

119  
24.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ALQUILACION DE ISOPARAFINAS CON OLEFINAS  
LIGERAS EN PRESENCIA DE CATALIZADORES  
ACIDOS SOLIDOS

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A  
DAVID PERALTA SOLORIO



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**

**Tesis Digitales**

**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**

**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.




**Jurado asignado:**

<b>Presidente</b>	<b>Prof. HERNÁNDEZ LUNA MARTÍN G.</b>
<b>Vocal</b>	<b>Prof. GUZMÁN DE LAS CASAS CARLOS</b>
<b>Secretario</b>	<b>Prof. ALCARAZ CIENFUEGOS JORGE</b>
<b>1er. suplente</b>	<b>Prof. CUEVAS GARCÍA ROGELIO</b>
<b>2do. suplente</b>	<b>Prof. BENÍTEZ PATRICIO ADRIÁN</b>

**Sitio donde se desarrolló el tema**      **FACULTAD DE QUÍMICA. CONJUNTO E**  
**LABORATORIO 223**  
**CIUDAD UNIVERSITARIA**  
**MÉXICO, D.F.**

**Asesor del tema**

  
**Dr. JORGE ALCARAZ CIENFUEGOS**

**Sustentante**

  
**DAVID PERALTA SOLORIO**



## **DEDICATORIAS**

**A mis padres David y Milet Carmen**

**A mis hermanos Eduardo, Alejandro, Marco Antonio, Milet Carmen y Edgar**

**A mi tía Alejandrina**

**A mis primas Alejandrina, Laura y Lili**

**A mis tíos Rolando y Rosi**

**A mis tíos Andrés, Socorro y Ana**

**A mis primos Andrés, Julio y Fernando**

**A toda mi familia**

**A mi novia Tere**

**A todos mis amigos**



## **RECONOCIMIENTOS**

**A toda la gente que contribuye con el trabajo de la UNAM**

**A todos mis profesores**

En especial, a los ingenieros: Octavio Manero Brito, Enrique Bazúa Rueda, M. Javier Cruz Gómez, Tomás Viveros García, Martín Hernández Luna, Ernesto Ríos Montero y Joaquín Rodríguez Torreblanca.

**Al ingeniero Jorge Alcaraz Cienfuegos**

Por su esfuerzo, dedicación, y apoyo para la realización de este trabajo.

**A los ingenieros Martín Hernández Luna y Carlos Guzmán de las Casas**

Por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis. Gracias por sus valiosos comentarios.



# ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO DE TESIS	4
PRIMERA PARTE. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	6
CAMBIOS INTRODUCIDOS POR EL PROGRAMA DE GASOLINAS REFORMULADAS	11
• DISMINUCIÓN DE LA PRESIÓN DE VAPOR REID (PVR)	11
• LIMITAR LA CONCENTRACIÓN DE BENCENO	12
• LIMITAR LA CONCENTRACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS	12
• ADICIÓN DE COMPUESTOS OXIGENADOS	13
• DISMINUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE AZUFRE	14
• DISMINUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE OLEFINAS	15
• ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS DE PLOMO	15
• OTRAS ESPECIFICACIONES	15
ALQUILACIÓN CON CATALIZADORES ÁCIDOS SÓLIDOS	16
BIBLIOGRAFÍA	19
CAPÍTULO 2. PROCESO DE ALQUILACIÓN DE ISOPARAFINAS	23
ASPECTOS GENERALES DE LA ALQUILACIÓN DE ISOPARAFINAS	24
• REACCIONES SECUNDARIAS	27
♦ POLIMERIZACIÓN	27



♦ REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO	28
♦ DESPROPORCIONACIÓN	29
♦ REACCIONES DE DESINTEGRACIÓN	29
CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA ALQUILACIÓN DE ISOPARAFINAS	32
• COMPOSICIÓN DEL ÁCIDO	32
• TEMPERATURA	35
• RELACIÓN MOLAR ISOBUTANO/OLEFINA (I/O)	36
• COMPOSICIÓN DE LA ALIMENTACIÓN	38
♦ OLEFINAS	38
♦ ISOPARAFINAS	43
♦ IMPUREZAS	43
PROCESOS EMPLEADOS COMERCIALMENTE	45
• PROCESO DE ALOUILACIÓN CON $H_2SO_4$	45
• PROCESO DE ALQUILACIÓN CON HF	49
EXPECTATIVAS FUTURAS PARA EL PROCESO DE ALQUILACIÓN	52
• UNIDAD INTEGRAL FCC/ETERIFICACIÓN/ALQUILACIÓN	52
♦ FCC	53
♦ ETERIFICACIÓN	54
♦ ALOUILACIÓN	56
• ADITIVOS PARA REDUCIR LA VOLATILIDAD DEL HF	57
• DESARROLLO DE CATALIZADORES ÁCIDOS SÓLIDOS	58
BIBLIOGRAFÍA	59



CAPÍTULO 3. ALQUILACIÓN DE ISOPARAFINAS CON CATALIZADORES SÓLIDOS	63
CATALIZADORES ÁCIDOS SÓLIDOS EMPLEADOS EN LA ALQUILACIÓN DE ISOPARAFINAS A NIVEL LABORATORIO	66
• ZEOLITAS	67
• RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO	73
♦ AMBERLYST	73
♦ NAFION	82
• ÓXIDOS METÁLICOS MODIFICADOS	84
♦ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ Y $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	85
♦ $\text{BF}_3/\text{SiO}_2$	89
♦ $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-BF}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ SOPORTADOS EN $\text{SiO}_2$ Y $\text{ZrO}_2$	91
BIBLIOGRAFÍA	92
SEGUNDA PARTE. DESARROLLO EXPERIMENTAL	96
CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	97
DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN	97
• REACTOR	97
• REACTIVOS	101
MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE REACTIVOS Y PRODUCTOS	103
• SELECCIÓN DE LA COLUMNA CROMATOGRÁFICA	104
• DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE ANÁLISIS	105
• ELABORACIÓN DE CURVAS DE CALIBRACIÓN	107



• SISTEMA DE VAPORIZACIÓN Y TOMA DE LA MUESTRA LÍQUIDA	108
♦ PREPARACIÓN DE LA MUESTRA LÍQUIDA	110
♦ ALIMENTACIÓN AL SISTEMA DE VAPORIZACIÓN	111
• ALGORITMO DE CÁLCULO CON LOS DATOS CROMATOGRÁFICOS	112
BIBLIOGRAFÍA	118
CAPÍTULO 5. DESCRIPCIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LOS CATALIZADORES QUE NO DEMOSTRARON ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA EL PROCESO DE ALQUILACIÓN	119
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	119
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	126
TUNGSTENO/CARBÓN	126
NAFION	127
ANÁLISIS DE RESULTADOS	128
BIBLIOGRAFÍA	129
CAPÍTULO 6. DESCRIPCIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LOS CATALIZADORES QUE DEMOSTRARON ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA EL PROCESO DE ALQUILACIÓN	130
PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR IN SITU	131
IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN	132
SELECCIÓN DE LA RESINA DE INTERCAMBIO IÓNICO	132
RELACIÓN MÁSCA RESINA/ $\text{BF}_3$	135
TEMPERATURA DE REACCIÓN	137
RELACIÓN ISOPARAFINA/OLEFINA EXTERNA	139
TIEMPO DE REACCIÓN	141



SELECTIVIDAD DE LOS PRODUCTOS FORMADOS	143
ALGUNAS CONSIDERACIONES EN BASE A LOS RESULTADOS OBTENIDOS	143
BIBLIOGRAFÍA	145
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES	146
APÉNDICE A. GLOSARIO DE TÉRMINOS TÉCNICOS	150
APÉNDICE B. CURVAS DE CALIBRACIÓN	154



## INTRODUCCIÓN

El proceso de alquilación de isoparafinas con olefinas ligeras se emplea para producir gasolina con un alto número de octano. Adicionalmente, el producto alquilado también tiene una baja presión de vapor Reid.

En los últimos años, estas propiedades del alquilado han adquirido gran importancia, debido a la producción de gasolinas reformuladas. Por ejemplo, la legislación ambiental en los Estados Unidos, considera al alquilado como el ingrediente clave para las gasolinas en ese país, ya que es el único componente de la gasolina que cumple absolutamente con todas las especificaciones del programa. Así mismo, esta tendencia en la reformulación de las gasolinas se está observando en todo el mundo, por lo que el proceso de alquilación se convertirá en una pieza fundamental para producir gasolinas menos contaminantes.

Actualmente, los procesos de alquilación emplean ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o ácido fluorhídrico (HF) como catalizadores. Durante mucho tiempo, estos procesos han tenido fuertes opositores, debido al empleo de estos ácidos. Sin embargo, la experiencia en la operación de estas plantas demuestra que, no importando el ácido que se utilice como catalizador, pueden ser operadas en forma segura, con el mínimo riesgo para los empleados o personas aledañas a la planta.



Desde el punto de vista de seguridad, estos procesos presentan dos grandes problemas: (1) los catalizadores ácidos son corrosivos y tóxicos; y (2) los hidrocarburos manejados en la planta son altamente inflamables y potencialmente explosivos. De los dos, los hidrocarburos representan el mayor peligro, mientras que los ácidos tienen un fuerte impacto en el costo de los sistemas de seguridad empleados en su manejo.

Para el caso del HF, existe una percepción pública desfavorable, ya que este ácido es volátil, y además, ha sido reportado como compuesto tóxico por organismos gubernamentales de los Estados Unidos. Hace 4 años, se pretendió poner fin a la operación de estas unidades en el estado de California. Esta prohibición no procedió, pero causó un efecto negativo, ya que en estos años no han sido instaladas nuevas unidades de este tipo en todo ese país.

A pesar de que el proceso de alquilación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es considerado menos peligroso que el del HF, también implica un gran riesgo al manejar grandes cantidades de ácido, que generalmente es purificado fuera de la planta. El transporte y manejo de este ácido también representan un riesgo potencial.

Resumiendo, los principales problemas generados por el uso de estos ácidos son los siguientes:



- Tienen una imagen pública desfavorable desde el punto de vista de seguridad, principalmente las unidades que operan con HF.
- Los costos en los sistemas de seguridad son muy elevados, principalmente en las unidades que operan con HF (de 5 a 15 veces más costosos).
- Ambos ácidos presentan problemas de corrosión, principalmente en presencia de agua.
- En caso de exposición de la piel con los ácidos en fase líquida, ambos provocan serias quemaduras. El HF es volátil, y puede formar nubes tóxicas muy peligrosas para el personal. El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  no es volátil.
- Los materiales de construcción representan un costo muy importante.

Todos estos problemas han conducido a la idea de desarrollar procesos menos peligrosos y más económicos. La alternativa que ha sido considerada más viable es el desarrollo de procesos que operen con catalizadores ácidos sólidos.



## **OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO DE TESIS**

Este trabajo de tesis comprende la primera parte de un proyecto global de investigación, cuyo objetivo principal es el desarrollo de un catalizador sólido para el proceso de alquilación. Los objetivos de este trabajo de tesis son:

- Recopilar la mayor cantidad de información posible, tanto en la literatura, como en el laboratorio, acerca del proceso de alquilación. A este nivel de investigación, se plantea simplificar la operación al máximo, con el objeto de recopilar una cantidad importante de información.
- Realizar pruebas de actividad catalítica hacia la alquilación de isoparafinas con olefinas ligeras, empleando catalizadores ácidos sólidos comerciales.
- Realizar pruebas de actividad catalítica hacia la alquilación de isoparafinas con olefinas ligeras, empleando catalizadores sintetizados en el laboratorio.
- Para los catalizadores que hayan demostrado tener actividad catalítica en este proceso, se realizará un estudio de las variables de operación.
- En base a los resultados obtenidos, se plantearán algunas propuestas para continuar esta investigación.



# PRIMERA PARTE

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS



# CAPÍTULO I

## ANTECEDENTES

En los últimos años, se han realizado diversos estudios acerca de la contaminación ambiental generada por los automóviles. Los resultados son preocupantes, y por esta razón, se han creado instituciones gubernamentales y privadas alrededor del mundo, cuya finalidad es desarrollar alternativas de solución a este problema.

Para comprender esta problemática, los estudios se centraron en averiguar cuáles son las principales fuentes de esta contaminación. Se determinó que las emisiones provienen de las reacciones de combustión en el motor, y de las pérdidas debidas a la evaporación de la gasolina (emisiones evaporativas durante el llenado del tanque en una gasolinera, y compuestos que pasan por el motor sin ser quemados)<sup>1,2</sup>.

Los primeros esfuerzos realizados para atacar el problema se centraron en desarrollar sistemas de control de emisiones en los vehículos, como convertidores catalíticos y sistemas de cómputo. Sin embargo, pronto se dieron cuenta que el combustible empleado en los automóviles también juega un papel determinante en la calidad de las emisiones producidas<sup>3</sup>.



Este cambio de mentalidad se ha hecho patente sobre todo en esta década de los 90. Las regulaciones ambientales vigentes se enfocan a desarrollar mejores combustibles desde el punto de vista ecológico, y a su vez, establecer normas que aumenten la eficiencia de los automóviles<sup>3</sup>.

De todas las regulaciones ambientales existentes en el mundo, la de los Estados Unidos parece ser la más fundamentada en estudios de impacto ambiental. Fue en ese país donde, en 1990, se aprobó lo que se conoce como Acta del Aire Limpio (CAA, por sus siglas en inglés). Este documento asigna responsabilidades a la Agencia de Protección Ambiental Estadounidense (EPA, por sus siglas en inglés), con el objeto de establecer las nuevas regulaciones en la formulación de la gasolina para los próximos años<sup>4</sup>.

Asumiendo sus responsabilidades, la EPA emitió la convocatoria correspondiente, para que organismos públicos y privados participaran en el desarrollo de las nuevas especificaciones de la gasolina.

Así, la industria petrolera introduce un nuevo concepto en la formulación de la gasolina, que se denominó "gasolina reformulada". Es importante conocer que este concepto fue originalmente generado, desarrollado, y promovido por la industria, y no por la EPA, o por alguna otra institución gubernamental<sup>5</sup>.



Basándose en el concepto de gasolina reformulada, se llevaron a cabo las negociaciones correspondientes entre el gobierno, la industria, y grupos de opinión pública. Al término de estas negociaciones, se establecieron los parámetros que van a regir la composición de la gasolina en los próximos años. Las especificaciones surgidas se fundamentaron en estudios ecológicos, económicos, y tecnológicos <sup>1</sup>.

En esencia, el concepto de gasolina reformulada engloba a un "nuevo programa", pero la gasolina reformulada no es una "nueva gasolina" <sup>2</sup>. Los componentes de la gasolina reformulada son los mismos que se emplean en las gasolinas convencionales; la diferencia radica en que las concentraciones de estos componentes es diferente, reduciendo en las gasolinas reformuladas la concentración de compuestos que contribuyen a la contaminación del aire. De esta forma, la gasolina reformulada no tendrá efectos adversos sobre el desempeño y la duración del automóvil <sup>3</sup>.

Por el lado del control de las emisiones, se espera que la gasolina reformulada reduzca significativamente la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COV), y de compuestos tóxicos, con respecto a las gasolinas convencionales <sup>4</sup>. Para esto, la EPA definió estos conceptos de la siguiente manera:

- Las emisiones de COV son la suma de todos los compuestos orgánicos (exceptuando al metano) liberados por un automóvil: (1) durante el llenado



del tanque; (2) pérdidas por evaporación en el sistema del vehículo, ya sea que éste se encuentre en operación o estacionado; y (3) compuestos orgánicos formados durante la combustión <sup>7</sup>.

- Los compuestos tóxicos son definidos como benceno; 1,3-butadieno; acetaldehído; formaldehído; y materia orgánica policíclica <sup>8</sup>.

El hecho de querer disminuir la cantidad de COV emitidos por un automóvil, radica en que estos compuestos participan en reacciones químicas que contribuyen a la formación de ozono en la tropósfera <sup>1</sup>. Por otro lado, de los compuestos tóxicos mencionados, el benceno es un carcinógeno humano probado, mientras que los compuestos restantes son probables carcinógenos <sup>2</sup>.

Las intenciones de este programa de gasolina reformulada están bien definidas, tanto desde el punto de vista de la operación del vehículo, como de la reducción de las emisiones contaminantes. Sin embargo, como ya se mencionó, esta reformulación está alterando la concentración de ciertos compuestos en la gasolina. Estos cambios han sido muy vertiginosos, por lo que es difícil realizar predicciones acerca de las emisiones que serán generadas en un futuro. Esta modificación en la emisiones puede generar otros problemas que no estaban contemplados. Por lo tanto, si estos problemas se presentan, las legislaciones tendrían que ser reestructuradas nuevamente <sup>1</sup>.



El programa de la gasolina reformulada está estructurado de la siguiente manera<sup>9</sup>:

- Fase I (enero 1995 - diciembre 1999). Esta fase, a su vez, está dividida en dos periodos. El primero de ellos (enero 1995 - diciembre 1997), está regido por el Modelo Simple. El segundo periodo (enero 1998 - diciembre 1999), está regido por el Modelo Complejo. Estos modelos fueron desarrollados por la EPA; permiten predecir las características de las emisiones contaminantes a partir de la composición de la gasolina, evitando realizar análisis costosos en vehículos de prueba para cada lote de gasolina. Los parámetros del Modelo Simple son menos estrictos que los del Modelo Complejo, por lo que es posible que un mayor número de gasolinas cumpla con estas especificaciones.
- Fase II (enero 2000, en adelante). En esta fase, el Modelo Complejo seguirá siendo válido, pero se agregan otras restricciones para otros compuestos dentro de la gasolina.

Este programa es de carácter federal en los Estados Unidos. Es obligatorio para las 9 ciudades más contaminadas en ese país, y optativo para las ciudades con tendencias a presentar problemas futuros. Es importante mencionar que en el estado de California se cuenta con una legislación estatal más estricta que la federal, debido a que la ciudad de Los Angeles es la más contaminada en ese país<sup>9</sup>.



## **CAMBIOS INTRODUCIDOS POR EL PROGRAMA DE GASOLINAS REFORMULADAS**

Ahora bien, este trabajo de tesis está enfocado al estudio de las reacciones de alquilación de isoparafinas con olefinas ligeras en presencia de catalizadores ácidos sólidos. En este momento surge una pregunta obligada, ¿cuál es la importancia del proceso de alquilación dentro del programa de gasolinas reformuladas?. Para contestar a esta pregunta, se analizarán cada uno de los cambios introducidos por este programa.

### **• DISMINUCIÓN DE LA PRESIÓN DE VAPOR REID (PVR)**

La presión de vapor Reid (PVR) es un parámetro que mide la volatilidad de la gasolina. Este parámetro aplica tanto en el Modelo Simple, como en el Modelo Complejo. Se establece un valor límite para la PVR durante el período de verano, cuando las condiciones ambientales son propicias para la formación de ozono <sup>6,8</sup>. Esta disminución de la PVR permitirá reducir principalmente las emisiones de COV <sup>6,7</sup>. En este punto, el proceso de alquilación es sumamente atractivo, porque el alquilado tiene una baja PVR <sup>10</sup>.



- **LIMITAR LA CONCENTRACIÓN DE BENCENO**

Esta especificación establece que el contenido máximo de benceno en la gasolina es de 1% en volumen <sup>11</sup>. Aplica tanto en el Modelo Simple, como en el Modelo Complejo. Esta reducción de la concentración de benceno en la gasolina tendrá un fuerte impacto sobre las emisiones de los compuestos tóxicos <sup>8</sup>. El proceso de alquilación no produce benceno ni aromáticos <sup>10</sup>.

- **LIMITAR LA CONCENTRACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS**

Esta especificación establece un contenido máximo de compuestos aromáticos totales (es decir, incluyendo al benceno) del 25% en volumen <sup>11</sup>. Aplica en ambos modelos. Esta especificación, como la anterior, está diseñada para disminuir la emisión de compuestos tóxicos <sup>7</sup>. La reducción en la concentración de compuestos aromáticos totales será la especificación más difícil de cumplir, porque estos compuestos tienen gran influencia sobre el octanaje y la PVR de la gasolina. Al disminuir su concentración, se afectarán estas dos propiedades <sup>12</sup>. Nuevamente, en este punto el proceso de alquilación es importante, porque no se genera ningún compuesto aromático <sup>10</sup>. Además, el alquilado tiene tanto un buen número de octano, como una baja PVR, lo que permitirá minimizar en parte el efecto negativo que implica disminuir la concentración de compuestos aromáticos <sup>13,14</sup>.



## • ADICIÓN DE COMPUESTOS OXIGENADOS

Esta especificación aplica en ambos modelos. Estos compuestos oxigenados son hidrocarburos que contienen oxígeno en su estructura, los cuales tienen un excelente número de octano, que los hace buenos sustitutos de los compuestos aromáticos <sup>1</sup>. Aunado a esto, el oxígeno que contienen promueve la combustión completa de CO a CO<sub>2</sub> <sup>1a</sup>.

En la década de los 70, estos compuestos fueron agregados en gasolinas llamadas "oxigenadas", con el objeto de aumentar el número de octano <sup>1</sup>. La gasolina reformulada también contiene compuestos oxigenados para aumentar el número de octano, sin embargo, la concentración de hidrocarburos en la gasolina reformulada es completamente diferente a la empleada en las gasolinas oxigenadas <sup>1</sup>.

Cuando fue aprobada la legislación, se pensaba que esta especificación era muy importante para disminuir las emisiones contaminantes. Sin embargo, en estudios posteriores, se ha demostrado que no tiene el efecto esperado <sup>1</sup>. De hecho, se siguen realizando estudios para determinar la posible generación de otros contaminantes al emplear estos compuestos oxigenados <sup>2</sup>.



Por el momento, la especificación establece un contenido mínimo del 2% en peso de oxígeno en la gasolina <sup>79</sup>. Los compuestos oxigenados que se emplean comúnmente son: metil t-butil éter (MTBE), etil t-butil éter (ETBE), y t-amil metil éter (TAME) <sup>80</sup>.

Estos compuestos oxigenados pueden ser producidos dentro de una refinería. Actualmente, existe una tendencia por acoplar las siguientes tres unidades: desintegración catalítica (FCC, por sus siglas en inglés), producción de compuestos oxigenados, y alquilación. Este acoplamiento tiene como objetivo crear unidades integrales para la producción de gasolina reformulada <sup>81</sup>.

#### • DISMINUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE AZUFRE

Esta especificación aplica solamente en el Modelo Complejo. El azufre es un veneno para los convertidores catalíticos. Adicionalmente, los óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>) contribuyen con el fenómeno de la lluvia ácida, y tienen efectos nocivos para la salud <sup>82</sup>. El producto alquilado contiene muy poco, o nada, de azufre, por lo que cumple perfectamente con esta especificación <sup>83</sup>.



- **DISMINUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE OLEFINAS**

Esta especificación aplica en el Modelo Complejo. Las olefinas tienen gran reactividad fotoquímica, y por tanto, contribuyen a la formación de ozono<sup>12</sup>. El proceso de alquilación tiene gran aplicación para cumplir con esta especificación, ya que precisamente en este proceso se consumen olefinas ligeras<sup>8</sup>.

- **ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS DE PLOMO**

Los aditivos que contengan plomo están completamente prohibidos. Otros compuestos de metales pesados también están prohibidos, a menos que la EPA los acepte<sup>8</sup>. Estos compuestos de plomo se empleaban principalmente para aumentar el octanaje de las gasolinas. Como ya se mencionó, el alquilado es un buen componente de la gasolina para contribuir con el índice de octano.

- **OTRAS ESPECIFICACIONES**

Existen otras especificaciones que no tienen mucha relación con el proceso de alquilación, pero sí con el desempeño del programa de gasolinas reformuladas. Estas especificaciones son<sup>8</sup>:



- Adición de aditivos detergentes.
- La gasolina reformulada no debe incrementar las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), que también contribuyen a la formación de ozono.
- Impone restricciones en las fracciones de destilación de la gasolina a 200 y 300°F (norma ASTM).

## ALQUILACIÓN CON CATALIZADORES ÁCIDOS SÓLIDOS

Los procesos comerciales de alquilación emplean ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) o ácido fluorhídrico (HF) como catalizadores. Estos ácidos presentan serios problemas de operación y seguridad en la planta. Ambos se manejan en fase líquida dentro del proceso.

El empleo de catalizadores ácidos sólidos en la alquilación de isoparafinas con olefinas ligeras es una alternativa para sustituir a los catalizadores líquidos actuales. Algunos procesos están en etapa de trabajo en el laboratorio, y otros en etapa de planta piloto <sup>10</sup>. Se espera que en un período de 3-5 años esté disponible una tecnología viable para el empleo de estos catalizadores <sup>15</sup>. Los catalizadores estudiados hasta el



momento son principalmente de tres tipos: (1) zeolitas; (2) resinas de intercambio iónico; y (3) óxidos metálicos superácidos<sup>16</sup>.

Las siguientes unidades en etapa de planta piloto han sido reportadas en la literatura:

- Neste Oy, Catalytica Inc., y Conoco Inc., utilizan un catalizador sólido de alúmina/zirconio promovido con un halógeno. En 1993 entró en operación una unidad de planta piloto con una capacidad de 7 barriles por día. El reactor es completamente diferente a los procesos actuales, pero las demás operaciones son compatibles<sup>15,17,18</sup>.
- Haldor Topsøe A/S y M.W. Kellogg Co. han estado trabajando para desarrollar un proceso que emplea a un ácido líquido soportado sobre un sólido. Nuevamente, el sistema del reactor es muy diferente al empleado en los procesos actuales, pero todos los sistemas complementarios son compatibles. El catalizador tiene propiedades superácidas. El reactor puede ser operado sin interrupción cuando el catalizador requiera regeneración. La planta piloto tiene una capacidad de 0.5 barriles por día. Esencialmente, es un sistema de reacción híbrido, donde se combinan las ventajas de un reactor de lecho fijo con las ventajas del tratamiento convencional que se le da a los catalizadores en los procesos en fase líquida. De esta forma, se eliminan, o



minimizan, algunos problemas de desactivación que sufren los catalizadores sólidos <sup>15,17,18,19,20</sup>.

- UOP ha desarrollado un catalizador sólido regenerable, y está realizando pruebas de planta piloto en sus instalaciones. No se mencionan las características del catalizador, ni la capacidad de la planta piloto. Dicen estar desarrollando un paquete de ingeniería para comercializarlo <sup>17</sup>.
- Chevron Corp. y Chemical Research & Licensing Co. tienen un proceso que emplea un catalizador sólido de pentafluoruro de antimonio. La reacción se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado. Cuentan con una planta piloto con capacidad de 10 barriles/día <sup>15,17</sup>.
- Homogeneous Alkylation Technology emplea un catalizador soluble en los hidrocarburos, basado en un compuesto derivado del cloruro de aluminio (cloruro de alquil-aluminio). Este no es un proceso heterogéneo, sin embargo, la compañía dice que es competitivo con los procesos empleados en la actualidad <sup>18</sup>.

Los procesos de alquilación con catalizadores sólidos tienden a tener un gran impacto sobre las plantas de alquilación con HF. Se plantea la posibilidad de reemplazar estas unidades por nuevas tecnologías. Sin embargo, las plantas que



omplean  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pueden permanecer operando, aunque no se construyan nuevas unidades de este tipo<sup>15</sup>.

## B I B L I O G R A F Í A

- 1) Hamilton, B., "FAQ: Automotive gasoline," Artículo obtenido via Internet. Dirección: [http://mr2.com/TEXT/gasoline\\_faq.txt](http://mr2.com/TEXT/gasoline_faq.txt)
- 2) "Air toxics from motor vehicles," Artículo obtenido via Internet. Dirección: <http://www.epa.gov/OMSWWW/02-toxic.htm>
- 3) "Vehicle fuels and the 1990 Clean Air Act," Artículo obtenido via Internet. Dirección: <http://www.epa.gov/OMSWWW/13-fuels.htm>
- 4) "Reformulated gasoline (RFG) and vehicle performance," Artículo obtenido via Internet. Dirección: <http://www.epa.gov/OMSWWW/rfgvehpf.htm>
- 5) "Origin of the RFG program," Artículo obtenido via Internet. Dirección: <http://www.epa.gov/OMSWWW/rfgorig.htm>
- 6) "Is reformulated gasoline a "new" gasoline?," Artículo obtenido via Internet. Dirección: <http://www.epa.gov/OMSWWW/rfgnew.htm>
- 7) "RFG characteristics," Artículo obtenido via Internet. Dirección: <http://www.chevron.com/prodserv/bulletin/fed-refm/rfg-char.html>
- 8) Scherr, R.C., Smalley, G.A., and Norman, M.E., "Clean Air Act complicates refinery planning," Oil & Gas Journal, 27 May 1991, 68-75.



- 9) Khan, M.R. and Reynolds, J.G., "Formulating a response to the Clean Air Act," CHEMTECH, June 1996, 56-61.
- 10) Nakamura, D.N., "HPI In Processing: Alkylate - a key gasoline component," Hydrocarbon Processing, August 1995, 15.
- 11) Vervain, C.H., "HPI Insight: Red light," Hydrocarbon Processing, December 1990, 19.
- 12) Unzelman, G.H., "Reformulated gasolines will challenge product-quality maintenance," Oil & Gas Journal, 9 April 1990, 43-48.
- 13) Gilman, R.H., "Capital outlays for gasoline reformulation can be minimized," Oil & Gas Journal, 3 September 1990, 44-49.
- 14) González, R., "HPI In Processing: Refineries need more alkylation," Hydrocarbon Processing, July 1992, 19.
- 15) "U.S. refiners must increase alkylation capacity to meet demand," Oil & Gas Journal, 22 August 1994, 49-51.
- 16) "Refiners discuss HF alkylation process and issues," Oil & Gas Journal, 6 April 1992, 67-72.
- 17) "Refiners focus on FCC, hydroprocessing, and alkylation catalysts," Oil & Gas Journal, 28 March 1994, 41-46.
- 18) Rhodes, A.K., "Searches for new alkylation catalysts, processes forge ahead," Oil & Gas Journal, 22 August 1994, 52-54.
- 19) "Pilot-plant results in on fixed-bed alkylation process," Oil & Gas Journal, 1 April 1996, 69-71.



- 20) "Alkylation technology proven in pilot plant," Hydrocarbon Processing, July 1995, 31-33.
- 21) "HIP Impact: California reformulated gasoline specs outlined in new study," Hydrocarbon Processing, August 1995, 25-27.
- 22) Albright, L.F., "Alkylation will be key process in reformulated gasoline era," Oil & Gas Journal, 12 November 1990, 79-92.
- 23) Scott, B., "Identify alkylation hazards," Hydrocarbon Processing, October 1992, 77-81.
- 24) "Clean fuels: an overview," Artículo obtenido via Internet. Dirección: <http://www.epa.gov/OMSWWW/06-clean.htm>
- 25) "Cleaner gasoline for cleaner air better for your health," Artículo obtenido via Internet. Dirección: <http://www.epa.gov/OMSWWW/rfgheal.htm>
- 26) "HF alkylation draws safety and process questions," Oil & Gas Journal, 24 June 1991, 48-54.
- 27) González, R., "HIP In Processing: Increase C<sub>4</sub>/C<sub>5</sub> olefins production," Hydrocarbon Processing, April 1992, 21.
- 28) Dunn, L., "HIP Impact: EPA's reformulated gasoline regulations require further work," Hydrocarbon Processing, February 1994, 25.
- 29) Davis, B.C., "Adventures in Clean Air Act amendments implementation," Hydrocarbon Processing, May 1992, 91-94.
- 30) Chang, E.J. and Leiby, S.M., "Ethers help gasoline quality," Hydrocarbon Processing, February 1992, 41-44.



- 31) "Fuel reformulations, alternatives cover broad spectrum," Oil & Gas Journal, 18 June 1990, 42-50.
- 32) Unzelman, G.H., "Options to meet 1990s fuel composition rules limited," Oil & Gas Journal, 23 April 1990, 91-93.
- 33) "High-octane gasoline requires high-quality alkylate," Oil & Gas Journal, 30 April 1990, 62-66.
- 34) "Alkylation of MTBE raffinate increases octane, unloads alky unit," Oil & Gas Journal, 18 November 1991, 99-100.
- 35) "Refiners look at  $\text{H}_2\text{SO}_4$  alkylation and catalytic reforming," Oil & Gas Journal, 27 April 1992, 45-50.
- 36) Sheckler, J.C., Hammershaimb, H.U., Ross, L.J., and Comoy, K.R., "New process additive reduces HF cloud-forming potential," Oil & Gas Journal, 22 August 1994, 60-63.
- 37) "Alkylation safety major topic at Oil & Gas Journal seminar," Oil & Gas Journal, 16 January 1995, 33-36.



## CAPÍTULO 2

### PROCESO DE ALQUILACIÓN DE ISOPARAFINAS

Los procesos de desintegración, ya sean térmicos o catalíticos, son empleados para producir gasolina con un alto número de octano. Adicionalmente, estos procesos también generan varios hidrocarburos de bajo peso molecular, cuya presión de vapor es muy alta, y por lo tanto, no pueden adicionarse a la gasolina. Dentro de estos compuestos se encuentran el etileno, el propileno, los butenos, y el isobutano. En la década de los 30, los procesos de desintegración se desarrollaron con una rapidez impresionante, dando lugar a la producción de grandes cantidades de estos hidrocarburos. Una gran parte de ellos eran empleados como gases combustibles, lo cual no era muy conveniente desde el punto de vista energético. Así, varios grupos de investigación buscaron aplicaciones más adecuadas para estos hidrocarburos. Estas investigaciones condujeron al desarrollo del proceso de alquilación.

El proceso de alquilación consiste en la adición de un radical alquilo a un compuesto determinado, ya sea por una ruta térmica o catalítica. En la industria petrolera, este proceso tiene una definición muy particular. La alquilación de isoparafinas es un proceso catalítico, donde reacciona isobutano con olefinas ligeras para producir hidrocarburos de mayor peso molecular, preferencialmente ramificados,



y esencialmente saturados, cuya presión de vapor se encuentra en los límites de aplicación de la gasolina <sup>1,2</sup>.

Precisamente, la importancia del proceso de alquilación radica en transformar combustibles gaseosos en un combustible para los automóviles. Esta transformación es adecuada en términos de la optimización de los recursos energéticos.

Además, la gasolina obtenida por el proceso de alquilación tiene otras propiedades muy importantes, como son un alto número de octano, y un calor de combustión elevado.

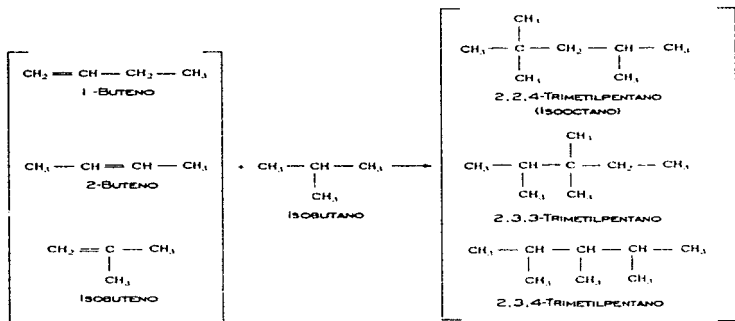
Desde ese entonces, prácticamente todas las refinerías que cuentan con una unidad de desintegración, también cuentan con una unidad de alquilación, para transformar los hidrocarburos ligeros en compuestos de mayor valor agregado <sup>3</sup>.

## **ASPECTOS GENERALES DE LA ALQUILACIÓN DE ISOPARAFINAS**

El proceso de alquilación de isoparafinas con olefinas ligeras es sumamente complejo, debido a la existencia de un gran número de reacciones secundarias. Algunas de estas reacciones son completamente indeseables, mientras que otras, pueden en un momento dado ser benéficas para el producto final (alquilado).



Por ejemplo, en la alquilación de isobutano con butenos, el producto teóricamente esperado es una mezcla de parafinas ramificadas con 8 carbonos en su estructura. En la siguiente figura, se muestran los compuestos llamados trimetilpentanos (TMP), los cuales se forman preferencialmente en este proceso<sup>1</sup>:



Si se llevaran a cabo solamente estas reacciones, el producto alquilado tendría las propiedades ideales que se esperarían en este proceso. Estos TMP tienen un excelente número de octano, y son poco volátiles.



Sin embargo, debido a la presencia de reacciones secundarias, el producto alquilado está constituido por un gran número de compuestos. En la siguiente tabla, se muestra la composición típica de un alquilado, obtenido en plantas comerciales de alquilación que emplean  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{HF}$ :

COMPOSICIÓN DE UN ALKILADO TÍPICO		
Componente	% en volumen ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	% en volumen ( $\text{HF}$ )
Propano	0.05	----
Isobutano	0.04	0.13
n-Butano	0.92	4.87
Isopentano	8.76	5.10
n-Pentano	0.23	0.01
2,3-Dimetilbutano	5.36	2.38
2-Metilpentano	1.29	0.91
3-Metilpentano	0.64	0.40
2,2-Dimetilpentano	0.25	0.17
2,4-Dimetilpentano	3.62	1.95
2,2,3-Trimetilbutano	0.01	----
3,3-Dimetilpentano	0.01	----
2,3-Dimetilpentano	2.15	1.31
2-Metilhexano	0.22	0.24
3-Metilhexano	0.14	0.12
3-Etilpentano	0.01	0.01
2,2,4-Trimetilpentano	24.20	38.02
2,2-Dimetilhexano	0.04	----
2,4-Dimetilhexano	2.89	4.19
2,5-Dimetilhexano	4.94	3.57
2,2,3-Trimetilpentano	1.53	1.35
2,3,4-Trimetilpentano	13.15	9.63
2,3-Dimetilhexano	3.41	4.90
2-Metilheptano	0.08	0.09
2,3,3-Trimetilpentano	11.47	8.14
3,4-Dimetilhexano	0.26	0.59
3-Metilheptano	0.23	0.19
2,2,5-Trimetilhexano	7.20	3.20
	93.10	91.50

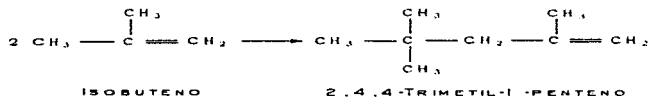


Desde el punto de vista químico, considerando únicamente a las reacciones de alquilación, resultaría imposible explicar el porque se forman compuestos con 5, 6, 7, y 9 carbonos en su estructura. En términos cuantitativos, el alquilado contiene 20% de hidrocarburos con 5-7 átomos de carbono, 60-65% de octanos, y 15-20% de hidrocarburos de mayor peso molecular. La fracción de los octanos está constituida por aproximadamente un 80% de trimetilpentanos<sup>6</sup>. Estos análisis indican la existencia de numerosas reacciones consecutivas y simultáneas dentro de los reactores de alquilación<sup>4</sup>.

#### • REACCIONES SECUNDARIAS

#### ♦ POLIMERIZACIÓN

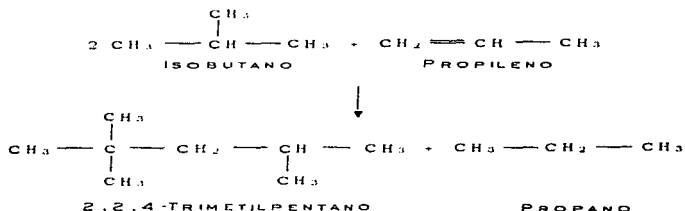
Las reacciones de polimerización son aquellas en las cuales 2 o más moléculas de olefina reaccionan entre si para formar otra olefina de mayor peso molecular. Esta reacción es perjudicial porque consume olefinas indispensables para la alquilación, además de producir otra olefina poco deseable por su reactividad fotoquímica<sup>3,4</sup>.





## ♦ REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO

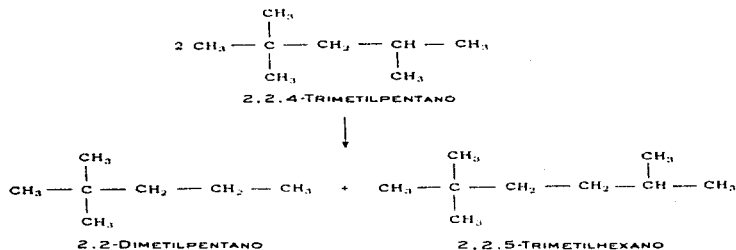
En estas reacciones intervienen 2 moléculas de una isoparafina, y una molécula de olefina. Los compuestos resultantes son una parafina de mayor peso molecular, y otra parafina con el mismo número de átomos de carbono de la olefina. Esta reacción incrementa el consumo de isoparafina, y produce otro compuesto que no es adecuado para adicionarse a la gasolina<sup>36</sup>. Por ejemplo, la siguiente reacción se lleva a cabo en la alquilación de isobutano con propileno:





## ♦ DESPROPORCIONACIÓN

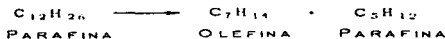
Esta reacción involucra a dos moléculas de un hidrocarburo. Entre ellas existe una transferencia de grupos, para generar otras dos moléculas de diferente peso molecular<sup>3</sup>.



## ♦ REACCIONES DE DESINTEGRACIÓN

Estas reacciones involucran la ruptura de un enlace carbono-carbono de una molécula, para producir dos compuestos de menor peso molecular, uno de los cuales es insaturado<sup>3</sup>. Un ejemplo de esta reacción es la ruptura de la siguiente molécula:





Ahora bien, la presencia de estas reacciones secundarias no puede evitarse. Por lo tanto, es necesario determinar las condiciones óptimas de operación a las cuales se favorecen las reacciones propias de alquilación.

En el proceso de alquilación de isoparafinas existen dos factores determinantes para el desarrollo de las reacciones: (1) la fuerza del ácido, y (2) la solubilidad de los hidrocarburos en la fase ácida, principalmente la del isobutano. Ambos factores dependen de la olefina empleada, y de las condiciones de operación<sup>5</sup>.

Uno de los puntos claves para comprender el proceso de alquilación, es determinar el lugar donde se llevan a cabo las reacciones químicas. Los primeros investigadores propusieron un modelo en el cual la alquilación se lleva a cabo en el seno de la fase ácida. En investigaciones posteriores, se propuso otro modelo en el cual las reacciones de alquilación ocurren en la interfase ácido-hidrocarburo. A la fecha, esta teoría es la más aceptada<sup>7,8,9</sup>. Con este modelo, fue posible determinar el impacto que tienen los catalizadores líquidos ácidos en este proceso.

Aunado a este modelo, existen tres características muy peculiares del proceso de alquilación:



- En el caso del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , si la mezcla de reacción contiene menos del 40% en volumen de ácido, se forma una emulsión del ácido dentro del hidrocarburo. Arriba del 40% existe un punto de inversión, es decir, se forma una emulsión del hidrocarburo dentro del ácido. En esta emulsión se produce el alquilado de mayor calidad<sup>1</sup>.
- Existe evidencia experimental para demostrar que las olefinas reaccionan rápidamente en las etapas iniciales del proceso, mientras que el isobutano interviene en las etapas finales para formar a los trimetilpentanos<sup>2</sup>. Esta facilidad de las olefinas por reaccionar rápidamente se atribuye a su alta solubilidad en la fase ácida, en comparación con la del isobutano<sup>3</sup>.
- Los trimetilpentanos son los compuestos que se producen en mayor cantidad en la alquilación de isobutano con butenos. Esto indica que su producción está controlada por la cinética del proceso, ya que la termodinámica predice una menor cantidad de trimetilpentanos en caso de que los octanos se isomerizaran al equilibrio, producción que no concuerda con los datos experimentales<sup>2</sup>.

Es precisamente en este último punto donde las reacciones secundarias tienen su mayor efecto. Las reacciones menos deseables en el proceso de alquilación son aquellas donde se degradan los trimetilpentanos formados. En esta degradación se



producen isobutano, otras isoparafinas, o hidrocarburos solubles en la fase ácida, llamados polímeros conjuntos (también se les llama aceites solubles en el ácido o aceite rojo) <sup>10,11</sup>.

Los polímeros conjuntos son compuestos altamente insaturados, contienen anillos de 5 átomos de carbono, y tienen aproximadamente 10-20 átomos de carbono por molécula <sup>12</sup>. Estos compuestos provocan la disminución de la fuerza ácida del catalizador <sup>10</sup>.

#### CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA ALQUILACIÓN DE ISOPARAFINAS

Las condiciones de operación del proceso de alquilación tienen una relación directa con el desgaste del catalizador, y la calidad del alquilado. Por esta razón, cualquier modificación en alguna de estas condiciones tiene por objetivo el mantener la composición adecuada del catalizador dentro del reactor de alquilación.

