

Variación en las propiedades catalíticas de muestras de zeolita tipo ZSM-5 sintetizadas a diferentes temperaturas y evaluadas en la reacción modelo de n-heptano

Edel González Aragón, Bárbara Pareja,* Rafael López Cordero,* Bernardo Ciocler,* Víctor Villalba* y Carlos de las Pozas del Río.**

Instituto Superior Pedagógico "Enrique J. Varona", Código Postal 11400, Ciudad de La Habana. *Centro Nacional de Investigaciones del Petróleo, Ciudad de La Habana. **Ministerio de Ciencias y Medio Ambiente, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 17 de agosto de 2001. Aceptado: 27 de mayo de 2002.

Palabras clave: zeolita, craqueo catalítico, ZSM-5.
Key words: zeolite, catalytic cracking, ZSM-5.

RESUMEN. Muestras de zeolita tipo ZSM-5 sintetizadas a diferentes temperaturas y el resto de las condiciones experimentales constantes, fueron evaluadas catalíticamente en la reacción modelo de craqueo de n-heptano. En general, se aprecian pocas diferencias en el grado de conversión y la fracción C_4 aparece como mayoritaria en todas las muestras. Sin embargo, las relaciones C_1/C_6 , C_2/C_5 , C_3/C_4 (C_x = hidrocarburos de x átomos de carbono) y la relación parafina/olefina (P/O), evaluadas a partir de las selectividades iniciales, manifiestan variaciones significativas de una a otra muestra. Estas variaciones están determinadas por las características físico-químicas que inducen en el material las condiciones de síntesis. En el trabajo se analiza la relación entre los productos primarios por craqueo directo e indirecto y se vinculan estos resultados con los posibles mecanismos que rigen el proceso. Tanto las olefinas como las parafinas en el intervalo C_2 - C_5 aparecen como productos primarios de craqueo directo e indirecto, pero la fracción C_6 aunque aparece como producto primario, no siempre es resultado del craqueo directo. Como tendencia general, se aprecia predominio de olefinas en los productos primarios por craqueo directo, especialmente, en las muestras que presentan mayor acidez como resultado de la temperatura a la cual fueron sintetizadas. La temperatura empleada en la síntesis de zeolita tipo ZSM-5 influye sobre las propiedades catalíticas del material debido a variaciones provocadas en la relación Si/Al y de ahí, en su morfología, acidez y capacidad de adsorción.

ABSTRACT. ZSM-5 type zeolites synthesized at different temperatures and all the other experimental conditions remaining unchanged, have been evaluated as catalysts through the test of n-heptane. No remarkable changes were observed on the total conversion and the C_4 fraction was majority in all of the catalytic tests. But, the C_1/C_6 , C_2/C_5 , C_3/C_4 (C_x = hydrocarbon with x carbon atoms) and paraffin/olefin (P/O) ratios, evaluated from the initial selectivity (S_0), show notable changes. These variations depend of the synthesis conditions, which produce modifications in the physical chemistry features of the samples. In this paper the ratios between the initials products from direct and indirect cracking are analyzed and the possible mechanisms of the reactions are discussed. Both, olefins and paraffins in the range C_2 - C_5 are primary products of direct and indirect cracking, C_6 fraction although it appears as primary product, it is no only produced by direct cracking. In general, olefins are the main primary products of the direct cracking, especially in those strongest acidity samples. Initial selectivity to the light fractions increase with the temperature of synthesis but methane appear as primary product only in catalysts formed from zeolite of the highest acidic strength, i.e., samples synthesized at the highest temperature. The temperature employed to synthesis of ZSM-5 type zeolite influences on the catalytic properties of the material due to variations in Si/Al ratio and thus on its morphology, acidity and adsorption capacity.

INTRODUCCION

La demanda creciente de combustibles fósiles y de otros derivados del petróleo ha impuesto la necesidad de poner en explotación yacimientos de composición relativamente compleja por su elevado contenido de compuestos pesados y la presencia en ellos de elementos indeseables por el elevado grado contaminante de los productos de su combustión. Esto unido a las exigencias, cada día mayores, para la protección del medio ambiente ha incentivado el desarrollo de múltiples investigaciones tanto fundamentales como aplicadas para obtener productos que respondan a dichas exigencias y ampliar la disponibilidad de materia prima útil para tales fines. En este empeño, se ha abierto paso como la vía más recurrida en los procesos de refinación y petroquímicos, el diseño y aplicación de catalizadores apropiados, asunto que sigue siendo de singular interés por su sostenida importancia y actualidad.

Durante la segunda mitad del siglo XX las zeolitas, fundamentalmente ensus variedades X, Y y ZSM-5, han sido los materiales de más amplia aplicación en el desarrollo de catalizadores relacionados con la industria petroquímica.¹⁻⁶ Con tal propósito a principios de la década de los setenta se diseñaron

catalizadores comerciales para el craqueo catalítico de hidrocarburos formados fundamentalmente por zeolita Y activada (entre 15 y 25 %) en una matriz de arcilla o sílica-alúmina.^{7, 8}

Con el descubrimiento de la zeolita ZSM-5⁹ y dada su reconocida selectividad determinada por la forma y dimensiones de sus canales¹⁰ años más tarde, se desarrollaron nuevos catalizadores que han encontrado aplicación efectiva en procesos de hidrodesparafinación (HDP) del gasóleo de vacío, así como en el incremento del RON y el MON de la gasolina obtenida en unidades comerciales de FCC.¹¹

Numerosos trabajos han sido publicados para explicar la esencia de las propiedades catalíticas de las zeolitas en las reacciones de craqueo estudiadas al efecto. Las evidencias experimentales han conducido a algunos investigadores a formular la teoría de que en la etapa inicial se forma un ion carbenio por abstracción de un ion hidruro debido a la interacción de la molécula del hidrocarburo con sitios Lewis^{12,13} o con sitios Brönsted (B) fuertes presentes en la zeolita,¹⁴⁻¹⁷ otros han planteado la formación de un ion carbonio por protonación del alcano en sitios fuertes tipo B¹⁴ o de alguna olefina presente en el reaccionante como impureza o generada por craqueo térmico,^{18,19} mientras que otros han vinculado el inicio del proceso a la polarización de la molécula reaccionante por la acción del campo eléctrico asociado a los cationes presentes en la zeolita.^{20,21}

