

A. LOPEZ AGUDO
A. ASENSIO SOLER

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
C.S.I.C.
Serrano, 119
Madrid (6)
ESPAÑA

REACCIONES DE *n*-HEPTANO SOBRE ZEOLITAS YNa INTERCAMBIADAS CON CROMO

REACTIONS OF *n*-HEPTANE OVER CHROMIUM- EXCHANGED YNa ZEOLITES

Se ha realizado un estudio de la reacción de descomposición de *n*-heptano sobre una serie de zeolitas YNa intercambiadas con iones Cr^{+3} en el intervalo de temperatura 400–470°C, utilizando un sistema de flujo. Se obtuvieron principalmente productos de craqueo y, en menor cantidad, de deshidrociclización e isomerización. Se observó que al aumentar el grado de intercambio en iones Cr^{+3} se producía un incremento gradual en la actividad catalítica y también que la selectividad a productos de deshidrociclización e isomerización tendía a aumentar. Este aumento en la actividad catalítica no fue posible, sin embargo, correlacionarlo con el contenido en grupos hidroxilo ácidos detectados por espectroscopía infrarroja de adsorción de piridina. De estos resultados y de otros obtenidos con dos muestras de zeolitas parcialmente descationizadas, preparadas por métodos diferentes, se concluyó que la actividad catalítica de las zeolitas de cromo no está exclusivamente asociada a los grupos hidroxilo. Se sugirió que los iones Cr^{+3} también participan en la reacción.

1. INTRODUCCION

Las propiedades catalíticas de las zeolitas sintéticas han sido muy estudiadas (1,2) y son varias las teorías propuestas para tratar de explicar la naturaleza de sus centros activos (3-7). Aunque el tema ha sido ampliamente discutido, sin embargo no está aún definitivamente aclarado. Actualmente hay bastante unanimidad en aceptar que la actividad catalítica de las zeolitas para reacciones tipo ión carbonio está fuertemente asociada a la presencia de grupos hidroxilo en su superficie, sin embargo la correlación entre la actividad catalítica y el número de grupos OH no siempre es satisfactoria. Para tratar de explicarlo se ha señalado, por ejemplo, la presencia de varios tipos de hidroxilos en las zeolitas (5c,8,9), que sólo una fracción de los grupos OH es importante (10,11), que algunas reacciones requieren protones con mayor acidez (11b), el efecto inductor de los centros ácidos Lewis sobre los Brönsted (12) y la deslocalización o movilidad de los protones (5b,13–16). Incluso se ha propuesto una nueva interpretación de la acidez de las zeolitas, basada en el número de grupos OH y la frecuencia del salto de los protones (15).

Con zeolitas intercambiadas con cationes alcalinotérreos o tierras raras se acepta que la actividad catalítica generalmente incrementa con la concentración de centros ácidos, la cual suele estar correlacionada con el radio iónico de los cationes y su fuerza electrostática. Pero en el caso de zeolitas con cationes de transición la correlación entre la actividad y la acidez no es simple, factores relativos a los propios cationes pueden modificar la actividad catalítica de la zeolita. Existe, pues, la posibilidad de un efecto inductor de los cationes sobre los grupos hidroxilos o una interacción directa de los cationes con las moléculas adsorbidas (7,17–20).

En este trabajo se estudian las propiedades catalíticas de las zeolitas YNa intercambiadas a distintos niveles de iones Cr^{+3} para la reacción de la descomposición de *n*-heptano y se caracteriza la acidez de dichos catalizadores mediante espectroscopía infrarroja por el método de adsorción de piridina. Con objeto de tratar de determinar el posible papel de los iones Cr^{+3} en la reacción, se compara la actividad catalítica y selectividad de las zeolitas de cromo con las de otras muestras parcialmente descationizadas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALES

Los catalizadores que se utilizaron en este estudio se presentan en la tabla 1. Se prepararon por el procedimiento usual de intercambio