##### • COMPOSICIÓN DEL ÁCIDO

En las plantas comerciales que emplean  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{HF}$  como catalizadores, la concentración del ácido fresco alimentado al proceso se determina al realizar un balance entre la calidad del producto y la vida del catalizador <sup>5</sup>. Esta adición de

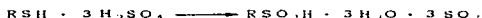


catalizador fresco tiene como objetivo principal el mantener una concentración adecuada de ácido dentro del reactor de alquilación.

En la siguiente tabla, se muestran las propiedades de los ácidos frescos empleados en el proceso de alquilación<sup>13</sup>:

PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ÁCIDOS FRESCOS EMPLEADOS EN EL PROCESO DE ALKILACIÓN		
	HF	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Pureza, %	100	98
Presión de vapor, kPa a 25°C	121.3	$2.8 \times 10^{-5}$
Punto de ebullición, °C	19.4	329.4
Punto de fusión, °C	-83.5	0.6
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	1.01 @ 0°C	1.84 @ 15.6°C
Viscosidad, cP a 10°C	0.23	40

En los procesos de alquilación se maneja el término de "consumo de catalizador", el cual es necesario aplicarlo con cuidado. Para que una sustancia sea considerada un catalizador, ésta debe acelerar la rapidez de reacción sin modificar su estructura química, por lo cual no puede ser consumida. Sin embargo, en el proceso de alquilación existen reacciones secundarias en las que tanto el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como el HF, se consumen, para formar compuestos solubles en el ácido, los cuales ya no participan en las reacciones propias de alquilación. Como ejemplo, la reacción que se lleva a cabo entre el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y un mercaptano (impureza de la alimentación) es la siguiente<sup>3</sup>:





El consumo de catalizador está relacionado directamente con la cantidad de impurezas alimentadas al proceso <sup>11</sup>. Este consumo es expresado como masa de catalizador consumido por masa de contaminante alimentado al proceso. Para el caso del  $H_2SO_4$ , se reportan los siguientes datos <sup>16</sup>:

CONSUMO DE $H_2SO_4$ PARA CADA TIPO DE CONTAMINANTE	
Contaminante	kg de $H_2SO_4$ consumido / kg contaminante
Etileno	30.6
Metanol	26.8
Mercaptanos	17.6
MTBE	17.3
Butadieno	13.4
Disulfuros	12.8
Dimetil éter	11.1
Agua	10.6

Los datos presentados en esta tabla son valores promedio, ya que el consumo de catalizador también se ve influenciado por el tipo de olefina empleado, y por las condiciones de reacción en el proceso <sup>7</sup>.

En el caso del proceso de alquilación que opera con  $H_2SO_4$ , el consumo total de catalizador es de 0.2-0.3 kg de  $H_2SO_4$  por galón de alquilado producido. Para este proceso, el costo del ácido puede representar hasta un tercio del costo total de operación de la planta. El  $H_2SO_4$  agotado se retira del proceso, y es enviado a otra planta para su purificación<sup>8</sup>. Por lo general, la concentración de  $H_2SO_4$  en el reactor es de 40-60% en volumen <sup>2</sup>.



Operando con HF, el consumo total de catalizador es de 0.04-0.11 kg de HF por galón de alquilado producido. En este proceso se cuenta con una columna de destilación donde se purifica el HF. Esta purificación es relativamente sencilla y de bajo costo. La concentración de HF en el reactor es de 25-80% en volumen <sup>20</sup>.

#### • TEMPERATURA

La temperatura es una de las variables más importantes para controlar el proceso de alquilación. Modificando esta variable es posible controlar hasta un cierto punto a las reacciones secundarias, y por lo tanto, disminuir la formación de polímeros conjuntos. Como regla general, cuando la temperatura disminuye, la calidad del alquilado aumenta <sup>21</sup>.

En el caso del  $H_2SO_4$ , la temperatura de operación se encuentra en el intervalo de 2-16°C. La temperatura de operación varía dependiendo de la olefina empleada en la alquilación. Cuando la alimentación contiene esencialmente butenos, la temperatura es de 2-13°C. Sin embargo, cuando la corriente de alimentación contiene cantidades importantes de propileno, la temperatura óptima es de 10-16°C. Otro problema inherente a la temperatura es la viscosidad del  $H_2SO_4$ . En este proceso deben establecerse las condiciones óptimas en el reactor para que la emulsión formada favorezca las reacciones de alquilación. A muy bajas temperaturas, la viscosidad del  $H_2SO_4$  no permite realizar esta operación <sup>22</sup>. Las reacciones de alquilación son



exotérmicas, y por lo tanto, es necesario remover el calor de reacción. Debido a las temperaturas empleadas en este proceso, se emplean refrigerantes para llevar a cabo este servicio<sup>1</sup>.

Para el HIF, la temperatura de operación es de 16-52°C. Generalmente, la temperatura de operación se determina de acuerdo a la temperatura del agua de enfriamiento disponible en la planta. Como regla general, a temperaturas bajas se mejora la calidad del alquilado cuando se emplean 2-butenos o isobuteno, pero en el caso de 1-buteno estas condiciones no son favorables. Los niveles de agitación son menos importantes en este proceso, ya que la viscosidad del HIF es mucho más baja que la del  $H_2SO_4$ , por lo que en este aspecto no influye mucho la temperatura<sup>2,6</sup>.

Así mismo, en el caso del HIF, una regla heurística establece que una reducción de 11°C en la temperatura incrementa el número de octano en una unidad<sup>5</sup>.

#### • RELACIÓN MOLAR ISOBUTANO/OLEFINA (I/O)

En teoría, se requieren cantidades equimolares de isoparafina y olefina para producir una molécula de isooctano. Sin embargo, la experiencia en la operación de estas plantas indica que se requiere un exceso de isoparafina, para minimizar el efecto de ciertas reacciones secundarias<sup>1</sup>.



Las unidades que operan con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  emplean relaciones molares de isobutano/olefina de 5 a 8. En el caso del  $\text{HF}$ , esta relación es de 10 a 15<sup>1</sup>.

Al emplear un gran exceso de isobutano, la inversión inicial es cuantiosa, ya que resultan equipos de gran tamaño, que en teoría, deberían ser más pequeños. Del mismo modo, los costos de operación también se ven afectados<sup>1</sup>.

La proporción isobutano/olefina está relacionada con un parámetro muy importante llamado espacio velocidad de la olefina. Este parámetro se define como el volumen de olefina alimentado por unidad de tiempo por volumen de catalizador presente en el reactor. Es inversamente proporcional al tiempo de residencia en el reactor.

El tiempo de residencia de la olefina en el reactor varía de acuerdo al catalizador empleado. Para el caso del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es de 20-30 minutos, y para el  $\text{HF}$  es de 8-20 minutos<sup>2</sup>.

Como regla general, a mayor tiempo de residencia, la calidad del alquilado aumenta. Sin embargo, esto implica la construcción de equipos muy grandes, cuya inversión podría resultar prohibitiva<sup>2</sup>.



## • COMPOSICIÓN DE LA ALIMENTACIÓN

En esta sección se explicarán los efectos producidos por los compuestos presentes en la corriente de alimentación a los procesos de alquilación. Este análisis se realizará dividiendo a estos componentes en tres grupos: olefinas, isoparafinas, e impurezas.

### • OLEFINAS

De acuerdo al número de carbonos en su estructura, las olefinas empleadas en la alquilación de isoparafinas son las siguientes:

C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>
Propileno	1-Buteno	1-Penteno
	cis-2-Buteno	cis-2-Penteno
	trans-2-Buteno	trans-2-Penteno
	Isobuteno	2-Metil-1-buteno
		2-Metil-2-buteno
		3-Metil-1-buteno
		Ciclopenteno

Históricamente, los butenos han sido las olefinas preferidas por los operadores de las plantas de alquilación. Las razones de este hecho son: (1) producen el alquilado de mayor calidad, (2) el propileno ha sido empleado para producir polipropileno, y (3)



los pentenos, llamados también amilenos, han sido adicionados directamente a la gasolina, debido a que su presión de vapor es aceptable <sup>11b</sup>.

En la siguiente tabla, se muestran los productos de alquilación obtenidos para diferentes grupos de olefinas <sup>12</sup>:

COMPARACIÓN DE PRODUCTOS ALQUILADOS CON DIFERENTES GRUPOS DE OLEFINAS			
	Propeno	Mezcla de butenos	Mezcla de pentenos
T, °C	9.0	10.0	10.0
Relación 1/0	8.6	7.8	7.3
% peso H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	94.5	94.7	93.2
Isoparafinas, % peso			
i-C <sub>5</sub>	3.0	4.0	8.0
n-C <sub>5</sub>	0.0	0.0	0.0
C <sub>6</sub> s	3.8	3.9	4.1
C <sub>7</sub> s	67.4	3.8	2.1
Trimetilpentanos	11.6	66.0	30.6
Dimetilhexanos	1.9	9.8	3.7
Metilheptanos	0.0	0.2	0.1
C <sub>8</sub> s	1.2	2.7	36.1
C <sub>10</sub> +	11.1	9.6	15.3
RON calculado	89.0	94.7	90.2
MON calculado	87.1	91.6	87.8

Por lo tanto, puede concluirse que el mejor grupo de olefinas para realizar reacciones de alquilación es el de los butenos. Adicionalmente a esta información, existen otros datos interesantes al comparar estos grupos:



- Cuando se emplea propileno, un 20% de esta olefina es convertida en propano. Cuando se emplea 1-buteno, sólo se generan pequeñas cantidades de n-butano. En la alquilación con pentenos (incluyendo los 2-pentenos), se produce una gran cantidad de isopentano<sup>6,17</sup>.
- La alquilación con pentenos o propileno, consume una mayor cantidad de ácido en comparación a la alquilación con butenos<sup>17</sup>.
- Cuando se emplea propileno, un incremento en la temperatura y en la relación isobutano/olefina, dan por resultado un menor consumo de isobutano, y a su vez, un alquilado de mayor calidad. Cuando se emplea una mezcla de butenos, estos incrementos provocan un efecto negativo en la calidad del alquilado<sup>12</sup>.
- Los cambios en las condiciones de operación y en la composición de la alimentación, afectan mucho más el consumo de ácido cuando se alimentan amilenos, que cuando se alimentan butenos<sup>18</sup>.
- Cuando se alimentan amilenos, el número de octano del alquilado no se modifica apreciablemente en un amplio intervalo de condiciones de operación (temperatura, relación isoparafina/olefina, espacio velocidad de la olefina, y fuerza ácida). En comparación, cuando se alimentan butenos, el número de



octano experimenta una mayor sensibilidad a cambios en estas condiciones de operación <sup>18</sup>.

Ahora bien, dentro de cada grupo de olefinas también existen diferencias substanciales en el proceso de alquilación, como se observa en la siguiente tabla <sup>19</sup>:

ALQUILADO TÍPICO DE ISOBUTANO/BUTENOS EMPLEANDO HF COMO CATALIZADOR				
Análisis del alquilado, % peso	1-Buteno	trans-2-Buteno	cis-2-Buteno	Isobuteno
Isopentano	3.31	1.84	1.79	5.44
n-Pentano	0.01	0.07	0.00	0.05
2-Metilpentano + 2,3-Dimetilbutano	1.47	1.37	1.39	2.88
3-Metilpentano	0.18	0.12	0.13	0.23
2,2 + 2,4 Dimetilpentano	1.42	1.30	1.30	2.39
2,2,3-Trimetilbutano	0.03	0.00	0.00	0.00
2-Metilhexano	0.13	0.14	0.05	0.13
2,3-Dimetilpentano	0.72	0.63	0.68	1.18
3-Metilhexano	0.08	0.20	0.05	0.00
2,2,4-Trimetilpentano	41.30	48.71	48.93	50.21
2,5-Dimetilhexano	3.75	2.09	2.10	3.26
2,4-Dimetilhexano	6.41	2.87	2.88	3.56
2,2,3-Trimetilpentano	1.38	1.13	1.13	1.07
2,3,4-Trimetilpentano	12.77	21.39	20.93	10.69
2,3,3-Trimetilpentano	10.38	12.92	12.86	9.35
2,3-Dimetilhexano	7.61	2.14	2.20	1.78
2-Metilheptano	0.18	0.00	0.00	0.00
3,4-Dimetilhexano	1.01	0.15	0.00	0.21
3-Metilheptano	0.18	0.00	0.78	0.00
2,2,5-Trimetilhexano	0.66	0.10	0.05	1.31
Residuo	7.02	2.83	2.75	6.26
Total	100.00	100.00	100.00	100.00
PVR, kPa	18.6	15.2	15.2	24.8
RON	94.4	97.8	97.6	95.9
MON	91.6	94.6	94.4	93.4
Vol alquilado/vol olefina alimentado	1.73	1.77	1.81	1.78



Observando los valores de la PVR y del número de octano, es claro que los butenos más adecuados para llevar a cabo esta reacción son los 2-butenos.

Con toda esta información, puede concluirse que la secuencia química en el proceso de alquilación difiere significativamente cuando se emplean  $H_2SO_4$  o HF, y también, cuando se modifica la composición de la alimentación, en este caso, la composición de la mezcla de olefinas<sup>6</sup>.

En la siguiente tabla, se encuentran varios valores de número de octano para diferentes olefinas, en presencia de  $H_2SO_4$  y de HF<sup>14</sup>:

RON Y MON DE ALQUILADOS DE VARIAS OLEFINAS EMPLEANDO $H_2SO_4$ Y HF										
	1-Buteno		2-Butenos		Isobuteno		Propeno		Penteno	
	HF	$H_2SO_4$	HF	$H_2SO_4$	HF	$H_2SO_4$	HF	$H_2SO_4$	HF	$H_2SO_4$
RON	94-95	98-99.6	97-98	98-99	94-95	90-91	91-93	89-92	91-92	92-93
MON	91-92	94-95	93-94	94-95	90-91	88-89	89-91	88-90	90	91

Por último, el proceso de alquilación tiene una característica sumamente importante. El alquilado obtenido de una mezcla de olefinas es similar a la mezcla de los productos de alquilación individuales de cada olefina. Esta característica ha hecho posible el estudio por separado de cada uno de estos compuestos<sup>1</sup>.



#### ♦ ISOPARAFINAS

Como se ha mencionado hasta el momento, el isobutano es la isoparafina que se emplea en los procesos de alquilación. Sin embargo, también es posible alquilar isopentano, pero esto no se ha realizado por dos aspectos fundamentales:

- El isopentano produce un alquilado de menor calidad, con un alto consumo de catalizador.
- El isopentano es un buen componente para ser adicionado a la gasolina.

#### ♦ IMPUREZAS

El consumo de catalizador está relacionado directamente con la cantidad de compuestos contaminantes alimentados al proceso.

CONSUMO DE $H_2SO_4$ PARA CADA TIPO DE CONTAMINANTE	
Contaminante	kg de $H_2SO_4$ consumido / kg contaminante
Etileno	30.6
Metanol	26.8
Mercaptanos	17.6
MTBE	17.3
Butadieno	13.4
Disulfuros	12.8
Dimetil éter	11.1
Agua	10.6



Por esta razón, se han desarrollado varios tratamientos para reducir la concentración de estos contaminantes en la corriente de alimentación. Los avances más significativos en este aspecto son:

- Las corrientes de isoparafinas y olefinas son mezcladas antes de entrar al proceso de alquilación. La corriente resultante es sometida a un proceso de eliminación de agua. Las sustancias empleadas para este fin son sílica, alúmina, o mallas moleculares. Este tratamiento es muy importante, porque los catalizadores son más corrosivos en presencia de humedad. En este aspecto, el proceso de  $\text{HF}$  es más sensible que el del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  <sup>20</sup>.
- En la corriente de butenos, existe una concentración de 0.84-1.16% en peso de butadieno. Para eliminar este componente, se ha diseñado un proceso de hidroisomerización. En este proceso, varias reacciones se llevan a cabo simultáneamente: (1) hidrogenación parcial de diolefinas para producir olefinas; (2) hidrogenación de olefinas para producir parafinas; (3) isomerización de 1-buteno a 2-butenos. Estas reacciones se llevan a cabo en presencia de hidrógeno en un reactor de lecho fijo <sup>14</sup>.
- Los compuestos oxigenados contribuyen a la formación de aceites solubles en el ácido. Evidentemente, esto provoca una disminución en la concentración del catalizador, y por ende, disminuye la calidad del producto. Este problema



se ha incrementado con el acoplamiento de las plantas de etorificación con el proceso de alquilación. La eliminación de estos compuestos oxigenados puede realizarse vía adsorción selectiva<sup>21</sup>.

- Los compuestos de azufre son muy contaminantes para el proceso de alquilación. Estos compuestos son eliminados a través de un tratamiento cáustico antes de entrar a la planta<sup>115</sup>.

## PROCESOS EMPLEADOS COMERCIALMENTE

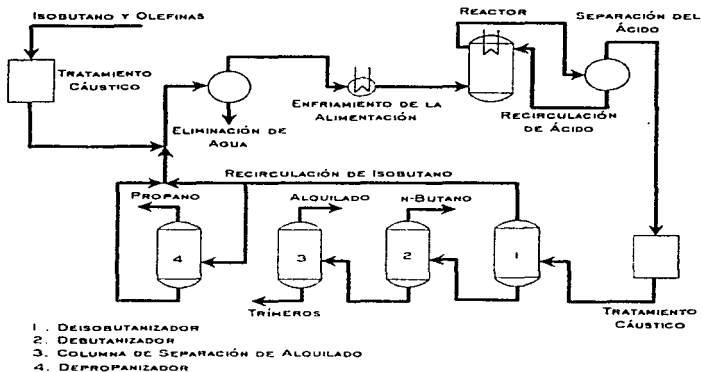
En esta sección, se analizarán los diagramas de flujo de proceso de las unidades de alquilación en una forma muy general.

- PROCESO DE ALQUILACIÓN CON  $H_2SO_4$

El proceso de alquilación con  $H_2SO_4$  está diseñado para operar a bajas temperaturas, y a concentraciones de ácido elevadas. Los sistemas de seguridad en estas plantas tienen como función evitar fugas, tanto de los hidrocarburos, como del ácido. Estos sistemas de seguridad son menos costosos que en las unidades de HF, ya que el  $H_2SO_4$  no es volátil, y por lo tanto, un buen sistema de diques es adecuado.



Conceptualmente, el proceso de alquilación con ácido sulfúrico puede visualizarse a través del siguiente diagrama de flujo<sup>1</sup>:



La corriente que proviene de las unidades de desintegración contiene isobutano, n-butano, y butenos, con un contenido muy pequeño de propano e isopentano. El contenido de olefinas en esta corriente es del 50%.



Esta corriente es sometida a dos tratamientos previos, los cuales son de vital importancia para el funcionamiento de la planta. El primer tratamiento es de tipo cáustico, y se emplea para remover mercaptanos y ácido sulfhídrico. Al término de este tratamiento, esta corriente es mezclada con el isobutano recirculado, para realizar el segundo tratamiento, que consiste en la eliminación de agua.

Existen varios tipos de reactores. La diferencia principal entre cada uno de ellos es el sistema de mezclado, ya que todas las modificaciones hechas a este proceso han sido encaminadas a mejorar la calidad de la emulsión. Así mismo, todos los reactores cuentan con sistemas de enfriamiento, que emplean refrigerantes debido a la temperatura de reacción.

Al abandonar el reactor, la emulsión hidrocarburo-ácido se alimenta a un sedimentador para separar las fases. El ácido se recircula al reactor. La fase orgánica contiene al producto alquilado, isobutano en exceso y compuestos inertes que se introdujeron en la alimentación. A esta corriente, se le da otro tratamiento cáustico antes de alimentarse a la zona de separación de la planta. Este tratamiento es necesario para neutralizar los posibles componentes ácidos presentes.

La sección de separación consiste de un deisobutanizador, un debutanizador, una torre para separar el producto alquilado, y un depropanizador.



El efecto de la presión de reacción es nulo sobre la calidad del alquilado, y las presiones manejadas se emplean solamente para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. En este proceso la presión es de 2-3 atm<sup>22</sup>.

Existen dos formas de alimentar el catalizador fresco. El primer método es continuo, y consiste en añadir el catalizador fresco directamente a la corriente de recirculación del ácido. Este método mantiene la concentración del ácido constante. Es necesario tener una purga en el sedimentador para evitar la acumulación del ácido empleado.

El segundo método consiste en colocar dos sedimentadores, en los cuales se alimenta el catalizador fresco por lotes. Sólo uno de ellos está funcionando mientras su acidez disminuye paulatinamente, y al llegar a determinada concentración se alimenta la corriente al otro sedimentador. En este método la composición del ácido cambia de 98% hasta 88%, que es el momento donde se cambia de sedimentador.

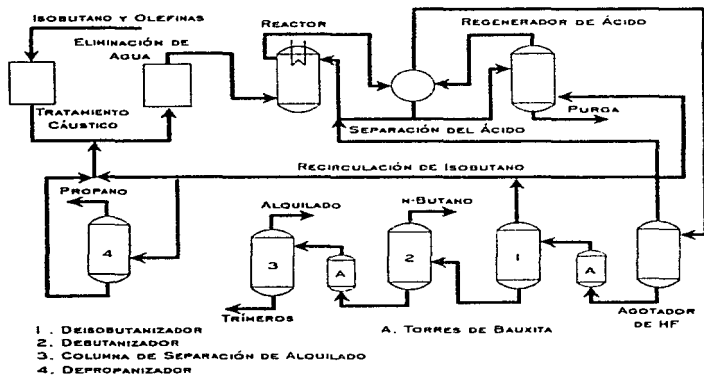
Dado que se mantienen concentraciones ácidas altas, los problemas de corrosión en estas plantas no son muy serios, y por lo tanto, el acero al carbón puede ser empleado.



## • PROCESO DE ALQUILACIÓN CON HF

Los sistemas de seguridad en estos procesos son muy costosos, porque deben prevenir, y atacar posibles eventualidades causadas por el HF. Estos problemas se magnifican cuando el HF forma aerosoles en el ambiente.

El diagrama de flujo de este proceso es el siguiente <sup>1</sup>:





Como se puede observar, el proceso que utiliza ácido fluorhídrico es muy similar al del ácido sulfúrico. Sin embargo, tienen algunas diferencias particulares en determinadas secciones de la planta.