La función de diferentes tipos de sitios ácidos de la zeolita HYUS, así como la influencia de la acidez y porosidad de la zeolita HZSM-5 ha sido estudiado por Corma y col.²²⁻²³ en la reacción modelo de craqueo n-heptano. A partir de los resultados han vinculado las diferencias apreciadas en la distribución de productos y en la relación parafina/olefina resultantes del proceso a las características estructurales y ácidas específicas del catalizador y a la acción simultánea de dos posibles mecanismos cuyas etapas primarias comprenden formación de iones carbenio- β -escisión e iones carbonio-craqueo protolítico respectivamente, asociadas a procesos de transferencia de hidruro. Este tipo de comportamiento cinético también ha sido sugerido por Haag y Dessau²⁴ y más recientemente por Rieker y Jian-Qing Zhou²⁵ quienes

investigaron la influencia del tamaño de cristal y la relación Si/Al de las zeolitas ZSM-5 y HY sobre los parámetros cinéticos en la reacción de n-hexano y n-decano.

También ha sido objeto de numerosos trabajos el estudio de la influencia de la zeolita ZSM-5 como aditivo promotor de octano en el catalizador comercial de FCC. Schipper y col.²⁶ sugirieron que el incremento del RON y el MON y la disminución simultánea en el rendimiento de gasolina en el proceso de FCC estaban determinados por el craqueo de parafinas y olefinas de las fracciones mayores que C₇ sobre ZSM-5, dando lugar, principalmente, a isobutano y las olefinas C₃-C₄. Similares consideraciones han planteado Bisaws y Maxwell.²⁷ Sin embargo, Rajagopalan y Young²⁸ han atribuido la pérdida de parafinas mayores que C₇ al craqueo de olefinas e iones carbonio, especies precursoras de parafinas. En tal sentido, es conocido que las olefinas craquean más rápidamente que las parafinas sobre ZSM-5.^{29,30}

Aunque a través de los trabajos antes referidos y otros relacionados con la materia se ha demostrado que las zeolitas funcionan como catalizadores ácidos y se han formulado diversas hipótesis argumentadas sobre el mecanismo que rige el proceso, aún existen importantes aspectos por esclarecer relacionados con este asunto, especialmente en lo que respecta a sus posibles variaciones al cambiar las características físico-químicas del material dentro de un tipo de zeolita dado y la relación estructura-mecanismo-selectividad.

Este trabajo se propuso estudiar la actividad y selectividad catalítica de muestras de zeolita ZSM-5 sintetizadas a diferentes temperaturas y evaluarlas en la reacción modelo de craqueo de n-heptano. Además, discutir algunos criterios sobre el mecanismo de reacción y su relación con la selectividad hacia los diferentes productos de la reacción.

PARTE EXPERIMENTAL

Muestras de zeolita ZSM-5 fueron sintetizadas a tres temperaturas (423, 433 y 473 K) en presencia de etanol como direccionador y según condiciones ya reportadas.³¹ La determinación del área superficial se realizó según la ecuación de BET, por adsorción de nitrógeno, en un equipo Sortomatic Carlo Erba 1800, Mod. 804, a la temperatura del nitrógeno líquido.

Para el estudio catalítico se tomaron tres muestras diferentes identificadas como (ZT-t), donde:

T = temperatura de síntesis (K).

t = tiempo de tratamiento hidrotermal.

Las muestras de zeolita se evaluaron en el craqueo de n-heptano, para bajos valores de conversión. El experimento se llevó a cabo en un reactor tubular de vidrio de 10 mm de diámetro interior (di), de cama fija, flujo continuo, presión atmosférica y temperatura de 430 °C. El volumen de la cama se mantuvo constante diluyendo el catalizador (tamaño partícula entre 0,425 y 0,825 mm) con gránulos de vidrio de igual tamaño.

Se inyectaron 4,39 cm³ de n-heptano (3,0 g) por medio de una bomba de desplazamiento positivo y de esta forma, se fijó la relación catalizador/inyectado (0,011 6). El tiempo de inyectado (TI) se varió (150, 452, 823 y 1 536 s) inyectando el n-heptano a diferentes velocidades.

La composición del producto se determinó por cromatografía gaseosa, usando una columna rellena con gel de sílice y porapak Q, de 2.1 m de longitud por 4 mm de di para el gas y una columna rellena con silicona SE30 sobre celita, de 2,7 m de largo por 4 mm di. para el líquido.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las características ácidas y morfológicas de las diferentes muestras (Tablas 1 y 2) reportadas en trabajo anterior³¹ han sido incluidas en este estudio para valorar su influencia sobre las propiedades catalíticas de las muestras evaluadas.

El área específica (Tabla 1), disminuye con el aumento de temperatura, pero este cambio es más abrupto en el intervalo 423 a 433 K. Como es conocido, esta propiedad está estrechamente vinculada con el tamaño de cristal (Tabla 2) y la relación Si/Al.

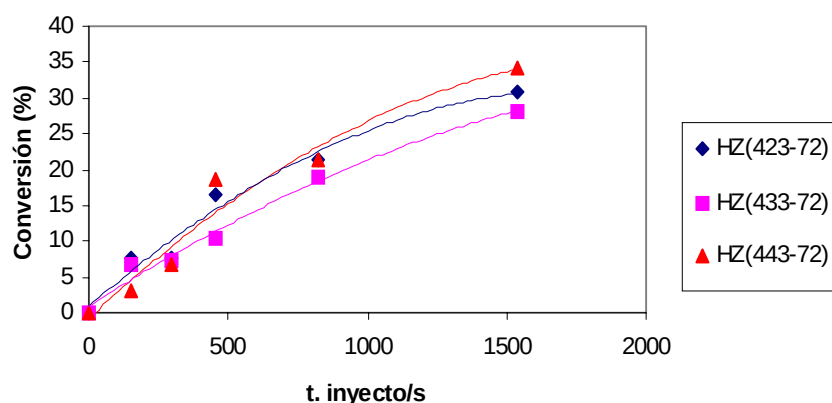
La variación del grado de conversión con el tiempo de contacto (Fig. 1) se comporta de forma similar en las muestras Z(423-72) y Z(443-72), no así la muestra Z(433-72) con la cual se obtuvieron resultados ligeramente inferiores. La mayor actividad catalítica de la muestra Z(443-72) está determinada por el volumen relativamente grande de cristal, la apreciable erosión de sus aristas y la mayor fortaleza de sus sitios ácidos, de modo que se conjugan efectos verticales, el tiempo de residencia del reactivo-

Tabla 1. Características ácidas y superficie específica de las muestras de zeolita tipo HZSM-5 estudiadas como catalizadores de craqueo en la reacción modelo de n-heptano.