Tabla 1
Preparación y análisis de los catalizadores

| Catalizador | Condiciones de intercambio | | | Datos de análisis, equ./cel.u. | | | % Na ⁺ intercambiado | |
|-------------|--|----------|-----|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| | Disolución | Temp. °C | pH | Na ⁺ (a) en disol. | Na ⁺ (b) en zeol. | Cr ⁺³ (b) en zeol. | por H ⁺ (c) | por Cr ⁺³ (d) |
| YNa | AcNa 0,1 M | 20 | 8 | — | 54,1 | 0 | 3 | — |
| YNaCr-24 | Ac ₃ Cr 0,2 M | 55 | 4,5 | 18,1 | 35,9 | 13,2 | 12 | 24 |
| YNaCr-32 | Ac ₃ Cr 0,2 M | 55 | 4,5 | 21,0 | 30,8 | 18,0 | 13 | 32 |
| YNaCr-52 | Ac ₃ Cr 0,05 M | 55 | 4,5 | 35,0 | 19,4 | 29,2 | 13 | 52 |
| YNaCr-58 | Ac ₃ Cr 0,1 M | 55 | 4,5 | 34,5 | 18,2 | 32,4 | 9 | 58 |
| YNaCr-65 | Ac ₃ Cr 0,2 M | 60 | 5 | — | 21,1 | 36,3 | 0 | 65 |
| YNaH-23 | Ac ₃ NH ₄ 0,1 M | 20 | 5 | 18,9 | — | 0 | 23 | — |
| YNa(L) | Suspensión acuosa y adición de NO ₂ H 1 M | 55 | 4,5 | 13,3 | 44,4 | 0 | 20 | — |

(a) Después del intercambio

(b) En muestras intercambiadas

(c) Calculado en base a la deficiencia catiónica de iones Na⁺ y Cr⁺³ en la zeolita

(d) Determinado a partir del análisis de Cr⁺³ en la zeolita

catiónico, a partir de una zeolita tipo faujasita obtenida de Linde y cuya composición por celdilla unidad es $\text{Na}_{56}(\text{Al}_2\text{O}_5)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}$. Previamente esta zeolita original se intercambió con disolución 0,1 M de acetato sódico y a continuación se lavó con agua desionizada, con objeto de eliminar posibles impurezas de otros cationes, obteniéndose así la muestra que se denominó YNa. Esta muestra YNa sirvió de partida para la preparación de las cuatro zeolitas de cromo que constituyen la serie YNaHCr, en las que se cuidó de que durante el intercambio el pH de la suspensión se mantuviese constante al valor de 4,5 mediante la adicción de pequeñas cantidades de una disolución de NO_3H 1 M. El resto de las muestras se prepararon a partir de la zeolita original. Y la YNa(L) corresponde a una muestra de la zeolita original que se mantuvo en suspensión acuosa a un pH constante de 4,5 mediante la adicción de NO_3H 1 M. Todas las muestras fueron convenientemente lavadas para eliminar los iones acetato y nitrato de las disoluciones de intercambio y después se secaron a 110 °C.

Para determinar el grado de intercambio de los catalizadores preparados se analizó el sodio (mediante fotometría de llama) y el cromo (por fluorescencia de rayos X) de las zeolitas intercambiadas y, también, el sodio en las aguas de filtrado y de lavado recogidas en la preparación. Los datos de los análisis, expresados en equivalentes por celdilla unidad, y el grado de intercambio, calculado a partir de dichos datos, se dan en la tabla 2. Mediante difracción por rayos X se comprobó que todas las muestras preparadas conservaban alta cristalinidad. Los catalizadores preparados se pastillaron, se trocearon y se tamizaron, recogiendo la fracción comprendida entre 0,125 y 0,177 mm de diámetro.

Tabla 2

Descomposición catalítica de n-heptano a 450 °C
Composición de los productos de reacción a tiempo cero, % mol