La preparación de la corriente que proviene de la unidad de desintegración es diferente en este proceso. La corriente de los hidrocarburos se somete a un proceso de secado. Esto se debe a la naturaleza corrosiva de las mezclas ácido-agua. Generalmente se emplea alúmina activada para realizar este servicio.

Otra diferencia importante es que el ácido fluorhídrico es soluble en la fase orgánica. Por esta razón, los hidrocarburos que salen del sedimentador se alimentan a un agotador empacado con anillos de aluminio, en el cual se separa el ácido. Este ácido se recicla nuevamente al reactor.

Posteriormente, los hidrocarburos se alimentan a una torre con bauxita para remover los fluoruros orgánicos presentes. Estos fluoruros contenidos en el hidrocarburo son corrosivos y disminuyen el número de octano.

La sección de separación es idéntica a la del ácido sulfúrico, solamente que existe otro tratamiento de bauxita para el alquilado final.



Como ya se mencionó anteriormente, las temperaturas de operación de este proceso permiten el uso de agua de enfriamiento.

A diferencia del otro proceso, la purificación del ácido fluorhídrico es continua. Parte del ácido recirculado puede alimentarse a una torre de destilación para concentrarlo y alimentarlo nuevamente al reactor. Debido a esta purificación, el consumo de ácido en este proceso es mucho menor que en el del ácido sulfúrico.

A causa de su corrosividad y volatilidad, el uso del ácido fluorhídrico ha sido complicado desde el punto de vista de operación y diseño. Se ha encontrado que el uso de acero al carbón es adecuado cuando las concentraciones de agua son bajas, o en secciones donde no existe equipo rotatorio. El monel ha sido un excelente material de construcción, y se utiliza principalmente en las válvulas, en las bombas y en la torre de regeneración del ácido.

Nuevamente, la presión no tiene un efecto importante sobre la calidad del producto alquilado, solamente permite mantener los reactivos en fase líquida. La presión en este proceso es de 8-11 atm<sup>22</sup>.



## **EXPECTATIVAS FUTURAS PARA EL PROCESO DE ALQUILACIÓN**

Como se ha mencionado anteriormente, en los últimos años han habido cambios muy importantes en la composición de la gasolina, con el objeto de disminuir las emisiones contaminantes. Estos cambios han tenido un fuerte impacto financiero para las compañías petroleras. Ante esta situación, las refinerías se vieron obligadas a evaluar las operaciones de sus unidades, así como también, a desarrollar nuevas tecnologías que permitan llevar a cabo la reformulación de las gasolinas con el mínimo efecto sobre su economía<sup>23</sup>.

El proceso de alquilación no es la excepción. Para los próximos años, se esperan cambios muy importantes en este proceso, debido a las nuevas regulaciones ambientales<sup>24</sup>. En esta sección, se abordarán los cambios vendederos más importantes.

### **• UNIDAD INTEGRAL FCC/ETERIFICACIÓN/ALQUILACIÓN**

Esta integración de las unidades FCC/eterificación/alquilación tiene como objetivo el crear una unidad integral para la producción de gasolinas reformuladas. Los aspectos generales de este acoplamiento serán abordados al analizar cada una de estas unidades por separado.



♦ FCC

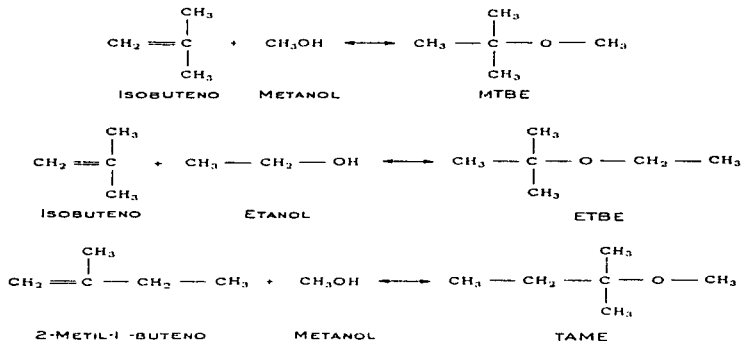
La unidad de desintegración catalítica (FCC) se emplea para producir gasolinas con un alto número de octano. Esta unidad es la pieza central en la operación de una refinería, por dos razones principales: (1) puede contribuir con más del 50% del suministro de gasolina (dependiendo del crudo empleado), y (2) se encuentra ubicado en el corazón de la refinería, por lo que tiene influencia sobre la mayoría de las unidades restantes. Sin embargo, la gasolina producida en esta unidad contiene cantidades importantes de compuestos aromáticos y olefinas, los cuales tienen un efecto negativo sobre la calidad de las emisiones contaminantes<sup>24</sup>.

Actualmente, la concepción de este proceso se ha modificado debido a la promulgación de legislaciones ambientales. Ya no sólo se considera una unidad productora de gasolina, sino también una unidad que va a suministrar olefinas a las plantas de eterificación y alquilación. Para lograr este propósito, se han desarrollado nuevos aditivos y catalizadores que promueven la producción de olefinas en estas unidades<sup>25,26</sup>.



## • ETERIFICACIÓN

Los compuestos oxigenados que requiere la gasolina reformulada se producen en estas unidades a través de las siguientes reacciones<sup>27</sup>:



Estos compuestos tienen un excelente número de octano, y su PVR es adecuada para sustituir al n-butano en la gasolina<sup>28</sup>. Además, por algunas otras propiedades, estos compuestos oxigenados son los más atractivos: metil t-butil éter (MTBE), etil t-butil éter (ETBE), y t-amil metil éter (TAME). De estos compuestos, los más



empleados actualmente son el MTBE y el TAME. La producción de ETBE está limitada a la producción de etanol.

Realizando una comparación entre los procesos de alquilación, la producción de MTBE favorece el alquilado cuando se opera con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y en el caso del  $\text{HF}$ , el alquilado prácticamente no se modifica <sup>27</sup>.

El TAME probablemente presente los mayores beneficios desde el punto de vista ambiental. Este compuesto reduce las emisiones contaminantes, y consume olefinas  $\text{C}_6^+$ , que tienen una reactividad fotoquímica muy alta. El TAME tiene una PVR muy baja, por lo que también permitirá cumplir con esta especificación en la gasolina reformulada <sup>28</sup>.

Uno de los problemas que generan estas unidades, es la contaminación de la corriente de alimentación al proceso de alquilación con compuestos oxigenados. La solución más viable para remover estos contaminantes es colocar entre estas dos unidades un sistema de purificación <sup>29</sup>.



#### ♦ ALQUILACIÓN

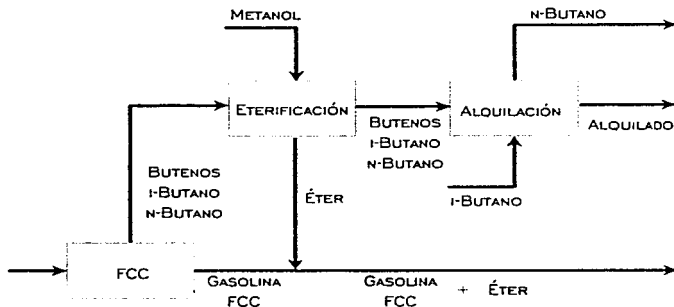
Una vez que una parte de las olefinas se ha consumido en la unidad de eterificación, el resto es alimentado a la unidad de alquilación. Esta configuración reduce la carga alimentada al proceso, lo que permite realizar alguna de estas operaciones: (1) manejar esta carga como tal, lo cual reduce el espacio velocidad, y mejora las condiciones de operación, o (2) alimentar otras olefinas adicionales de otros procesos<sup>24</sup>.

Como se ha mencionado anteriormente, la alquilación con amilenos no ha sido muy importante en los procesos comerciales, ya que el producto no es el mejor de todos. Sin embargo, con esta integración de unidades planteada, una unidad de eterificación que produzca TAME reduciría la carga de estos amilenos en la unidad de alquilación, lo cual mejoraría la calidad del alquilado<sup>25</sup>.

Evidentemente, estos cambios implican una inversión para las plantas que no cuentan con una unidad de eterificación. La implementación de esta unidad integral será más complicada en estas refinerías. Sin embargo, para las refinerías que serán construidas en los próximos años, esta integración será más sencilla.

El complejo FCC/eterificación/alquilación opera con el siguiente arreglo<sup>27</sup>:





#### • ADITIVOS PARA REDUCIR LA VOLATILIDAD DEL HF

Debido a la volatilidad del HF, este proceso tiene un gran riesgo para el personal de la planta en caso de una fuga. Los métodos tradicionales para contener una fuga se basaban en válvulas especiales para aislar los recipientes, diques con sistemas de detección de HF, y la adición de grandes cantidades de agua en caso de que se formaran aerosoles. La desventaja de estos sistemas, es que todos ellos se activan cuando la fuga ya se presentó.



Por este motivo, se ha desarrollado una tecnología que emplea un aditivo en el proceso, para formar un complejo con el HF, y reducir la tendencia del ácido a formar aerosoles. La ventaja de este sistema es que siempre está en operación, y no requiere la detección de la fuga para activarse.

Las características más importantes de estos aditivos son: reducen la formación de aerosoles del HF, tienen poco impacto sobre las reacciones de alquilación, y el complejo formado con el HF es estable en las unidades de alquilación. La operación de la planta se considera esencialmente la misma, con o sin este aditivo, pero la ventaja es minimizar los problemas de seguridad<sup>30</sup>.

#### • DESARROLLO DE CATALIZADORES ÁCIDOS SÓLIDOS

Desde hace mucho tiempo se viene planteando la necesidad de sustituir los catalizadores líquidos empleados actualmente en el proceso de alquilación.

La solución más viable para llevar a cabo esta sustitución, es el desarrollo de catalizadores ácidos sólidos. Actualmente, no existe una unidad comercial operando con un catalizador de este tipo, pero ya existen plantas piloto donde se están realizando las pruebas finales para su comercialización<sup>16</sup>.



## BIBLIOGRAFÍA

- 1) Mrstlik, A.V., Smith, K.A., and Pinkerton, R.D., "Commercial alkylation of isobutane," *Advances in Chemistry Series No. 5*, American Chemical Society, 1951, 97-108.
- 2) Lafferty, W.L., and Stokeld, R.W., "Alkylation and isomerization," *Advances in Chemistry Series No. 103*, American Chemical Society, 1971, 130-149.
- 3) Lerner, H., and Citarella, V.A., "Improve alkylation efficiency," *Hydrocarbon Processing*, November 1991, 89-94.
- 4) Austin, G.T., "Manual de procesos químicos en la industria," Tomo III, McGraw-Hill, 1988, 831-870.
- 5) Corma, A., and Martínez, A., "Chemistry, catalysts, and processes for isoparaffin-olefin alkylation: actual situation and future trends," *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 35(4), 1993, 483-570.
- 6) Albright, L.F., "Alkylation will be key process in reformulated gasoline era," *Oil & Gas Journal*, 12 November 1990, 79-92.
- 7) Kramer, G.M., "Alkylation studies," *ACS Symposium Series No. 55*, American Chemical Society, 1977, 1-26.
- 8) Albright, L.F., Doshi, B., Ferman, M.A., and Ewo, A., "Two-step alkylation of isobutane with C<sub>4</sub> olefins: reactions of C<sub>4</sub> olefins with sulfuric acid," *ACS Symposium Series No. 55*, American Chemical Society, 1977, 96-108.



- 9) Albright, L.F., Doshi, B., Ferman, M.A., and Ewo, A., "Two-step alkylation of isobutane with C<sub>4</sub> olefins: reaction of isobutane with initial reaction products," ACS Symposium Series No. 55, American Chemical Society, 1977, 109-127.
- 10) Doshi, B., and Albright, L.F., "Degradation and isomerization reactions occurring during alkylation of isobutane with light olefins," Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 15, 1976, 53-60.
- 11) am Ende, D.J., and Albright, L.F., "Degradation and isomerization of isoparaffins while in contact with sulfuric acid in alkylation units: chemistry and reaction kinetics," Ind. Eng. Chem. Res., 33, 1994, 840-848.
- 12) Albright, L.F., Kranz, K.E., and Masters, K.R., "Alkylation of isobutane with light olefins: yields of alkylates for different olefins," Ind. Eng. Chem. Res., 32, 1993, 2991-2996.
- 13) Scott, B., "Identify alkylation hazards," Hydrocarbon Processing, October 1992, 77-81.
- 14) Chaput, G., Laurent, J., Boitiaux, J.P., Cosyns, J., and Sarrazin, P., "Pretreat alkylation feed," Hydrocarbon Processing, September 1992, 51-54.
- 15) "Refiners look at H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> alkylation and catalytic reforming," Oil & Gas Journal, 27 April 1992, 45-50.
- 16) Nakamura, D.N., "HIP In Processing: Alkylate - a key gasoline component," Hydrocarbon Processing, August 1995, 15.
- 17) "H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> alkylation shows promise for upgrading gasoline pentenes," Oil & Gas Journal, 17 February 1992, 72-74.



- 18) Jezak, A., "C<sub>3</sub> alkylate: a superior blending component," Hydrocarbon Processing, February 1994, 47-50.
- 19) Hutson, T., and Logan, R.S., "Estimate alky yield and quality," Hydrocarbon Processing, September 1975, 107-110.
- 20) Albright, L.F., "H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF processes compared, and new technologies revealed," Oil & Gas Journal, 26 November 1990, 70-77.
- 21) "HF alkylation draws safety and process questions," Oil & Gas Journal, 24 June 1991, 48-54.
- 22) Walas, S.M., "Chemical process equipment," Butterworth-Heinemann, 1990, 550.
- 23) Gilman, R.H., "Capital outlays for gasoline reformulation can be minimized," Oil & Gas Journal, 3 September 1990, 44-49.
- 24) "U.S. refiners must increase alkylation capacity to meet demand," Oil & Gas Journal, 22 August 1994, 49-51.
- 25) González, R., "H<sub>2</sub>P In Processing: Refineries need more alkylation," Hydrocarbon Processing, July 1992, 19.
- 26) González, R., "H<sub>2</sub>P In Processing: Increase C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>/C<sub>5</sub> olefins production," Hydrocarbon Processing, April 1992, 21.
- 27) Chang, E.J., and Leiby, S.M., "Ethers help gasoline quality," Hydrocarbon Processing, February 1992, 41-44.
- 28) Unzelman, G.H., "Reformulated gasolines will challenge product-quality maintenance," Oil & Gas Journal, 9 April 1990, 43-48.



- 29) "Alkylation of MTBE raffinate increases octane, unloads alky unit," *Oil & Gas Journal*, 18 November 1991, 99-100.
- 30) Sheekler, J.C., Hammershulmb, H.U., Ross, L.J., and Comey, K.R., "New process additive reduces HF cloud-forming potential," *Oil & Gas Journal*, 22 August 1994, 60-63.
- 31) Rhodes, A.K., "New process schemes, retrofits, fine tune alkylation capabilities," *Oil & Gas Journal*, 22 August 1994, 56-59.
- 32) Albright, L.F., and Kranz, K.E., "Alkylation of isobutane with pentenes using sulfuric acid as a catalyst: chemistry and reaction mechanisms," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1992, 475-481.
- 33) Goupil, J.M., Poirier, J.L., and Cornet, D., "Alkylation of isobutane by ethylene: a thermodynamic study," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 1994, 712-717.
- 34) Albright, L.F., "Comments on 'Alkylation of isobutane by ethylene: a thermodynamic study'," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 1994, 3274-3276.
- 35) Cornet, D., and Goupil, J.M., "Response to comments on 'Alkylation of isobutane by ethylene: a thermodynamic study'," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 1994, 3277.
- 36) "Refining 1994: alkylation," *Hydrocarbon Processing*, November 1994, 87-89.



## CAPÍTULO 3

### ALQUILACIÓN DE ISOPARAFINAS CON CATALIZADORES SÓLIDOS

Los sistemas catalíticos heterogéneos son aquellos en los cuales los reactivos y el catalizador presentes en la mezcla de reacción se encuentran en diferente fase. Dentro de estos sistemas, las reacciones catalíticas fluido-sólido son las más importantes a nivel industrial. En estas reacciones, el catalizador es un sólido, y los reactivos se encuentran en fase líquida o gaseosa<sup>1</sup>.

Estos sistemas catalíticos se conocen desde hace mucho tiempo. De hecho, en las primeras décadas de este siglo, se construyeron las primeras unidades de este tipo. Particularmente, las industrias petrolera y petroquímica se han visto enormemente beneficiadas con el uso de estos sistemas, a tal grado, que continúan invirtiendo enormes cantidades de dinero para desarrollar nuevos catalizadores. Actualmente, existen importantes áreas de investigación para mejorar los procesos de isomerización, desintegración, deshidratación, alquilación, acilación, conversión de metanol a gasolina, por mencionar algunos<sup>2</sup>.



Al analizar la gran gama de procesos industriales en los cuales pueden emplearse estos catalizadores sólidos, es lógico pensar que cada proceso requiere un sólido con diferentes propiedades catalíticas.

Tratando de hacer una distinción entre las características de los diferentes catalizadores sólidos, se ha propuesto agruparlos de acuerdo a sus propiedades ácidas o básicas. En base a estas propiedades, los catalizadores sólidos pueden dividirse en tres grandes grupos: catalizadores ácidos sólidos, catalizadores básicos sólidos, y catalizadores superácidos. Esta división se fundamenta en las definiciones de Bronsted y Lewis, donde un ácido sólido muestra una tendencia a donar un protón o aceptar un par electrónico, mientras que una base sólida tiende a aceptar un protón o donar un par electrónico<sup>3</sup>.

Un sólido superácido se define como un sólido cuya fuerza ácida es mayor a la del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100%. Para estos sistemas, el concepto de pH no puede ser aplicado. Por esta razón, se aplica el concepto de función de acidez de Hammett ( $H_0$ ). Esta es una función logarítmica, en la cual el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100% tiene un  $H_0$  de -11.9, y el  $\text{HF}$  anhidro un  $H_0$  de -11.0. Cualquier sólido con un  $H_0 < -11.9$ , es considerado un superácido<sup>4</sup>.

Los catalizadores sólidos que tienen propiedades ácidas son los que han encontrado mayor aplicación en la industria. Los catalizadores sólidos con propiedades básicas tienen aplicaciones más limitadas.



En los últimos 30 años, los sistemas catalíticos heterogéneos han alcanzado un desarrollo impresionante. Este hecho se atribuye a varios factores, siendo los siguientes los más importantes<sup>264</sup>:

- Los sistemas catalíticos heterogéneos, a diferencia de los homogéneos, permiten separar fácilmente los reactivos y productos del catalizador. De esta forma, no se requieren sistemas adicionales de purificación. Esto se puede lograr en operación continua, donde el catalizador puede en muchos casos regenerarse, y ser reutilizado. En la operación industrial, estos catalizadores deben exhibir gran estabilidad durante un largo periodo de tiempo.
- Los problemas de corrosión provocados por catalizadores como HF, HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> son eliminados.
- Los catalizadores sólidos pueden colocarse en contenedores sellados una vez que han perdido su actividad catalítica. Esto minimiza los problemas de contaminación ambiental generados por los catalizadores antes mencionados.
- Por lo general, las unidades que emplean sistemas heterogéneos tienen menos problemas de control del proceso.



- El manejo y transporte del catalizador es menos peligroso en comparación a los catalizadores líquidos antes mencionados.

Sin embargo, también existen algunos problemas, como son los siguientes<sup>3,5,6</sup>:

- Los catalizadores sólidos pueden perder paulatinamente su actividad. Esta desactivación se debe principalmente a la adsorción de compuestos que envenenan el catalizador, o a cambios químicos que modifican su estructura. En la industria petrolera, por ejemplo, la adsorción de carbón o de azufre sobre los catalizadores genera serios problemas, los cuales pueden solventarse a través de un proceso de regeneración.
- La inversión inicial para adquirir el catalizador es cuantiosa. Sin embargo, como ya se mencionó, se debe tomar en cuenta que en aplicaciones industriales su tiempo de vida es muy largo.

#### **CATALIZADORES ÁCIDOS SÓLIDOS EMPLEADOS EN LA ALQUILACIÓN DE ISOPARAFINAS A NIVEL LABORATORIO**

A continuación, se realizará un análisis de los catalizadores ácidos sólidos empleados en reacciones de alquilación que han sido reportados en la literatura. Los



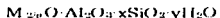
datos que se presentarán son todos a nivel de laboratorio. En el capítulo 1, se abordan los datos en unidades de planta piloto.

Estos catalizadores pueden dividirse en tres grupos: (1) zeolitas, (2) resinas de intercambio iónico, y (3) óxidos metálicos modificados. Las diferencias entre estos catalizadores estriban en su fuerza ácida, en el tipo de acidez (Bronsted, Lewis, o ambos), en su estructura, en la cantidad de sitios ácidos, etc.

#### • ZEOLITAS

Debido a la facilidad para controlar el tamaño de poro durante su fabricación, estos catalizadores se encuentran dentro del grupo de los llamados catalizadores de malla molecular. Por ejemplo, es posible fabricar una zeolita que permita la difusión de n-parafinas a su interior, y a su vez, impida el paso de isoparafinas. Estos catalizadores encuentran su principal aplicación en las industrias petrolera y petroquímica, exhibiendo en todas ellas propiedades ácidas<sup>7</sup>.

La composición de las zeolitas puede expresarse por la siguiente fórmula empírica:





donde  $x$  es igual a 2 o más, y  $n$  es la valencia del catión  $M$ . Para zeolitas naturales, el valor máximo de  $x$  es 10, mientras que para algunas zeolitas sintéticas, este valor tiende al infinito. Desde el punto de vista de su composición, las zeolitas pueden ser visualizadas como un derivado de la sílica ( $\text{SiO}_2$ ), y en general, se les conoce como silicoaluminatos. En las zeolitas sintéticas, el contenido de aluminio puede ser muy pequeño, por lo que su composición se aproxima a la de la sílica pura<sup>6</sup>.

Además de sus propiedades ácidas, este catalizador exhibe propiedades de intercambio iónico. La estructura de estos catalizadores es abierta, es decir, están formados por cavidades, que normalmente están llenas de agua. Esta estructura le confiere una alta porosidad, que permite el intercambio de varios cationes dentro y fuera de las mismas cavidades. El agua contenida dentro del catalizador se remueve por calentamiento a 200-300°C bajo vacío, o con un gas de arrastre. Este tratamiento no es suficiente para remover cationes orgánicos indeseables, que son eliminados con un tratamiento térmico posterior, o con un agente oxidante. Estos tratamientos no modifican la estructura del sólido<sup>6</sup>.