Catalizador	Acidez total (relativa)	Sitios ácidos (%)			Area (m ² /g)
		Fuertes	Medios	Débiles	
HZ(423-72)	100	37,4	47	15,6	270
HZ(433-72)	72	57,7	25,1	17,1	228
HZ(443-72)	27	80,6	4	15,3	203

Tabla 2. Características cristalinas de las muestras de zeolita tipo HZSM-5 evaluadas catalíticamente en la reacción modelo de craqueo de n-heptano.

Catalizador	Características cristalinas
HZ(423-72)	Cristales euhédricos pequeños (de 5 a 10 μm), discos entrecruzados y agregados esferolíticos.
HZ(433-72)	Cristales euhédricos (de 10 a 15 μm) con caras curvadas, grandes agregados esferolíticos y cristales pequeños.
HZ(443-72)	Cristales grandes (de 20 a 25 μm) con tendencia a la redonde y caras muy erosionadas y otros pequeños.


Fig. 1. Conversión total en función del tiempo de alimentación en la reacción de craqueo de n-heptano sobre muestras de zeolitas sintetizadas a diferentes temperaturas.

nante en el interior de los canales y la fortaleza y distribución de los sitios ácidos de esta muestra. Por su parte, en la muestra Z(423-72) se produce cierta compensación de la fortaleza con la gran población de sitios ácidos.

A partir de la relación *rendimiento/conversión* (Tabla 3, Figuras 2, 3 y 4) se determinó la selectividad inicial hacia los diferentes productos (Tabla 4) los cuales presentan algunas peculiaridades comunes y otras específicas de cada muestra. En todos los casos, la fracción C_4 resulta mayoritaria y todos los compuestos en el intervalo C_1 - C_6 aparecen como productos primarios excepto C_1 para la muestra 423-72. Los aromáticos no constituyen compuestos primarios en caso alguno.

Las relaciones (C_1/C_6 , C_2/C_5 , C_3/C_4) < 1 derivadas de las selectividades iniciales (Tabla 5), indican la presencia de reacciones consecutivas que en las condiciones dadas favorecen la formación de las fracciones C_4 , C_5 y C_6 como productos primarios por "craqueo indirecto" (formados a partir del intermediario residual en la ruptura inicial de una molécula C_7 para bajos valores de conversión). Estudios similares realizados por Corma y col.²³ coinciden en general con esta tendencia excepto en lo relativo a la relación C_3/C_4 y la presencia de C_1 la cual se reporta en términos absolutos como producto primario para la muestra de HZSM-5 por ellos evaluada.

Tabla 3. Rendimiento molar respecto a diferentes productos y fracciones en la reacción modelo de craqueo de n-heptano sobre catalizadores de zeolita tipo HZSM-5.

Producto	Catalizador											
	HZ(423-72)				HZ(433-72)				HZ(433-72)			
C_1	1,32	0,37	0,24	0,05	2,25	0,68	1,02	0,40	0,63	0,37	0,27	0,13
C_2 -	2,25	0,97	0,86	0,14	5,17	1,64	1,48	1,03	1,78	0,97	1,21	0,33
C_2 =	3,16	1,30	1,39	0,21	6,47	2,13	2,35	1,33	2,32	1,30	1,74	0,39
C_2 (total)	5,41	2,27	2,25	0,35	11,64	3,77	3,82	2,36	4,10	2,27	2,95	0,72
C_3 -	9,22	7,00	5,48	0,92	7,39	5,00	2,33	1,83	12,97	7,00	5,97	1,31
C_3 =	6,60	4,93	5,01	0,76	8,79	5,45	3,75	2,50	8,02	4,93	5,51	1,29
C_3 (total)	15,82	11,94	10,49	1,68	16,18	10,45	6,08	4,32	20,98	11,93	11,48	2,59
C_4 -	3,90	3,51	1,69	0,15	2,41	1,85	0,78	0,54	6,66	3,51	2,08	0,51
C_4 =	2,41	2,01	1,46	0,27	2,51	1,36	0,89	0,68	5,65	1,99	2,12	0,69
C_4 (total)	29,33	20,48	17,28	10,08	22,14	18,63	8,17	5,55	33,62	20,47	17,55	8,24
C_5 (total)	4,89	3,72	1,58	0,90	4,29	1,82	0,75	0,58	4,07	3,47	3,17	0,62
C_6 (total)	0,94	0,50	0,35	0,24	0,69	0,81	0,30	0,04	0,38	0,50	0,44	0,16
Ar	0,82	0,45	0,18	0,13	0,68	0,29	0,09	0,02	1,32	0,45	0,27	0,05
Coq(% p/p)	0,41	0,41	0,22	0,20	0,62	0,32	0,14	0,09	0,55	0,37	0,12	0,11
Conv. (%)	30,82	21,43	16,61	7,72	28,24	18,86	10,32	6,72	34,25	21,38	18,68	6,79

