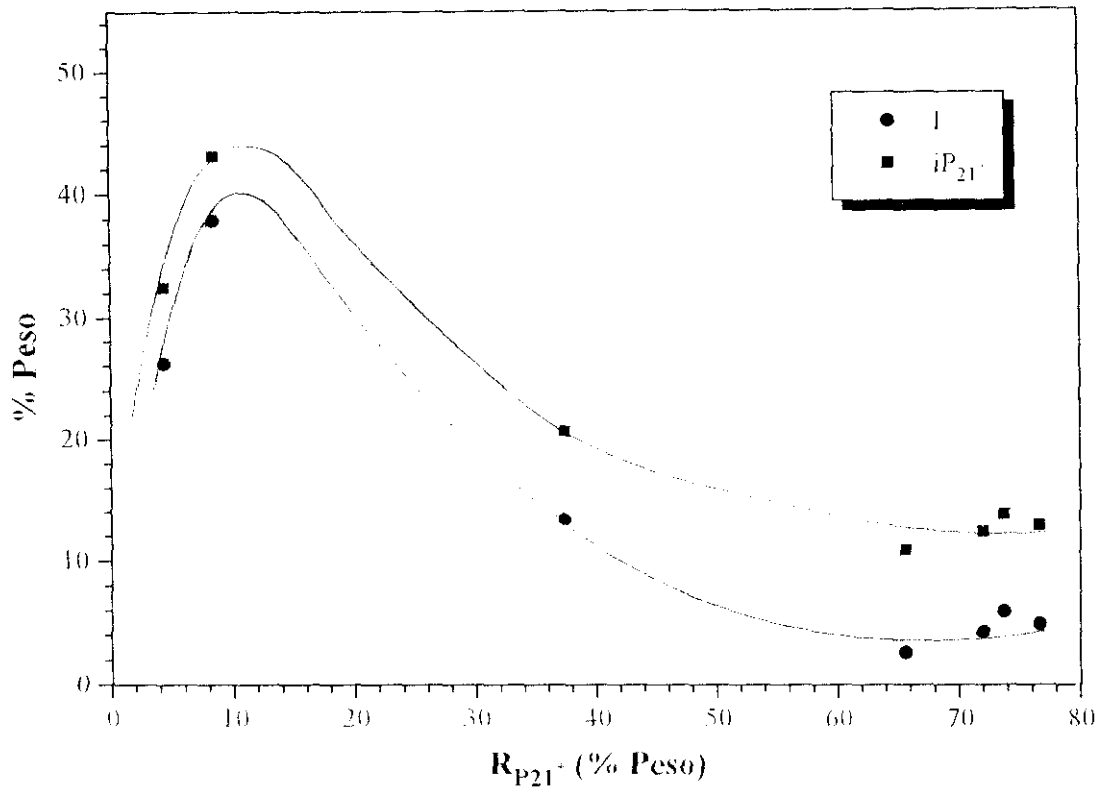


Figura 6.60 Resultados obtenidos con el catalizador NiHZSM-5/Mont.

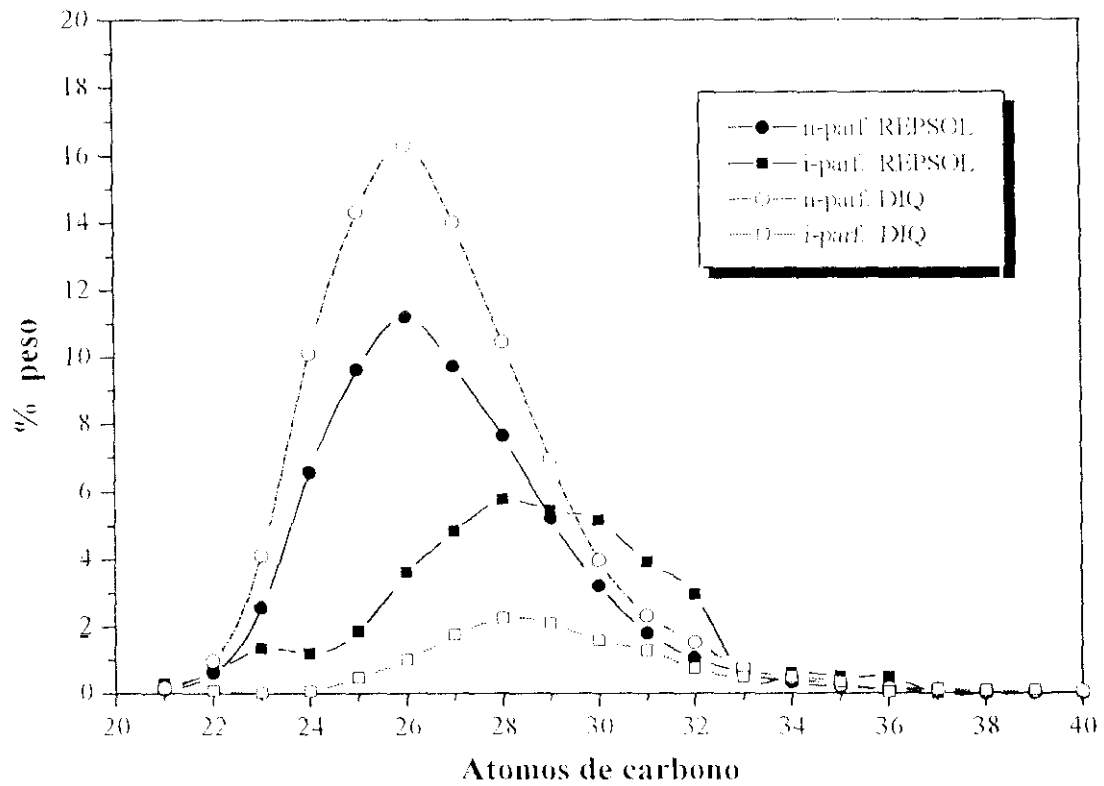


Figura 6.61 Distribución de hidrocarburos de la fracción P₂₁₊. Experimento 17.4

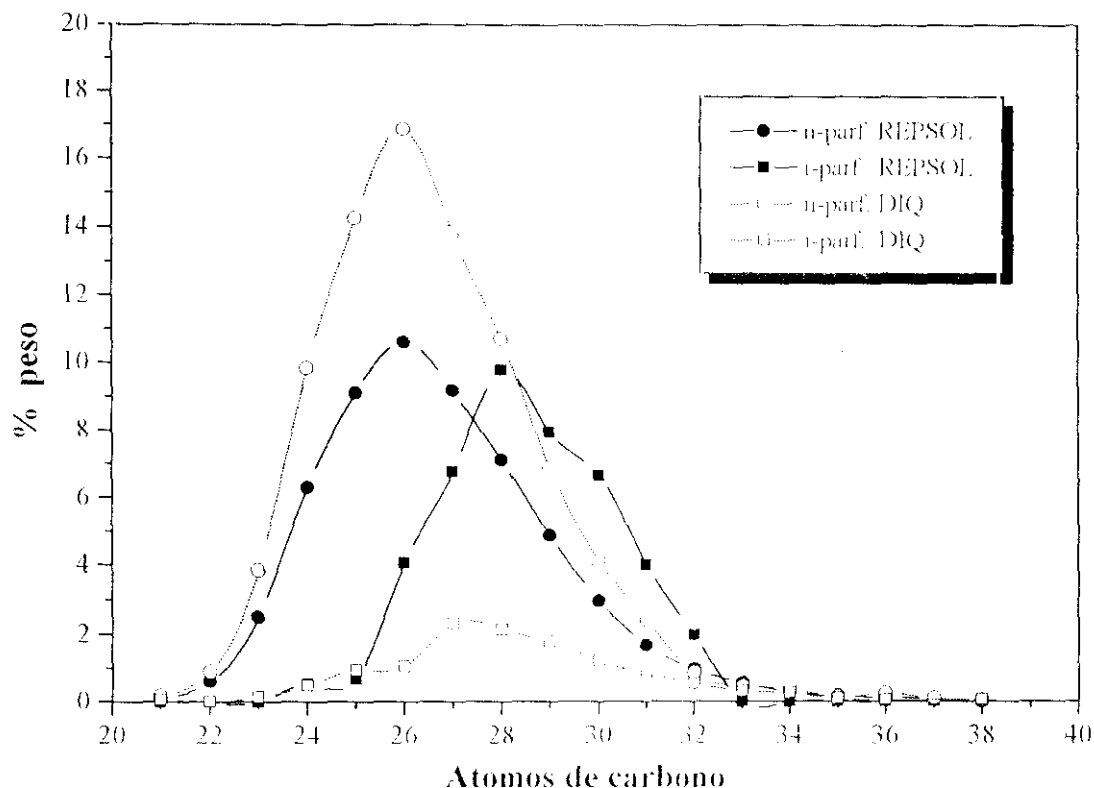


Figura 6.62 Distribución de hidrocarburos de la fracción P₂₁₊. Experimento 17.6

6.2.2 Catalizador de platino (PtHZSM-5/Mont.)

Para comprobar el efecto de la naturaleza de la función hidrogenante, se preparó un catalizador con platino, metal que posee mejores propiedades como centro hidrogenante/deshidrogenante que el níquel aunque su precio es mucho más elevado. El método y condiciones de preparación empleados para la preparación del mismo fueron similares a los descritos para el catalizador de níquel, modificándose únicamente la etapa de intercambio iónico, como se describe el apartado 9.2.2.

Se realizó una serie de seis experimentos, con el catalizador de platino (Tabla 5.18) resumiéndose en la Tabla 6.28 las condiciones de reacción utilizadas y los parámetros de reacción.

Comparando los resultados obtenidos con el catalizador de Ni y Pt, en las mismas condiciones de operación (Exp. 17.1 y 18.1), se puede observar que este último catalizador presenta una mayor actividad catalítica, convirtiendo prácticamente toda la materia prima inicial a productos de craqueo.

Tabla 6.28 Hidroisomerización de PWL con PtHZSM-5/Mont.

Experimento	18.1	18.2	18.3	18.4	18.5	18.6
T_R , °C	320	290	290	260	280	290
P_R , atm	70	100	100	100	100	70
W/M, g/g	0,35	0,15	0,15	0,35	0,35	0,35
t_R , h	4	4	2	4	4	2
$R_{P_{21+}}$	1,0	28,5	88,6	93,4	71,8	32,0
iP_{21+}	30,6	33,3	17,3	9,2	15,7	51,2
I	24,2	27,1	9,7	0,8	8,0	46,7
$R_{iP_{21+}}$	0,3	9,5	15,3	8,6	11,3	16,4
$R_{nP_{21+}}$	0,7	19,0	73,3	84,8	60,5	15,6

En la Figura 6.63 se representan gráficamente el grado de isomerización, I, y proporción de isómeros en la fracción pesada, iP_{21+} , en función del rendimiento de ésta última. Puede observarse que de manera similar a lo que sucede con el catalizador de níquel se obtiene un máximo de ambos parámetros con el rendimiento (50% para el grado de isomerización y 70 % para el contenido de isómeros), superior a los obtenidos con el catalizador de níquel, para un valor del rendimiento también mayor.

A fin de determinar el contenido real de isómeros del producto obtenido con el catalizador de platino se realizó el análisis normalizado del experimento 18.5 en el cual se obtuvo un rendimiento en fracción pesada (71,8 %) similar al mejor resultado obtenido con el catalizador de Ni (72,0 %). El contenido de isómeros en ésta muestra es de 47,6 %.

En la Tabla 6.29 se resumen las condiciones de operación y parámetros de reacción obtenidos con los dos catalizadores y que conducen a valores similares del rendimiento en fracción pesada y contenido de isómeros, correspondiendo este al análisis normalizado, observándose que el catalizador de platino requiere menos temperatura de reacción que el de níquel para conseguir el mismo efecto.

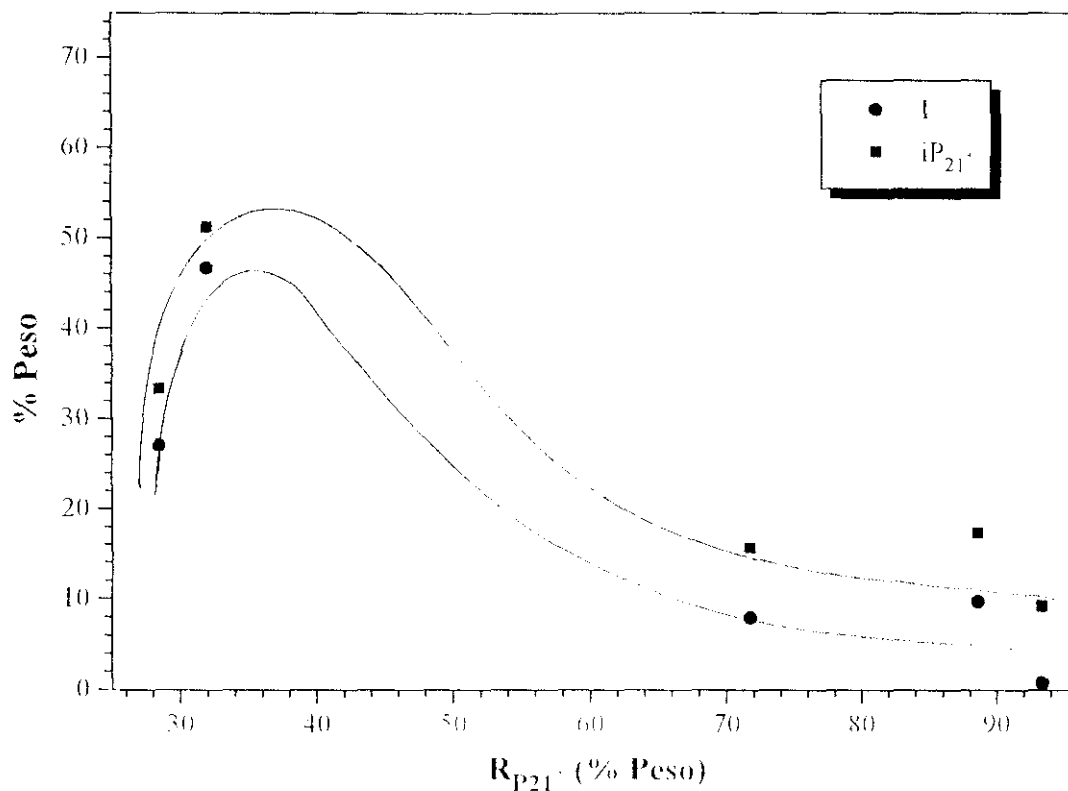


Figura 6.63 Resultados obtenidos con el catalizador PtHZSM-5/Mont.

Tabla 6.29 Comparación entre catalizadores: NiHZSM-5/Mont y PtHZSM-5/Mont.