El intercambio iónico sólo está limitado al libre paso de los cationes por los poros. Después del intercambio, el tamaño de los poros se modifica, dependiendo del volumen ocupado por los cationes, así como de su posición dentro de las cavidades.

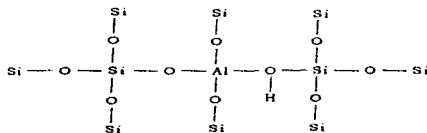


Los diferentes tipos de zeolitas se distinguen por sus relaciones de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . En la siguiente tabla, se muestran tres tipos de zeolitas con su respectiva relación:

ALGUNOS TIPOS DE ZEOLITAS	
Zeolita	Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
X	2-3
Y	3-6
Beta	5-100

A mayores relaciones de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , las zeolitas incrementan sus propiedades hidrofóbicas. Así mismo, como regla general, a mayores relaciones de este parámetro, se incrementa la estabilidad de las zeolitas frente a los ácidos, y a los tratamientos térmicos.

En la siguiente figura, se muestra la estructura general de las zeolitas ácidas:





Los grupos hidroxilo con hidrógenos muy ácidos son la fuente de la actividad catalítica en las zeolitas ácidas. Estas propiedades ácidas se logran a través de reacciones de intercambio iónico. La acidez de estos hidrógenos es de tipo Bronsted<sup>7</sup>.

Entrando en el tema de la alquilación de isoparafinas con estos catalizadores, es importante mencionar que su actividad catalítica se observa a temperaturas moderadas (50-80°C), en comparación a otros catalizadores sólidos reportados.

Como ya se mencionó, en la fabricación de zeolitas sintéticas, es posible controlar adecuadamente el tamaño de poro. Para el proceso de alquilación se prefieren las zeolitas de poro grande, ya que los productos formados tienen un gran tamaño, y es necesario que cuenten con espacio suficiente para salir de las cavidades<sup>8</sup>.

Las pruebas de laboratorio realizadas con zeolitas muestran una actividad catalítica inicial hacia la alquilación muy alta. Sin embargo, en el transcurso de unos minutos, sufren una desactivación, que provoca un cambio en la trayectoria de las reacciones. Después de la desactivación, el producto principal proviene de reacciones de oligomerización de la olefina. La actividad inicial hacia la alquilación, la rapidez de desactivación, y la formación de oligómeros, dependen de la relación Si/Al en la zeolita, o lo que es equivalente, a la densidad y la fuerza de los sitios ácidos Bronsted<sup>9,10</sup>.



La desactivación de las zeolitas se atribuye al envenenamiento de los sitios ácidos, y al bloqueo de los poros por las moléculas formadas durante la alquilación y la oligomerización.

Se han desarrollado algunos métodos para regenerar las zeolitas desactivadas. Por ejemplo, las zeolitas beta pueden regenerarse por calcinación en una corriente de aire a 500°C durante 10 horas<sup>2</sup>. Otro tipo de zeolita, la faujasita 11-EMT, se le da el siguiente tratamiento con una corriente de aire: rampa de 5°C/min de la temperatura ambiente a 300°C; rampa de 2°C/min a 400°C, temperatura a la cual se mantiene durante 1 hora; rampa de 2°C/min a 450°C, temperatura a la cual se mantiene durante 30 minutos; rampa de 2°C/min a 600°C, temperatura a la cual se mantiene durante 10 horas. Este tratamiento por rampas se realiza para evitar el colapso de la estructura<sup>11</sup>. Es obvio que, bajo estas condiciones, estos catalizadores tienen una aplicación muy limitada, porque presentan actividad durante unas pocas horas, en el mejor de los casos, para posteriormente ser regeneradas durante 10 horas como mínimo.

Algunas otras conclusiones obtenidas en estos experimentos son:

- La reacción de alquilación es favorecida al incrementar tanto la concentración de sitios ácidos Bronsted, como su fuerza.



- Un incremento en la temperatura promueve la conversión inicial de la olefina, disminuye la rapidez de desactivación, y provoca una caída en la concentración de los octanos, debido a la presencia de reacciones de desintegración. Sin embargo, la concentración de trimetilpentanos se ve favorecida en la fracción de los octanos.
- El incremento de la relación isoparafina/olefina afecta a las reacciones secundarias de la olefina, pero incrementa la rapidez de desactivación.
- Una característica de las zeolitas es la adsorción preferencial de alquenos con respecto a los alcanos, lo que modifica la concentración dentro de los poros, y por lo tanto, la calidad del alquilado producido.

Actualmente, todos los intentos para emplear estos catalizadores en las reacciones de alquilación se centran en el estudio de la desactivación. Sin embargo, los resultados hasta este momento son muy desalentadores, y no se vislumbra una solución a corto plazo para este problema.



#### • RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Las resinas de intercambio iónico que pueden ser empleadas en la alquilación son las resinas de intercambio catiónico, las cuales exhiben propiedades ácidas. Las resinas de intercambio aniónico no funcionan, porque sus propiedades son básicas<sup>2</sup>. Este es el primer parámetro que se debe tomar en cuenta para seleccionar la resina de intercambio adecuada.

En la literatura se encuentran reportadas dos tipos de resinas que presentan actividad catalítica hacia la alquilación: resinas de poliestireno con grupos ácidos sulfónicos (Amberlyst)<sup>1</sup>, y resinas perfluoradas de intercambio iónico (Nafion). Ambos son catalizadores comerciales<sup>12</sup>.

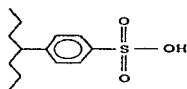
#### • AMBERLYST<sup>†</sup>

Estas resinas de intercambio iónico están formadas por cadenas de poliestireno entrecruzadas con divinilbenceno (DVB)<sup>13</sup>. Dentro de la cadena polimérica existen grupos sulfónicos. La estructura de estos grupos se muestra en la siguiente figura:

---

<sup>†</sup> Marca registrada de Rohm and Haas Company





La acidez tipo Bronsted en este catalizador se debe al protón del grupo sulfónico. El carácter ácido de este protón se asocia a una deslocalización de la densidad electrónica hacia la parte sulfónica <sup>14</sup>.

Los diferentes tipos de resina difieren en su contenido de divinilbenceno (reticulante), y en la concentración de unidades ácidas por unidad de volumen <sup>15</sup>.

Ahora bien, estas resinas también se clasifican en dos grupos, dependiendo de su estructura en el espacio: resinas tipo gel y resinas macroreticulares. El Amberlyst pertenece al segundo grupo. Sin embargo, para comprender su estructura, es necesario comprender en primer lugar la estructura de las resinas tipo gel o gelulares.

Las resinas tipo gel son partículas esféricas rígidas y transparentes. Cuando estas partículas están completamente secas, la matriz polimérica está colapsada hacia el centro, a causa de fuerzas de interacción entre las cadenas de poliestireno. En estas condiciones, la matriz polimérica es totalmente impermeable a cualquier molécula incapaz de vencer a estas fuerzas.



Para emplear estas resinas como catalizadores, es necesario que los reactivos, o algún solvente, sean capaces de vencer las fuerzas de interacción en la matriz polimérica, permitiendo de esta forma el paso de los reactivos hacia los sitios catalíticos activos. A estas resinas se les llama resinas tipo gel porque no tienen porosidad dentro de la matriz polimérica. Cuando estas resinas se dilatan, se genera cierta microporosidad, que no es permanente durante el transcurso del tiempo. Estas resinas se caracterizan por un contenido de divinilbenceno menor al 12%. A niveles más altos de este reticulante, la matriz polimérica presenta mayor resistencia para hincharse. Los medios adecuados para la dilatación de la resina deben tener propiedades polares<sup>13,15</sup>. En la siguiente tabla, se muestran las propiedades de algunos tipos de resinas gelulares<sup>16</sup>:

PROPIEDADES DE CATALIZADORES DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO MICRORETICULARES (TIPO GEL) AMBERLITE <sup>†</sup>					
Resina	Estructura	Funcionalidad	% DVB	Contenido de humedad	Capacidad de intercambio, meq/g
Amberlite IR-118	Estireno-DVB	RSO <sub>3</sub> H	4-5	58	5.0
Amberlite IRF-66	Estireno-DVB	RSO <sub>3</sub> H	8	46	5.0
Amberlite IR-120	Estireno-DVB	RSO <sub>3</sub> H	8	46	5.0
Amberlite IR-124	Estireno-DVB	RSO <sub>3</sub> H	12	39	5.0

<sup>†</sup> Marca registrada de Rohm and Haas Company



Las resinas macrorreticulares tienen una estructura heterogénea. Consisten en aglomerados de microesferas gelulares muy pequeñas. Cada una de estas microesferas tiene una matriz polimérica idéntica a la de las resinas tipo gel, pero son de mucho menor tamaño. En el proceso de aglomeración de estas microesferas, se generan poros entre las partículas, de gran tamaño en comparación a los microporos que se forman en las resinas tipo gel.

Estos catalizadores exhiben actividad catalítica en medios polares o no polares, porque los poros formados son permanentes. De esta característica surgió el nombre de resinas macrorreticulares <sup>15</sup>.

En la siguiente tabla, se muestran las propiedades de estas resinas <sup>16</sup>:

PROPIEDADES DE CATALIZADORES DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO MACRORRETICULARES AMBERLYST					
Resina	Estructura	Funcionalidad	Porosidad, %	Área superficial, m <sup>2</sup> /g	Capacidad de intercambio, meq/g
Amberlyst 15	Estireno-DVB	RSO <sub>3</sub> H	32	45	4.6
Amberlyst XN-1005	Estireno-DVB	RSO <sub>3</sub> H	42	130	3.4
Amberlyst XN-1010	Estireno-DVB	RSO <sub>3</sub> H	47	570	3.3
Amberlyst XN-1011	Estireno-DVB	RSO <sub>3</sub> H	24	28	4.2



Las funciones del entrecruzamiento con DVB son muy importantes en estos catalizadores. Estas funciones son modificadas de acuerdo al porcentaje de DVB presente en la resina. Los beneficios de este entrecruzamiento son <sup>(15)</sup>:

- Le confiere a la matriz polimérica la propiedad de ser insoluble en solventes miscibles.
- Controla los cambios en el volumen del catalizador cuando éste se hincha.
- Genera estabilidad dimensional, de tal forma que la resina es menos susceptible a una deformación, y más resistente al desarrollo de rupturas.

La limitación más importante en el uso de estas resinas de intercambio iónico como catalizadores es la temperatura. Las resinas de intercambio catiónico tipo gel deben operar a temperaturas abajo de 125°C, para conservar sus propiedades catalíticas durante un mayor periodo de tiempo. Las resinas macroreticulares pueden operar a mayores temperaturas, que no excedan los 150°C. Como regla general, a mayor nivel de entrecruzamiento, menor estabilidad térmica <sup>(14,15)</sup>.

En el caso de la alquilación de isoparafinas, es lógico pensar que la resina adecuada debe ser macroreticular, ya que en la mezcla de reacción no existen sustancias polares que dilaten a las resinas tipo gel.



Las resinas macroreticulares han sido probadas en la alquilación de isoparafinas. Las resinas empleadas en esos experimentos fueron el Amberlyst-15 y el Amberlyst XN-1010. Ninguno de estos catalizadores fue activo por si solo. Sin embargo, ambos presentaron actividad catalítica hacia la alquilación en presencia de  $\text{BF}_3$  en exceso. Este compuesto es un ácido de Lewis. También se demostró que el  $\text{BF}_3$  solo no presenta actividad hacia la alquilación <sup>17,18</sup>.

Los investigadores propusieron la formación de un complejo entre los grupos ácidos de la resina y el ácido de Lewis, dando lugar a un incremento sustancial en la fuerza ácida del catalizador.

El reactor empleado en estos experimentos fue de tipo semicontinuo, donde se alimenta la isoparafina y la resina en primer término. Posteriormente, se alimenta  $\text{BF}_3$  durante un tiempo determinado, para generar al catalizador in situ. La olefina se alimenta con un flujo constante durante toda la reacción.

Uno de los resultados más interesantes fue el determinar que el hidrógeno ácido del grupo sulfónico es esencial para lograr la alquilación. Esta conclusión fue obtenida al intercambiar estos hidrógenos ácidos del Amberlyst-15 con sodio (intercambio realizado con  $\text{NaOH}$ ), y comparar ambos catalizadores. Los resultados a  $40^\circ\text{C}$ , con una relación isobutano/buteno de 5, son:



# ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

COMPARACIÓN ENTRE AMBERLYST-15 Y AMBERLYST-15 INTERCAMBIADO CON NaOH		
Catión en la resina	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
% Conversión de la olefina	100	91
g C <sub>8</sub> <sup>+</sup> producidos / g C <sub>12</sub> <sup>+</sup> alimentados	1.95	0.93

En este caso, la cantidad de C<sub>8</sub><sup>+</sup> producidos se correlaciona con las reacciones propias de alquilación; por lo tanto, los resultados indican que las resinas no modificadas con NaOH, presentan las mejores condiciones para llevar a cabo la reacción.

También fueron analizadas varias condiciones de operación en este sistema. Las conclusiones más importantes al respecto son:

- La calidad del alquilado se deteriora cuando se incrementa el espacio velocidad de la olefina.
- La calidad del alquilado se deteriora al reducir la relación isobutano/olefina.
- Las resinas con mayor área superficial mejoran la calidad del producto, tanto en términos de la fracción de TMP en el alquilado, como en el número de octano.



- Al alimentar diferentes olefinas, se encontraron resultados muy interesantes en el caso del isobuteno. Para esta olefina, la concentración de TMP en la fracción C<sub>5</sub>\* fue la menor de todas; sin embargo, el número de octano en esta fracción C<sub>5</sub>\* fue mayor. Esta característica es extraña, ya que el número de octano del alquilado siempre se ha asociado a la producción de TMP. Los resultados de estos experimentos son los siguientes:

EFECTO DE LA ALIMENTACIÓN DE DIFERENTES OLEFINAS			
	trans-2-Buteno	1-Buteno	Isobuteno
g C <sub>5</sub> * producidos / g C <sub>4</sub> * alimentados	1.88	2.06	1.82
% Peso de TMP en C <sub>5</sub> *	69.7	64.3	59.0
% Peso de TMP en C <sub>6</sub>	88.3	83.2	87.4
% Peso de C <sub>5</sub> * en C <sub>5</sub> *	11.6	14.2	18.4
RON del alquilado C <sub>5</sub> *	96.5	93.4	97.7
T = 40°C. Relación isobutano/buteno = 5.1. 100% conversión de la olefina.			

- Tanto la selectividad hacia los TMP, como el número de octano del alquilado C<sub>5</sub>\*, se incrementan al disminuir la temperatura, como se observa en la siguiente tabla:

EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN				
T, °C	0	20	40	60
g C <sub>5</sub> * producidos / g C <sub>4</sub> * alimentados	1.96	1.99	1.88	1.81
% Peso de TMP en C <sub>5</sub> *	90.3	80.6	69.7	50.6
% Peso de TMP en C <sub>6</sub>	97.1	93.5	88.3	77.5
% Peso de C <sub>5</sub> * en C <sub>5</sub> *	4.2	9.2	11.6	20.7
RON del alquilado C <sub>5</sub> *	101.9	99.1	96.5	96.0
Relación isobutano/trans-2-buteno = 5.1. 100% conversión de la olefina.				



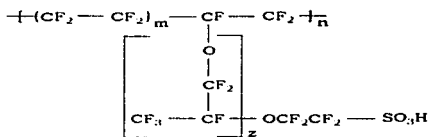
Este trabajo experimental condujo al desarrollo de una patente para realizar reacciones de alquilación con estos catalizadores en un reactor continuo. Las condiciones de reacción son muy parecidas a las ya mencionadas. Sin embargo, en esta patente se incluye una regeneración del catalizador. Esta regeneración consiste en realizar una extracción de contaminantes de la resina con un solvente polar. Los solventes polares propuestos son agua, éteres, alcoholes, glicoles, y cetonas. El tratamiento se realiza a una temperatura menor a la del punto de ebullición del solvente <sup>18</sup>.

En la literatura se reporta otro sistema parecido, el cual consiste en una resina de intercambio iónico modificada con  $AlCl_3$ , nuevamente, un ácido de Lewis. Este catalizador presenta propiedades superácidas. En la preparación del catalizador, se forma  $HCl$ , y un nuevo enlace dentro de la cadena polimérica. La relación de  $S:Al:Cl$  en este sistema es de 2:1:2. Este catalizador ha sido empleado en reacciones de isomerización. Sin embargo, por su analogía con el sistema anterior, este sólido superácido puede en un momento dado ser empleado en reacciones de alquilación <sup>19</sup>.



- NAFION<sup>®</sup>

Este catalizador es una resina de intercambio iónico perfluorada. Su estructura química se muestra en la siguiente figura 2:



donde  $m = 5-13.5$ ,  $n \sim 1000$ ,  $y, z = 1, 2, 3, \dots$

La acidez proviene del hidrógeno del grupo sulfónico perfluorado. La función de acidez de Hammett para este catalizador se encuentra entre  $-11$  y  $-15^{12}$ .

La estructura del Nafion tiene dos secciones con diferentes propiedades. Existe una región hidrofóbica (-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-), y una hidrofílica (-SO<sub>3</sub>H) bien definidas. Esta característica ha sido estudiada cuidadosamente para determinar su efecto sobre las reacciones catalíticas.

\* Marca registrada de E.I. du Pont de Nemours & Company



Otra característica importante de este polímero es su capacidad de intercambio iónico. De acuerdo a su composición, esta capacidad de intercambio se encuentra en el intervalo de 0.55-1.05 meq/g. Cuando el polímero no ha sido intercambiado por otros cationes, y conserva todos sus hidrógenos ácidos, se le conoce como Nafion-H.

Estas resinas tienen gran estabilidad química y térmica. En sistemas anhidros, la temperatura máxima de operación es de 180°C. En sistemas acuosos, esta temperatura tiene un límite máximo de 240°C. Es resistente a ácidos fuertes, bases fuertes, y a muchos agentes oxidantes y reductores. Es insoluble en la mayoría de los solventes, pero puede dilatarse en su presencia.

En la literatura se reportan datos de reacciones de alquilación de isoparafinas con Nafion-H. Este catalizador tuvo el mismo problema de desactivación que presentan las zeolitas. Esta desactivación provoca un cambio en la trayectoria de las reacciones, para que en un cierto momento, la oligomerización sea más importante que la alquilación<sup>20</sup>.

El reactor empleado fue semicontinuo, muy parecido al ya descrito en la sección anterior. La temperatura de reacción fue de 80°C, con una atmósfera inerte de nitrógeno. El tiempo de reacción fue de 3 horas.



Se realizaron análisis microscópicos en el catalizador desactivado. Los resultados indican la presencia de depósitos de carbón adsorbidos en la superficie catalítica.

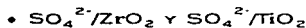
En este sistema de reacción ocurrió un evento muy interesante: la concentración de los TMP en el alquilado se acerca a las predicciones termodinámicas. Esto significa que el sistema está controlado por la termodinámica, y no por la cinética del proceso. Ya se había mencionado en el capítulo anterior, que en los sistemas empleados comercialmente sucede absolutamente lo contrario.

#### • ÓXIDOS METÁLICOS MODIFICADOS

En su afán por desarrollar catalizadores sólidos superácidos, los investigadores propusieron modificar algunos catalizadores sólidos con otros compuestos, donde el sólido actúa como un soporte. La unión entre estos compuestos puede ser física o química. El desarrollo de estos catalizadores ha sido muy complicado, porque en muchos de los casos, bajo las condiciones de reacción del sistema, los compuestos adicionados al sólido se desprenden, perdiendo el catalizador toda su actividad<sup>2</sup>.



En esta sección, se analizarán los catalizadores óxidos metálicos que han sido modificados para generar propiedades superácidas en sus centros activos, y a su vez, han presentado actividad hacia la alquilación de isoparafinas.



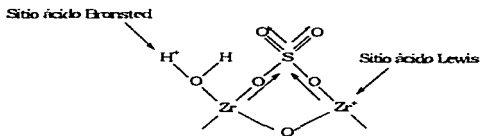
Desde hace algún tiempo, se sabe que algunos catalizadores modifican su actividad catalítica cuando se someten a un tratamiento con azufre. Este tratamiento se realiza por lo general con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Bajo este tratamiento, el azufre queda unido al sólido como  $\text{SO}_4^{2-}$ . El efecto de este ion sobre la actividad se debe a un cambio en la acidez sobre la superficie catalítica, generando una propiedad superácida <sup>2</sup>.

Otra característica importante en estos sistemas, es que no todos los óxidos metálicos generan propiedades superácidas cuando son tratados con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Por ejemplo, los siguientes óxidos son algunos de ellos:  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , y  $\text{CrO}_3$ . Sin embargo, los siguientes óxidos metálicos sí presentan propiedades superácidas:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , y  $\text{SiO}_2$ .



Los sitios activos en estos catalizadores son de tipo Lewis. Sin embargo, en presencia de agua, pueden generarse sitios Brønsted, como se observa en la siguiente figura 2:



Este intercambio de sitios ácidos puede modificarse dependiendo de la cantidad de agua presente en el sólido.

En una forma muy general, el método para soportar el grupo  $\text{SO}_4^{2-}$  consta de dos pasos: (1) impregnación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en el sólido, y (2) un proceso de calcinación, a temperaturas de  $200\text{-}800^\circ\text{C}$ . Estas temperaturas de calcinación permiten el uso posterior de estos catalizadores en procesos a muy altas temperaturas. Se han reportado reacciones químicas a  $500^\circ\text{C}$ .

El principal problema en estos catalizadores es la posible pérdida del grupo sulfato durante la reacción. Evidentemente, este hecho provocaría la desaparición de las propiedades superácidas en el sólido.



En la literatura se reportan reacciones de alquilación de isobutano con butenos en presencia de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  y  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ . Estas reacciones se llevaron a cabo en fase gas a presión atmosférica, en un reactor tubular<sup>21</sup>.