| Product. | Catalizador | | | | | | | |
|----------------------------------|-------------|-----------|-----------|-----------|----------|---------|--------|------|
| | YNaHCr-24 | YNaHCr-32 | YNaHCr-52 | YNaHCr-58 | YNaCr-65 | YNaH-23 | YNa(L) | YNa |
| CH ₄ | 1,1 | 1,0 | 4,7 | 9,1 | 4,5 | 3,9 | - | 0,4 |
| C ₂ H ₆ | 1,2 | 1,3 | 2,6 | 3,2 | 2,3 | 2,6 | - | 1,5 |
| C ₂ H ₄ | 0,6 | 1,4 | 2,7 | 0,6 | 0,6 | 0,7 | - | 0,8 |
| C ₃ H ₈ | 3,5 | 4,3 | 9,6 | 13,4 | 8,5 | 21,4 | 9,5 | 0,6 |
| C ₃ H ₆ | 2,9 | 2,7 | 4,8 | 6,6 | 3,5 | 0,9 | 3,1 | 0,9 |
| i-C ₄ H ₁₀ | 2,4 | 4,3 | 9,7 | 10,7 | 9,0 | 16,0 | 7,8 | 0,2 |
| n-C ₄ H ₁₀ | 0,9 | 1,6 | 3,1 | 3,0 | 2,7 | 5,7 | 2,2 | 0,6 |
| C ₄ H ₈ | 1,8 | 2,0 | 2,4 | 3,2 | 1,3 | 1,8 | 3,1 | 1,0 |
| C ₅ | 0,7 | 1,3 | 1,8 | 2,1 | 2,1 | 0,4 | 1,6 | 1,7 |
| C ₆ | 0,3 | 0,7 | 0,9 | 1,1 | 1,2 | 0,1 | 0,5 | 0,2 |
| C ₆ cicl. | 0,1 | 0,8 | 2,1 | 2,2 | 1,9 | - | 0,7 | 0,1 |
| Aromat. | 0,2 | 0,5 | 1,3 | 2,1 | 1,5 | 0,2 | 0,2 | - |
| i-C ₇ | 0,3 | 0,7 | 1,4 | 1,5 | 1,6 | 0,1 | 0,4 | - |
| n-C ₇ | 84,3 | 78,5 | 55,0 | 41,3 | 59,1 | 46,1 | 70,9 | 92,2 |

El n-heptano empleado como reactante y las sales utilizadas en la preparación de los catalizadores fueron productos comerciales de pureza mayor de 99,9 %.

2.2. MÉTODOS

La actividad catalítica se midió utilizando un sistema convencional de flujo a presión atmosférica, en el que la alimentación de n-heptano se realizó mediante una jeringa de inyección accionada por un motor. Las muestras de los catalizadores, en forma hidratada, se colocaron entre dos tapones de lana de cuarzo en un reactor de vidrio de 12,5 mm de diámetro interno, en donde se activaron antes de la reacción calentándolas a 500 °C durante 2 h. 30 min. en

corriente de helio. Salvo en las medidas realizadas con el catalizador YNaCr-32 a distintos tiempos de contacto, en las que lógicamente el peso de catalizador y el flujo de n-heptano se variaron, en los demás casos se emplearon muestras de 1,535 g. y flujos de $1,84 \times 10^{-2}$ mol/h. La reacción se siguió durante varias horas, recogiendo periódicamente muestras de los productos líquidos y gaseosos, los cuales se analizaron por cromatografía de gases. El cálculo de la conversión de n-heptano se realizó en base a los productos obtenidos, excluido el carbón formado. A 400 °C no se detectó descomposición térmica, pero a 470 °C se obtuvo una conversión de n-heptano aproximadamente del 3 %.

El estudio por espectroscopía infrarroja de adsorción de piridina se realizó sobre discos de aproximadamente 17 a 18 mg/cm², preparados comprimiendo los catalizadores en forma de polvo, que se colocaron en una celda de vidrio Pyrex diseñada de forma tal que permitió el tratamiento simultáneo de tres muestras y la medida separada de los espectros de cada una de ellas. El tratamiento de desgasificación se realizó a 450 °C durante dos horas, con un vacío de 10^{-5} torr. La adsorción de vapores de piridina se realizó a temperatura ambiente durante unos minutos y la desorción de dicha base se efectuó a una serie de temperaturas crecientes, con evacuación durante 2 horas. Los espectros se midieron en la región 1700–1400 cm⁻¹ a temperatura ambiente en un espectrómetro Perkin-Elmer, modelo 125.

3. RESULTADOS

3.1. ACTIVIDADE CATALITICA

La figura 1 muestra la variación de la conversión total de n-heptano en función del tiempo de reacción para distintas temperaturas de reacción. Puede observarse que la actividad catalítica de la mayoría de las zeolitas disminuye con el tiempo de reacción y la velocidad de desactivación crece al aumentar el grado de intercambio y la temperatura de reacción.