Catalizador	NiHZSM-5/Mont	PtHZSM-5/Mont
T _R , °C	290	280
P _R , atm	100	100
W/M, g/g	0,35	0,35
t _R , h	4	4
R _{P21+}	72,0	71,8
iP ₂₁₊	46,5	47,6
I	41,6	42,8
R _{iP21+}	33,5	34,2
R _{IP21+}	38,5	37,6

En resumen se puede concluir que con ambos catalizadores se obtienen buenos resultados en la hidroisomerización de parafinas pesadas y en consecuencia son viables para realizar el desparafinado catalítico de fracciones pesadas (Tabla 6.28). Comparando ambos (Figuras 6.62 y 6.63), el catalizador PtHZSM-5/Mont. presenta mayores actividad catalítica y selectividades hacia la isomerización que el catalizador NiHZSM-5/Mont, lo que pone de manifiesto que el mayor carácter hidrogenante/deshidrogenante del platino es favorable en la hidroisomerización de parafinas pesadas.

7. CONCLUSIONES

7. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en la presente investigación sobre la hidroisomerización de n-parafinas con catalizadores bifuncionales basados en la zeolita ZSM-5 y níquel como metal hidrogenante se deducen las siguientes conclusiones:

- 1.- Durante la etapa de aglomeración de la zeolita se producen transformaciones que modifican la acidez del catalizador, originándose bloqueo parcial de los canales de la zeolita por el aglomerante (montmorillonita) e impidiendo el acceso a los mismos disminuyendo así su acidez total.
- 2.- La forma catiónica de la zeolita utilizada en la aglomeración, no influye apreciablemente sobre la actividad del catalizador final obtenido. No obstante, cuando se utiliza la forma protónica se produce un intercambio en estado sólido entre los

protones de la zeolita y diferentes cationes de la montmorillonita lo que hace aumentar la acidez de ésta. Esta acidez, resulta ser de carácter débil e insuficiente para catalizar la reacción de hidroisomerización.

- 3.- Se ha comprobado que tanto la técnica de incorporación del níquel al catalizador como el precursor del mismo, determinan en gran medida la actividad y selectividad del catalizador, debido a los distintos valores de acidez y dispersión metálicas obtenidas en cada caso. La técnica de impregnación conduce a valores muy bajos de conversión, con los dos precursores utilizados, mientras que la de intercambio iónico debido a su mejor dispersión metálica origina mayores conversiones especialmente con el complejo acuoso de níquel.
- 4.- La calcinación del catalizador no afecta a la función metálica, si ésta se incorpora por intercambio iónico. No obstante, debido a que la función ácida puede modificarse en esta etapa, se ha elegido una temperatura de calcinación de 400°C y un tiempo de 4 horas, condiciones que conducen a mayor actividad del catalizador.
- 5.- La relación Si/Al de la zeolita influye sobre la acidez de la misma, presentando ésta un valor mínimo para la zeolita de relación intermedia. No obstante, dado que la de mayor relación Si/Al origina más proporción de craqueo y que la de menor relación conduce a más baja conversión total, se ha utilizado la de relación intermedia (Si/Al = 30) que da lugar a mayores conversiones. Asimismo la relación entre centros metálicos/ácidos influye decisivamente sobre la actividad del catalizador, la cual presenta un valor máximo para un contenido en níquel del 1,1% en peso para esta zeolita.
- 6.- El estudio de la influencia de las variables de operación se ha llevado a cabo mediante un diseño factorial de experimentos, en los intervalos siguientes:
 - Temperatura de reacción: 260 y 320°C
 - Presión de reacción: 30 y 70 atm
 - Relación catalizador/n-decano: 0,25 y 0,39 g/mol

con el que se han obtenido conversiones totales comprendidas entre un 30 y 100% con selectividades hacia isómeros de seis o más átomos de carbono entre un 30 y 50%. En las condiciones utilizadas se produce la desactivación parcial del catalizador lo que origina distorsiones en las influencias de las variables obtenidas.

- 7.- La corrección llevada a cabo en las influencias de las condiciones de operación sobre la conversión total, con unos grados de desactivación determinados en función de la temperatura y presión de reacción, puede considerarse válida al haberse comprobado ésta mediante un segundo diseño factorial de experimentos en condiciones de menor desactivación.
- 8.- La hidroisomerización de una parafina industrial con el catalizador seleccionado, NiHZSM-5/Mont, conduce a una fracción pesada con un contenido en isómeros del 46,5 % y un rendimiento en la misma del 72 %.
- 9.- El catalizador preparado con platino, PtHZSM-5/Mont, presenta un máximo del grado de isomerización mayor que el catalizador de níquel, NiHZSM-5, pero para bajos rendimientos de fracción pesada (40 %), mientras que para rendimientos elevados ambos catalizadores presentan similar grado de isomerización.

8. RECOMENDACIONES

8. RECOMENDACIONES

Como consecuencia de la presente investigación, se recomienda:

- 1.- Estudiar la viabilidad de utilizar otros aglomerantes, en sustitución de la montmorillonita, que no modifiquen la acidez de la zeolita y que, al igual que aquella, carezcan de actividad catalítica.
- 2.- Estudiar distintas modificaciones de la zeolita, tales como tratamientos con ácido fluorhídrico, vapor de agua, etc., conducentes a modificar sus propiedades ácidas y aumentar su resistencia a la desactivación.
- 3.- Estudiar las etapas de secado y calcinación con catalizadores preparados por impregnación a fin de obtener mayores dispersiones metálicas.

- 4.- Llevar a cabo el estudio de la influencia de las condiciones de reducción sobre el tamaño de partícula y dispersión metálica obtenidos. En relación con las dos últimas recomendaciones sería interesante disponer de una técnica que permitiese cuantificar dichas dispersiones metálicas.
- 5.- Realizar un estudio completo de desactivación y regeneración del catalizador seleccionado.
- 6.- Realizar un estudio cinético que permita obtener un modelo para la reacción de hidroisomerización de n-decano, que tenga en cuenta la desactivación del catalizador. En este sentido, sería imprescindible la identificación de los distintos isómeros del n-decano obtenidos, para poder determinar el mecanismo de reacción.
- 7.- Ampliar el estudio de hidroisomerización de fracciones pesadas industriales, utilizando las procedentes de los refinados de las unidades de extracción de aromáticos con furfural, optimizando las condiciones de operación con vistas a obtener máximos grados de isomerización, con rendimientos elevados de fracción pesada. En este sentido también sería interesante disponer de métodos analíticos para caracterizar las propiedades de interés tales como: puntos de congelación, viscosidad e índice de viscosidad, oxidabilidad, etc.

9. APENDICE

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, 1987*).

9.1.1 Productos gaseosos

La fase gaseosa del reactor está constituida por hidrógeno e hidrocarburos saturados de hasta 5 o 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 Porapak 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 los que 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, 1963*). En la Tabla 9.1 se indican los factores de respuesta obtenidos.

9.1.2 Productos líquidos.

i) Productos líquidos obtenidos a partir de n-decano.

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

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

Compuesto	F.R. 10^7 (mg/u.a.)	Origen
hidrógeno	(a)	e
metano	2,6763	e
etileno	3,2532	e
etano	3,3225	e
propileno	3,4260	e
propano	3,7648	b
butanos	3,9457	b
i-butenos	4,2790	e
n-butano	3,8704	b
i-pentanos + pentenos	4,0610	b
n-pentano	3,9236	b
i-hexanos + hexenos	4,1629	b
n-hexano	3,9679	b

(a): Factor de respuesta del hidrógeno :

$$P \text{ (mg)} = 2,2055 \cdot 10^{-4} \text{ Area (u.a.)}^{0,47148}$$

(e): Obtenidos experimentalmente.
 (b): Obtenidos de bibliografía.

(FID) y un inyector para columnas capilares. Para este análisis se utilizaba una columna capilar de sílice de 60 m de longitud y 0,25 mm de diámetro, con un 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) : 2 cm^3/min .
- Programa de temperaturas 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, 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 condiseró un factor de respuesta igual a la unidad, común a todos ellos.

i) Productos líquidos obtenidos a partir de n-parafinas pesadas.

La mezcla de hidrocarburos líquidos obtenidos a partir de materias primas parafínicas pesadas, se analizó por cromatografía de gases, en un cromatógrafo KONIK KNK-3000-HRGC, con una columna capilar similar a la utilizada en los apartados anteriores, pero de menor longitud (12 m) y detector de ionización de llama (FID). Las condiciones de análisis seleccionadas fueron:

- Temperatura del portal de inyección : 300°C
- Temperatura del detector : 350°C
- Caudal de portador (He) : 2 cm³/min.
- Programa de temperaturas del horno (2 niveles):
 - Temperatura inicial : 50°C
 - Tiempo inicial : 3 min.
 - Nivel 1 :
 - Velocidad de calefacción : 20°C/min.
 - Temperatura final : 250°C.
 - Tiempo final : 0,5 min.
 - Nivel 2 :
 - Velocidad de calefacción : 5°C/min.
 - Temperatura final : 320°C.
 - Tiempo final : 10 min.

Tabla 9.2 Factores de respuesta (F.R.) de líquidos relativos al benceno.

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

Análogamente al caso anterior, los compuestos se agrupan por átomos de carbono, distinguiéndose en cada fracción entre lineales y no lineales, con factor de respuesta idéntico.

9.2 DATOS DE EQUILIBRIO DE INTERCAMBIO IONICO.

9.2.1 Catalizador NiHZSM-5/Mont.

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 nitrato de níquel (complejo de níquel acuoso) a la temperatura de 25 °C, modificando la concentración inicial, C_0 , y la relación entre el volumen de disolución utilizada por gramo de catalizador, V_d/M_c , con catalizadores de zeolita (Si/Al = 30) aglomerada, intercambiados previamente con ácido clorhídrico para obtener la forma ácida del mismo, según el procedimiento operativo descrito. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 9.3.

Tabla 9.3 Datos de equilibrio a $T = 25$ °C.

Muestra	C_0 (mol/l)	V_d/M_c (ml/g)	n_{eq} (mequil./g)	P_{Ni} (% peso)
I-1	0,34	25	0,11	0,33
I-2	0,34	35	0,10	0,29
I-3	0,34	45	0,09	0,26
I-4	0,34	60	0,09	0,26
I-5	0,34	75	0,09	0,26
I-6	0,34	100	0,10	0,29
I-7	0,18	35	0,11	0,33
I-8	0,39	35	0,13	0,39
I-9	0,65	35	0,16	0,48
I-10	1,00	35	0,20	0,60

Se puede observar que en el intervalo investigado la variable que más afecta al punto final de equilibrio alcanzado, es la concentración inicial de la disolución de partida. Así, con objeto de obtener los datos de equilibrio necesarios para la preparación de los catalizadores utilizados, se realizó otra serie de experimentos de equilibrio de intercambio iónico, variando el precursor del metal (complejo de níquel con agua y etilendiamina), relación Si/Al de la zeolita (15, 30 y 44) y concentración inicial de níquel en la disolución (0,18 - 2,34), según el procedimiento experimental detallado anteriormente. Debido a la baja capacidad de intercambio de la zeolita de mayor relación Si/Al, los datos de equilibrio correspondientes (Si/Al = 44), se obtuvieron con catalizadores previamente intercambiados con níquel (0,30 % peso). Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 9.4.

Tabla 9.4 Datos de equilibrio de intercambio iónico a $T = 25^{\circ}\text{C}$.

Muestra	Precursor	C_0 (mol/l)	Si/Al	n_{eq} (mequil./g)	P_{Ni} (% peso)
I-11	$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	0,18	30	0,11	0,33
I-12	" "	0,34	30	0,10	0,29
I-13	" "	0,39	30	0,13	0,39
I-14	" "	0,65	30	0,16	0,48
I-15	" "	1,00	30	0,20	0,60
I-16	" "	2,11	30	0,39	1,14
I-17	" "	2,15	30	0,36	1,03
I-18	" "	2,25	30	0,49	1,43
I-19	" "	1,82	15	0,67	1,98
I-20	" "	1,80	15	0,69	2,03
I-21	" "	1,06	15	0,53	1,56
I-22	" "	0,42	15	0,30	0,87
I-23	" "	1,80	44	0,64	1,88
I-24	" "	1,10	44	0,45	1,34
I-25	" "	0,45	44	0,39	1,15
I-26	$\text{Ni}(\text{En})_3^{2+}$	0,94	30	0,38	1,12
I-27	" "	2,34	30	0,86	2,34

El complejo de trietilendiamin níquel(II), teniendo en cuenta el elevado valor de su constante de formación ($\beta_4 = 4 \cdot 10^{18}$), se sintetizó en el laboratorio a partir de una disolución de nitrato de níquel por adición de etilendiamina en exceso. La concentración final del complejo en la disolución se analizó mediante espectrofotometría visible ($\lambda = 394$ nm).

En las Figuras 9.1 y 9.2 se representan los resultados obtenidos (Tabla 9.4), de la forma: porcentaje en peso de níquel en el catalizador frente a la concentración de la disolución inicial, para los sistemas: $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Ni}(\text{En})_3^{2+}$ - Zeolita (Si/Al = 30) aglomerada y $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ - Zeolita (Si/Al = 15, 30, 44) aglomerada.

9.2.2 Catalizador PtHZSM-5/Mont.

A fin de comparar los resultados en la hidroisomerización de una fracción parafínica industrial, obtenidos con el catalizador seleccionado en esta investigación (NiHZSM-5/Mont.), se preparó un catalizador sustituyendo el níquel por platino (PtHZSM-5/Mont.), como función hidrogenante. El método de preparación de éste, es similar al utilizado con el catalizador de níquel, excepto en la etapa de incorporación del metal. Para ello, se utilizó la técnica de intercambio iónico con una disolución 0,1 M de cloruro de tetraamínplatino(II), utilizando una relación volumen de disolución/peso de catalizador de 50 ml/g.

9.3 DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS.

9.3.1 Generalidades.

Para la optimación de las variables de operación en investigaciones de laboratorio así como en procesos industriales, se requiere la determinación de la influencia que una serie de variables independientes o factores (x_1, x_2, \dots, x_k) ejercen sobre una o más variables dependientes o respuestas (y), lo que implica la planificación, realización e interpretación de un determinado número de experimentos.