En primer lugar, se analizó el efecto de la temperatura de calcinación del sistema  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ . Los resultados son los siguientes (temperatura de reacción =  $100^\circ\text{C}$ , tiempo de reacción = 4 h, relación  $I/O$  = 4):

EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN EN EL SISTEMA $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$				
Temperatura de calcinación, $^\circ\text{C}$	200	400	650	800
Fuerza ácida, H <sub>a</sub>	> -12.70	≤ -12.70	≤ -16.12	≤ -12.70
g Alquilado producido / g cat. h	0.18	0.29	0.31	0.03
Selectividad de los C <sub>5</sub> , % peso	57	74	68	49

En este sistema, se observa un máximo en la producción de alquilado a una temperatura de calcinación de  $650^\circ\text{C}$ . Sin embargo, la selectividad máxima hacia los C<sub>5</sub> se obtiene a una temperatura de calcinación de  $400^\circ\text{C}$ . Esto confirma cambios estructurales dentro del sólido, dependiendo de la temperatura a la cual éste haya sido calcinado.

Posteriormente, se realizaron otras pruebas para este catalizador calcinado a  $650^\circ\text{C}$ . Se colocaron 5 muestras de  $\text{ZrO}_2$ , antes de la impregnación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a calentar a diferentes temperaturas. En seguida, se los impregnó el ácido, y se



calcinaron a 650°C. Los resultados se muestran en la siguiente tabla (temperatura de reacción = 100°C, tiempo de reacción = 4 h, relación I/O = 4):

EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN EN EL $ZrO_2$ VIRGEN SOBRE EL CATALIZADOR $SO_4^{2-}/ZrO_2$ CALCINADO A 650°C					
Temperatura de calcinación, °C	200	400	500	600	800
Fuerza ácida, H <sub>2</sub>	≤ -16.12	≤ -16.12	≤ -13.75	≤ -12.70	> -12.70
g Alquilado producido / g cat.·h	0.30	0.25	0.23	0.18	0.10
Selectividad de los Cs, % peso	68	71	52	41	39

Esto demuestra a su vez, que el tratamiento dado al óxido metálico virgen también influye sobre la estructura final del óxido sulfatado.

También es importante mencionar que en ambos catalizadores,  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  y  $SO_4^{2-}/TiO_2$ , se presentan problemas de desactivación durante las 4 horas de reacción. Sin embargo, estos problemas dependen de la temperatura de calcinación a la cual hayan sido sometidos. En el caso del  $SO_4^{2-}/ZrO_2$ , la temperatura óptima de calcinación es de 650°C, y para el  $SO_4^{2-}/TiO_2$ , es de 500-550°C.

Se realizó un análisis del producto alquilado a diferentes temperaturas de reacción. Los resultados se muestran en la siguiente tabla (relación I/O = 2.8, tiempo de reacción = 4 h):



EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN SOBRE LA ALQUILACIÓN EMPLEANDO $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ COMO CATALIZADOR				
Temperatura de reacción, °C	50	100	150	200
g Alquilado producido / g cat., h	0.133	0.399	0.374	0.075
Selectividad a los $\text{C}_8$ , % peso	33.9	65.9	93.0	98.0

En otra prueba aparte, se alimentó isobutano puro al reactor a 100°C, empleando  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  como catalizador. El análisis indicó una conversión del 1% hacia n-butano. Este experimento indica que el catalizador no sólo activa a los butenos, sino también al isobutano. Así, es muy probable que la actividad y selectividad de los catalizadores superácidos empleados en la alquilación, estén relacionadas con la activación de la isoparafina y la olefina en los sitios ácidos.

•  $\text{BF}_3/\text{SiO}_2$

Este sistema se reporta en una patente, en la cual se realizan reacciones de alquilación en un reactor continuo agitado. El catalizador es preparado in situ dentro del reactor antes de iniciar las reacciones. El  $\text{BF}_3$  se alimenta en exceso, para asegurar la saturación de los sitios activos del catalizador. Adicionalmente, se requieren cantidades controladas de agua para mantener la actividad del catalizador durante un mayor período de tiempo<sup>22</sup>.



Aparte del  $\text{SiO}_2$ , también es posible modificar al  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Y por otro lado, además del  $\text{BF}_3$ , pueden emplearse otros ácidos de Lewis como  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ , y  $\text{AlCl}_3$ . La cantidad de agua requerida también es función del ácido de Lewis empleado.

En la siguiente tabla, se muestra una comparación entre dos experimentos. La diferencia entre ellos estriba en la presencia de agua (temperatura de reacción =  $20^\circ\text{C}$ , relación isobutano/olefina = 10, composición de la olefina, % peso: 42.5% propileno, 13.7% 1-buteno, 28.2% cis + trans-2-buteno, y 15.6% isobuteno):

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE AGUA EN EL ALQUILADO		
	$\text{BF}_3/\text{SiO}_2$	$\text{BF}_3/\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$
g $\text{C}_5^+$ producidos / g olefina alimentada	2.1	2.1
Composición de $\text{C}_5^+$ , % peso		
$\text{C}_5$	3.4	2.7
$\text{C}_6$	3.3	2.3
$\text{C}_7$	29.1	27.1
$\text{C}_8$	54.7	61.4
$\text{C}_9^+$	9.6	6.4
RON	91	93
MON	89	90

Una característica peculiar de este sistema es que se produce una gran cantidad de  $\text{C}_5^+$ , y el número de octano es alto. En los procesos comerciales de alquilación, el número de octano es inversamente proporcional a la cantidad de  $\text{C}_5^+$  producidos.



♦  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-BF}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  SOPORTADOS EN  $\text{SiO}_2$  Y  $\text{ZrO}_2$

Estos catalizadores presentaron actividad catalítica hacia la alquilación. Así mismo, el grado de desactivación fue menor en comparación a otros catalizadores empleados anteriormente<sup>20</sup>.

La impregnación se realiza primeramente con una mezcla de  $\text{BF}_3$  gas disuelto en una solución al 85% en peso de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Posteriormente, se agrega una determinada cantidad de agua y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Se determinó que el  $\text{BF}_3$  produce un efecto inductivo para incrementar la fuerza ácida de los sitios activos, mientras que el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , provoca un incremento sustancial en el número de estos sitios ácidos. Posterior a la impregnación, el catalizador se filtra, y se seca a  $110^\circ\text{C}$ .

Las conclusiones más importantes de este trabajo son:

- Tanto la conversión de la olefina, como la selectividad hacia los  $\text{C}_6$ , se incrementan al aumentar la concentración de  $\text{BF}_3$ . Sin embargo, existe un límite, ya que un gran exceso puede afectar ambos valores.



- La temperatura óptima de operación se encuentra entre 40-60°C. Mayores temperaturas provocan la acumulación de depósitos de carbón sobre el catalizador.
- Un incremento en la cantidad de sitios ácidos fuertes provoca un incremento en la actividad hacia la alquilación, disminuyendo los productos de polimerización de los butenos.
- Aunado a la producción de depósitos de carbón, la desactivación también se debe a la pérdida de sitios ácidos por deshidratación.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1) Smith, J.M., "Chemical engineering kinetics," McGraw-Hill, 1981, 298-326.
- 2) Arata, K., "Solid superacids," Advances in Catalysis, 37, 1990, 165-211.
- 3) Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y., and Hattori, H., "New solid acids and bases. Their catalytic properties," Studies in Surface Science and Catalysis, 51, 1989, 1-15, 173-183, 339.
- 4) Olah, G.A., Surya, G.K., and Sommer, J., "Superacids," Science, 5 October 1979, 13-20.



- 5) Kunin, R., "Catalysis with ion exchange resins," Amber-hi-lites No. 127, Rohm and Haas Company, March 1972.
- 6) Kunin, R., "Catalysis with ion exchange resins (continued)," Amber-hi-lites No. 135, Rohm and Haas Company, July 1973.
- 7) Rabo, J.A., "Unifying principles in zeolite chemistry and catalysis," Catal. Rev.-Sci. Eng., 23(1&2), 1981, 293-313.
- 8) Kerr, G.T., "The synthesis and properties of two catalytically important zeolites," Catal. Rev.-Sci. Eng., 23(1&2), 1981, 281-291.
- 9) Corma, A., Gómez, V., and Martínez, A., "Zeolite beta as a catalyst for alkylation of isobutane with 2-butene. Influence of synthesis conditions and process variables," Applied Catalysis A: General, 119, 1994, 83-96.
- 10) Corma, A., and Martínez, A., "Chemistry, catalysts, and processes for isoparaffin-olefin alkylation: actual situation and future trends," Catal. Rev.-Sci. Eng., 35(4), 1993, 483-570.
- 11) Rørvik, T., Mostad, H., Ellestad, O.H., and Stöcker, M., "Isobutane/2-butene alkylation over faujasite type zeolites in a slurry reactor. Effect of operating conditions and catalyst regeneration," Applied Catalysis A: General, 137, 1996, 235-253.
- 12) Waller, F.J., "Catalysis with metal cation-exchanged resins," Catal. Rev.-Sci. Eng., 28(1), 1986, 1-12.
- 13) Pitochelli, A.R., "Ion exchange catalysis and matrix effects," Rohm and Haas Company, 1976, 1-19.



- 14) Mota, C., Menezes, S.C., Nogueira, L., and Kover, W.B., "Mechanistic studies of isopentane activation over solid acid catalysts. H-D exchange with USY zeolite, amorphous silica-alumina and Amberlyst-15," *Applied Catalysis A: General*, 146, 1996, 181-192.
- 15) Albright, R.L., and Jakovac, L.J., "Catalysis by functionalized porous organic polymers," Rohm and Haas Company, 1985, 1-28.
- 16) Amber-ht-lites No. 128, Rohm and Haas Company, May 1972.
- 17) Huang, T.J., and Yurchak, S., "Isoparaffin/olefin alkylation over resin/boron trifluoride catalysts," ACS Symposium Series No. 55, American Chemical Society, 1977, 75-88.
- 18) Huang, T.J., and Yurchak, S., "Isoparaffin-olefin alkylation with regeneration of resin/boron trifluoride catalyst," U.S. Patent, 3855343, 17 December 1974.
- 19) Magnotta, V.L., and Gates, B.C., "Superacid polymers: paraffin isomerization and cracking in the presence of  $AlCl_3$ -sulfonic acid resin complexes," *Journal of Catalysis*, 46, 1977, 266-274.
- 20) Rorvik, T., Dahl, I.M., Mostad, H.B., and Ellestad, O.H., "Nafion-H as catalyst for isobutane/2-butene alkylation compared with a cerium exchanged Y zeolite," *Catalysis Letters*, 33, 1995, 127-134.
- 21) Guo, C., Yao, S., Cao, J., and Qian, Z., "Alkylation of isobutane with butenes over solid superacids,  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  and  $SO_4^{2-}/TiO_2$ ," *Applied Catalysis A: General*, 107, 1994, 229-238.



- 22) Child, J.E., Chou, T.S., Haas, A., Kennedy, C.R., Ragonese, F.P., and Tabak, S.A., "Heterogeneous isoparaﬃn/olefin alkylation," U.S. Patent, 4956518, 11 September 1990.
- 23) Guo, C., Liao, S., Qian, Z., and Tanabe, K., "Alkylation of isobutane with butenes over solid acid catalysts," *Applied Catalysis A: General*, 107, 1994, 239-248.
- 24) "HPI Impact: Ion exchange resins growing at 3.7%/yr," *Hydrocarbon Processing*, July 1992, 31.



## SEGUNDA PARTE

### DESARROLLO EXPERIMENTAL



## CAPÍTULO 4

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

Como se había establecido anteriormente, uno de los objetivos de este trabajo es realizar pruebas de actividad catalítica hacia la alquilación con diferentes catalizadores ácidos sólidos. En este capítulo, se describirá el desarrollo experimental planteado para llevar a cabo estas pruebas.

#### DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN

##### • REACTOR

El reactor empleado en esta experimentación es de marca Parr, modelo 4842, con una capacidad de 300 mL. El material de construcción es acero inoxidable 316.

El reactor cuenta con un termopar en su interior, con el cual se registra la temperatura de reacción. Para operar el reactor a mayores temperaturas con respecto a la temperatura ambiente, se emplea una canastilla de calentamiento equipada con resistencias eléctricas. Ambos aditamentos están conectados a un equipo de control, con el cual es posible mantener la temperatura de reacción deseada. Las reacciones de

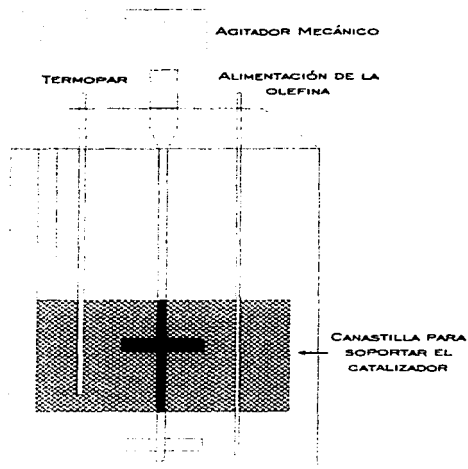


alquilación son exotérmicas, por lo que se registra un incremento importante en la temperatura cuando algún catalizador presenta actividad. En estas condiciones, el controlador no tiene capacidad para mantener la temperatura constante, ya que no cuenta con un sistema de enfriamiento. Para eliminar este problema, el operador puede retirar manualmente la canastilla de calentamiento, y mantener la temperatura lo más cercana posible al valor determinado. Con esta operación, es posible mantener la temperatura de reacción con un intervalo de tolerancia de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ .

El sistema de agitación del reactor consta de un motor eléctrico, con el cual es posible modificar la velocidad de agitación. Dentro del reactor, existen dos propelas para promover la agitación. La primera de ellas, se encuentra muy cerca del fondo del reactor, y es de tipo turbina con aspas inclinadas. La segunda propela, se encuentra en la parte media del reactor. Esta propela es tipo marina con 4 aspas. La velocidad de agitación empleada en todos los experimentos realizados fue de 1600 rpm.

Dentro del reactor está colocada una canastilla para soportar al catalizador. Las dimensiones de esta canastilla permiten que el catalizador se encuentre sumergido totalmente en la fase líquida. El diagrama del reactor se muestra en la siguiente figura:





Desde el punto de vista de operación, es posible emplear este reactor en dos formas diferentes: como reactor intermitente, o semicontinuo. En ambos casos, se alimentan en primer lugar la isoparafina y el catalizador. Posteriormente, se alimenta la olefina en fase gas. En un reactor intermitente, la olefina se alimenta rápidamente



y a bajas temperaturas. En un reactor semicontinuo, la olefina se alimenta con un flujo constante a lo largo de toda la reacción.

Desde el punto de vista del proceso de alquilación, la diferencia fundamental entre estas dos configuraciones de reactor radica, principalmente, en el valor de la relación isoparafina/olefina durante la reacción.

En el reactor intermitente, la relación isoparafina/olefina inicial corresponde al número de moles alimentados de isoparafina por número de moles alimentados de olefina. Si el catalizador no presenta actividad, esta relación se mantiene constante durante toda la reacción. Si el catalizador presenta actividad, esta relación sufrirá modificaciones a lo largo de toda la reacción. Estas modificaciones dependen de la rapidez de reacción en el sistema.

En el reactor semicontinuo, la relación isoparafina/olefina inicial es sumamente grande, ya que se alimenta poco a poco la olefina al reactor. Si el catalizador no presenta actividad, esta relación disminuirá de tamaño durante toda la corrida, y alcanzará su mínimo valor al final. Si el catalizador presenta actividad, esta relación de todos modos será muy grande durante toda la corrida, dependiendo así mismo, de la rapidez de reacción. En este sistema, se maneja el concepto de relación isoparafina/olefina externa. Esta relación se define como el número de moles de isoparafina alimentados al reactor por número de moles de olefina alimentados



durante toda la reacción. Es muy claro que, si el catalizador presenta actividad, la relación isoparafina/olefina dentro del reactor siempre estará muy por arriba de la relación isoparafina/olefina externa calculada.

Para el proceso en cuestión, a mayor relación de isoparafina/olefina, las reacciones de alquilación se ven favorecidas, mientras las reacciones secundarias se ven afectadas. Por esta razón, la operación del reactor semicontinuo se prefiere sobre la operación de un reactor intermitente.

#### • REACTIVOS

Los reactivos empleados en esta experimentación son fundamentalmente el isopentano (isoparafina), y el propileno (olefina). Esta selección se fundamentó en los siguientes aspectos:

1. El isopentano es un líquido a temperatura ambiente, aunque prácticamente se encuentra en su temperatura de ebullición. El isobutano, la isoparafina empleada a nivel industrial, es un gas a temperatura ambiente. Desde el punto de vista de operación, el isopentano es mucho más fácil de cuantificar, y de alimentar al reactor.



2. Desde el punto de vista químico, ambas isoparafinas presentan un carbono terciario equivalente, donde se llevan a cabo las reacciones químicas de alquilación. En este aspecto, se considera que la alquilación de isobutano e isopentano es equivalente. Muy probablemente, ambas isoparafinas presentan diferentes respuestas, en términos de magnitud, a los cambios en las condiciones de operación. Sin embargo, los fenómenos químicos presentes en ambos procesos deben ser similares, y por lo tanto, los cambios provocados por las diferentes condiciones de operación deben apuntar en la misma dirección.
3. Tomando en cuenta los dos argumentos anteriores, el isopentano se eligió para facilitar el manejo del sistema de reacción, sin demeritar los resultados que se obtengan en la experimentación.
4. En el laboratorio, se cuenta con un tanque de propileno, y con un tanque de 2-butenos (cis y trans). En la literatura, se reporta que los butenos son las olefinas que producen el alquilado de mayor calidad. Sin embargo, el propileno presenta una ventaja muy importante desde el punto de vista de operación: permite realizar reacciones de alquilación a presiones más altas, ya que su presión de vapor es mayor a la de los butenos. Este aspecto se magnifica en un reactor semicontinuo. Por ejemplo, a una temperatura de 30°C, o menos, la presión de vapor del isopentano dentro del reactor, ya no



permite la alimentación de butenos. En cambio, el propileno se manejó a temperaturas de operación de 80°C, en operación semicontinua. En base a este aspecto, se decidió emplear el propileno como la olefina de alquilación.

Las características de los reactivos empleados en este trabajo son:

COMPUESTO	PUREZA	PROVEEDOR
Propileno	99%	Linde de México, S.A. de C.V.
Isopentano	99% +	Aldrich Chemical Company, Inc.

#### MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE REACTIVOS Y PRODUCTOS

Para determinar la actividad catalítica de un catalizador, es necesario cuantificar tanto el consumo de reactivos en la reacción, como la aparición de los productos. Con este fin, en este trabajo se empleó un cromatógrafo de gases.

El cromatógrafo de gases empleado en esta experimentación, cuenta con un horno de temperatura programable, y con un detector de ionización de flama. Las características generales de este cromatógrafo son:



CROMATÓGRAFO DE GASES EMPLEADO EN ESTE TRABAJO	
Marca	Varian
Modelo	Star 3400 CX
Detector	Ionización de flama
Tipo de horno	Temperatura programable
Inyección de muestra	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Puerto para inyección con jeringa (fase líquida)</li> <li>• Válvula equipada con un lazo de 250 <math>\mu</math>L (fase gas)</li> </ul>
Interfase	Conexión directa a una computadora, en la cual se procesan los datos automáticamente

Como se observa en la tabla anterior, en este cromatógrafo es posible alimentar la muestra tanto en fase líquida, como en fase gas. En este trabajo, se emplearon ambos dispositivos de inyección.

En los sistemas cromatográficos, antes de tener la capacidad de realizar análisis confiables, es necesario llevar a cabo tres actividades fundamentales: (1) selección de la columna cromatográfica adecuada, (2) determinación de las condiciones de análisis del cromatógrafo, y (3) elaboración de las curvas de calibración para los reactivos y productos.

#### • SELECCIÓN DE LA COLUMNA CROMATOGRAFICA

La selección de una columna cromatográfica, se basa principalmente en las propiedades polares de las sustancias alimentadas al cromatógrafo. En este caso, los compuestos tienen propiedades no polares. La columna cromatográfica disponible en el



laboratorio, y que es adecuada para los compuestos presentes en la mezcla de reacción, es la siguiente:

COLUMNA CROMATOGRÁFICA	
Marca	Hewlett-Packard
Modelo	Ultra 1*
Fase	Metil silicón entrecruzado
Longitud	25 m
Diámetro interno	0.32 mm
Espesor de película	0.52 $\mu$ m

#### • DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE ANÁLISIS

Para obtener buenos resultados en la separación de los componentes alimentados al cromatógrafo, es posible modificar las condiciones de análisis empleadas. En este proceso de alquilación, este paso es muy complejo, porque el número de compuestos alimentados al cromatógrafo es muy grande.

Para determinar las condiciones óptimas de análisis, se prepararon en el laboratorio algunas mezclas sintéticas, las cuales contenían a los posibles productos de reacción. Con estas mezclas, se llevaron a cabo un gran número de análisis, modificando en cada caso alguna condición del cromatógrafo. De esta forma, paso a paso, fueron determinándose las condiciones de análisis en las cuales los picos cromatográficos se obtenían con la mejor resolución posible.

---

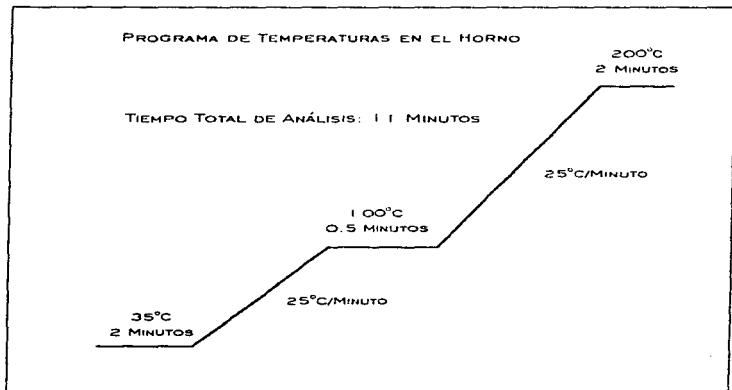
\* Marca registrada de Hewlett-Packard Company



Algunos aspectos importantes en la selección de estas condiciones de análisis fueron obtenidos en la literatura <sup>1,2,3</sup>.