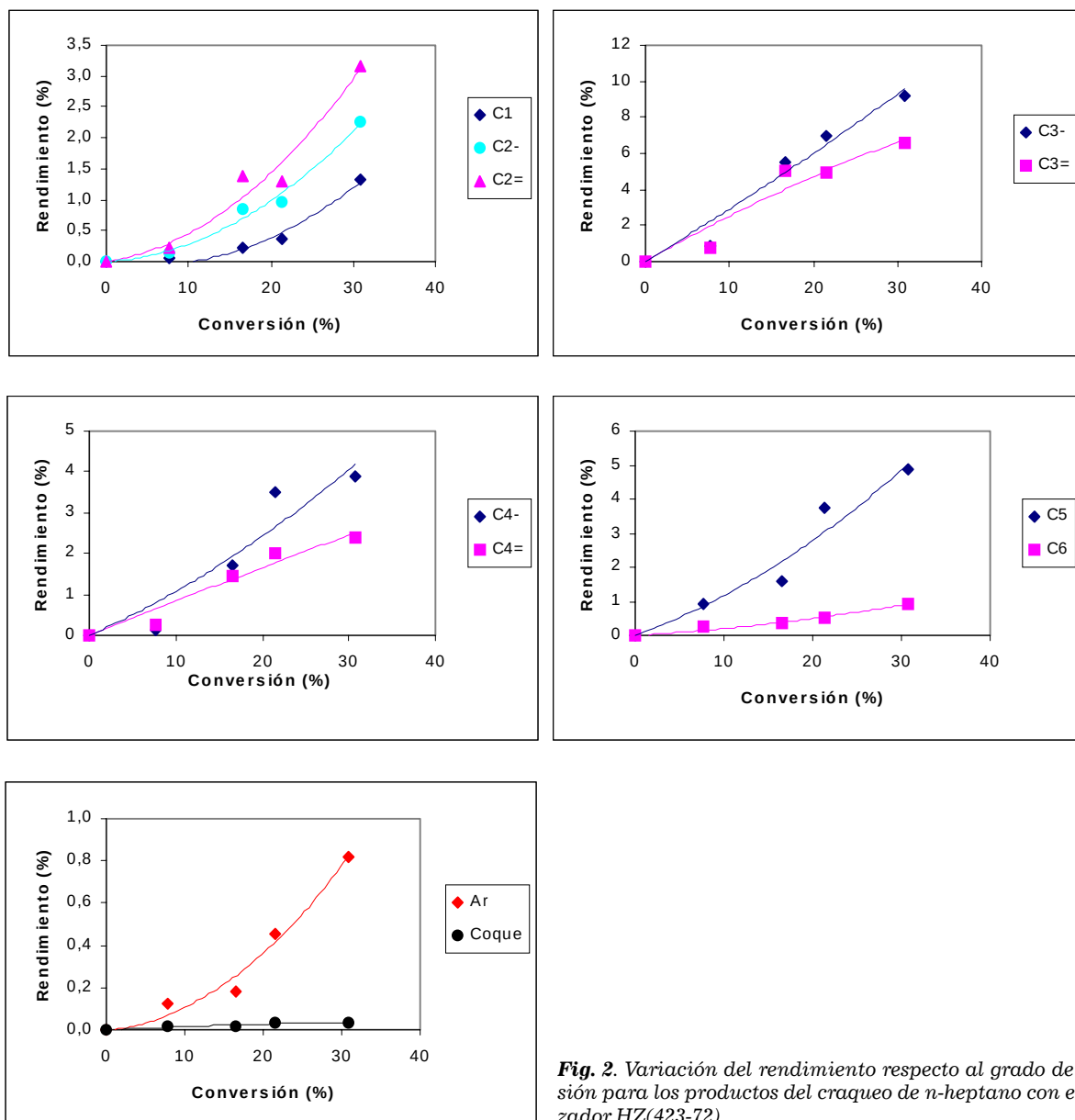


Fig. 2. Variación del rendimiento respecto al grado de conversión para los productos del craqueo de n-heptano con el catalizador HZ(423-72).

De acuerdo con lo reportado,³² las energías de activación para el craqueo de n-heptano según la correspondiente distribución de productos son las siguientes:

$$C_7 = C_5 + C_2 \quad Ea = 33,6 \text{ kcal/mol}$$

$$C_7 = C_4 + C_3 \quad Ea = 24,2 \text{ kcal/mol}$$

Por otra parte, según estudios teóricos realizados al efecto,²² las energías mínimas para la ruptura de la cadena C_7 implicando la formación de un compuesto y el ion complementario correspondiente presentan los valores siguientes:

$$C_7 = C_3^+ + C_4 \quad \Delta E = 17,5 \text{ kcal/mol}$$

$$C_7 = C_4^+ + C_3 \quad \Delta E = 13,5 \text{ kcal/mol}$$

$$C_7 = C_2^+ + C_5 \quad \Delta E = 15,0 \text{ kcal/mol}$$

$$C_7 = C_5^+ + C_2 \quad \Delta E = 12,5 \text{ kcal/mol}$$

La primera serie de datos justifica la presencia mayoritaria de las fracciones C_3 - C_4 como productos primarios en la mezcla resultante del craqueo de n-heptano, así como la exigua presencia y en algunos casos la ausencia de los productos C_1 y C_6 . Sin embargo, según la segunda serie debieran ser mayoritarias las fracciones C_2 y C_5 , lo cual se contradice con los resultados experimentales. Esta contradicción debe estar dada por no considerar en estos cálculos las fuertes interacciones de tipo electrónico catalizador-sustrato que se originan en el interior de los canales de la zeolita.

Como se mostró anteriormente, entre las muestras evaluadas, la Z(423-72) presenta menor fortaleza ácida, lo cual en principio, pudiera ser la causa de la no formación de C_1 como producto primario con este catalizador. Si esto es así, entonces la fracción C_6 aunque aparezca como producto primario no lo es en el sentido estricto de la palabra o no necesariamente es producto primario de "craqueo directo" (formado en la ruptura inicial de la molécula C_7), ni se forma en el mismo evento químico que C_1 , esto es, no necesariamente se produce en la ruptura $C_7 = C_6 + C_1$.