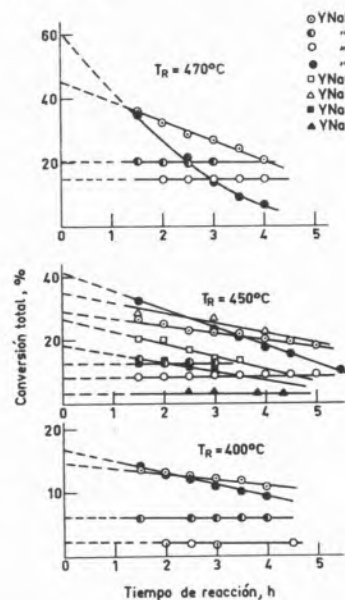


Fig. 1

Variación de la actividad catalítica con el tiempo de reacción.

Como la variación de la actividad catalítica con el tiempo es prácticamente lineal en todos los catalizadores, dentro del intervalo estudiado, se ha considerado que la extrapolación a tiempo cero puede ser una aproximación satisfactoria y representativa de la actividad catalítica inicial de dichos catalizadores.

Las composiciones típicas de los productos de la reacción de descomposición de n-heptano a 450 °C, extrapoladas a tiempo cero, sobre cada uno de los catalizadores se presentan en la tabla 2. Se aprecia que en todos los casos la reacción predominante es la de craqueo y que las reacciones de isomerización y deshidrociclicación de n-heptano prácticamente no tienen lugar sobre las zeolitas YNa, YNa(L) e YNaH-23, pero sí son notables sobre las zeolitas de cromo, sobre todo en las de alto contenido de cromo.

Los efectos de la temperatura de reacción y del grado de intercambio en iones Cr^{+3} sobre la actividad catalítica a craqueo, deshidrociclicación y isomerización se muestra en la figura 2. No se observa ningún salto brusco en la actividad catalítica cuando se incrementa el grado de intercambio, lo que parece indicar que los iones Cr^{+3} no ocupan preferentemente las posiciones I y I' de la zeolita. Esta conducta contrasta con la de las zeolitas intercambiadas con Ca^{+2} (6, 21) y con La^{+3} (22) y, también, con la emigración de los iones Cr^{+3} hacia las posiciones I y I' al deshidratar las zeolitas

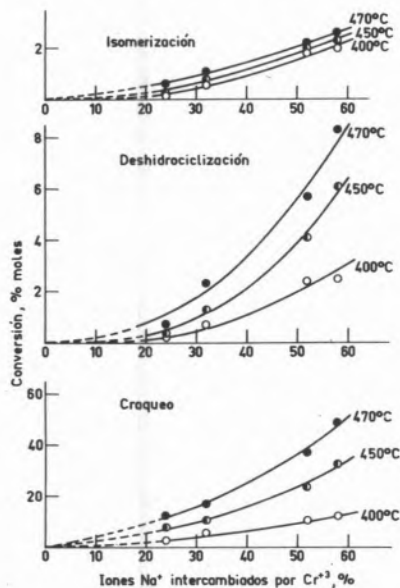


Fig. 2

Efecto del grado de intercambio en iones Cr^{+3} sobre la actividad catalítica.

intercambiadas con dicho ión, que han propuesto recientemente algunos autores (23, 24). Dado que este proceso de migración es reversible (23, 24) y que se ha señalado que algunas sustancias son capaces de extraer los cationes situados en la unidad sodalita de las zeolitas a posiciones accesibles (25, 26), es muy posible que en las condiciones de la reacción parte de los iones Cr^{+3} , aún con bajos grados de intercambio, emigren a la cavidad grande de la zeolita. La variación de la selectividad de la reacción con la conversión total para la zeolita YNaCr-32 se muestra en la figura 3. Estos resultados indican que la mayoría de los productos son primarios y que las tres reacciones son competitivas.

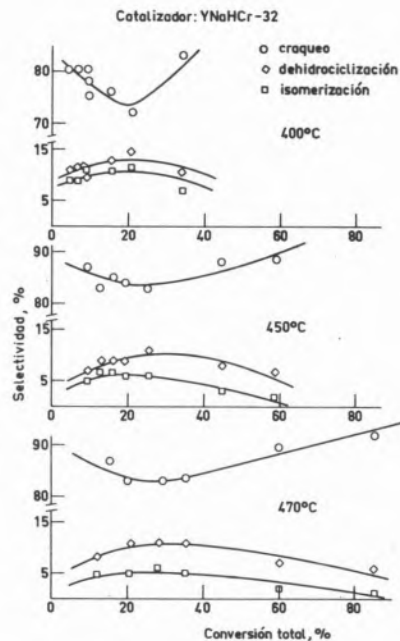


Fig. 3

Variación de la selectividad con la conversión sobre el catalizador YNaCr-32.