En las siguientes tablas, se muestran las condiciones óptimas de análisis empleadas en este trabajo:

CONDICIONES DEL INYECTOR Y GAS DE ARRASTRE	
Temperatura del inyector	160°C
Gas de arrastre	Nitrógeno
Flujo del gas de arrastre	3.8 ml/min
Relación de split	160





DETECTOR DE IONIZACIÓN DE FLAMA	
Temperatura del detector	200°C
Gas combustible	Hidrógeno
Gas comburente	Aire sintético
Gas enmascarante	Nitrógeno
Flujo del gas combustible	30 mL/min
Flujo del gas comburente	300 mL/min
Flujo del gas enmascarante	25 mL/min
Atenuación	8
Rango	11

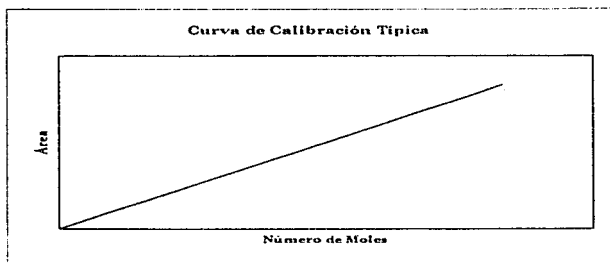
Una vez establecidas estas condiciones de operación, todos los análisis se realizan de la misma forma, garantizando reproducibilidad en las inyecciones, y permitiendo la comparación de resultados entre diferentes corridas.

#### • ELABORACIÓN DE CURVAS DE CALIBRACIÓN

Para realizar un análisis cuantitativo de la mezcla de reacción, es indispensable elaborar curvas de calibración de los reactivos y productos.

Para elaborar estas curvas de calibración, se inyectan al cromatógrafo los compuestos puros. Cada inyección corresponde a un número de  $\mu$ moles diferente, determinado por las propiedades físicas del compuesto. El detector del cromatógrafo emite una respuesta, y con ayuda de la computadora, ésta es traducida en una función de área. En la siguiente figura, se muestra una curva de calibración típica:





Todas las curvas de calibración empleadas en este trabajo de tesis, se reportan en el apéndice correspondiente.

#### • SISTEMA DE VAPORIZACIÓN Y TOMA DE LA MUESTRA LÍQUIDA

La mezcla de reacción obtenida en el proceso de alquilación es muy compleja, debido al número de compuestos presentes. Adicionalmente, existe otro problema de tipo operativo. Dentro del reactor empleado en este trabajo, la mezcla de reacción se encuentra en dos fases, líquida y gaseosa. En la fase líquida se llevan a cabo las reacciones químicas, mientras que la fase gaseosa contribuye con la presión necesaria para mantener presente a la fase líquida. Entre estas fases, existe un equilibrio termodinámico mientras el reactor se encuentre cerrado. Al abrir el reactor, se produce



una vaporización súbita de los compuestos más ligeros, modificando de esta forma la composición de la fase líquida.

Con el objeto de eliminar este problema, se diseñó un sistema de vaporización de una muestra líquida obtenida del reactor cerrado. Este sistema de vaporización cumple con los siguientes requisitos:

- Asegura que la muestra proveniente del reactor se encuentra en fase líquida antes de ser vaporizada. Si esto no ocurre, la composición de la muestra vaporizada no puede reproducirse en una segunda inyección.
- Reproduce las condiciones en las cuales se obtiene la muestra líquida para diferentes inyecciones. De esta forma, se pueden comparar los alquilados de diferentes reacciones.

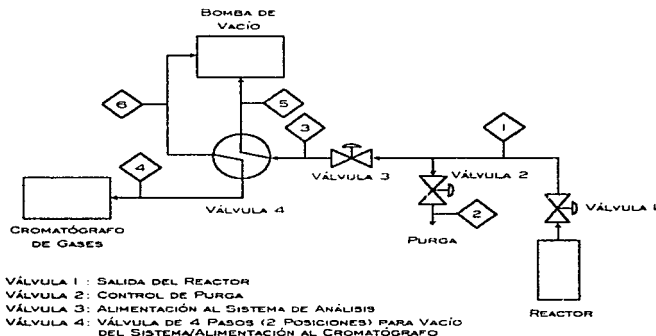
Desde el punto de vista de operación, el sistema de vaporización está dividido en dos secuencias: (1) preparación de la muestra líquida obtenida del reactor, y (2) alimentación al sistema de vaporización, para posteriormente realizar la inyección al cromatógrafo.



#### ♦ PREPARACIÓN DE LA MUESTRA LÍQUIDA

Para obtener la muestra líquida, se colocó un tubo de acero inoxidable dentro del reactor, cuyo extremo está sumergido en la fase líquida. Este tubo tiene el otro extremo fuera del reactor, conectado a una válvula. De esta forma, es posible obtener una muestra líquida sin necesidad de abrir el reactor.

El sistema de vaporización construido en el laboratorio se muestra en la siguiente figura:

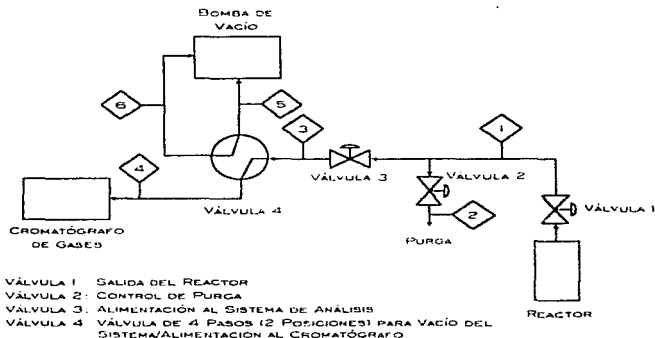




En esta etapa, el objetivo es extraer una muestra líquida del reactor, y colocarla en la línea 1. Por otro lado, también es necesario limpiar las líneas 3 y 4. Esta operación se lleva a cabo con una bomba de vacío. Adicionalmente, estas líneas se encuentran a una temperatura de 155-165°C, para facilitar la limpieza del sistema.

#### ♦ ALIMENTACIÓN AL SISTEMA DE VAPORIZACIÓN

En esta etapa, el sistema de vaporización opera de la siguiente manera:





En este caso, el objetivo es vaporizar la muestra líquida contenida en la línea 1. Una vez vaporizada, esta muestra puede alimentarse a la válvula de gases del cromatógrafo.

La válvula 4 se alinea de tal forma que las líneas 3 y 4 queden conectadas. Estas líneas tienen una presión de vacío de 20 mmHg, y permanecen a la temperatura antes mencionada. Estas condiciones permiten la vaporización súbita de la muestra líquida. Una vez vaporizada la muestra, se registra la presión en estas líneas. En todos los análisis la presión empleada fue de 5 psig.

#### • ALGORITMO DE CÁLCULO CON LOS DATOS CROMATOGRÁFICOS

Como se especificó anteriormente, este cromatógrafo está acoplado a una computadora, la cual registra la señal del detector, y la traduce en una función de área. Estos datos se emplean para calcular la composición de los compuestos presentes en la mezcla de reacción.

En este trabajo de tesis, no fue posible identificar a la mayoría de los compuestos presentes en la mezcla de reacción. Por esta razón, se aplicaron las siguientes aproximaciones:



- Para los compuestos no identificados, cuyo tiempo de retención se encuentre entre los tiempos de retención de la olefina y la isoparafina empleados, se considerará la misma curva de calibración de la olefina.
- Para los compuestos no identificados, cuyo tiempo de retención sea mayor al tiempo de retención de la isoparafina, se considerará la misma curva de calibración del 2,2,4-trimetilpentano.
- Para el cálculo de conversión de la olefina, se considerará que la suma de todos los productos obtenidos en la mezcla de reacción, corresponde a la producción única de 2,2,4-trimetilpentano. Es decir, esta aproximación implica la asociación de muchos compuestos en un pico cromatográfico único.

Todas estas aproximaciones son necesarias, al no tener la posibilidad de identificar a los productos de reacción. Sin embargo, en estudios posteriores, todos los resultados reportados en este trabajo de tesis podrán ser reprocesados, una vez que se tengan patrones de calibración para identificar a los compuestos. Esto es posible, gracias a que todos los cromatogramas están archivados en la computadora.

El algoritmo de cálculo para cuantificar el consumo de olefina, y la producción de compuestos alquilados, es el siguiente:



1. En base a los tiempos de retención, se identifican los picos de los reactivos (olefina e isoparafina). Con la curva de calibración correspondiente, la respuesta en área de estos compuestos es traducida a número de  $\mu$ moles.
2. En base a los tiempos de retención, se identifican todos los productos que sean posibles. Con la curva de calibración correspondiente, la respuesta en área de estos compuestos es traducida a número de  $\mu$ moles.
3. A los productos no identificados se les asigna un nombre por medio de una letra. Con la curva de calibración correspondiente, la respuesta en área de estos compuestos es traducida a número de  $\mu$ moles.
4. Se realiza el cálculo de número de  $\mu$ moles totales alimentados al cromatógrafo, empleando la ecuación de estado de gas ideal. El volumen del lazo del cromatógrafo es de 250  $\mu$ L, la temperatura del inyector es de 160°C, y la presión de alimentación es de 5 psig. Con estos datos, el número total de moles alimentados en cada corrida es de 7.82  $\mu$ moles.
5. Considerando que el único producto de reacción es el 2,2,4-trimetilpentano, se construye una tabla de conversión de la olefina vs. composición de la isoparafina, de la olefina, y del 2,2,4-trimetilpentano. Por ejemplo, para una



alimentación de 77 g de isopentano, y 2.5 g de propileno, la tabla correspondiente queda de la siguiente manera:

CÁLCULOS DE CONVERSIÓN DE LA OLEFINA CONSIDERANDO COMO ÚNICO PRODUCTO AL 2,2,4-TRIMETILPENTANO						
Conversión (%)	Moles de Isopentano	Moles de Propileno	Moles de 2,2,4-TMP	X Isopentano	X Propileno	X 2,2,4-TMP
0	1.0665	0.0594	0.0000	0.9473	0.0527	0.0000
10	1.0605	0.0534	0.0059	0.9470	0.0477	0.0053
20	1.0546	0.0475	0.0119	0.9467	0.0426	0.0107
30	1.0487	0.0416	0.0178	0.9464	0.0375	0.0161
40	1.0427	0.0356	0.0238	0.9461	0.0323	0.0216
50	1.0368	0.0297	0.0297	0.9458	0.0271	0.0271
60	1.0309	0.0238	0.0356	0.9455	0.0218	0.0327
70	1.0249	0.0178	0.0416	0.9452	0.0164	0.0383
80	1.0190	0.0119	0.0475	0.9449	0.0110	0.0441
90	1.0130	0.0059	0.0534	0.9446	0.0055	0.0498
100	1.0071	0.0000	0.0594	0.9443	0.0000	0.0557

6. Las últimas 3 columnas de la tabla anterior, corresponden a las fracciones mol de los reactivos, y del 2,2,4-trimetilpentano, en caso de que fuera el único producto de reacción. Esta composición expresada en fracción mol es indistinta si la mezcla se encuentra en fase gas, o en fase líquida. Por lo tanto, se puede asumir que ésta sería la composición de la mezcla de reacción dentro de la válvula de gases, en función de la conversión de la olefina. En base a esta aproximación, se multiplica el número de  $\mu$ moles totales presentes en la válvula de gases, previamente calculado (7.82  $\mu$ moles), por cada una de las fracciones mol de los compuestos. Posteriormente, para cada



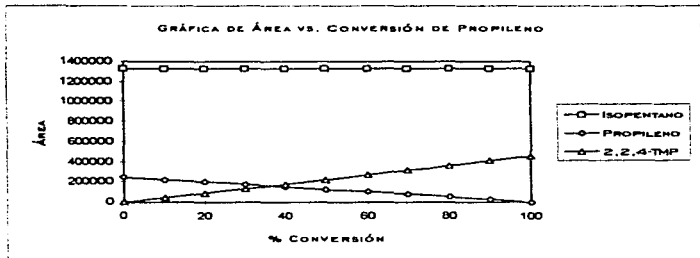
compuesto, se traduce este número de  $\mu$ moles en una función de área, correspondientes a las curvas de calibración. Los resultados para el ejemplo anterior son los siguientes:

COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA DE REACCIÓN EN LA VÁLVULA DE GASES						
Conversión (%)	$\mu$ Moles de Isopentano	$\mu$ Moles de Propileno	$\mu$ Moles de 2,2,4-TMP	Área Isopentano	Área Propileno	Área 2,2,4-TMP
0	7.3075	0.4125	0.0000	1328795	247128	0
10	7.4054	0.3732	0.0415	1328656	223594	43746
20	7.4031	0.3335	0.0834	1328516	199810	87959
30	7.4009	0.2934	0.1257	1328374	175771	132646
40	7.3987	0.2528	0.1685	1328230	151472	177814
50	7.3964	0.2118	0.2118	1328085	126911	223472
60	7.3941	0.1704	0.2556	1327938	102082	269627
70	7.3917	0.1285	0.2998	1327790	76980	316287
80	7.3894	0.0861	0.3445	1327640	51603	363462
90	7.3870	0.0433	0.3897	1327488	25944	411159
100	7.3846	0.0000	0.4354	1327335	0	459387

- Se suman las áreas de todos los productos reportados por la computadora. Se considera que este pico resultante corresponde a la producción única de 2,2,4-trimetilpentano. El área total de productos, se compara con los datos de la tabla anterior, y se interpola para determinar la conversión de propileno. En el caso de este ejemplo, un pico total con un área de 411159 unidades, correspondería a una conversión del 90% de propileno. Siempre se debe tener presente que este valor es una aproximación, función de las consideraciones mencionadas anteriormente. Sin embargo, es un valor válido para comparar



diferentes reacciones entre si. Los datos de la tabla anterior también pueden graficarse de la siguiente forma:



Como se observa en la gráfica, el área de isopentano no sufre modificación aparente a lo largo de la reacción. Esto se debe a que es alimentado en exceso estequiométrico con respecto al propileno.

8. Otro parámetro que es importante calcular en este sistema, es la selectividad hacia los productos formados. Esta selectividad se reporta como moles de producto formado por moles de olefina alimentada. Los moles de producto formado se calcularon en los pasos 1,2 y 3. Los moles de olefina alimentada se calcularon en la tabla anterior, y se reportan como  $\mu$ moles de



olefina al 0% de conversión. En el caso de este ejemplo, el número de  $\mu$ moles de olefina alimentada corresponden a 0,4125.

## BIBLIOGRAFÍA

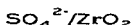
- 1) Whittemore, L.M., "High resolution gas chromatography of the gasolines and naphthas," Chromatographic Science Series No. 11, 1979, 41-74.
- 2) Durand, J.P., Boscher, Y., and Petroff, N., "Automatic gas chromatographic determination of gasoline components. Application to octane number determination," Journal of Chromatography, 395, 1987, 229-240.
- 3) Di Sanzo, F.P., Lane, J.L., and Yoder, R.E., "Application of state-of-the-art multidimensional high resolution gas chromatography for individual component analysis of gasoline range hydrocarbons," Journal of Chromatographic Science, 26, 1988, 206-209.



## CAPÍTULO 5

### DESCRIPCIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LOS CATALIZADORES QUE NO DEMOSTRARON ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA EL PROCESO DE ALQUILACIÓN

En este capítulo, se explicarán las características de los catalizadores probados en el laboratorio, los cuales no presentaron actividad catalítica hacia las reacciones de alquilación. Así mismo, se analizarán los resultados obtenidos durante estas reacciones, ya que, aunque estos catalizadores no presentaron actividad, si generaron bastante información de tipo operativo. En todas las reacciones se emplean isopentano y propileno, a menos que se especifique lo contrario.



Estos catalizadores fueron preparados en el laboratorio de acuerdo con los métodos de síntesis que están reportados en la literatura <sup>1,2</sup>. Para identificar a los diferentes catalizadores empleados, se mencionarán algunas diferencias en la síntesis de cada uno de ellos.



• CATALIZADOR # 1

Este catalizador fue preparado con un exceso del 20% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en la impregnación, y calcinado a  $650^\circ\text{C}$ . Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

CATALIZADOR	RELACIÓN I/O	T. $^\circ\text{C}$	P. PSIG	t. MIN
11.7 g	2.2	10	125	30
11.7 g	2.2	20	800	30
12.0 g	2.0	25	1000	120
Reactor intermitente				

El catalizador no presentó actividad alguna hacia la alquilación, o hacia la oligomerización de la olefina. Este catalizador también se probó en presencia de butenos (Aldrich Chemical Company, Inc), en los siguientes experimentos:

CATALIZADOR	RELACIÓN I/O	T. $^\circ\text{C}$	P. PSIG	t. MIN
9 g	22.0	10	70	30
9 g	22.0	80	110	60
Reactor intermitente				

De la misma forma, no presentó actividad alguna. Como se puede observar en la primera tabla, en las reacciones con propileno, la presión del sistema es considerable a bajas temperaturas. Éste es uno de los resultados que no se esperaban, el manejar presiones de tal magnitud a esas condiciones. Por el contrario, la cantidad



de butenos que es posible alimentar es mucho menor a la del propileno, por su baja presión de vapor, de tal forma que el sistema no se presiona tanto.

• CATALIZADOR # 2

La diferencia entre este catalizador, y el anterior, es que el tiempo de impregnación del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fue mayor. La temperatura de calcinación fue la misma,  $650^\circ\text{C}$ . Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

CATALIZADOR	RELACIÓN I/O	T, $^\circ\text{C}$	P, PSIG	t, MIN
10 g	1.5	10	150	60
10 g	1.5	30	1400	90
10 g	4.0	50	1200	100

Reactor intermitente

Nuevamente, este catalizador se empleó en la alquilación con butenos, a las siguientes condiciones, donde no mostró actividad:

CATALIZADOR	RELACIÓN I/O	T, $^\circ\text{C}$	P, PSIG	t, MIN
10 g	18.0	5	40	60
10 g	18.0	50	80	60

Reactor intermitente



• CATALIZADOR # 3

Este catalizador se impregnó con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante más tiempo, de tal forma que prácticamente se adicionaba gota a gota sobre el sólido. Además, no fue calcinado después de la impregnación. La olefina en este caso fue la mezcla de butenos. No presentó actividad catalítica. Las condiciones de reacción empleadas fueron las siguientes:

CATALIZADOR	RELACIÓN I/O	T, °C	P, PSIG	t, MIN
10 g	30.0	45	60	60
10 g	30.0	40	50	180
10 g	20.0	80	105	180
Reactor intermitente				

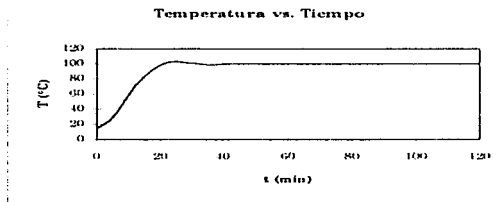
• CATALIZADOR # 4

Este catalizador es el mismo que el anterior, pero se calcinó a  $650^\circ\text{C}$ . Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

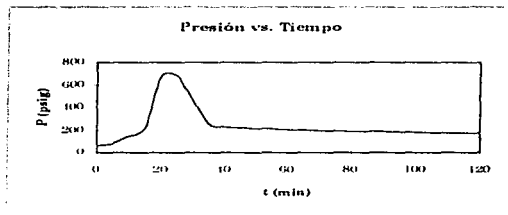
CATALIZADOR	RELACIÓN I/O	T, °C	P, PSIG	t, MIN
16 g	1.6	50	1600	280
16 g	3.0	100	680-170	120
Reactor intermitente				



Obsérvese en la tabla anterior, el cambio de presión experimentado en la segunda reacción. El reactor no tuvo fugas, por lo que la única explicación es la presencia de reacciones químicas. En el cromatograma, no se registraron picos en los tiempos de retención de los posibles productos de alquilación. Sin embargo, a tiempos de retención muy altos, se forma un pico muy ancho. Generalmente, esto significa que algunos compuestos se están condensando dentro de la columna. En este caso, se atribuye a la formación de oligómeros del propileno, ya que se calculó una conversión del 65% de la olefina. Evidentemente, estos compuestos son muy pesados en comparación a los productos de alquilación. Sin embargo, también es necesario mencionar que nunca se había operado a 100°C. Las gráficas de presión y temperatura vs. tiempo para esta reacción son las siguientes:







• CATALIZADOR # 5

Este es el mismo catalizador que el anterior, pero se calcinó a 300°C. Presentó una conversión de propileno hacia productos de oligomerización del 10%. Las condiciones de reacción empleadas fueron las siguientes:

CATALIZADOR	RELACIÓN I/O	T. °C	P. PSIG	t. MIN
10 g	2.5	100	900-720	60
Reactor intermitente				



• CATALIZADOR # 6

Este catalizador fue preparado con un gran exceso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y calcinado a  $650^\circ\text{C}$ . Presentó actividad hacia la oligomerización. La conversión de olefina fue del 15%. Las condiciones de operación empleadas fueron las siguientes:

CATALIZADOR	RELACIÓN I/O	T, $^\circ\text{C}$	P, PSIG	t, MIN
10.8 g	58	20	40	120
10.8 g	58	40	45	90
Reactor intermitente				

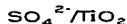
• CATALIZADOR # 7

Este catalizador también se preparó con un gran exceso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y se calcinó a  $650^\circ\text{C}$ . La diferencia con el catalizador anterior, fue un mayor tiempo de impregnación. Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

CATALIZADOR	RELACIÓN I/O	T, $^\circ\text{C}$	P, PSIG	t, MIN
10 g	15.0	70	90	120
Reactor semicontinuo				

Este catalizador no presentó ninguna actividad catalítica.





Este catalizador había sido sintetizado en el laboratorio antes de que este trabajo de tesis fuera planteado. Solamente quedaban pequeñas muestras de varios catalizadores, calcinados a diferente temperatura. En este trabajo, lo que se hizo fue mezclarlos, y emplearlos en las reacciones de alquilación. La mezcla contenía catalizadores calcinados a 450°C y 575°C.

Desafortunadamente, esta mezcla de catalizadores tampoco presentó actividad hacia ninguna reacción. La olefina empleada fue la mezcla de butenos. Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

CATALIZADOR	RELACIÓN I/O	T, °C	P, PSIG	t, MIN
1 g	16.0	80	450	60
Reactor intermitente				

#### TUNGSTENO/CARBÓN

Este catalizador consiste en partículas de tungsteno soportadas sobre carbón. No fue activo hacia ninguna reacción. Sin embargo, su comportamiento fue muy interesante. Este catalizador se probó a las mismas condiciones que el catalizador # 2 de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ . Los resultados se muestran en la siguiente tabla:



CATALIZADOR	RELACIÓN I/O	T, °C	P, PSIG	t, MIN
10 g (Tungsteno/Carbón)	4.0	55	190	60
10 g (SO <sub>4</sub> z/zr(O <sub>2</sub> ))	4.0	50	1200	100
Reactor intermitente				

La presión registrada en este sistema es casi 10 veces menor que la registrada con el óxido de zirconio sulfatado. Sin embargo, la temperatura es 5°C mayor.