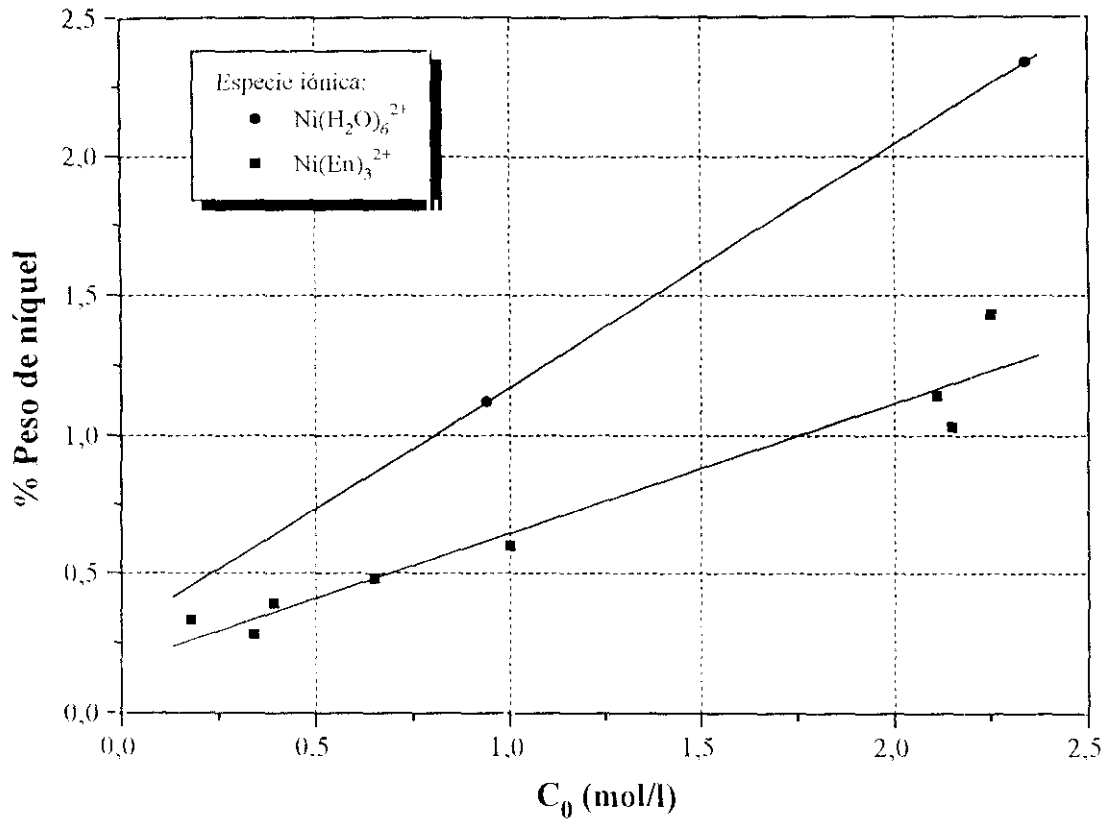


Figura 9.1 Datos de equilibrio: $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Ni}(\text{En})_3^{2+}$ - Zeolita (Si/Al = 30) aglomerada
 $T = 25^\circ\text{C}$; $V_d/M_c = 35 \text{ ml/g}$.

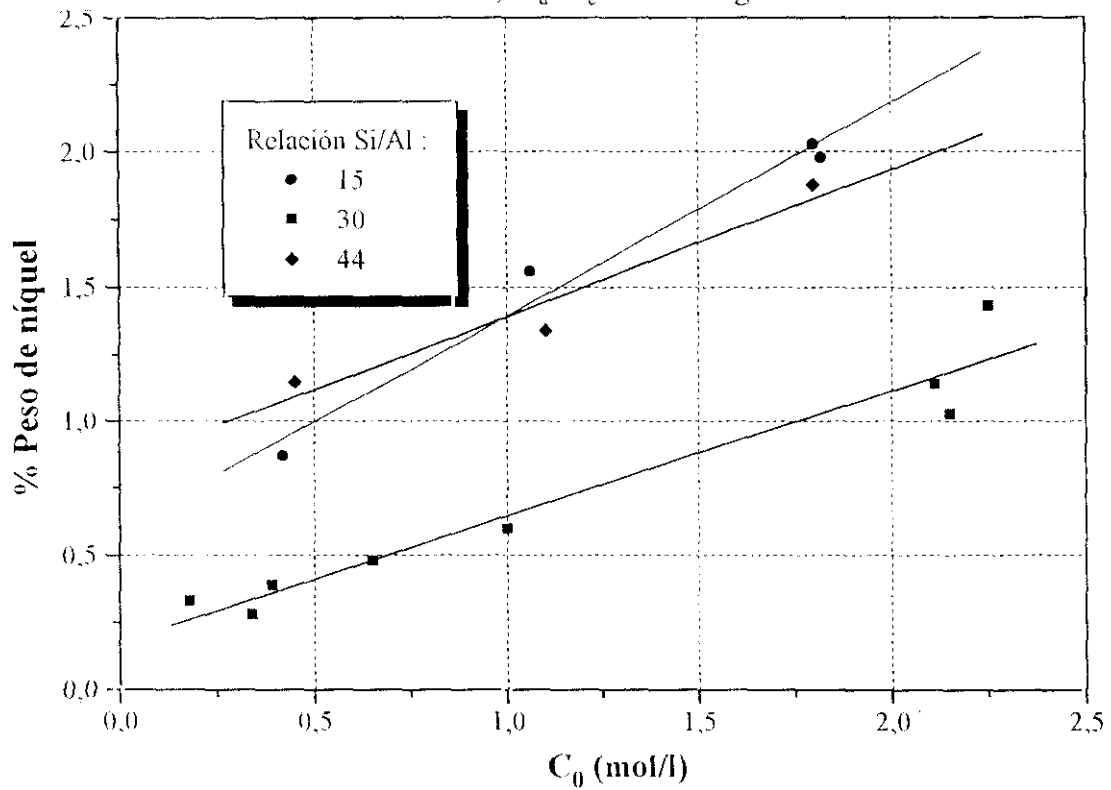


Figura 9.2 Datos de equilibrio de: $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ - Zeolita (Si/Al = 15, 30, 44) aglomerada.
 $T = 25^\circ\text{C}$; $V_d/M_c = 35 \text{ ml/g}$.

El método clásico de experimentación consiste en fijar y mantener constantes todos los factores menos uno, que se somete a variación, con objeto de establecer su efecto sobre la variable respuesta, llevándose a cabo este procedimiento con todas y cada una de las variables independientes.

En los diseños factoriales de experimentos se selecciona un número fijo de niveles para cada uno de los factores, planificando los experimentos de forma que se realicen todas las combinaciones posibles de dichos niveles. Los resultados experimentales obtenidos se interpretan por métodos estadísticos, lo que permite aumentar la eficacia de la investigación al obtenerse la máxima información sobre el sistema con el mínimo coste y tiempo.

Existen diferentes tipos de diseños factoriales, dependiendo de que se trabaje con un sólo factor (unifactoriales) o con varios (polifactoriales), siendo este último caso mucho más frecuente. A su vez, los diseños polifactoriales pueden ser de tres tipos:

- Diseños factoriales puros.
- Diseños factoriales fraccionados.
- Diseños compuestos.

Los diseños factoriales fraccionados tienen la ventaja de requerir un menor número de experimentos, pero también es menor la fiabilidad de los resultados obtenidos, por lo que se suelen emplear en las primeras etapas de una investigación a fin de realizar un estudio superficial de un gran número de variables, determinándose cuáles son las más importantes en el fenómeno en estudio. En el presente trabajo, se han utilizado diseños factoriales puros, los cuales se describen a continuación.

9.3.2 Diseño factorial puro.

Cuando se ensayan k factores a j niveles en un diseño factorial puro, el número N de experimentos a realizar es:

$$N = j^k \quad (9.1)$$

Los diseños más ampliamente utilizados son aquellos en los que se investiga el efecto de cada factor a dos niveles ($N = 2^k$) ya que, aunque no resultan apropiados para estudiar amplios intervalos de las variables, requieren pocos experimentos. Los niveles superior e inferior del factor x (x_s y x_i , respectivamente) se codifican mediante los indicadores de nivel $+1$ y -1 y delimitan el tamaño de la región experimental. Se denomina X al valor codificado del factor x (entre -1 y $+1$), calculándose mediante la expresión:

$$X = \frac{x - x_m}{(x_s - x_i)/2} \quad (9.2)$$

donde x_m es el valor medio de x_i y x_s .

Los resultados obtenidos en el diseño permiten la estimación de las influencias lineales de cada uno de los factores y de sus interacciones, que pueden ser de primer orden (dos factores), de segundo orden (tres factores), etc. La existencia de interacción entre dos factores indica que el efecto de cada uno depende de cual sea el valor que tiene el otro factor.

i) Modelo matemático.

Para el análisis de los resultados del diseño factorial, la variable respuesta se expresa como función de su valor medio en todos los ensayos del diseño (y_m) y de las desviaciones respecto del mismo (δy), provocadas por las variaciones de los factores y por la existencia de error experimental:

$$y = y_m + \sum \delta y \quad (9.3)$$

La contribución del factor x a la desviación global se calcula a partir de su influencia sobre la variable respuesta (I_x):

$$\delta y = I_x \frac{X - X_m}{X_s - X_i} \tag{9.4}$$

Análogamente, la desviación provocada por la interacción de dos factores, x y z, se calcula como:

$$\delta y_{xz} = I_{xz} \frac{(X - X_m)(Z - Z_m)}{(X_s - X_i)(Z_s - Z_i)} \tag{9.5}$$

Introduciendo estas expresiones en la ecuación (9.3) y teniendo en cuenta el concepto de variable codificada, se llega a la siguiente expresión:

$$y = y_m + \frac{I_x}{2} X + \frac{I_z}{2} Z + \dots + \frac{I_{xz}}{2} XZ + \epsilon \tag{9.6}$$

ii) Cálculo de las influencias de factores e interacciones.

En la Tabla 9.5 se han resumido los niveles de los factores correspondientes a los ocho ensayos que componen un diseño factorial puro con tres variables independientes. Aunque en esta tabla los diferentes experimentos se presentan ordenados, esta disposición no coincide con el orden de experimentación que debe establecerse al azar, con objeto de eliminar una posible dependencia temporal de los resultados obtenidos.

La determinación del valor numérico de los efectos de los factores y de sus interacciones a partir de los resultados obtenidos en los experimentos del diseño, puede realizarse siguiendo diferentes métodos: tabla de coeficientes de los contrastes (*Yates, 1937*), algoritmo de Yates, por ajuste de la ecuación (9.6) a los datos experimentales, o a partir de la variación media de la respuesta al pasar el factor o interacción de su nivel inferior al superior:

$$I = \frac{\sum y_+ - \sum y_-}{N/2} \tag{9.7}$$

siendo y_+ e y_- , en el caso de la influencia de un sólo factor, los valores de la variable respuesta en los ensayos realizados en los niveles +1 y -1 del factor codificado X, respectivamente. En el caso de la influencia de la interacción de dos factores representan los valores de la variable respuesta para los experimentos en los que el producto de los dos factores codificados es +1 o -1.

iii) Pruebas de significación de las influencias.

Para analizar los resultados del diseño es necesario discernir entre las influencias reales de los factores sobre la respuesta y las variaciones de la misma atribuibles al error experimental presente en toda investigación. Existen diferentes métodos de significación que permiten una

Tabla 9.5 Tabla de experimentación con tres factores.

Exp	X	Y	Z
1	+1	+1	+1
2	+1	+1	-1
3	+1	-1	+1
4	+1	-1	-1
5	-1	+1	+1
6	-1	+1	-1
7	-1	-1	+1
8	-1	-1	-1

cuantificación del error, para lo cual, y dependiendo del método, puede ser necesaria o no la realización de experimentación adicional, lo que permite su clasificación en los siguientes grupos:

A) Métodos con experimentación adicional:

- Replicaciones del punto central.
- Replicaciones de los experimentos del diseño factorial.

B) Métodos sin experimentación adicional:

- Variables fantasma.
- Interacciones de más alto nivel.
- Método probabilístico de Daniel.

Todos estos métodos parten de la determinación de la desviación típica (s) o la varianza (s^2) como medida indirecta del error experimental. En el primer grupo este error experimental se calcularía mediante replicaciones, mientras que en el segundo la desviación típica se calcularía a partir de los mismos experimentos del diseño factorial.

La replicación de experimentos del diseño implica realizar un número elevado de experimentos, mientras que la utilización de variables fantasma y de interacciones de alto nivel suele emplearse en diseños fraccionados, o en diseños Plackett-Burman, en los que el número de variables a estudiar es muy grande. En diseños factoriales a dos niveles suele utilizarse la replicación de experimentos en el punto central del diseño, y, en algunos casos, el método gráfico de Birnbaum con papel probabilístico normalizado modificado por Daniel para su aplicación en diseños factoriales.

En el caso de muestras que representan un pequeño porcentaje respecto a la población, como es el caso de los diseños factoriales, es interesante realizar replicaciones en el punto central, y analizar estadísticamente la significación mediante el denominado Test de la t de *Student* (*Akhanazarova y Kefarov, 1982*), o Test de la F (*Davies, 1979*), que han sido los seleccionados en el presente trabajo.

A partir de los valores obtenidos de la respuesta en los ensayos de replicación del punto central, la desviación estándar se calcula mediante la ecuación:

$$s = \left[\frac{\sum_{i=1}^r (y_{i_p} - y_{m_p})^2}{r-1} \right]^{1/2} \quad (9.8)$$

siendo r el número de replicaciones que, para una correcta estimación de la desviación estándar, ha de ser superior o igual a $N/4$.

A continuación, en el caso del test de la t de *Student*, se fija el nivel de confianza, que generalmente es superior al 90 %. El valor del parámetro t se puede determinar en la Tabla 9.6, teniendo en cuenta el nivel de confianza seleccionado y el número de grados de libertad consumidos en la determinación de la desviación estándar del error ($r-1$).

El error cuantitativo que afecta a las influencias de los factores e interacciones se calcula como:

$$t \frac{s}{\sqrt{r}} \quad (9.9)$$

de forma que un efecto se considera significativo si su valor absoluto es superior a la magnitud del error experimental así obtenida. De acuerdo con ello, queda establecido un intervalo centrado en el valor obtenido para cada influencia, y de amplitud la expresión 9.9; es decir:

$$\left\{ \begin{array}{l} I_x \pm t \frac{s}{\sqrt{r}} \\ I_y \pm t \frac{s}{\sqrt{r}} \\ I_z \pm t \frac{s}{\sqrt{r}} \end{array} \right\} \quad (9.10)$$

Tabla 9.6 Distribución *t* de Student.

gl	α		
	0,1	0,05	0,01
1	6,314	12,710	63,660
2	2,920	4,303	9,925
3	2,353	3,182	5,841
4	2,132	2,776	4,604
5	2,015	2,571	4,032
6	1,943	2,447	3,707
7	1,895	2,365	3,499
8	1,860	2,306	3,355
9	1,833	2,262	3,250
10	1,812	2,228	3,169

Si el valor de cero está incluido en dicho intervalo, el efecto se considera no significativo, y el valor que representa, que debería ser nulo, se atribuye al error experimental. En caso contrario la influencia o interacción si resulta significativa.

El Test F se realiza a partir de las denominadas *curvas F*. Estas muestran la distribución de la relación s_1^2/s_2^2 , donde s_1^2 y s_2^2 son dos estimaciones de la varianza (s^2) de un universo distribuido uniformemente basadas en ϕ_1 y ϕ_2 grados de libertad, respectivamente. En las Tablas de la distribución de F los valores de dicha relación se expresan en función de estos y del area α que queda a la derecha de dicha distribución (Tabla 9.7).

El método consiste en calcular la F experimental (F_e) y compararla con la obtenida de las tablas (F_t). Si el valor de F_e para un efecto determinado es mayor que el obtenido mediante las tablas, ese efecto se considera influyente para el nivel de significación elegido.

Tabla 9.7 Distribución F.