En la tabla 3 se presenta un resumen con las conversiones y selectividades que se obtiene a 450 °C sobre cada uno de los catalizadores estudiados. En ella se incluyen también algunos datos correspondientes a la muestra YNaCr-32 que se obtuvieron de la figura 3 por interpolación.

Tabla 3
Conversiones y selectividades de los catalizadores a 450 °C

| Catalizador | Conversión total, % | Selectividades, % | | |
|-------------|---------------------|-------------------|---------------|-------|
| | | Craqueo | Deshidrocicl. | Isom. |
| YNaCr-24 | 8,2 | 92,7 | 3,7 | 3,7 |
| YNaCr-32 | 12,7 | 83,5 | 10,2 | 6,3 |
| YNaCr-32 | 18,1* | 84,0* | 9,2* | 6,4* |
| YNaCr-32 | 29,7* | 84,1* | 10,2* | 5,6* |
| YNaCr-32 | 35,4* | 84,9* | 10,0* | 5,0* |
| YNaCr-32 | 41,2* | 86,0* | 9,5* | 4,2* |
| YNaCr-52 | 29,7 | 79,5 | 13,8 | 6,7 |
| YNaCr-58 | 41,2 | 79,6 | 14,8 | 5,6 |
| YNaCr-65 | 26,8 | 76,8 | 15,7 | 7,5 |
| YNaH-23 | 35,4 | 98,7 | 1,1 | 0,1 |
| YNaH(L) | 18,1 | 92,2 | 5,0 | 2,8 |
| YNa | 3,7 | 94,6 | 2,7 | 0,5 |

*Valores interpolados de la figura 4.

3.2. ESPECTROS INFRARROJOS DE ADSORCIÓN DE PIRIDINA

La figura 4 nos muestra la evolución típica de los espectros con la temperatura de desorción de algunas de las zeolitas que contienen iones cromo. En ella se observa que las bandas son generalmente anchas y tienden a solapar. Esta tendencia crece a medida que aumenta el contenido en cromo de la zeolita, así como al aumentar la temperatura de desorción, debido probablemente al aumento de opacidad de las muestras. La banda próxima a 1545 cm^{-1} ,

correspondiente al ión piridinio, adscrito a centros ácidos de tipo Brönsted (10), es aún apreciable a la temperatura de desorción de 450°C, lo que indica la presencia de algunos centros ácidos fuertes.

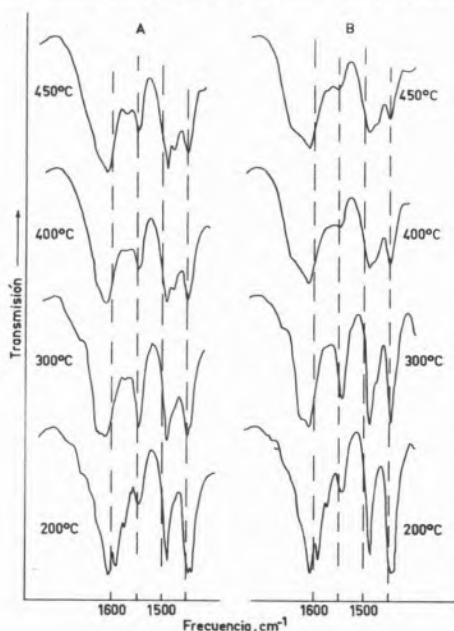


Fig. 4

Espectros IR de piridina adsorbida sobre las zeolitas YNaHCr-24, (A), y YNaHCr-32, (B), después de evacuación a varias temperaturas.