La relación P/O encierra otra peculiaridad que ha sido reportada en trabajos previos²³ y también encontrada en este estudio. En el craqueo

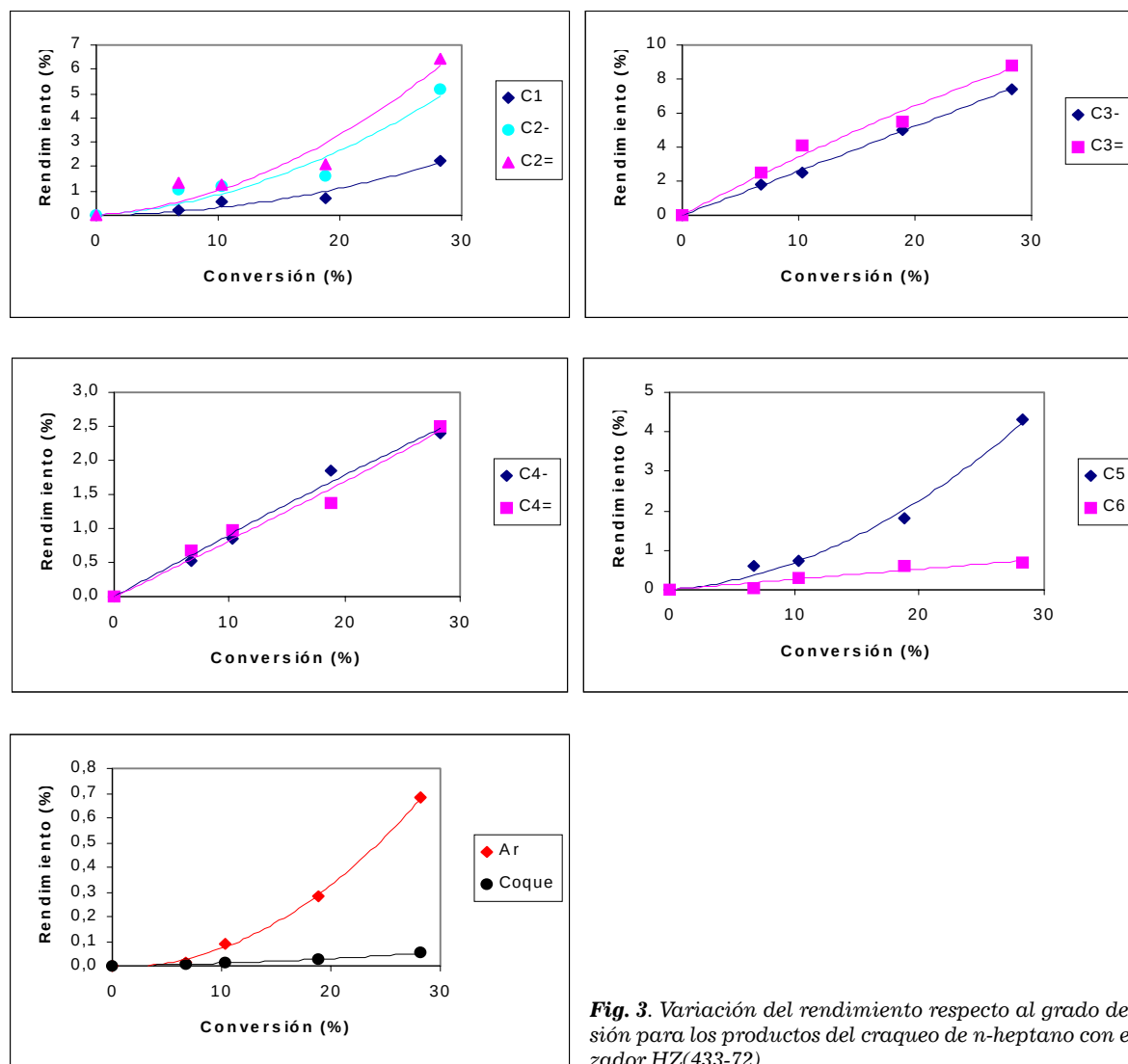


Fig. 3. Variación del rendimiento respecto al grado de conversión para los productos del craqueo de *n*-heptano con el catalizador HZ(433-72).

Tabla 4. Selectividades iniciales hacia diferentes productos en la reacción modelo de craqueo de *n*-heptano sobre muestras de zeolita tipo HZSM-5.

Productos	Catalizador		
	HZ(423-72)	HZ(433-72)	HZ(443-72)
C ₁	—	0,0056	0,0134
C ₂ —	0,0073	0,0355	0,0588
C ₂ =	0,0189	0,0378	0,0830
C ₂ (tot)	0,0262	0,0734	0,1399
C ₃ —	0,2828	0,2569	0,2250
C ₃ =	0,2673	0,3655	0,2775
C ₃ (total)	0,5502	0,6224	0,5025
C ₄ — (gas)	0,0933	0,0931	0,0554
C ₄ = (gas)	0,0841	0,0838	0,0309
C ₄ (total)	1,1784	1,0071	0,9797
C ₅ (total)	0,0939	0,1511	0,2020
C ₆ (totL)	0,0152	0,0273	0,0378

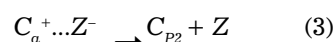
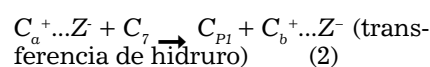
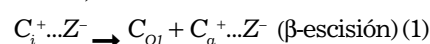
de *n*-heptano sobre zeolita HZSM-5 el valor de esta relación a partir de

las selectividades iniciales es menor que uno. Las evidencias experimen-

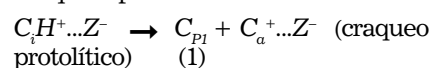
tales confirman también la presencia de una proporción relativamente elevada de la fracción C₂, especialmente eteno, en contraposición con lo que ocurre con la zeolita HY en las mismas condiciones de reacción.²³

Los dos mecanismos que se supone actúen paralelamente en el proceso de craqueo de parafinas sobre catalizadores ácidos¹²⁻¹⁵ se pueden representar a través de los esquemas siguientes:

a) Vía ion carbenio (C_i⁺...Z⁻)-β-es-cisión).



b) Vía ion carbonio (C_iH⁺...Z⁻)-craqueo protolítico.