α	ϕ_2	ϕ_1				
		1	2	3	4	5
0,1	1	39,9	49,5	53,6	55,8	57,2
0,05		161	199	216	225	230
0,01		4052	4999	5403	5625	5764
0,1	2	8,53	9	9,16	9,24	9,29
0,05		18,5	19	19,2	19,2	19,3
0,01		98,5	99	99,2	99,2	99,3
0,1	3	5,54	5,46	5,39	5,34	5,31
0,05		10,1	9,55	9,28	9,12	9,01
0,01		34,1	30,8	29,5	28,7	28,2
0,1	4	4,54	4,32	4,19	4,11	4,05
0,05		7,71	6,94	6,59	6,39	6,26
0,01		21,2	18	16,7	16	15,5
0,1	5	4,06	3,78	3,62	3,52	3,45
0,05		6,61	5,79	5,41	5,19	5,05
0,01		16,3	13,3	12,1	11,4	11,0

Para obtener el valor de F_i , se requiere conocer ϕ_1 , ϕ_2 (grados de libertad de los efectos o influencias y del error experimental, respectivamente) y el intervalo de confianza elegido. Conocidos estos tres parámetros puede obtenerse el valor correspondiente de la F_i de las tablas F. El valor de F_c es el cociente entre las varianzas de cada efecto (s_i^2) (calculada a través de la suma de los cuadrados media de los efectos), y la varianza del error experimental (s_2^2), calculada de las replicaciones del punto central.

Para obtener el valor de la F_c , se utiliza la denominada tabla de operadores. Esta tabla consta de dos entradas: columna principal, constituida por todos los efectos principales o interacciones de ellos; y la primera fila, constituida por cada uno de los experimentos. La tabla se construye asignando a cada nodo de intersección entre uno de los efectos de la columna y un experimento de la primera fila, el nivel en que se encuentra dicha variable en ese experimento (+1, 0, -1).

Para calcular el operador (β_j) de las interacciones de los efectos de cualquier orden (ej: ABC), para un experimento dado (Y_j), se multiplica el operador de cada uno de los efectos principales que componen dicha interacción (A, B, C) para ese mismo experimento (Y_j).

También es necesario calcular el *Divisor para la suma de cuadrados* (DSC), que se obtiene sumando para cada efecto el valor del operador en cada uno de los experimentos de ese efecto elevado al cuadrado y multiplicando el resultado por el número de veces que se ha repetido el experimento, r.

La fórmula utilizada para el cálculo del F_e de un experimento i, es:

$$F_e = \frac{S_{ii}^2}{s_e^2} \quad (9.11)$$

donde s_{ii}^2 es la varianza del efecto i, que se calcula como:

$$s_{ii}^2 = \frac{(\text{observación})^2}{\text{DSC}} = \frac{\left[\sum_{j=1}^N (Y_j \cdot \beta_j)^2 \right]}{\text{DSC}} \quad (9.12)$$

iv) Efecto de curvatura.

La curvatura del diseño factorial se determina como la diferencia entre el valor medio de la variable respuesta en todos los puntos del diseño (y_m) y su valor medio en las replicaciones del punto central (y_{mpc}). De la misma forma que las influencias, la curvatura así estimada está afectada por el error experimental y su intervalo de confianza se obtiene mediante la expresión:

$$t s \left[\frac{1}{N} + \frac{1}{r} \right]^{1/2} \quad (9.13)$$

Si el valor absoluto de la curvatura es superior a su intervalo de confianza, se deduce que la consideración sólo de efectos lineales de las variables no describe adecuadamente el sistema y es

necesaria la inclusión como mínimo de términos cuadráticos. La determinación de los parámetros asociados a esos términos en la superficie de respuesta no se puede llevar a cabo únicamente con los experimentos del diseño factorial puro 2^k , sino que se requiere una experimentación adicional aumentando el número de niveles con que se ensaya cada factor por encima de 2. Para ello existen dos alternativas:

- Ampliar el diseño a uno de 3^k experimentos lo que supone, en el caso de cuatro factores, pasar de los 16 experimentos del diseño 2^k a 81.

- Completar el diseño 2^k con un diseño en estrella, que requiera la realización de sólo 2 k experimentos adicionales (8 para cuatro factores).

9.4 CALCULO DE UN EXPERIMENTO COMPLETO.

A continuación se detallan a modo de ejemplo los cálculos correspondientes al experimento 3.2 de la Tabla 5.3, utilizando n-decano como alimento.

Las condiciones de operación fueron las siguientes:

- Presión atmosférica, P_a = 705.1 mmHg.
- Temperatura ambiente, P_a = 26 °C.
- Composición del catalizador = 35 % en peso de ZSM-5 (Si/Al=29), 65 % de montmorillonita, 0,25% de níquel.
- Peso de catalizador, W = 3,3301 g.
- Peso de n-decano, m = 16,6007 g.
- Volumen de H_2 , V_H = 5201 Nml.
- Presión de reacción, P_R = 50 kg/cm₂.
- Temperatura de reacción, T_R = 290 °C.
- Velocidad de agitación, N = 700 rpm.

Estas condiciones se mantuvieron prácticamente constantes a lo largo de todo el experimento que tuvo una duración total de 3 horas. Transcurrido este tiempo, se detuvo la reacción y se recogieron los productos gaseosos y líquidos.

Para el producto gaseoso, se midió la temperatura de salida y el volumen total de gas. Los valores obtenidos fueron: 26°C y 5,92 l, respectivamente. El producto líquido se recogió en un frasco previamente tarado obteniéndose una masa de líquido de 16,115 g.

Después se procedió al análisis cromatográfico de los productos gaseosos y líquidos. La distribución porcentual obtenida con dicho análisis se muestra en la Tabla 9.7.

Conocida la composición del producto gaseoso, se puede calcular fácilmente su peso molecular medio, 3,6915 g/mol, que junto con los datos de presión atmosférica, temperatura y volumen de gas recogido, permitieron calcular la masa total de efluente gaseoso, $M_G = 0,728$ g.

Para hallar con exactitud las cantidades de productos líquidos y gaseosos obtenidas en la reacción, se realizó un balance de carbono e hidrógeno según se detalla a continuación:

Balance de carbono:

$$\begin{aligned} M_{C,0} &= M_{C,L,F} + M_{C,G,F} \\ M_{L,0}\alpha_0 &= M_{L,F}\alpha_1 + M_{G,F}\alpha_2 \end{aligned} \quad (9.14)$$

donde:

- $M_{C,0}$, $M_{C,L,F}$ y $M_{C,G,F}$: átomos-gramo de C en el líquido inicial, final y gas final, respectivamente.
- $M_{L,0}$, $M_{L,F}$ y $M_{G,F}$: masas de líquido inicial, final y gas final.

Tabla 9.7 Análisis de productos de reacción.

COMPUESTOS	% PESO	
	Líquidos	Gases
Hidrógeno	0,00	58,52
metano	0,00	0,11
etileno	0,00	0,00
etano	0,00	0,21
propileno	0,00	0,12
propano	1,02	13,17
i-butanos + butenos	1,89	7,27
n-butano	2,96	9,62
i-pentanos + pentenos	2,68	4,42
n-pentano	3,56	5,18
i-hexanos + hexenos	2,84	0,66
n-hexano	2,89	0,72
i-heptanos + heptenos	2,17	0,00
n-heptano	1,41	0,00
i-octanos + octenos	1,83	0,00
n-octano	0,68	0,00
i-nonanos + nonenos	1,62	0,00
n-nonano	0,46	0,00
i-decanos + decenos	2,00	0,00
n-decano	71,99	0,00
Total :	100	100

siendo:

$$\alpha_0 = \frac{\text{atm-g de C en líq. inicial}}{\text{g de líq. inicial}} = \sum \left\{ \frac{X_{L0,i}}{Pm_i} N_{C,i} \right\}$$

$$\alpha_1 = \frac{\text{atm-g de C en liq. final}}{\text{g de liq. final}} = \sum \left\{ \frac{X_{LF,i}}{Pm_i} N_{C,i} \right\}$$

$$\alpha_2 = \frac{\text{atm-g de C en gas final}}{\text{g de gas final}} = \sum \left\{ \frac{X_{GF,i}}{Pm_i} N_{C,i} \right\}$$

donde:

- $X_{L0,i}$, $X_{LF,i}$, $X_{GF,i}$: fracciones másicas del componente i en el líquido inicial, líquido final, y gas final respectivamente.
- Pm_i : Peso molecular del componente i.
- $N_{C,i}$: átomos de carbono en el componente i.

Balance de hidrógeno:

$$M_{H,L0} + M_{H,G0} = M_{H,LF} + M_{H,GF} \quad (9.15)$$

$$M_{L0}\beta_0 + M_{H,G0} = M_{LF}\beta_1 + M_{GF}\beta_2$$

donde:

- $M_{H,L0}$, $M_{H,G0}$, $M_{H,LF}$, $M_{H,GF}$: atm-g de H_2 en el líquido inicial, gas inicial, líquido final y gas final respectivamente.

siendo:

$$\beta_0 = \frac{\text{atm-g de } H_2 \text{ en líq. inicial}}{\text{g de líq. inicial}} = \sum \left\{ \frac{X_{L0,i}}{Pm_i} N_{H_2,i} \right\}$$

$$\beta_1 = \frac{\text{atm-g de } H_2 \text{ en liq. final}}{\text{g de liq. final}} = \sum \left\{ \frac{X_{LF,i}}{Pm_i} N_{H_2,i} \right\}$$

$$\beta_2 = \frac{\text{atm-g de } H_2 \text{ en gas final}}{\text{g de gas final}} = \sum \left\{ \frac{X_{GF,i}}{Pm_i} N_{H_2,i} \right\}$$

De las ecuaciones del balance, se conocen directamente los valores de $M_{L0} = 17,6007$ g y $M_{H,G0} = 0,692$. Con las expresiones anteriores y las composiciones de la Tabla 9.7, se calculan los valores:

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= 0,0704 & \beta_0 &= 0,1549 \\ \alpha_1 &= 0,0702 & \beta_1 &= 0,1575 \\ \alpha_2 &= 0,0286 & \beta_2 &= 0,6575 \end{aligned}$$

Por lo tanto, las únicas incógnitas del balance son M_{LF} y M_{GF} que se pueden hallar resolviendo el sistema formado por las ecuaciones (9.14) y (9.15) por el método de Gauss-Jordan. Los valores obtenidos, así como los errores respecto a los experimentales (M_L y M_G , respectivamente) fueron:

$$\begin{aligned} M_{LF} &= 17,373; & \text{error} &= -7,81 \% \\ M_{GF} &= 0,692; & \text{error} &= 4,94 \% \end{aligned}$$

El error en la medida de líquidos se justifica teniendo en cuenta que parte del líquido se evapora fácilmente y otra parte queda en la cesta impregnando el catalizador, de ahí la importancia de establecer un balance de materia que permita calcular las verdaderas cantidades de productos de reacción.

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

- Conversión total:

$$X_T = \frac{X_{L0,n-C_{10}} M_{L0} - X_{LF,n-C_{10}} M_{LF}}{X_{L0,n-C_{10}} M_{L0}} 100$$

- Conversión a isómeros del n-C₁₀:

$$X_I = \frac{X_{LF,i-C_{10}} M_{LF} - X_{L0,i-C_{10}} M_{L0}}{X_{L0,n-C_{10}} M_{L0}} 100$$

- Selectividad hacia isómeros totales (molar):

$$S_T = \frac{\sum_{i=1}^{\text{isom tot}} \left[\frac{X_{LF,i}}{Pm_i} M_{LF} \right]}{X_{L0,n-C_{10}} M_{L0} - M_{LF} X_{LF,n-C_{10}}} \cdot Pm_{n-C_{10}}$$

- Selectividad hacia isómeros líquidos (molar):

$$S_L = \frac{\sum_{i=1}^{\text{isom liq}} \left[\frac{X_{LF,i}}{Pm_i} M_{LF} \right]}{X_{L0,n-C_{10}} M_{L0} - M_{LF} X_{LF,n-C_{10}}} \cdot Pm_{n-C_{10}}$$

- Selectividad hacia isómeros líquidos de más de 5 átomos de C (molar):

$$S_6 = \frac{\sum_{i=6}^{\text{isom liq}} \left[\frac{X_{LF,i}}{Pm_i} M_{LF} \right]}{X_{L0,n-C_{10}} M_{L0} - M_{LF} X_{LF,n-C_{10}}} \cdot Pm_{n-C_{10}}$$

Finalmente en la Tabla 9.8 se resumen los parámetros calculados mediante las expresiones anteriores.

Tabla 9.8 Parámetros de reacción.

PARAMETRO	%
X _T	28,9
X _I	1,9
S _T	84,6
S _L	80,9
S ₆	47,1


```

COMMON/PARAM/XT,XI,XC,Z,S(22),SL(22),SG(22),SS(22),SSL(22),SSG(22)
1 ,ZZ,SI,SI6,SSI,SSI6,IC,STL,SSTL,R6,RS6,R10,XO,S10
1 ,DIS(22),HIDROMOL,HIDCAMOL,TOTMOL,DISHIDRO,DISHIDCA
CHARACTER COMP*10,REACCION*8
INTEGER PM,NNC,ICAL,IRES
REAL ML,MG,ML0,MLF,MG0,MGF,IC,MCAT,TR
C
CALL LECTURA(IRES)
IF (IRES.EQ.1) THEN
  STOP
ENDIF
CALL INICIO
CALL RESULT(ML,MG,EL,EG,EB,EE)
CALL ESCRITURA(ML,MG,EL,EG,EB,EE)
STOP
END
C
C
C   SUBROUTINE RESULT(MLFB,MGFB,ERRL,ERRG,ERRBAL,ERREXP)
C
C
C
COMMON/DATOS/AREA(3,22),ML0,MLF,MG0,MGF,V0,VB,TB,PB,REACCION,
1 MCAT,TR
COMMON/CONS1/PM(22),CAL(22),COMP(22),NNC(22),ICAL
COMMON/COMPO/X(3,22),Y(3,22)
COMMON/PARAM/XT,XI,XC,Z,S(22),SL(22),SG(22),SS(22),SSL(22),SSG(22)
1 ,ZZ,SI,SI6,SSI,SSI6,IC,STL,SSTL,R6,RS6,R10,XO,S10
1 ,DIS(22),HIDROMOL,HIDCAMOL,TOTMOL,DISHIDRO,DISHIDCA
CHARACTER COMP*10,REACCION*8
REAL ML0,MLF,MG0,MGF,MLFB,MGFB,ALFA(3),BETA(3),TOT(3),TOTM(3)
1 ,MDES,MINI,MFIN,MOLGASF,MASAGASF,MCL0,MHL0,MHG0,IC,STL,SSTL,
1 MCAT,TR
INTEGER PM,NNC,ICAL
C
C * * * * *
C *
C *           Cálculo de composiciones           *
C * * * * *
C

```

```

C
C  Composiciones en base húmeda
C
C
DO 10 I=1,3
  TOT(I)=0.
  TOTM(I)=0.
10  CONTINUE
DO 20 I=1,22
  TOT(1)=TOT(1)+AREA(1,I)
  TOT(2)=TOT(2)+AREA(2,I)
  TOT(3)=TOT(3)+AREA(3,I)*CAL(I)
20  CONTINUE
DO 30 I=1,22
  DO 40 J=1,2
    X(J,I)=AREA(J,I)/TOT(J)
    TOTM(J)=TOTM(J)+X(J,I)/PM(I)
40  CONTINUE
  X(3,I)=AREA(3,I)*CAL(I)/TOT(3)
  TOTM(3)=TOTM(3)+X(3,I)/PM(I)
30  CONTINUE
DO 50 I=1,22
  DO 60 J=1,3
    Y(J,I)=X(J,I)/PM(I)/TOTM(J)
60  CONTINUE
50  CONTINUE