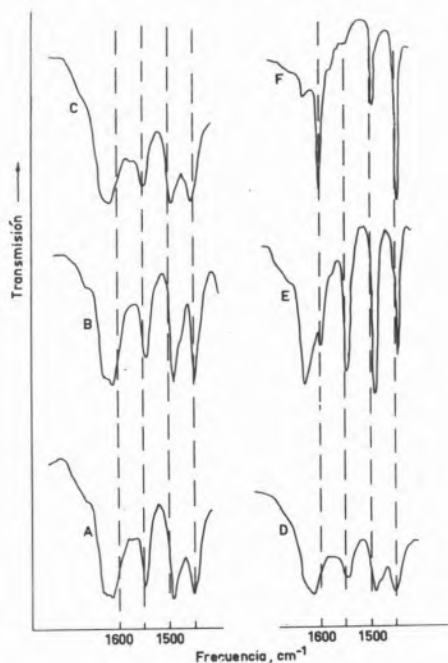


Fig. 5

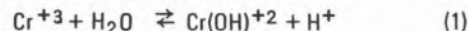
Comparación de espectros IR de piridina sobre varias zeolitas a la temperatura de desorción de 300°C. (A), YNaHCr-24; (B), YNaHCr-32; (C), YNaHCr-52; (D), YNaHCr-58; (E), YNaH-23; (F), YNa.

En la figura 5 se comparan los espectros de cuatro zeolitas con distinto grado de intercambio de cromo y los de las muestras YNaH-23 y YNa, a la temperatura de desorción de 300°C. Como cabía esperar, en la zeolita YNa no se aprecia la presencia de centros ácidos, mientras que en las intercambiadas con cromo y en la zeolita YNaH-23 se observa claramente la existencia de centros ácidos Brönsted. Sin embargo no se observa un aumento en la intensidad de la banda próxima a 1545 cm⁻¹ con el grado de intercambio en iones Cr⁺³, más bien parece apreciarse un efecto opuesto.

4. DISCUSION

Es evidente de los resultados presentados en los apartados anteriores que la zeolita YNa original es muy poco activa para la reacción de descomposición de n-heptano y que el intercambio de sus iones Na⁺³ por Cr⁺³ incrementa notablemente su actividad catalítica.

Se ha propuesto que los cationes polivalentes pueden producir protones mediante hidrólisis, los cuales se unen a los oxígenos de la zeolita para formar grupos hidroxilos con carácter de centros ácidos Brönsted (10). Análogamente los cationes Cr⁺³ pueden disociar el agua de acuerdo con la ecuación:



y dan lugar a la formación de grupos hidroxilos, como demuestra la figura 5. La presencia de estos centros ácidos en las zeolitas intercambiadas con cromo podrían, por tanto, explicar la actividad catalítica de estas muestras, dado que la zeolita parcialmente descationizada YNaH-23 es también muy activa. Ello explicaría, asimismo, que la actividad catalítica aumente al incrementarse el grado de intercambio (figura 2), puesto que el número de grupos hidroxilos formados debe crecer con el de iones Cr⁺³ introducidos, si se supone que todos ellos se hidrolizan.

Sin embargo, como ya se ha visto anteriormente, la intensidad de la banda a 1545 cm⁻¹ de las zeolitas de cromo no aumenta paralelamente con el grado de intercambio. En zeolitas X o Y intercambiadas con iones Cu⁺² se ha encontrado un efecto análogo y se ha atribuido a la interacción que tiene lugar entre los cationes y los hidroxilos cuando el grado de intercambio es alto (18). Otra explicación que podría darse sobre este efecto es que una parte de los grupos OH puedan estar en posiciones inaccesibles a la piridina y, sin embargo, puedan ser accesibles al reactante después de su adsorción (11a), dada la movilidad de los protones (5b,13-16) y que ésta varía con la temperatura y con el absorbente (15).

Por otra parte, los datos de selectividad de la tabla 3 muestran que existen diferencias significativas entre las zeolitas que contienen cromo y la YNaH-23. Lo cual sugiere que el papel de los iones Cr⁺³ no consiste sólo en generar grupos OH y que éstos centros ácidos puedan ser exclusivamente los centros activos. Tampoco parece que los iones Cr⁺³ actúen indirectamente incrementando la fuerza ácida de los grupos OH a través de un efecto inductor (11b), ya que la selectividad de la reacción cambia y no en la forma que cabría esperar de producirse el incremento de acidez. La zeolita YNaH-23 prácticamente no promueve las reacciones de deshidrociclización e isomerización de n-heptano, mientras que, por el contrario, todas las zeolitas de cromo catalizan estas dos reacciones, simultáneamente con la de craqueo; además, se observa (tabla 3) que las selectividades a productos de deshidrociclización y de isomerización tienden a aumentar cuando se incrementa el grado de

intercambio de cromo.