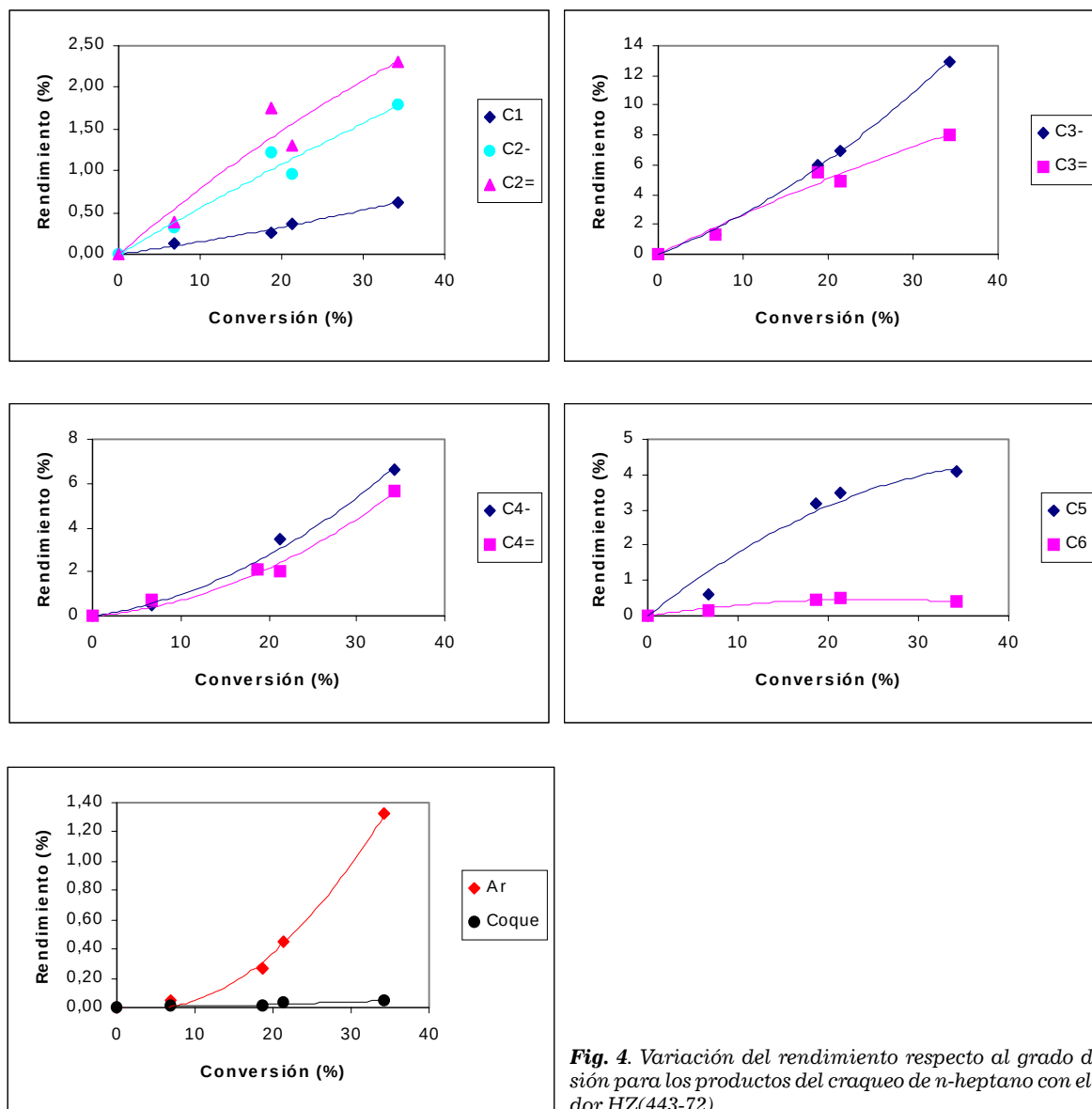
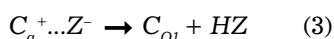
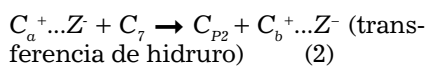


Fig. 4. Variación del rendimiento respecto al grado de conversión para los productos del craqueo de *n*-heptano con el catalizador HZ(443-72).

Tabla 5. Relación entre las selectividades iniciales entre diferentes productos y fracciones del craqueo catalítico de *n*-heptano sobre catalizadores de zeolita tipo HZSM-5.

Productos	Catalizador		
	HZ(423-72)	HZ(433-72)	HZ(443-72)
$C_2-/C_2=$	0,386 2	0,939 2	0,7084
$C_3-/C_3=$	1,058 0	0,702 9	0,8108
$C_4-/C_4=$	1,109 4	1,111 0	1,7929
C_3-/C_4	0,466 9	0,618 0	0,5129
C_2-/C_5	0,279 0	0,485 8	0,6926
C_1-/C_6	—	0,205 1	0,3545
P/O	1,04	0,79	0,87



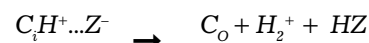
C_{ox} = olefina del paso x.

C_{px} = parafina del paso x.

De acuerdo con el conjunto de reacciones correspondientes a cada uno de los mecanismos antes formulados, es posible inferir que si el proceso ocurre vía ion carbenio, la relación inicial P/O debe ser igual a

uno independientemente de que la β -escisión sea seguida por el paso 2 o el paso 3, mientras que si ocurre vía ion carbonio dicha relación será igual o mayor que uno en dependencia del paso que siga al craqueo protolítico.

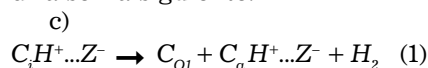
Una progresión diferente ha sido postulada por Haag y Dessau^{14,25,33} para explicar el craqueo vía ion carbonio según las alternativas del esquema siguiente:



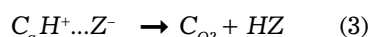
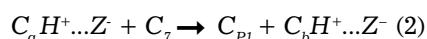
De acuerdo con este, la relación P/O debe ser igual o menor que uno, lo cual efectivamente ocurre con la zeolita ZSM-5 cuando se evalúa a partir de las selectividades iniciales. Sin embargo, en este caso el valor

de la relación $P/O < 1$ está condicionado a una apreciable evolución de hidrógeno, lo cual no siempre ocurre en esta reacción, por ejemplo, a baja presión y conversión y en segundo lugar, es insuficiente para explicar la presencia relativamente elevada de la fracción menor que C_3 .