```

```

C
C
C  Cálculo de la masa de gas inicial
C
C

```

$$MG0 = 2. * (1. * V0 / (0.082 * 273.))$$

```

C
C
C  Cálculo de la masa de gas final (BASE SECA)
C
C

```

$$MOLGASF = (PB * VB / (0.082 * TB))$$

$$MASAGASF = MOLGASF / TOTM(3)$$

MGF=MASAGASF-MASAGASF*X(3,22)

C
C
C
C
C

Composiciones en base seca (GAS)

DO 70 I=1,21
 X(3,I)=X(3,I)/(1.-X(3,22))
 Y(3,I)=Y(3,I)/(1.-Y(3,22))

70 CONTINUE
 X(3,22)=0.
 Y(3,22)=0.

C

C * * * * *

C * Balance de materia *

C * * * * *

C
C

Balance de C: $MCL0 = MCLF + MCGF$
 $ML0 * ALFA1 = MLFB * ALFA2 + MGFB * ALFA3$
 Balance de H: $MHG0 + MHL0 = MHLF + MHGF$
 $MHG0 + ML0 * BETA1 = MLFB * BETA2 + MGFB * BETA3$

C
C
C
C
C
C

Cálculo de ALFA's y BETA's

DO 80 I=1,3
 ALFA(I)=0.
 BETA(I)=0.
 80 CONTINUE
 DO 90 I=1,22
 DO 100 J=1,3
 ALFA(J)=X(J,I)/PM(I)*NNC(I)+ALFA(J)
 IF ((I.EQ.1).OR.(I.EQ.22)) THEN
 BETA(J)=X(J,I)/PM(I)*2. +BETA(J)
 ELSE
 BETA(J)=X(J,I)/PM(I)*(2.*NNC(I)+2.)+BETA(J)
 ENDIF

```

100  CONTINUE
90  CONTINUE
C
C  _____
C  Cálculo de las masas por el balance
C  _____
C
MCL0=ML0*ALFA(1)
MHL0=ML0*BETA(1)
MHG0=MG0
MGFB=(MHG0+MHL0-(MCL0*BETA(2)/ALFA(2)))/(BETA(3)-(ALFA(3)*BETA(2)
1 /ALFA(2)))
MLFB=(MCL0-MGFB*ALFA(3))/ALFA(2)
C
C  _____
C  Cálculo de los errores
C  _____
C
ERRL=(MLFB-MLF)/MLF*100.
ERRG=(MGFB-MGF)/MGF*100.
ERRBAL=((MLFB+MGFB)-(ML0+MG0))/(ML0+MG0)*100.
ERREXP=((MLF+MGF)-(ML0+MG0))/(ML0+MG0)*100.
C
C *****
C *           Cálculo de selectividades           *
C *****
C
C  _____
C  Selectividades
C  _____
C
MINI=ML0*X(1,21)/PM(21)
MFIN=MLFB*X(2,21)/PM(21)
MDES=MINI-MFIN
Z=0.
ZZ=0.
DO 110 I=2,20
  SL(I)=((X(2,I)*MLFB-X(1,I)*ML0)/PM(I))/MDES*100.
  SG(I)=((X(3,I)*MGFB)/PM(I))/MDES*100.

```

$$S(I) = SL(I) + SG(I)$$

$$Z = Z + S(I)$$

$$SSL(I) = ((X(2,I) * MLFB * NNC(I) - X(1,I) * ML0 * NNC(I)) / PM(I))$$

$$1 \quad / (MDES * NNC(21)) * 100.$$

$$SSG(I) = ((X(3,I) * MGFB * NNC(I)) / PM(I)) / (MDES * NNC(21)) * 100.$$

$$SS(I) = SSL(I) + SSG(I)$$

$$ZZ = ZZ + SS(I)$$

110 CONTINUE

C

C

C Parámetros de reacción

C

C

$$XT = MDES / MINI * 100.$$

$$C \quad XI = ((MLFB * X(2,20) - ML0 * X(1,20)) / PM(20)) / MINI * 100.$$

$$XI = XT * S(20) / 100.$$

$$XC = XT - XI$$

$$IC = XI / XC$$

$$SI6 = 0.$$

$$SSI6 = 0.$$

$$SI = S(7) + S(10)$$

$$SSI = SS(7) + SS(10)$$

DO 120 I = 12, 20, 2

$$SI6 = SI6 + SL(I)$$

$$SSI6 = SSI6 + SSL(I)$$

$$SI = SI + S(I)$$

$$SSI = SSI + SS(I)$$

120 CONTINUE

$$SST = SS(7)$$

$$STL = SL(7)$$

$$SSTL = SSL(7)$$

DO 130 I = 10, 20, 2

$$STL = STL + SL(I)$$

$$SSTL = SSTL + SSL(I)$$

130 CONTINUE

C

C

C

C CALCULO DE LA DISTRIBUCION DE PRODUCTOS

```

C
C -----
C
C -----
C Moles totales de hidrógeno e hidrocarburos
C -----
C
HIDCAMOL=0.
HIDROMOL=MGFB*X(3,1)/2.
DO 140 I=2,21
  DIS(I)=(X(2,I)*MLFB+X(3,I)*MGFB)/PM(I)
  HIDCAMOL=HIDCAMOL+DIS(I)
140 CONTINUE
  TOTMOL=HIDCAMOL+HIDROMOL
  DISHIDRO=HIDROMOL/TOTMOL*100.
  DISHIDCA=HIDCAMOL/TOTMOL*100.
C
C -----
C Distribución de hidrocarburos
C -----
C
DO 150 I=2,21
  DIS(I)=DIS(I)/HIDCAMOL*100.
150 CONTINUE
C
C -----
C CALCULO DE ALGUNOS PARAMETROS ADICIONALES
C
C -----
C
R10=XI
WM=1/(ML0/MCAT)
WMTR=WM*TR
XO=XT/(WMTR)
S10=(XI*100.)/XT
R6=(SI6*XT)/100.
RS6=(SSI6*XT)/100.
RETURN

```

END

C
C
C
C

SUBROUTINE INICIO

C
C

COMMON/CONS1/PM(22),CAL(22),COMP(22),NNC(22),ICAL

INTEGER PM,NNC,ICAL

CHARACTER COMP*10

DATA COMP / 'Hidrógeno ', 'Metano ', 'Etileno ', 'Etano ',
1 'Propileno ', 'Propano ', 'i-Butanos ', 'Butenos ', 'n-Butano ',
1 'i-Pentanos', 'n-Pentano ', 'i-Hexanos ', 'n-Hexano ', 'i-Heptanos',
1 'n-Heptano ', 'i-Octanos ', 'n-Octano ', 'i-Nonanos ', 'n-Nonano ',
1 'i-Decanos ', 'n-Decano ', 'Agua ' /

DATA PM/2,16,28,30,42,44,58,56,58,2*72,2*86,2*100,
1 2*114,2*128,2*142,18/

DATA NNC/0,1,2*2,2*3,3*4,2*5,2*6,2*7,2*8,2*9,2*10,0/

DO 10 I=1,22

CAL(I)=1.

10 CONTINUE

IF (ICAL.EQ.1) THEN

CAL(2)=2.676E-07

CAL(3)=3.253E-07

CAL(4)=3.223E-07

CAL(5)=3.426E-07

CAL(6)=3.768E-07

CAL(7)=3.946E-07

CAL(8)=4.279E-07

CAL(9)=3.870E-07

CAL(10)=4.061E-07

CAL(11)=3.924E-07

CAL(12)=4.163E-07

CAL(13)=3.968E-07

CAL(22)=3.7595E-07

ELSEIF (ICAL.EQ.2) THEN

CAL(2)=1.372E-07

CAL(3)=1.751E-07

```
CAL(4)=1.763E-07
CAL(5)=1.763E-07
CAL(6)=1.972E-07
CAL(7)=2.011E-07
CAL(8)=1.941E-07
CAL(9)=1.900E-07
CAL(10)=2.002E-07
CAL(11)=2.002E-07
CAL(12)=2.002E-07
CAL(13)=2.002E-07
CAL(22)=2.0561E-07
```

```
ELSEIF (ICAL.EQ.3) THEN
```

```
CAL(2)=1.254E-07
CAL(3)=1.572E-07
CAL(4)=1.583E-07
CAL(5)=1.748E-07
CAL(6)=1.770E-07
CAL(7)=1.871E-07
CAL(8)=1.750E-07
CAL(9)=1.769E-07
CAL(10)=1.776E-07
CAL(11)=1.776E-07
CAL(12)=1.804E-07
CAL(13)=1.804E-07
CAL(22)=1.7250E-07
```

```
END IF
```

```
RETURN
```

```
END
```

```
C
```

```
C
```

```
      SUBROUTINE LECTURA(IRES)
```

```
C
```

```
C
```

```
C
```

```
COMMON/DATOS/AREA(3,22),ML0,MLF,MG0,MGF,V0,VB,TB,PB,REACCION,
1 MCAT,TR
```

```
COMMON/CONS1/PM(22),CAL(22),COMP(22),NNC(22),ICAL
```

```
CHARACTER COMP*10,REACCION*8
```

```
INTEGER PM,NNC,ICAL,IRES
```



```

REAL ML0,MLF,MG0,MGF,MCAT,TR
C
  READ (3,11)
  READ (3,*) REACCION
11  FORMAT (A)
  READ (3,11)
  READ (3,*) ML0,MLF,MCAT,TR
  READ (3,11)
  READ (3,*) V0,VB,TB,PB,ICAL
  READ (3,11)
  READ (3,11)
  READ (3,11)
  READ (3,11)
  PB=PB/760.
  TB=TB+273.
  DO 10 I=1,22

  READ (3,*) (AREA(J,I),J=1,3)
10  CONTINUE
  READ (3,11)
C
C  Corrección del factor de respuesta del hidrógeno
C
  IF (ICAL.EQ.1) THEN
    AREA(3,1)=(0.22055*(AREA(3,1))**0.471479)*0.001
  ELSEIF (ICAL.EQ.2) THEN
    AREA(3,1)=(0.138700*(AREA(3,1)-2290.）**0.569500)*0.001
  ELSEIF (ICAL.EQ.3) THEN
    AREA(3,1)=(0.195495*(AREA(3,1)-2340.])**0.525875)*0.001
  ELSE
    WRITE (*,550)
550  FORMAT(1H1,////,22X,'ERROR EN LA ELECCION DEL CALIBRADO'
1    ,////)
    IRES=1
    RETURN
  ENDIF
  IRES=0
  RETURN
END

```

```

C
      SUBROUTINE ESCRITURA(ML,MG,EL,EG,EB,EE)
C
C
C
COMMON/DATOS/AREA(3,22),ML0,MLF,MG0,MGF,V0,VB,TB,PB,REACCION,
+ MCAT,TR
COMMON/CONS1/PM(22),CAL(22),COMP(22),NNC(22),ICAL
COMMON/COMPO/X(3,22),Y(3,22)
COMMON/PARAM/XT,XI,XC,Z,S(22),SL(22),SG(22),SS(22),SSL(22),SSG(22)
1  ,ZZ,SI,SI6,SSI,SSI6,IC,STL,SSTL,R6,RS6,R10,XO,S10
1  ,DIS(22),HIDROMOL,HIDCAMOL,TOTMOL,DISHIDRO,DISHIDCA
CHARACTER COMP*10,REACCION*8
REAL ML,MG,ML0,MLF,MG0,MGF,IC,MCAT,TR
INTEGER ICAL,PM,NNC
C
C _____
C  Composiciones
C _____
C
WRITE (4,10) REACCION
10  FORMAT (10X,22('*'),2X,'REACCION : ',A8,2X,22('*'),/,34X,
1  19('—'),////////)
WRITE (4,20)
20  FORMAT (27X,'COMPOSICION DE LIQUIDOS Y GASES',/,27X,32('—'),/)
WRITE (4,30)
30  FORMAT (10X,' | ',12('—'),' | ',17('—'),' | ',17('—'),' | ',17('—'),' | ',)
WRITE (4,40)
40  FORMAT (10X,' | ',12X,' | ',3(17X,' | '))
WRITE (4,50)
50  FORMAT (10X,' | ',2X,'COMPUESTO',1X,' | ',1X,'LIQUIDO INICIAL',1X,' | ',
1  2X,'LIQUIDO FINAL',2X,' | ',4X,'GAS FINAL',4X,' | ',)
WRITE (4,40)
WRITE (4,60)
60  FORMAT (10X,' | ',12X,' | ',8('—'),' | ',8('—'),' | ',8('—'),' | ',8('—'),
1  ' | ',8('—'),' | ',8('—'),' | ')
WRITE (4,70)
70  FORMAT (10X,' | ',12X,' | ',3(1X,'% Peso',1x,' | ',1x,'% Mol.',1x,' | '))
WRITE (4,80)

```

```

80  FORMAT (10X,' | ',12('—'),6('+' ,8('—')),'| ')
    WRITE (4,90)
90  FORMAT (10X,' | ',12X,' | ',6(8X,' | '))
    DO 100 I=1,21
        WRITE (4,110) COMP(I),X(1,I)*100.,Y(1,I)*100.,X(2,I)*100.,
1    Y(2,I)*100.,X(3,I)*100.,Y(3,I)*100.
100  CONTINUE
110  FORMAT (10X,' | ',1X,A10,1X,' | ',6(F7.3,1X,' | '))
    WRITE (4,90)
    WRITE (4,120)
120  FORMAT (10X,' ⊥ ',12('—'),6('⊥',8('—')),'| ' ,/////)
C
C  _____
C  Balance de materia
C  _____
C
    WRITE (4,130)
130  FORMAT (34X,'BALANCE DE MATERIA',/,34X,18('—'),//)
    WRITE (4,140)
140  FORMAT (10X,' ⊥ ',23('—'),'⊥',39('—'),'⊥',/,10X,' | ',23X,' | ',2X,
1    'Experimental',3X,'Teórico',3X,'Error (%)',3X,' | ',/,10X,' ⊥ ',
1    23('—'),'+' ,39('—'),' | ')
    WRITE (4,150) MLF,ML,EL
    WRITE (4,160) MGF,MG,EG
    WRITE (4,170) EE,EB
150  FORMAT (10X,' | ',2X,'Masa de líquido (g)',2X,' | ',5X,F6.3,6X,F6.3,
1    5X,F6.2,5X,' | ')
160  FORMAT (10X,' | ',2X,'Masa de gas (g)',6X,' | ',5X,F6.3,6X,F6.3,5X,
1    F6.2,5X,' | ')
170  FORMAT (10X,' | ',2X,'Error (%)',12X,' | ',4X,F6.2,6X,F6.2,17X,' | ')
    WRITE (4,180)
180  FORMAT (10X,' ⊥ ',23('—'),'⊥',39('—'),'⊥',/,/////)
C
C  _____
C  Selectividades
C  _____
C
    WRITE (4,15) REACCION
15  FORMAT (10X,22('*'),2X,'REACCION : ',A8,2X,22('*'),/,31X,