Deducimos de estos resultados que la actividad para deshidrociclización e isomerización de n-heptano sobre las zeolitas de cromo parece estar directamente asociada a los iones Cr^{+3} , quizás de forma análoga a la del Cr_2O_3 de los catalizadores clásicos de deshidrociclización. Los iones Cr^{+3} promueven, por una parte, las reacciones de deshidrociclización e isomerización, al parecer directamente, y por otra la de craqueo, principalmente de forma indirecta a través de los grupos OH que se producen por hidrólisis. De todos modos, puesto que al aumentar el número de iones Cr^{+3} de la zeolita se aprecia que el cambio en selectividad no es muy acentuado, creemos que es muy probable que sólo una pequeña proporción de ellos pueda estar actuando directamente como centros activos, debido al fenómeno de la migración de los iones Cr^{+3} (23, 24).

También es importante hacer destacar la diferencia en actividad que se observa entre la muestra YNaH-23 y la YNa(L) . Ambas tienen casi igual grado de descationización, 23 y 20 %, respectivamente, sin embargo la actividad catalítica de la YNa(L) es aproximadamente la mitad de la YNaH-23 . Esto indica que los protones introducidos mediante la descomposición de los iones amonio son más activos que los introducidos directamente por medio de tratamiento con una disolución ligeramente acidulada, y es muy probable que se deba a diferente localización de los grupos hidroxilos en la red de la zeolita. Otros autores han encontrado un efecto análogo en zeolitas X y Y intercambiadas (18, 20).

Este efecto parece también observarse cuando se comparan las actividades de las zeolitas YNaHCr-58 , YNaCr-65 y YNaH-23 , las cuales presentan prácticamente igual número de grupos OH, si se supone que la estequiometría de la reacción de disociación del agua por los iones Cr^{+3} sea la dada por 111 y si se tienen presente los protones introducidos directamente en cada una de dichas zeolitas. Se aprecia, por una parte, que la actividad de deshidrociclización e isomerización de las muestras YNaHCr-58 y YNaHCr-65 es semejante, ya que entre ellas no existe mucha diferencia en cuanto a contenido en cromo, pero su actividad a craqueo es distinta, dado que la primera posee protones introducidos directamente y, por otra parte, que la actividad a craqueo de la YNaH-23 es mayor que la de YNaHCr-58 . Parece, pues, como si los grupos OH creados por los iones Cr^{+3} fuesen incluso menos activos que los introducidos directamente. Estos resultados ponen de relieve, nuevamente, que en la actividad catalítica es importante no sólo el número de grupos OH presentes, sino también la forma de introducirlos, pues quizá su posición en la zeolita es distinta y por ello su comportamiento catalítico también lo es.