Una descripción más detallada de este mecanismo a partir de la formación inicial del ion carbonio podría ser la siguiente:



(carbonio) (carbenio)



La relación final P/O dependerá de las velocidades relativas de las reacciones competitivas representadas en las etapas 2 y 3, y la ocurrencia de la reacción 2 debe conducir hacia la formación de fracciones más pesadas de productos del craqueo. Sin embargo, aún no se explica la abundante presencia de la fracción menor que C_3 y sigue siendo condición *sinequanom* la formación de hidrógeno.

Esto induce a pensar en la posibilidad de que el mecanismo que gobierna el proceso en la reacción sobre ZSM-5 sea algo diferente a los sugeridos anteriormente, o la ocurrencia del recraqueo, o la desproporción inmediata de una de las especies formadas en el evento químico inicial de ruptura de la molécula C_7 , como consecuencia de la reconocida elevada fortaleza de algunos sitios ácidos de esta zeolita y las dimensiones y peculiar estructura de su sistema de canales.

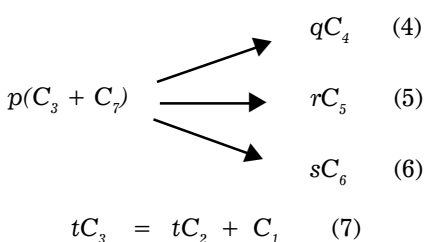
En este sistema reaccionante las especies predominantes son C_7 , C_4 y C_3 por lo que deben ser estas mismas especies las que principalmente interactúen con los sitios activos del catalizador y, por ende, las que participen en los eventos químicos fundamentales.

De acuerdo con las consideraciones anteriores y las selectividades iniciales determinadas a partir de los resultados experimentales (Tabla 4), es posible obtener una relación cuantitativa aproximada entre los productos primarios por "craqueo directo" e "indirecto" según las ecuaciones siguientes:

Productos primarios por craqueo directo

$$C_7 \begin{cases} lC_1 + C_6 & (1) \\ nC_3 + nC_4 & (2) \\ mC_2 + C_5 & (3) \end{cases}$$

Productos primarios por craqueo indirecto



De aquí se derivan las relaciones siguientes:

$$C_1 = l + t$$

$$C_4 = n + q$$

$$C_2 = m + t$$

$$C_5 = m + r$$

$$C_3 = n - p - t$$

$$C_6 = l + s$$

Las reacciones representadas por las ecuaciones 1 y 7 por ser las más energéticas deben ser las que ocurren en menor extensión lo que se corresponde con los resultados experimentales, ya que se aprecia poca formación de C_1 . Si se introducen en este sistema de ecuaciones los valores de selectividades iniciales y asumiendo que C_1 se forma fundamentalmente según la ecuación 1, se obtienen los resultados que se muestran en la Tabla 6.

Según estos resultados las moléculas que dan lugar a craqueo indirecto en los catalizadores Z(423-

72), Z(433-72) y Z(443-72) constituyen el 30, 25 y 38 % respectivamente. La relación P/O en la fracción gaseosa de las muestras evaluadas (Tabla 3) muestra una tendencia similar, lo que indica cierto predominio de olefinas en los productos primarios por craqueo directo.

De los mecanismos esquematizados anteriormente, se puede inferir que la reacción bimolecular representada por la ecuación 2 en las secuencias a y c, debe estar favorecida a presiones relativamente elevadas del hidrocarburo reaccionante. Por otra parte, mientras mayor sea la incidencia de esta vía en el desarrollo del proceso mayor será el valor de la relación P/O.

Según lo reportado,^{23, 24,32} factores experimentales como la temperatura, la presión del hidrocarburo reaccionante y el grado de conversión influyen significativamente sobre la relación P/O y la distribución de productos. Es de suponer que la capacidad de adsorción del catalizador tenga una influencia similar a la ejercida por la presión del hidrocarburo reaccionante.

De todo lo anterior es posible concluir que el valor mayor de la relación P/O y la ausencia de C_1 como producto primario en la muestra Z(423-72) están íntimamente relacionados con la menor fortaleza ácida de esta muestra, su mayor capacidad de adsorción y el predominio relativo de la vía representada por la ecuación 2 en el mecanismo de reacción según los esquemas b-c.

En el caso de las muestras Z(433-72) y Z(443-72) debe tener mayor influencia la vía representada por la ecuación 3 en dichos mecanismos. Las diferencias adsorptivas entre estas muestras son menos pronunciadas, por lo que las diferencias en su comportamiento catalítico deben estar asociadas fundamentalmente a su acidez y morfología. La mayor

Tabla 6. Productos primarios del craqueo directo e indirecto en la reacción de n-heptano catalizada por diferentes muestras de zeolita HZSM-5.

Productos	Catalizador					
	HZ(443-72)		HZ(433-72)		HZ(423-72)	
	Directo	Indirecto	Directo	Indirecto	Directo	Indirecto
C_1	0,013 4	—	0,005 6	—	—	—
C_2	0,139 5	—	0,073 4	—	0,026 2	—
C_3	0,784 4	—	0,864 4	—	0,905 8	—
C_4	0,784 4	0,195 4	0,864 4	0,142 6	0,905 8	0,272 7
C_5	0,139 5	0,062 1	0,073 4	0,077 7	0,026 2	0,067 7
C_6	0,013 4	0,024 4	0,005 6	0,021 7	—	0,015 2

presencia de las fracciones ligeras ($< C_3$) en los productos del craqueo sobre la muestra Z(443-72) se corresponde con la mayor fortaleza ácida de esta muestra, lo que pudiera propiciar además que esta fracción sea resultado del recraqueo de alguna de las especies originadas en la ruptura inicial de la molécula C_7 con el consiguiente incremento de productos por craqueo indirecto.

La formación de compuestos aromáticos y la variación en el rendimiento de las diferentes fracciones con el grado de conversión (Tabla 3) se corresponde con la tendencia reportada.^{23,32}

CONCLUSIONES

La temperatura a la cual se desarrolla la síntesis influye sobre las propiedades catalíticas de la zeolita tipo ZSM-5 debido a la variación que provoca este factor en la morfología, acidez y capacidad de adsorción del material sintetizado. Estas diferencias están dadas fundamentalmente en la selectividad y rendimiento de los productos de reacción, no así en el grado de conversión en el cual se produce cierta compensación entre estos factores.