```

```

1 19('—'),//)
WRITE (4,190) DISHIDRO,DISHIDCA
190 FORMAT (28X,'SELECTIVIDADES - DISTRIBUCION',/,28X,29('—'),//,
1 32X,'HIDROGENO = ',F6.2,/32X,'HIDROCARBUROS = ',F6.2,/)
WRITE (4,200)
200 FORMAT (6X,' r',12('—'),' T',35('—'),' T',24('—'),' T',/,
1 6X,' |',12X,' |',35X,' |',24X,' |',/,
1 6X,' |',1X,'Compuestos',1X,' |',7X,'Selectividades (% mol)',6X,
1 ' |',2X,'Distribución (% mol)',2X,' |',/,
1 6X,' |',12X,' |',35X,' |',24X,' |',/,
1 6X,' |',12X,' |',2(11('—'),' T'),11('—'),' +',24('—'),
1 ' -',/,6X,' |',12X,' |',3X,'Total',3X,' |',1X,'Liquidos',2X,' |',3X
1 'Gases',3X,' |',24(' '),', |',/,
1 6X,' |',12('—'),' +',3(11('—'),' +'),24('—'),' -',/,
1 6X,' |',12X,' |',3(11X,' |'),24X,' |')
DO 210 I=2,20
WRITE(4,220) COMP(I),S(I),SL(I),SG(I),DIS(I)
C WRITE(*,*) COMP(I),S(I),SL(I),SG(I),SS(I),SSL(I),SSG(I)
210 CONTINUE
WRITE (4,221) COMP(21),DIS(21)
221 FORMAT (6X,' |',1X,A10,1X,' |',3(11X,' |'),8x,F9.3,7X,' |')
220 FORMAT (6X,' |',1X,A10,1X,' |',3(1X,F7.2,3X,' |'),8x,F9.3,7X,' |')
WRITE (4,230)
230 FORMAT (6X,' |',12X,' |',3(11X,' |'),24X,' |')
WRITE (4,123)
123 FORMAT (6X,' L',12('—'),3('L',11('—')),' L',24('—'),' L',/////))
WRITE (4,240)
C
C _____
C Parámetros de reacción
C _____
C
240 FORMAT (32X,'PARAMETROS DE REACCION',/,32X,22('—'),//)
WRITE (4,250)
250 FORMAT(11X,' r',14('—'),' T',49('—'),' T',/,
1 11X,' |',4X,'% mol',5X,' |',17X,'% mol de i',6X,'% atm-g de C i',
1 2X,' |',/,
1 11X,' |',14('—'),' +',49('—'),' -',/,
1 11X,' |',14X,' |',49X,' |')

```

```

WRITE (4,257) XO,SI,SSI
WRITE (4,260) XT,STL,SSTL
WRITE (4,270) XI,SI6,SSI6
WRITE (4,280) XC,R10,R10
WRITE (4,295) IC,Z,ZZ
257 FORMAT (11X,' | ',1X,'Xo =',1X,F6.2,2X,' | ',1X,'Siso Total =',6X,F6.2
1 ,10X,F6.2,8X,' | ')
260 FORMAT (11X,' | ',1X,'Xt =',1X,F6.2,2X,' | ',1X,'Siso Liqu. =',6X,F6.2
1 ,10X,F6.2,8X,' | ')
270 FORMAT (11X,' | ',1X,'Xi =',1X,F6.2,2X,' | ',1X,'Siso C6+,L =',6X
1 ,F6.2,10X,F6.2,8X,' | ')
280 FORMAT (11X,' | ',1X,'Xc =',1X,F6.2,2X,' | ',1X,'Rend. C10 =',6X,F6.2
1 ,10X,F6.2,8X,' | ')
295 FORMAT (11X,' | ',1X,'I/C=',2X,F7.4,' | ',1X,'Z      =',5X,F7.2
1 ,9X,F7.2,8X,' | ')
WRITE (4,290)
290 FORMAT(11X,' | ',14X,' | ',49X,' | ',/,11X,' L',14('—'),' L',49('—'),' L')
RETURN
END

```

9.5.2 Programa para el cálculo de los parámetros del diseño de experimentos.

```

10 CLS
20 ' *****
30 '
40 '      INICIO
50 '
60 ' *****
70 '
80 CLS: CLEAR: ON ERROR GOTO 50065
90 LOCATE 3,1: FOR I=1 TO 80: PRINT "*";: NEXT I
100 LOCATE 5,1: PRINT SPC(17) "DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS 2^N ( N <
6 )"

```

```

110 LOCATE 6,1:PRINT SPC(30) "(José Antonio Calles)"
120 LOCATE 8,1:FOR I=1 TO 80:PRINT "*";:NEXT I
130 LOCATE 15,24:INPUT "Número de variables estudiadas: ",V
140 LOCATE 23,23:PRINT "< PRESIONE UNA TECLA PARA CONTINAR >"
150 A$=INKEY$
160 IF A$="" THEN 150
170 FOR I=1 TO 25
180 PRINT
190 FOR K=1 TO 50
200 NEXT K,I
210 '
220 '  DIMENSIONADO
230 '
240 N=2^V
250 DIM EXPE$(64),EFEC$(64),INF(64),MINF(64,6),RESP(64),RESPC(15),INFSIG(64)
260 RESTORE
270 FOR I=1 TO N
280 READ EXPE$(I),EFEC$(I)
290 NEXT I
300 DATA "----", "MED", "+----", "A", "-+----", "B", "++----", "AB"
310 DATA "--+--", "C", "+-+--", "AC", "-++--", "BC", "+++--", "ABC"
320 DATA "---+-", "D", "+--+-", "AD", "-+-+-", "BD", "++-+-", "ABD"
330 DATA "--++-", "CD", "+-++-", "ACD", "-+++-", "BCD", "++++-", "ABCD"
340 DATA "----+", "E", "+---+", "AE", "-+---+", "BE", "++--+", "ABE"
350 DATA "--+-+", "CE", "+-+-+", "ACE", "-+-+-+", "BCE", "+++-+", "ABCE"
360 DATA "---++", "DE", "+---++", "ADE", "-+-++", "BDE", "++-++", "ABDE"
370DATA"--+++", "CDE", "+-+++", "ACDE", "-++++", "BCDE", "+++++", "ABCDE"
380 FOR I=1 TO N
390 EXPE$(I)=LEFT$(EXPE$(I),V)
400 NEXT I
500 '
510 '*****
520 '
530 '      MENU
540 '
550 '*****
560 '
570 CLS:ON ERROR GOTO 50065
580 LOCATE 1,10:FOR I=1 TO 61:PRINT "*";:NEXT I

```

```

590 LOCATE 2,10:PRINT "*";:LOCATE 2,70:PRINT "*"
600 LOCATE 3,10:PRINT "*":LOCATE 3,35:PRINT "-- MENU --":LOCATE 3,70:PRINT "*"
610 LOCATE 4,10:PRINT "*";:LOCATE 4,70:PRINT "*"
620 LOCATE 5,10:FOR I=1 TO 61:PRINT "*";:NEXT I
630 LOCATE 8,27:PRINT "1.- INTRODUCIR DATOS DISEÑO."
640 LOCATE 10,27:PRINT "2.- INTRODUCIR REPLICACIONES."
650 LOCATE 12,27:PRINT "3.- VER INFLUENCIAS."
660 LOCATE 14,27:PRINT "4.- RESULTADOS."
670 LOCATE 16,27:PRINT "5.- GRABAR DATOS EN DISCO."
680 LOCATE 18,27:PRINT "6.- LEER DATOS DE DISCO."
690 LOCATE 20,27:PRINT "7.- FIN."
700 LOCATE 23,30:PRINT "< ELIGE UNA OPCION >"
710 A$=INKEY$
720 IF A$="" THEN GOTO 710
730 OP=ASC(A$):IF (OP>55 OR OP<49) THEN GOTO 500
740 OP=OP-48:ON OP GOTO 1000,2000,3000,4000,5000,6000,7000
1000 '
1010 ' *****
1020 '
1030 '      LECTURA DE DATOS DISEÑO POR TECLADO
1040 '
1050 ' *****
1060 '
1070 CLS
1080 LOCATE 1,28:PRINT "-- DATOS DEL DISEÑO --"
1090 LOCATE 2,31:PRINT "===== "
1095 IF RESPU$<>" THEN GOTO 1150
1100 LOCATE 5,23:INPUT "Nombre variable respuesta: ",RESPU$
1110 FOR I=1 TO N:LOCATE 14,25:PRINT "Experimento ";I;" (";EXPE$(I);") :";:INPUT;
RESP(I)
1120 NEXT I
1150 IF V<=4 THEN GOTO 1200
1160 IF V<=5 THEN GOTO 1300
1200 CLS
1210 LOCATE 1,28:PRINT "-- DATOS DEL DISEÑO --"
1220 LOCATE 2,31:PRINT "===== "
1230 FOR I=1 TO N
1240 LOCATE 4+I,25:PRINT I;".-";RESPU$;" (";EXPE$(I);") :";RESP(I)
1250 NEXT I

```

```

1260 GOTO 1800
1300 CLS
1310 LOCATE 1,28:PRINT "-- DATOS DEL DISEÑO --"
1320 LOCATE 2,31:PRINT "===== "
1330 FOR I=1 TO 16
1340 LOCATE 4+I,15:PRINT I,".-";RESPU$;" (";EXPE$(I);") :";RESP(I)
1350 NEXT I
1360 FOR I=17 TO N
1370 LOCATE I-12,45:PRINT I,".-";RESPU$;" (";EXPE$(I);") :";RESP(I)
1380 NEXT I
1390 GOTO 1800
1800 LOCATE 22,23:PRINT "< ¿Quiere corregir algún dato? (S/N): >"
1810 B$=INKEY$
1820 IF B$="" THEN GOTO 1810
1830 IF B$="s" OR B$="S" THEN 1860
1840 IF B$="N" OR B$="n" THEN GOTO 500
1850 GOTO 1150
1860 LOCATE 22,14:PRINT"
1870 LOCATE 22,29:INPUT "N° dato: ";NDAT
1880 LOCATE 23,29:PRINT RESPU$;"(";NDAT;")";:INPUT; RESP(NDAT)
1890 GOTO 1150
2000 '
2010 ' *****
2020 '
2030 '          LECTURA DE REPLICACIONES DEL PUNTO CENTRAL
2040 '
2050 ' *****
2060 '
2070 CLS
2080 LOCATE 1,28:PRINT "-- REPLICACIONES --"
2090 LOCATE 2,31:PRINT "===== "
2095 IF RESPC(1)<>0 THEN GOTO 2230
2100 LOCATE 5,28:INPUT "N° replicas: ";NC
2105 LOCATE 6,28:INPUT "t Student: ";TS
2200 FOR I=1 TO NC
2210 LOCATE 14,28:PRINT I,".- ";RESPU$;" (1/2) : ";:INPUT; RESPC(I)
2220 NEXT I
2230 CLS
2240 LOCATE 1,28:PRINT "-- REPLICACIONES --"

```



```

2250 LOCATE 2,31:PRINT "===== "
2251 LOCATE 5,26:PRINT "1.- N° replications: ";USING "##";NC
2252 LOCATE 6,26:PRINT "2.- t Student      : ";USING "#.###";TS
2260 FOR I=1 TO NC
2270 LOCATE 8+I,22:PRINT I+2;".- ";RESPU$;" (1/2) : ";USING "#.####^{}";RESPC(I)
2280 NEXT I
2300 LOCATE 22,23:PRINT "< ¿Quiere corregir algún dato? (S/N):> "
2310 B$=INKEY$
2320 IF B$="" THEN GOTO 2310
2330 IF B$="s" OR B$="S" THEN 2360
2340 IF B$="N" OR B$="n" THEN GOTO 500
2350 GOTO 2230
2360 LOCATE 22,14:PRINT"                                     "
2370 LOCATE 22,29:INPUT "N° dato: ";NDAT
2380 IF NDAT=1 THEN GOTO 2450
2390 IF NDAT=2 THEN GOTO 2500
2400 LOCATE 23,29:PRINT RESPU$;"(1/2)";:INPUT; RESPC(NDAT-2)
2410 GOTO 2230
2450 LOCATE 23,29:INPUT "N° replications: ";NC
2460 GOTO 2230
2500 LOCATE 23,29:INPUT "t Student: ",TS
2510 GOTO 2230
3000 '
3010 ' *****
3020 '
3030 '      CALCULO DE LAS INFLUENCIAS DE LAS VARIABLES
3040 '
3050 ' *****
3060 '
3070 CLS
3080 LOCATE 1,27:PRINT "-- INFLUENCIAS --"
3090 LOCATE 2,30:PRINT "===== "
3100 GOSUB 20000
3300 IF V <= 4 THEN GOTO 3400
3310 IF V <= 5 THEN GOTO 3600
3400 FOR I=1 TO N
3410 LOCATE 4+I,22:PRINT "INFLUENCIA (";EFEC$(I);") : ";USING "#.####^{}";INF(I)
3420 NEXT I
3430 GOTO 3800

```

```

3600 FOR I=1 TO 16
3610 LOCATE 4+I,15:PRINT "INFLUENCIA (";EFEC$(I);") : ";USING "#.###^";INF(I)
3620 NEXT I
3630 FOR I=17 TO N
3640 LOCATE I-12,45:PRINT "INFLUENCIA (";EFEC$(I);") : ";USING "#.###^";INF(I)
3650 NEXT I
3800 LOCATE 22,10:PRINT "< PULSE 'P' PARA IMPRIMIR RESULTADOS; CUALQUIER
OTRA TECLA PARA VOLVER AL MENU >"
3810 C$=INKEY$
3820 IF C$="" THEN GOTO 3810
3830 IF C$="P" OR C$="p" THEN GOSUB 30000
3840 GOTO 500
4000 '
4010 ' *****
4020 '
4030 '     RESULTADOS
4040 '
4050 ' *****
4060 '
4070 CLS
4080 LOCATE 1,32:PRINT "-- RESULTADOS --"
4090 LOCATE 2,35:PRINT "===== "
4100 GOSUB 20000
4110 GOSUB 25000
4120 LOCATE 5,15:PRINT "PARAMETROS":LOCATE 6,15:PRINT "-----"
4130 LOCATE 8,20:PRINT "- Desviación típica: ";USING "#.###^";S
4131 LOCATE 9,20:PRINT "- Media de Replicaciones: ";USING "#.###^";YCMED
4132 LOCATE 10,20:PRINT "- t Student: ";USING "#.###^";TS
4140 LOCATE 12,15:PRINT "PRUEBAS DE SIGNIFICACION:"
4150 LOCATE 13,15:PRINT "-----"
4160 LOCATE 15,20:PRINT "- Intervalo de confianza: ";USING "#.###^";INTERC
4170 LOCATE 16,20:PRINT "- Influencias significativas: "
4180 LOCATE 17,25:FOR I=2 TO N:
4190 IF INFSIG(I) < > 1 THEN GOTO 4300
4200 IF I=17 THEN PRINT:PRINT SPC(24) EFEC$(I);", ";
4210 PRINT EFEC$(I);". ";
4300 NEXT I
4400 PRINT:PRINT SPC(19) "- Curvatura: ";USING "#.###^";CURV
4410 PRINT SPC(19) "- Efecto curvatura: ";USING "#.###^";EFECC