BIBLIOGRAFIA

1. VENUTO, P. B. y LANDINS, P. S.; *Adv. Catal.* 18, 259 (1968).
2. LEACH, H. F.; *Ann. Rep. Progr. Chem. (A)*, 68, 195 (1971).
3. RABO, J. A., PICKERT, P. E., STAMIRE, D. N. y BOYLE, J. E.; *Act. 2 Congr. Intern. Catal.*, vol 2, p. 2055, Ed. Technip. Paris, (1961).
4. VENUTO, P. B., HAMILTON, L. A., LANDIS, P. S. y WISE, J. J.; *J. Catal.* 5, 81 (1966).
5. a) WARD, J. W.; *J. Catal.* 9, 225 (1967); b) *ibid.*, 9, 396 (1967); c) *ibid.*, 10, 34 (1968).
6. TUNG, S. E. y Mc ININCH, E.; *J. Catal.* 10, 166 (1968).
7. RICHARDSON, J. T.; *J. Catal.* 9, 128 (1967).
8. UYTTERHOEVEN, J. B., JACOBS, P., MAKAY, K. y SHOONHEYDT, R.; *J. Phys. Chem.* 72, 1768 (1968).
9. OLSON, D. M., y DEMPSEY, E.; *J. Catal.* 13, 221 (1969).
10. WARD, J. W.; *Adv. Chem. Ser.* 101, 380 (1971).
11. a) JACOBS, P. A., LEEMAN, H. E. y UYTTERHOEVEN, J. B.; *J. Catal.*, 33, 17 (1974); b) *ibid.* 33, 31 (1974).
12. LUNSFORD, J. H.; *J. Phys. Chem.* 72, 4163 (1968).
13. MESTDACH, M. M., STONE, W. E. y FRIPIAT, J. J.; *J. Phys. Chem.* 76, 1220 (1972).
14. FRIPIAT, J. J.; *Catal. Rev.* 5, 269 (1971).
15. FREUDE, D., OEHEME, W., SCHMIEDEL, H. y STANDTE, B.; *J. Catal.* 32, 137 (1974).
16. SCHOONHEYDT, R. A. y UYTTERHOEVEN, J. B.; *J. Catal.* 19, 55 (1970).
17. DIMITROV, C. y LEACH, H. F.; *J. Catal.* 14, 336 (1969).
18. BAILE MUNTADAS, M.; Tesis Doctoral, Universidad de Madrid, Junio (1975).
19. a) MOCHIDA, J., HAYAT, S., KATO, A. y SEIYAMA, T.; *J. Catal.* 15, 314 (1969); b) *ibid.* 19, 405 (1970); c) *ibid.* 23, 31 (1971).
20. GENTRY, S. J. RUDHAM, R. y SANDERS, M. K.; *J. Catal.* 35, 376 (1974).
21. HANSFORD, R. C. y WARD, J. W.; *Advan. Chem. Ser.* 102, 354 (1971).
22. TSUTSUMI, K. y TAKAHASHI, M.; *J. Catal.* 24, 1 (1992).
23. KHODAKOV, Yu. S., MIKHEIKIN, J. A., NAKHSHUNOV, V. S., SHVETS, V. A. KAZAUSKII, V. B., y MINACHEV; *Kh. M.; Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim.* 3, 523 (1969).
24. RIVES ARNAU, V.; Trabajo de Licenciatura, Universidad de Sevilla, (Julio 1974).
25. NACCACHE, C. M. Y Ben TAARIT, Y.; *J. Catal.* 22, 171 (1971).
26. GALLEZOT, P., BEN TAARIT, Y. y IMELIK, B.; *J. Catal.* 26, 295 (1972).

ABSTRACT

The decomposition reaction of n-heptane over a series of chromium-exchanged YNa zeolites has been studied in the temperature range 400-470 °C in a flow system. During the reaction cracking products were mainly obtained and, in less amount, deshydrocyclization and isomerization products. It was observed that the catalytic activity increases gradually and also that the selectivity for dehydrocyclization and isomerization products showed a tendency to increase with increasing Cr^{+3} exchange degree. However, it was not possible to correlate this increasing of catalytic activity with the content of acidic hydroxyl groups detected by infrared spectroscopy of piridine adsorption. From these results and from others obtained with two partially decationated zeolites, prepared by different methods, it was concluded that the activity of chromium-exchanged zeolites is not exclusively associated to the hydroxyl groups. It was suggested that the Cr^{+3} ions can also participate on the reaction.

DISCUSION

G. MUNUERA: En el ambito de temperaturas usado (400-470 °C) cual es la situación posible de los iones cromo ? Se observa en el espectro de piridina adsorbida alguna banda que puede adsorbirse a especis coordinadas a iones cromo (III) ?

A. LOPEZ AGUDO: Si bien durante el tratamiento de activación a temperaturas superiores a 400 °C se ha demostrado que se produce una migración de los iones Cr^{+3} hacia los prismas hexagonales, proceso que es reversible, dado que la curva actividad catalítica frente a grado de intercambio en iones Cr^{+3} no presenta un salto brusco, debemos interpretar que en las condiciones de la reacción los iones Cr^{+3} estan ocupando meramente las posiciones de la supercavidad. Alrededor de 1450 cm^{-1} observamos una banda ancha, a la que afecta poco la temperatura de desorción, y que asignamos a piridina coordinada a iones Cr^{+3} .

A. WEISS: Did you do any comparative experiments in which, instead of zeolite, the chromium was impregnated on silica-alumina ?

A. LOPEZ AGUDO: No, I did not do any comparative experiments with chromium impregnated on silica-alumina.