La selectividad inicial hacia las fracciones ligeras obtenidas en la reacción modelo de craqueo de n-heptano aumenta con el incremento de la temperatura utilizada en la síntesis de la zeolita debido al incremento en la fortaleza ácida de la muestra. Por esta misma razón, el metano parece ser un producto de reacciones secundarias si la zeolita utilizada como catalizador ha sido sintetizada a temperatura relativamente baja. Las fracciones parafínicas y olefínicas en el intervalo C_2 -

C_5 aparecen como productos primarios del craqueo directo e indirecto en todas las muestras estudiadas bajo las condiciones especificadas, sin embargo, la fracción C_6 , aunque también constituye un producto primario, no siempre es resultado del craqueo directo.

Los resultados indican la formación preferente de olefinas como productos primarios por craqueo directo, con zeolita ZSM-5 en función de catalizador, en la reacción modelo de craqueo de n-heptano y según las condiciones experimentales descritas.

BIBLIOGRAFIA

- Lewis P. J., Dawyer F.G., **Oil and Gas Journal** **75**, 55, 1977.
- Meisel S.L., McCallough J.P., Lechtalerr C.H. and Weisz P.B., **Chem. Technol.**, **6**, 86, 1976.
- Benesi., U.S. Patent, 3 190, 1985.
- Chem Y., Garwood W. P., Heck R.H., **Ind. Eng. Chem. Res.**, **26**, 706, 1987.
- Chang, C.D., **Cat. Rev. Sci. Eng.**, **25**, 1, 1983.
- Cortés A. and Corma A., **J. Catal.**, **51**, 338, 1988.
- Magee J.S. and Blazek J.J., Zeolite Chemistry and Catalysis. J.A. Rabo (Ed.), ACSN, 171, 1986.
- Venuto P.B. and Habib E.T., Fluid Catalytic Crackink with Zeolites Catalyts. Marcel Dekker Inc. (Ed.), 1979.
- Argauer R.J. and Landolt G.R., Unites States Patent, 3 702 886, 1972.
- Naccache C., Vadrine J. C. and Orimed M.J., **Molecular Catal.**, **441**, 4, 1988.
- Dwyer F.G., Economides N.L. and Gorra F., **Petrol. Rev.**, **41**, 48, 1987.
- Kerr G.T., **Molecular Sieves**. W. M.Meier and J.B. Uytterhoeven (Ed.), Adv. Chem. Serv., **121**, 219, 1973 Amer. Chem. Soc., Washington., 1973.
- Borodzinski A., Corma A. and Wojciechowsky B.W., **Canad. J. Chem. Eng.**, **58**, 219, 1980.
- Grensfielder B.S., Voge H.H. and Good G.M., **Ind. Eng. Chem.** **49**, 742, 1957.
- Janardjan P.B. and Rajeswan R., **Ind. Eng. Chem. Pro. Res. Dev.**, **16**, 1, 1977.
- Poutsma M. L., Zeolite Chemistry and Catalysis, J.A. Rabo, Ed., 171, 505, Amer. Chem. Soc., Washington D. C., 1976.
- Gates B.C., Katzer J.R. and Scherit G.C.A., Chemistry of Catlytic Process, 31, Mc Graw-Hill, New York, 1979.
- Grensfielder B.S., Voge H.H. and Good G.M., **Ind. Eng. Chem.**, **41**, 2572, 1949.
- Weisz P.B., **Annu. Rev. Phys. Chem.**, **21**, 175, 1970.
- Sherzer J. and Ritter R.E., **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, **17**, 219, 1978.
- Pickert T.E., Rabo J. A., Dempsey E., and Schomaker, V., Proceedings, 3rd International Congres on Catalysis, Amsterdam, 1264, 1964.
- Corma A., Planelles J., Sánchez Marín J. and Tomás F., **J. Cat.**, **93**, 30, 1985.
- Corma A., Monton B. and Orchilles A. V., **App. Catal.**, **59**, 1985.
- Haag W.O. and Dessaw R.M., Proceedings, 8th International Congress on Catalysis, Berlín, 1984. Vol. II, 305, Verlag Chemie, Weinhein, 1984.
- Rieker L. and Jian Qing Zhou, **J. Cat.**, **137**, 437, 1992.
- Shipper P. H., Dwyer F. G., Spurrell P. T., Mizrahi S. and Herbs J. A., **Amer. Chem Soc., Symp. Series**, **375**, 64, 1988.
- Bisaws J. and Maxwell I. E., **Appl. Cat.**, **58**, 1, 1990.
- Rajagopalan K. and Young G.W., **Amer. Chm. Soc. Symp. Series**, **375**, 34, 1988.
- Haag W.O., Lago R.M. and. Weisz P.B., **Faraday Discuss. Chem. Soc.**, **72**, 317, 1982.
- Buchanan J.S., **Appl. Cat.**, **74**, 83, 1991.
- González E. et al. **Revista CENIC Ciencias Químicas**, **32**, 1, 43, 2001.
- Corma A., Monton J.B. and Orchillés A.V., **Appl. Cat.**, **23**, 255, 1986.
- Wielers A.F.H., Vaarkamp M. and Post M.F.M., **J. Catal.**, **127**, 51, 1991.



ACTIVIDADES CIENTIFICAS

MINISTERIO DE EDUCACION SUPERIOR DE CUBA

III CONGRESO INTERNACIONAL DE BIOMATERIALES. "BIOMAT 2002"

Sede: Hotel Habana Libre Trip

Del 2 al 6 de diciembre del 2002.

TEMATICAS: *Desarrollo, caracterización, evaluación biológica y aplicaciones clínicas de biomateriales y órganos artificiales basados en polímeros, biocerámicas, composites y metales.*

CUOTA DE INSCRIPCION: 150.00 USD. Se pagará en el momento de la acreditación en el evento.

COMITE ORGANIZADOR: Dr. Rubén Álvarez Brito

Centro de Biomateriales, Universidad de la Habana.

Fax: (537) 33-5863. E-mail: dirbiomat@biomat.uh.cu