```

```
4800 LOCATE 22,10:PRINT " <PULSE 'P' PARA IMPRIMIR RESULTADOS; CUALQUIER
OTRA TECLA PARA VOLVER AL MENU >
4810 D$=INKEY$
4820 IF D$="" THEN GOTO 4810
4830 IF D$="P" OR D$="p" THEN GOSUB 40000
4840 GOTO 500
5000 '
5010 ' *****
5020 '
5030 '          GRABACION DE DATOS EN DISCO
5040 '
5050 ' *****
5060 '
5070 CLS
5071 LOCATE 1,22:PRINT "-- GRABACION DE DATOS EN DISCO --"
5072 LOCATE 2,26:PRINT "===== "
5073 LOCATE 6,20:INPUT "Nombre del fichero (con extensión): ",N$
5080 LOCATE 12,24:PRINT "1.- DATOS DISEÑO FACTORIAL"
5090 LOCATE 14,24:PRINT "2.- DATOS DISEÑO Y REPLICACIONES"
5100 LOCATE 23,30:PRINT " < ELIGE UNA OPCION > "
5110 F$=INKEY$
5120 IF F$="" THEN GOTO 5110
5130 IF F$="1" THEN CEY5=1
5140 IF F$="2" THEN CEY5=2
5150 IF F$<>"1" AND F$<>"2" THEN GOTO 5000
5160 IF CEY5=2 THEN GOTO 5500
5200 OPEN "O",#1,N$
5210 PRINT#1,V,N,RESPU$
5220 FOR I=1 TO N
5230 PRINT#1,RESP(I)
5240 NEXT I
5245 CLOSE #1
5250 GOTO 500
5500 OPEN "O",#1,N$
5510 PRINT#1,V,N,RESPU$
5520 FOR I=1 TO N
5530 PRINT#1,RESP(I)
5540 NEXT I
5550 PRINT#1,NC,TS
```

```
5560 FOR I=1 TO NC
5570 PRINT#1,RESPC(I)
5580 NEXT I
5590 CLOSE #1
5600 GOTO 500
6000 '
6010 ' *****
6020 '
6030 '          LECTURA DE DATOS EN DISCO
6040 '
6050 ' *****
6060 '
6070 CLS
6071 LOCATE 1,23:PRINT "-- LECTURA DE DATOS EN DISCO --"
6072 LOCATE 2,27:PRINT "===== "
6073 LOCATE 6,20:INPUT "Nombre del fichero (con extensión): ",N$
6080 LOCATE 12,24:PRINT "1.- DATOS DISEÑO FACTORIAL"
6090 LOCATE 14,24:PRINT "2.- DATOS DISEÑO Y REPLICACIONES"
6100 LOCATE 23,30:PRINT "< ELIGE UNA OPCION > "
6110 H$=INKEY$
6120 IF H$="" THEN GOTO 6110
6130 IF H$="1" THEN CEY6=1
6140 IF H$="2" THEN CEY6=2
6150 IF H$<>"1" AND H$<>"2" THEN GOTO 6000
6160 IF CEY6=2 THEN GOTO 6500
6200 OPEN "I",#1,N$
6210 INPUT#1,V,N,RESPUS
6220 FOR I=1 TO N
6230 INPUT#1,RESP(I)
6240 NEXT I
6245 CLOSE #1
6250 GOTO 500
6500 OPEN "I",#1,N$
6510 INPUT#1,V,N,RESPUS
6520 FOR I=1 TO N
6530 INPUT#1,RESP(I)
6540 NEXT I
6550 INPUT#1,NC,TS
6560 FOR I=1 TO NC
```

```
6570 INPUT#1,RESPC(I)
6580 NEXT I
6590 CLOSE #1
6600 GOTO 500
7000 CLS:END
20000 ' *****
20001 '
20002 '     CALCULO DE INFLUENCIAS
20003 '
20004 ' *****
20005 '
20009 FOR I=1 TO N
20010 MINF(I,1)=RESP(I)
20020 NEXT I
20022 '
20030 FOR I=2 TO V+1
20040 K=1
20050 FOR J=1 TO N/2
20060 MINF(J,I)=MINF(K,I-1)+MINF(K+1,I-1)
20070 K=K+2
20080 NEXT J
20090 K=1
20100 L=(N/2)+1
20110 FOR J=L TO N
20120 MINF(J,I)=MINF(K+1,I-1)-MINF(K,I-1)
20130 K=K+2
20140 NEXT J
20150 NEXT I
20160 INF(1)=MINF(1,V+1)/N
20170 FOR I=2 TO N
20180 INF(I)=MINF(I,V+1)/(N/2)
20190 NEXT I
20200 RETURN
25000 '
25001 ' *****
25002 '
25010 ' RESULTADOS
25020 '
25021 ' *****
```

```

25022 '
25025 YCMED=0
25030 FOR I=1 TO NC
25040 YCMED=YCMED+RESPC(I)
25050 NEXT I
25055 YCMED=YCMED/NC
25060 S=0
25070 FOR I=1 TO NC
25080 S=S+(RESPC(I)-YCMED)^2/(NC-1)
25090 NEXT I
25095 S=SQR(S)
25100 INTERC=TS*S/(NC^(1/2))
25110 CURV=YCMED-INF(1)
25120 EFEC=TS*S*(1/N+1/NC)^(1/2)
25130 FOR I=2 TO N
25140 IF ABS(INF(I))<ABS(INTERC) THEN GOTO 25170
25150 INFSIG(I)=1
25160 GOTO 25180
25170 INFSIG(I)=0
25180 NEXT I
25190 RETURN
30000 '
30001 '*****
30002 '
30010 ' IMPRESION DE INFLUENCIAS
30020 '
30021 '*****
30022 '
30030 LPRINT:LPRINT
30040 A1$="DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS"
30050 A2$="-- INFLUENCIAS --"
30090 LPRINT SPC(24) A1$:LPRINT
30100 LPRINT SPC(30) A2$:LPRINT:LPRINT
30110 LPRINT SPC(16);"EXPERIMENTOS";SPC(22);"INFLUENCIAS"
30120 LPRINT SPC(16);"-----";SPC(22);"-----"
30130 LPRINT
30150 FOR I=1 TO N
30160 LPRINT SPC(15);EXPE$(I);" : ";USING "#.####^"^";RESP(I);:LPRINT
SPC(17);EFEC$(I);" : ";USING "#.####^"^";INF(I)

```

```
30170 NEXT I
30180 RETURN
40000 '
40001 '*****
40002 '
40003 '      ESCRITURA DE RESULTADOS POR IMPRESORA
40004 '
40005 '*****
40006 '
40010 A$="-- PRUEBAS DE SIGNIFICACION --":LPRINT:LPRINT:LPRINT
40020 LPRINT SPC(23);A$:LPRINT:LPRINT
40030 LPRINT SPC(15);"PARAMETROS":LPRINT SPC(15);"-----":LPRINT
40040 LPRINT SPC(20);"- Desviación típica: ";USING "#.####^";S
40050 LPRINT SPC(20);"- Media de Replicaciones: ";USING "#.####^";YCMED
40060 LPRINT SPC(20);"- t Student: ";USING "#.####^";TS:LPRINT
40070 LPRINT SPC(15);"PRUEBAS DE SIGNIFICACION:"
40080 LPRINT SPC(15);"-----":LPRINT
40090 LPRINT SPC(20);"- Intervalo de confianza: ";USING "#.####^";INTERC
40100 LPRINT SPC(20);"- Influencias significativas: ":LPRINT SPC(24);
40110 FOR I=2 TO N
40120 IF INFSIG(I) < > 1 THEN GOTO 40150
40130 IF I=17 THEN GOTO 40190
40140 LPRINT EFEC$(I);", ";
40150 NEXT I
40160 LPRINT:LPRINT SPC(20) "- Curvatura: ";USING "#.####^";CURV
40170 LPRINT SPC(20) "- Efecto curvatura: ";USING "#.####^";EFECC
40180 RETURN
40190 LPRINT:LPRINT SPC(24) EFEC$(I);", ";
40200 GOTO 40150
50000 '
50010 '*****
50020 '
50030 '      SUBROUTINA PARA LA GESTION DE ERRORES
50040 '
50050 '*****
50060 '
50065 CLS
50070 IF ERR=4 THEN GOTO 50500
50080 IF ERR=6 THEN GOTO 50090 ELSE 50120
```

```
50090 CLS:LOCATE 10,16:PRINT "Número superior a la capacidad máxima de gwbasic"
50100 FOR I=1 TO 5000:NEXT I:GOTO 50400
50110 END
50120 IF ERR=9 THEN GOTO 50130 ELSE 50160
50130 CLS:LOCATE 10,30:PRINT "Indice fuera de rango"
50140 FOR I=1 TO 5000:NEXT I:GOTO 50400
50150 END
50160 IF ERR=11 THEN GOTO 50170 ELSE 50200
50170 CLS:LOCATE 10,32:PRINT "División entre 0"
50180 FOR I=1 TO 5000:NEXT I:GOTO 50400
50190 END
50200 IF ERR=24 THEN RESUME NEXT
50210 IF ERR=25 THEN RESUME NEXT
50220 IF ERR=27 THEN 50230 ELSE 50250
50230 LOCATE 10,26:PRINT "No hay papel en la impresora"
50240 FOR I=1 TO 30:PRINT SPC(25);"NO HAY PAPEL EN LA IMPRESORA":NEXT
I:RESUME
50250 IF ERR=53 THEN 50260 ELSE 50280
50260 LOCATE 10,30:PRINT "Archivo no encontrado"
50270 FOR I=1 TO 30:PRINT SPC(29);"Archivo no encontrado":NEXT I:GOTO 500
50280 IF ERR=61 THEN GOTO 5290 ELSE 50320
50290 LOCATE 10,35:PRINT "Disco lleno"
50300 FOR I=1 TO 30:PRINT SPC(34);"Disco lleno":NEXT I
50310 GOTO 500
50320 IF ERR=64 OR ERR=71 OR ERR=72 OR ERR=75 OR ERR=76 THEN 50330 ELSE
50400
50330 CLS:LOCATE 3,24:PRINT "Error de entrada/salida"
50340 FOR I=1 TO 30:PRINT SPC(23);"Error de entrada/salida":NEXT I:GOTO 500
50400 CLS:LOCATE 10,10:PRINT "ERROR EN EL PROCESO"
50410 LOCATE 12,25:PRINT "El programa será reinicializado"
50420 FOR I=1 TO 7000:NEXT I
50430 GOTO 10
```


10. BIBLIOGRAFIA

10. BIBLIOGRAFIA

- ABDO, S.F. y MOORHEAD, E.L.; WARD, J.W.; "Hydroprocessing with a specific pore sized catalyst containing non-hydrolyzable halogen"; *US 4, 844, 792, 1989*.
- AKHANAZAROVA, S. y KEFAROV, V.; "Experiment Optimization in Chemistry and Chemical Engineering". Traducción inglesa, *Mir Publishers, 1982*.
- AKPORIAYE, D.K. y PRICE, G.D.; "Systematic Enumeration of Zeolite Frameworks"; *Zeolites, 1989, 9 (1), 23*.
- ANGEVINE, P.J. y OLECK, S.M.; "Noble metal-containing catalysts"; *US, 4, 683, 214, 1987*.

- ARGAUER, R.J. y LANDOLT, G.K.; *US*, 3, 702, 886, 1972.
- BALTANAS, M.A.; VANSINA, H.; FROMENT, G.F.; "Hydroisomerization and Hydrocracking. 5. Kinetic Analysis fo Rate Data for n-octane"; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1983, 22, 531.
- BALTANAS, M.A.; RAEMDONCK, F.; FROMENT, G.F.; MOHEDAS, S.R.; "Fundamental Kinetic Modelling of Hydroisomerization and Hydrocracking on Noble-metal-loaded Faujasites. 1. Rate Parameters for Hydroisomerization"; *Ind. Eng. Chem.*, 1989, 28, 899.
- BARTHOMEUF, D. y BEAUMONT, R.; "X, Y, Aluminium-Deficient, and Ustrastable Faujasite-type Zeolites. III. Catalytic Activity"; *J. Catal.*, 1973, 30, 288.
- BEYER, H.K.; KARGE, H.G.; BORBELY, G.; "Solid State Ion Exchange in Zeolites: Part I: Alkaline Chlorides/ZSM-5"; *Zeolites*, 1988, 8, 79.
- BHATIA, S.; BELTRAMI, J.; DO, B.; "Deactivation of Zeolite Catalyst"; *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 1989-90, 31(4), 431.
- BLANES, J.; "Sintesis de zeolitas tipo pentasil"; *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid, Madrid 1985.
- CALLEJA, G.; De LUCAS, A.; Van GRIEKEN, R.; "Cobalt/HZSM-5 Zeolite Catalyst for the Conversion of syngas to hydrocarbons"; *Appl. Catal.*, 1991, 68, 11.
- CHEN, N.Y.; GORRIN, R.L.; IRELAND, H.R.; "New Process Cuts Pour Point of Distillates"; *Oil & Gas J.*, 1977, 75(23), 165.
- CHEN, N.Y.; "Catalytic Process for Dewaxing"; *US* 4, 668, 337, 1987.
- CHEN, N.Y. y DEGNANT, T.F.; "Industrial Catalytic Applications of Zeolites"; *Chem. Eng.*

Prog. **1988**, 84(2), 32.

- CHEN, N.Y.; GARWOOD, W.E.; DWYER, F.G.; "Shape Selective Catalysis in Industrial Applications". *Ed. Marcel Dekker, Inc.*; New York, **1989**.
- CHEN, N.Y.; GARWOOD, W.E.; HUANG, T.J.; LE, Q.N.; WONG, S.S.; "Lubricant Production Process"; *US 4*, 919, 788, **1990**.
- CHESTER, A.W.; WILSON, R.C.; OLECK, S.M.; YEN, J.H.; "Catalytic dewaxing process using ZSM-11 Zeolite"; *EP*, 155, 822, **1985**.
- CHOUDHARY, N. y SARAF, D.N.; "Hydrocracking: A Review"; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1975**, 14(2), 74.
- CHU, P. y DWYER, F.G.; "Inorganic Cation Exchange Properties of ZSM-5"; *Synposium on Advances in Zeolite Chemistry Inc.*; American Chemical Society, Las Vegas **1982**.
- CONLEY, R.T.; "Espectroscopía Infrarroja". *Ed. Alhambra, S.A.*; Madrid **1979**, 90-117.
- COONRADT, H.L. y GARWOOD, W.L.; "Mechanism of Hydrocracking"; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Rev.*, **1964**, 3(1), 38.
- COSTA E.; UGUINA, M.A.; De LUCAS, A.; BLANES, J.; "Synthesis of ZSM-5 Zeolites in the C₂H₅OH-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O System"; *J. Catal.*, **1987**, 107, 317.
- CSICSERY, S.M.; "Shape Selective catalysis in Zeolites"; *Chem. in Britain*, **1985**, 21(5), 473.
- DAVIES, O.L.; BOX, E.P.; CONNOR, L.R.; COUSINS, W.R.; HIMSWORTH, F.R.; SILLITO, G.P.; "The Design and Analysis of Industrial Experiments". *Ed. Davies, O.L.*, **1979**.
- DEJAIFVE, P; AUROUX, A.; GRAVELLE, P.C.; VEDRINE, J.C.; GAVELICA, Z.;

- DEROUANE, E.G.; "Methanol Conversion on Acidic ZSM-5, Offretite and Mordenite Zeolites: A Comparative Study of the Formation and Stability of Coke Deposits"; *J. Catal.*, **1981**, 70, 123.
- DEROUANE, E.G.; GAVELICA, Z.; JACOBS, P.A.; "Comments on: Molecular Traffic Control in Zeolite ZSM-5"; *J. Catal.*, **1981**, 70(1), 238.
 - DWYER, F.G. y GARWOOD, W.E.; "Catalytic Dewaxing of Oils Containing Ammonia over Highly Siliceous Porous Crystalline Materials of the Zeolite ZSM-5 Type"; *US 4*, 441, 991, **1984**.
 - DWYER, F.G.; "Highly Siliceous Porous Crystalline Material ZSM-22 and its Use in Catalytic Dewaxing of Petroleum Stocks"; *US 4*, 556, 477, **1985**.
 - DWYER, J.; "Shaping up for selective catalysis"; *Nature*, **1989**, 339, 174.
 - FARRELL, T.R. y ZAKARIAN, J.A.; "Lube Facility Makes High-quality Lube Oil from Low-quality Feed"; *Oil & Gas J.*, **1986**, 84(20), 47.
 - GARWOOD, W.E.; LE, Q.N.; WONG, S.S.; "Manufacture of Lubricants Oil Feedstocks"; *EP 225*, 53, **1987**.
 - GASCO, S.L.; "Teoría y práctica en la cromatografía en fase gaseosa". Ed. J.E.N., Madrid **1970**.
 - GATES, B.; "Catalytic Chemistry". Ed. John Wiley and Sons, **1992**.
 - GIANNETTO, G.; PEROT, G.; GUISET, M.; "Catalysis by Acids and Bases". Ed. B. Imelik, Elsevier Science Publishers, Amsterdam **1985**.
 - GIANNETTO, G.; PEROT, G.; GUISET, M.; "Hydroisomerization and Hydrocracking of n-Alkanes. 1. Ideal Hydroisomerization PtHY Catalysts"; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*,

1986, 25, 481

- GUISET, M.R.; FOUICHE, V.; BELLOUM, M.; BOURNONVILLE, J.P.; TRAVERS, C.; "Isomerization of n-hexane on Platinum dealuminated Mordenite Catalysts. I. Influence of the silicon-to-aluminium ratio of the Zeolite"; *Appl. Catal.*, **1991**, 71, 283.
- GHOSH, A.K. y KYDD, R.A.; "An Infrared Study of the effect of HF Treatment on the Acidity of ZSM-5"; *Zeolites*, **1990**, 10, 766.
- GULF, Co.; "Refining Handbook'92"; *Hydro. Proc.*, **1992**, Nov., 134.
- GUTIERREZ, E.; "Química Inorgánica"; *Ed. Reverté*, Madrid, **1978**.
- HARGROVE, J.D.; ELKES, G.J.; RICHARDSON, A.H.; "New Dewaxing Process Proven in Operations"; *Oil & Gas J.*, **1979**, Jan 15, 103.
- HOPKINS, P.D.; NEVITT, T.D.; UNMUTH, E.E.; "Catalytic dewaxing process"; *US 4*, 560, 469, **1985**.
- JACOBS, P.A.; MARTENS, J.A.; WEITKAMP, J.; BEYER, H.K.; "Shape-selectivity Changes in High-silica Zeolites"; *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **1982**, 72, 353.
- KAISER, R.; "Gas Phase Chromatography". *Butler Worths Vol. III*, London **1963**.
- KAM, A.Y.; KUO, J.C.; LE, Q.N.; SMITH, J.; "Catalyst Dewaxing Process using a Slurry Phase Bubble Column Reactor"; *US 4*, 647, 369, **1987**.
- KIRKER, G.W.; LANDIS, M.E.; YEN, J.H.; MIALE, J.N.; CHANG, C.D.; "A Catalytic Dewaxing Process and a Catalyst Composition for Use in the Same"; *EP 189*, 243, **1986**.
- KUCHEROV, A.V. Y SLINKIN, A.A.; "Introduction of Cr(V), Mo(V) and V(IV) Ions into

- Cationic Positions of High-Silica Zeolites by a Solid-State Reaction"; *Zeolites*, **1987a**, 7, 38.
- KUCHEROV, A.V. Y SLINKIN, A.A.; "Co-introduction of Transition Metal Ions into Cationic Positions of H-ZSM-5 by a Solid-State Reaction"; *Zeolites*, **1987b**, 7, 43.
 - LANGE, J.P.; GUTSZE, A.; ALLGEIER, J.; KARGE, H.G.; "Coke Formation through the Reaction of Ethene over Hydrogen Mordenite III. IR and C-NMR studies"; *Appl. Catal.*, **1988**, 45, 345.
 - LAPIERRE, R.B.; PARTRIDGE, R.D.; CHEN, N.Y.; WONG, S.S.; "Catalytic Dewaxing Process"; *EP* 95, 303, **1986**.
 - LEGLISE, J.; CHAMBELLAN, A.; CORNET, D.; "Hydroconversion of n-nonane Catalyzed by PdHY Zeolite I. Influence of Catalyst Pretreatment"; *Appl. Catal.*, **1991**, 69, 15.
 - LOEFFLER, U.L.; PEUCKER, Ch.; OEHLMAN, G.; KUSTOV, L.M.; ZHOLOBENKO, V.L.; KAZANSKY, V.B.; "Study of Different States of Nonframework Aluminium in Hydrothermally Dealuminated HZSM-5 Zeolites Using Diffuse Reflectance i.r. Spectroscopy"; *Zeolites*, **1990**, 10, 266.
 - LOPEZ GONZALEZ, J.D. y PINO VAZQUEZ, C.; "Estudio sobre la estructura y fuerzas de unión entre láminas de montmorillonita en suspensiones acuosas"; *Anal. Real Soc. Esp. Fis. Quím.*, **1959**, LVB (11), 711.
 - MARTENS, J.A.; TIELEN, M.; JACOBS, P.A.; "Hydroisomerization and Hydrocracking of Methylnonanes over Pt/HZSM-5"; *Acta Chim. Hung.*, **1985**, 119, 5.
 - MARTENS, J.A. y JACOBS, P.A.; "The Potential and Limitations of the n-decane Hydroconversion as a Test Reaction for Characterization of the Void Space of Molecular Sieve Zeolites"; *Zeolites*, **1986**, 6, 334.

-
- MARCILLY, C. y FRANCK, J.P.; "Preparation of Catalysts. Part 2. Depositing a Metal Compound on a Support. Impregnation and drying"; *Rev. Inst. Fran. Pet.*; **1984**, 39 (3), 337.
 - MESHRAM, N.R.; HEGDE, S.G.; KULDARNI, S.B.; "Active Sites on ZSM-5 Zeolites for Toluene Disproportionation"; *Zeolites*, **1986**, 6(6), 434.
 - MIELENZ, R.C; SCHIELTZ, N.C.; KING, M.E.; "Thermogravimetric Analysis of Clay and Clay-like Minerals"; *Second National Conference on Clays and Clay Minerals*, **1965**, p.285.
 - MILLER, S.J.; "Silicoaluminophosphate Catalyst for Dewaxing of Petroleum Feedstocks"; *EP* 209, 997, **1987a**
 - MILLER, S.J.; "Catalytic Isomerization Process Using a Silicoaluminophosphate Molecular Sieve Containing an Occluded Group VIII metal therein"; *US* 4, 689, 138, **1987b**.
 - MONTON, J.B.; ORCHILLES, A.V.; VAZQUEZ, M.I.; CORMA, A.; MARTINEZ, N.; "Procesos de desactivación en el craqueo catalítico de hidrocarburos"; *Ing. Quím.*, **1987**, Octubre, 149.
 - NELSON, D.; "Petroleum Refining Engineering". Ed. Mac-Graw Hill, **1985**.
 - NEUMANN, H.J. y RAHIMIAN, I.; "Petroleum Refining". Ed. Beckman, H., Stuttgart, **1984**.
 - O'REAR, D.J. y LOK, B.K.; "Kinetics of Dewaxing Neutral Oils over ZSM-5"; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 1100.
 - OLECK, S.M. y WILSON, R.C.; "Two-stage Hydrocarbon Dewaxing Hydrotreating Process"; *US* 4, 490, 242, **1984**.
 - PEREZ, M.; "Mercado de catalizadores"; *OILGAS*, **1993**, Marzo, 47.

- PINES, H.; "The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions". *Ed. Academic Press, Inc.*, New York, **1981**.
- RIBEIRO, F.; MARCILLY, Ch.; GUISET, M.; FREUND, E.; DEXPERT, H.; "Catalysis by Zeolites"; *Proceedings of and International Symposium*, organized by the Institut of Recherches sur la Catalyse; Lyon, Septiembre, **1980**, p. 319.
- ROLLMAN, L.D. y WALSH, D.E.; "Constraints on Carbon Formation in Zeolite Catalysts"; NATO Adv. Study Inst. Ser., Ser. E, **1982** (*Prog. Catal. Deact.*), 81.
- RUTHVEN, D.M.; "Zeolites as Selective Adsorbents"; *Chem. Eng. Prog.*; **1988**, 84(2), 42.
- SANCHEZ MIGALLON, A; "Obtención catalítica de MTBE"; *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid, Madrid **1992**.
- SATTERFIELD, C.N.; "Heterogeneous Catalysis in Practice". *Ed. McGraw-Hill*, **1980**.
- SENCHENYA, I.N.; KAZANSKY, U.B.; BERANS, S.; "Quantum Chemical Study of the Effect of the Structural Characteristics of Zeolites on the Properties of their Bridging OH Groups.2."; *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 4857.
- SERRANO, D.P.; "Obtención selectiva de para-xileno por desproporción catalítica de tolueno sobre zeolitas ZSM-5 modificadas"; *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid, Madrid **1990**.
- SIE, S.T.; "Acid-Catalyzed Cracking of Paraffinic Hydrocarbons. 3. Evidence for the Protonated Cyclopropane Mechanism from Hydrocracking/Hydroisomerization Experiments"; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32, 403.
- SMITH, K.W.; STARR, W.C.; CHEN, N.Y.; "New Process Dewaxes Lube Base Stocks"; *Oil & Gas J.*, **1980**, May, 75.

-
- STEIJNS, M.; FROMENT, G.; JACOBS, P.A.; UYTTERHOEVEN, J.; WEITKAMP, J.; "Hydroisomerization and Hydrocracking. 2. Product Distributions from n-Decane and n-Dodecane"; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1981**, 20(4), 654.

 - STEIJNS, M. y FROMENT, G.F.; "Hydroisomerization and Hydrocracking. 3. Kinetic Analysis of Rate Data for n-Decane and n-Dodecane"; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1981**, 20(4), 660.

 - TAYLOR, R.J. y McCORMACK, A.J.; "Study of Solvent and Catalytic Lube Oil Dewaxing by Analysis of Feedstocks and Products"; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1992**, 31, 1731.

 - TOMAS, F. y ARANGUREN, A.; "Caracterización de catalizadores sólidos. Parte IV: Técnicas instrumentales para la caracterización de catalizadores sólidos (Continuación)"; *Ing. Quim.*, **1988**, Junio, 191.

 - UGUINA, M.A.; OVEJERO, G.; VAN GRIEKEN, R.; SERRANO, D.P.; CAMACHO, M.; "Synthesis of Titanium Silicalite-I from an SiO₂-TiO₂ Cogel using a Wetness Impregnation Method"; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 27.

 - UGUINA, M.A.; SERRANO, D.P.; Van GRIEKEN, R.; VENES, S.; "Adsorption, Acid and Catalytic Changes Induced in ZSM-5 by Coking with Different Hydrocarbons"; *Appl. Catal.*; **1993**; 99; 97.

 - VALVERDE, J.L.; "Alquilación de tolueno con metanol mediante catalizadores de zeolita ZSM-5 modificados"; *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid; Madrid, **1991**.

 - VAZQUEZ, M.I.; ESCARDINO, A.; AUCEJO, A.; "Hydrocracking of n-heptane with a NiO-MoO₃/HY Ultrastables Zeolite Catalyst. The Network of the Reaction". *Ind. Eng. Chem.*, **1988**, 27, 2039.

 - VAZQUEZ, M.I.; ESCARDINO, A.; CORMA, A.; "Activity and Selectivity of Ni-Mo/HY

- Ultrastable Zeolites for Hydroisomerization and Hydrocracking of Alkanes"; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1984**, 26, 1945.
- WEITKAMP, J.; "Hydrocracking, Cracking, and Isomerization of Hydrocarbons"; *Erdoel Kohle, Erdgas. Petrochem.*, **1978**, 31 (1), 13.
 - WEITKAMP, J.; JACOBS, P.A.; MARTENS, J.A.; "Isomerization and Hydrocracking of C₉ through C₁₆ n-alkanes on Pt/HZSM-5 Zeolite"; *Appl. Catal.*, **1983**, 8, 123.
 - WEITKAMP, J.; "Isomerization of Long-Chain n-Alkanes on a Pt/CaY Zeolite Catalyst"; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1982**, 21, 550.
 - WILLET, J.; "Gas Chromatography". *Ed. John Wiley & Sons*, New York **1987**.
 - WILSON, R.C. y COOPER, J.A.; "A method of Preparing a metal-containing Zeolite Catalyst, Catalyst so Produced and a Method of Dewaxing Gas Oil"; *EP 27, 380*, **1981**.
 - WINQUIST, B.H.; "Catalytic Dewaxing of a Petroleum Feedstocks"; *US 4, 343, 692*, **1982**.
 - YANG, L.; "Separation of Gases by Adsorption Methods". *Ed. Butterworth*, **1987**.
 - YANG, O.B.; SEONG, I.W.; RYOO, R.; "XeNMR Proof for the Distribution of Platinum Species during Pt/NaY Preparation by H₂PtCl₆ Impregnation and Pt(NH₃)₄²⁺ Cation Exchange Methods"; *J. Catal.*, **1990**, 123, 375.
 - YATES, F.; "Design and Analysis of Factorial Experiments". *Imperial Bureau of Soil Science*, London **1937**.
 - ZAKARIAN, J.A.; ROBSON, R.J.; FARRELL, T.R.; "All-Hydroprocessing Route for High-viscosity Index Lubes"; *Energy Prog.*, **1987**, 7(1), 59.