#### NAFION

Este catalizador está reportado en la literatura como un catalizador activo para las reacciones de alquilación. Sin embargo, en el laboratorio no se obtuvo ninguna actividad catalítica, ni siquiera hacia la oligomerización del propileno. En la siguiente tabla, se muestran las condiciones de operación del sistema:

CATALIZADOR	RELACIÓN I/O	T, °C	P, PSIG	t, MIN
5.1 g	17.2	80	100	60
5.1 g	17.2	100	145	90
Primer renglón: reactor semicontinuo. Segundo renglón: reactor intermitente				

Este catalizador es un sólido opaco. Al retirarse del reactor, estaba manchado. Este comportamiento podría atribuirse a una posible adsorción de hidrocarburos en su superficie.



## ANÁLISIS DE RESULTADOS

Estos fueron los catalizadores que no presentaron actividad catalítica hacia la alquilación. En el mejor de los casos, algunos de ellos sólo fueron capaces de activar a la olefina, para que ésta se oligomerizara. Sin embargo, los datos aportados fueron muy interesantes, sobre todo los de tipo operativo. El empleo de estos catalizadores permitió obtener mucha información para el manejo del sistema de reacción.

La comparación entre cada uno de estos catalizadores se realizó considerando únicamente su actividad catalítica.

Los catalizadores óxidos metálicos sulfatados, y el Nafion, están reportados en la literatura como superácidos. En el laboratorio, se intentó emplear los indicadores de Hammett para caracterizar a estos sólidos. Desafortunadamente, no se tuvo éxito con estos indicadores, ya que en vez de aportar datos confiables, se encontraron varias incongruencias. Por ejemplo, empleando un indicador de Hammett adecuado para medir un  $H_0$  de -14 a -16, la prueba resultaba positiva, indicando la presencia de propiedades superácidas. Sin embargo, al emplear otro indicador de Hammett con un intervalo de -11 a -13, la prueba era negativa, indicando la ausencia de superacidez.

Otro aspecto importante que se determinó, fue el darse cuenta que la columna cromatográfica no es adecuada para separar a los productos de oligomerización del



propileno. Mientras se opere con esa columna, se va a tener ese problema. Sin embargo, es posible calcular la conversión de propileno, de tal forma que este dato se emplea para predecir la cantidad de oligómeros formados.

## B I B L I O G R A F Í A

- 1) Feng, Z., Postula, W.S., Akgerman, A., and Anthony, R.G., "Characterization of zirconia-based catalysts prepared by precipitation, calcination, and modified sol-gel methods," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 1995, 78-82.
- 2) Suresh, R., Rajadhyaksha, R.A., and Kumbhar, P.S., "Catalysis by superacidic zirconia: transalkylation of di-isopropylbenzene with benzene and substituted benzenes," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 62, 1995, 268-271.



## CAPÍTULO 6

### DESCRIPCIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LOS CATALIZADORES QUE DEMOSTRARON ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA EL PROCESO DE ALQUILACIÓN

De los catalizadores probados, el único que presentó actividad catalítica hacia las reacciones de alquilación fue la mezcla resina de intercambio iónico/ $\text{BF}_3$ . La preparación de éste consiste en la adición de  $\text{BF}_3$  dentro de la matriz polimérica de la resina. Sin embargo, parte del  $\text{BF}_3$  alimentado al reactor, el cual no se incorpora a la resina, queda en la fase gas. Seguramente, también queda algo de  $\text{BF}_3$  disuelto en la mezcla de reacción.

La mezcla resina de intercambio iónico/ $\text{BF}_3$  ya ha sido reportada en la literatura, y de hecho, existe una patente con este catalizador<sup>1,2</sup>. Las características de este sistema se abordan en el capítulo 3.

Un aspecto muy interesante, es el hecho de que las reacciones de alquilación no se llevan a cabo con  $\text{BF}_3$  solo, ni con resina de intercambio sola. La reacción con  $\text{BF}_3$  se realizó a 80°C en un reactor semicontinuo.



Para este catalizador, se realizó un estudio de las condiciones de operación del sistema. Esta información es muy importante, porque permite comparar el comportamiento de este catalizador con los datos reportados en la literatura.

Antes de presentar los resultados, se describirá el modo de preparación del catalizador dentro del reactor.

#### PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR IN SITU

La resina de intercambio iónico se somete a un tratamiento previo de eliminación de agua, que consiste en el calentamiento de la resina a 100°C durante 2 horas como mínimo, a presión reducida.

Todas las reacciones con este catalizador se realizaron en un reactor semicontinuo. Los reactivos empleados fueron el isopentano y el propileno. Para preparar el sistema de reacción, se alimentan en primer lugar el isopentano y la resina. Posteriormente se alimenta  $\text{BF}_3$  en fase gas, para preparar el sistema catalítico. El flujo de alimentación del propileno fue constante durante toda la reacción. Este flujo se controló con una válvula de aguja acoplada a un indicador de flujo digital.



## IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

En estas reacciones, el único producto que pudo ser identificado fue el 2,5-dimetilhexano (2,5-DMH). Los productos restantes fueron identificados por medio de letras. Los tiempos de retención de los reactivos y productos se muestran en la siguiente tabla:

COMPUESTO	TIEMPO DE RETENCIÓN (MIN)
Propileno	0.667
I	0.701
Isopentano	0.836
A	1.150
B	1.225
D	1.564
C	1.972
G	2.072
2,5-Dimetilhexano	2.788
E	3.127
H	3.203
F	3.415

## SELECCIÓN DE LA RESINA DE INTERCAMBIO IÓNICO

Se probaron dos resinas de intercambio iónico: Amberlyst 15 y Amberlyst XN1010.



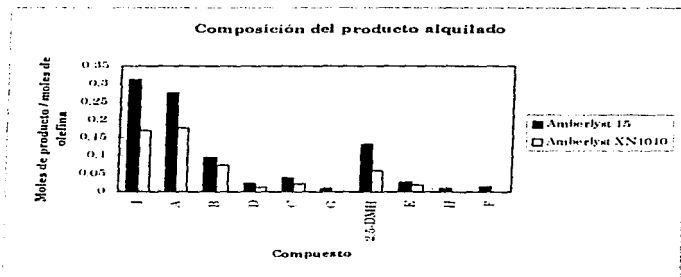
Ambas resinas se probaron para determinar cual era la mejor en el proceso de alquilación. Los resultados se muestran a continuación. Adicionalmente a esta información, también se anexa la prueba con Amberlyst 15 sola, para demostrar que la resina es inactiva por si misma.

PRUEBAS DE ACTIVIDAD CON DIFERENTES RESINAS			
Resina	Amberlyst 15	Amberlyst 15	Amberlyst XN1010
g Resina	5.0	2.0	2.0
g BF <sub>3</sub>	0.0	3.4	3.1
Relación másica resina/BF <sub>3</sub>	Infinita	0.6	0.7
g Isopentano	75.4	76.4	76.5
g Propileno	6.0	5.1	4.6
Relación I/C	7.3	8.7	9.7
Temperatura, °C	40	40	40
Tiempo de reacción, min	180	180	180
% Conversión C <sub>3</sub>	46.8	89.8	89.6

ANÁLISIS DEL PRODUCTO ALQUILADO			
Resina	Amberlyst 15	Amberlyst 15	Amberlyst XN1010
Compuesto	Moles de producto / moles de propileno alimentado		
I	0.0	0.314	0.169
A	0.0	0.277	0.177
B	0.0	0.095	0.073
D	0.0	0.025	0.012
C	0.0	0.039	0.021
G	0.0	0.010	0.000
2,5-DMH	0.0	0.134	0.058
E	0.0	0.028	0.019
H	0.0	0.011	0.000
F	0.0	0.016	0.000



En base a estos resultados, se concluye que el sistema Amberlyst 15/BF<sub>3</sub> presenta mayor actividad hacia la alquilación, en comparación al sistema Amberlyst XN1010/BF<sub>3</sub>. La gráfica de los productos se muestra a continuación:



Las características más importantes de estas dos resinas, se muestran en la siguiente tabla:

PROPIEDADES DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO EMPLEADAS		
	Amberlyst 15	Amberlyst XN1010
Porosidad, %	32	47
Área superficial, m <sup>2</sup> /g	45	570
Diámetro de poro promedio, Å	265	51
Capacidad de intercambio, meq/g	4.6	3.3



En este caso, se podría considerar que el punto determinante de la catálisis en fase líquida es el diámetro de poro, por efectos de tensión superficial. Para un tamaño de poro grande, la presión necesaria para que los reactivos líquidos tengan acceso a los sitios activos del catalizador es menor, en comparación con un catalizador de menor tamaño de poro. De esta forma, los sitios activos del Amberlyst 15 son más accesibles en comparación al Amberlyst XN1010.

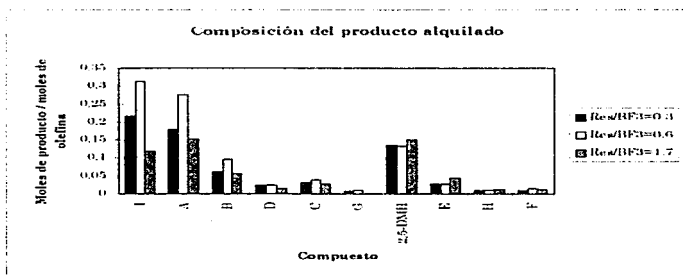
#### RELACIÓN MÁSCA RESINA/BF<sub>3</sub>

Como el catalizador está formado por dos elementos, se estudió la composición de este sistema, expresada como gramos de resina por gramos de BF<sub>3</sub>. A este parámetro se le llamó relación máscara resina/BF<sub>3</sub>. Los resultados se muestran a continuación:

ESTUDIO DE LA RELACIÓN MÁSCA RESINA/BF <sub>3</sub>				
Relación	máscas	0.3	0.6	1.7
resina/BF <sub>3</sub>				
g Resina		1.0	2.0	4.0
g BF <sub>3</sub>		3.8	3.4	2.4
g Isopentano		76.5	76.4	77.0
g Propileno		5.8	5.1	3.5
Relación I/O		7.7	8.7	12.8
Temperatura, °C		40	40	40
Tiempo de reacción, min		180	180	180
% Conversión C <sub>3</sub>		92.7	89.8	89.5



ANÁLISIS DEL PRODUCTO ALQUILADO				
Relación resina/BF <sub>3</sub>	másica	0.3	0.6	1.7
Compuesto	Moles de producto / moles de propileno alimentado			
I		0.217	0.314	0.118
A		0.180	0.277	0.152
B		0.061	0.095	0.056
D		0.025	0.025	0.016
C		0.033	0.039	0.026
G		0.008	0.010	0.000
2,5-DMH		0.135	0.134	0.150
E		0.026	0.028	0.045
H		0.010	0.011	0.013
F		0.009	0.016	0.013



La mejor relación fue de 0.6 g Amberlyst 15/g BF<sub>3</sub>.



## TEMPERATURA DE REACCIÓN

Este es uno de los parámetros más importantes en las reacciones de alquilación. Controla tanto la producción de productos alquilados, como la oligomerización del propileno. Los resultados se muestran a continuación:

EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN				
Temperatura, °C	20	30	40	50
g Resina	2.0	2.0	2.0	2.0
g BF <sub>3</sub>	3.1	2.9	3.4	3.1
Relación másica resina/BF <sub>3</sub>	0.6	0.7	0.6	0.6
g Isopentano	76.1	76.6	76.4	76.1
g Propileno	5.3	4.9	5.1	6.1
Relación I/O	8.4	9.1	8.7	7.3
Tiempo de reacción, min	180	180	180	180
% Conversión C <sub>3</sub>	91.1	91.0	89.8	92.1

ANÁLISIS DEL PRODUCTO ALQUILADO				
Temperatura, °C	20	30	40	50
Compuesto	Moles de producto / moles de propileno alimentado			
I	0.190	0.178	0.314	0.248
A	0.177	0.212	0.277	0.214
B	0.059	0.079	0.095	0.071
D	0.014	0.015	0.025	0.021
C	0.017	0.028	0.039	0.032
G	0.000	0.000	0.010	0.009
2,5-DMH	0.038	0.098	0.134	0.072
E	0.000	0.029	0.028	0.012
H	0.000	0.009	0.011	0.000
F	0.000	0.017	0.016	0.008

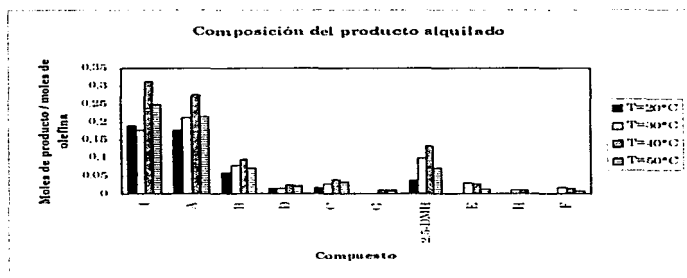


En base a estos experimentos, la mejor temperatura de operación es de 40°C. Estas condiciones son similares a las del proceso del HIF. En este sistema catalítico, ocurre algo muy interesante. En la literatura se reporta que, para los procesos comerciales de alquilación, a menor temperatura, la calidad del alquilado aumenta. En este sistema, sucedió lo contrario. A mayores temperaturas de operación, la calidad del alquilado fue aumentando. Sin embargo, existe un máximo a 40°C, y a partir de ese valor, la calidad disminuye. En este caso, se considera que el efecto de la temperatura está relacionado directamente con los valores de las constantes de rapidez, tanto de las reacciones de alquilación, como de las reacciones secundarias.

Por otro lado, es necesario mencionar una característica de estos experimentos. A diferentes temperaturas de operación, se determinaron conversiones de la olefina muy parecidas. Este comportamiento se podría atribuir a un tiempo de reacción muy largo (180 minutos), el cual no permite determinar diferencias importantes entre los valores de la conversión de propileno. Sin embargo, las reacciones pueden ser comparadas en base a la selectividad de los productos formados durante la reacción. Este comportamiento también se puede observar en los experimentos subsiguientes.

La gráfica correspondiente a los productos, se muestra a continuación:





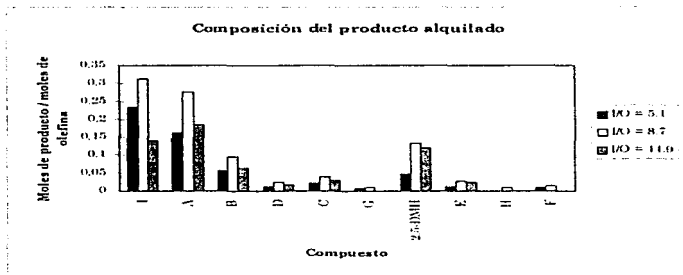
## RELACIÓN ISOPARAFINA/OLEFINA EXTERNA

Esta relación isoparafina/olefina externa corresponde al número de moles alimentados de isopentano por número de moles de olefina alimentados durante toda la reacción. Los resultados se muestran en las siguientes tablas:

EFECTO DE LA RELACIÓN ISOPARAFINA/OLEFINA EXTERNA			
Relación I/O	5.1	8.7	14.9
g Resina	2.0	2.0	2.0
g BF <sub>3</sub>	3.0	3.4	3.2
Relación resina/BF <sub>3</sub>	0.7	0.6	0.6
g Isopentano	76.5	76.4	76.6
g Propileno	8.8	5.1	3.0
Temperatura, °C	40	40	40
Tiempo de reacción, min	180	180	180
% Conversión C <sub>4</sub> <sup>a</sup>	91.1	89.8	93.4



ANÁLISIS DEL PRODUCTO ALQUILADO			
Relación I/O	5.1	8.7	14.9
Compuesto	Moles de producto / moles de propileno alimentado		
I	0.234	0.314	0.140
A	0.163	0.277	0.185
B	0.057	0.095	0.064
D	0.013	0.025	0.017
C	0.023	0.039	0.029
G	0.007	0.010	0.000
2,5-DMH	0.046	0.134	0.121
E	0.012	0.028	0.025
H	0.000	0.011	0.000
F	0.010	0.016	0.000



Para los experimentos realizados, la mejor relación isoparafina/olefina externa fue de 8.7. El efecto neto de la relación isoparafina/olefina, se considera una competencia entre la rapidez de reacción de las reacciones de alquilación, y la rapidez



de reacción de las reacciones secundarias, donde ambas dependen de la concentración de olefina.

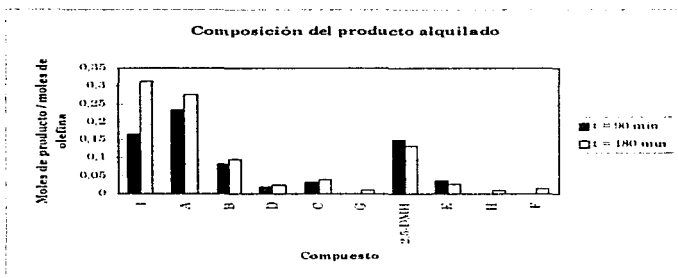
## TIEMPO DE REACCIÓN

El análisis de este tiempo de reacción tiene como objetivo el determinar como se va consumiendo la olefina en el reactor semicontinuo. En el caso de este tipo de reactor, en un menor tiempo se alimenta una menor cantidad de olefina, por lo que la relación isoparafina/olefina es diferente. Sin embargo, se quiso determinar solamente como se iba consumiendo la olefina, y que productos se habían producido en ese tiempo. Los resultados se muestran en las siguientes tablas:

EFECTO DEL TIEMPO DE REACCIÓN		
Tiempo de reacción, min	90	180
g Resina	2.0	2.0
g BF <sub>3</sub>	2.8	3.4
Relación másica resina/BF <sub>3</sub>	0.7	0.6
g Isopentano	76.4	76.4
g Propileno	2.3	5.1
Relación I/O	19.4	8.7
Temperatura, °C	40	40
% Conversión C <sub>3</sub>	90.2	89.8



ANÁLISIS DEL PRODUCTO ALQUILADO		
Tiempo de reacción, min	90	180
Compuesto	Moles de producto / moles de propileno alimentado	
I	0.166	0.314
A	0.234	0.277
B	0.083	0.095
D	0.019	0.025
C	0.033	0.039
G	0.000	0.010
2,5-DMH	0.151	0.134
E	0.037	0.028
H	0.000	0.011
F	0.000	0.016



Para los compuestos I y A, se observó que se forman en gran cantidad en las etapas finales de la reacción, en comparación con los otros productos. Además, algunos



otros productos sólo fueron detectados a los 180 minutos de reacción. Estos datos indican una diferencia en la rapidez de formación de los productos durante la reacción.

## SELECTIVIDAD DE LOS PRODUCTOS FORMADOS

La selectividad de este catalizador se observa principalmente para los compuestos I, A y 2,5-dimetilhexano. Los primeros son los más ligeros de todos, y el 2,5-dimetilhexano es de peso molecular intermedio. Evidentemente, la selectividad hacia estos compuestos dependerá de las condiciones de reacción, y de los reactivos empleados.

## ALGUNAS CONSIDERACIONES EN BASE A LOS RESULTADOS OBTENIDOS

1. Ya que en este trabajo no fue posible identificar a la mayoría de los productos, en investigaciones posteriores será necesario contar con un método de análisis cromatográfico más adecuado. Una alternativa es el empleo de un análisis PLANO (Parafinas-Iso/normal-Aromáticos-Naftenos-Olefinas).



2. En este trabajo no fue posible caracterizar los sitios activos de los catalizadores. En investigaciones posteriores, deberán abordarse estos problemas de caracterización, para determinar las diferencias entre los catalizadores sólidos probados. Los métodos que pueden ser empleados son: determinación del área superficial BET, desorción por temperatura programada (TPD, por sus siglas en inglés), IR piridina adsorbida, por mencionar algunos.
3. Un aspecto muy importante cuando se emplean catalizadores sólidos es la realización de pruebas de estabilidad. La desactivación de estos catalizadores es el mayor problema por resolver, si ésta llegara a presentarse. Evidentemente, para realizar estas pruebas, es necesario que el catalizador demuestre en primer lugar actividad catalítica.
4. En esta experimentación se emplearon isopentano y propileno, principalmente. Esta selección se basó en aspectos de operabilidad del sistema de reacción. En los trabajos posteriores, deberán abordarse otros problemas más complejos, como el manejo de isobutano como isoparafina, y butenos como la olefina. Estos dos reactivos son empleados en las unidades de alquilación comerciales.



## BIBLIOGRAFÍA

- 1) Huang, T.J., and Yurchak, S., "Isoparaffin/olefin alkylation over resin/boron trifluoride catalysts," ACS Symposium Series No. 55, American Chemical Society, 1977, 75-88.
- 2) Huang, T.J., and Yurchak, S., "Isoparaffin-olefin alkylation with regeneration of resin/boron trifluoride catalyst," U.S. Patent, 3855343, 17 December 1974.



## CAPÍTULO 7

### CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos en esta experimentación, se plantean las siguientes conclusiones:

1. Las resinas de intercambio iónico Amberlyst 15 y Amberlyst XN1010 no presentan actividad catalítica hacia las reacciones de alquilación de isoparafinas con olefinas ligeras. Sin embargo, si presentan actividad hacia la oligomerización de la olefina.
2. El  $\text{BF}_3$  no presenta actividad catalítica hacia las reacciones de alquilación de isoparafinas con olefinas ligeras. Sin embargo, si presenta actividad hacia la oligomerización de la olefina.
3. Los sistemas catalíticos Amberlyst 15/ $\text{BF}_3$  y Amberlyst XN1010/ $\text{BF}_3$  si presentan actividad catalítica hacia las reacciones de alquilación de isoparafinas con olefinas ligeras. Ambos sistemas catalíticos también presentan actividad hacia la oligomerización de la olefina. Sin embargo, en estos sistemas, las reacciones de alquilación predominan sobre las reacciones de oligomerización.



4. El sistema catalítico Amberlyst 15/BF<sub>3</sub> presenta mayor actividad hacia la alquilación de isoparafinas con olefinas ligeras, en comparación al sistema catalítico Amberlyst XN1010/BF<sub>3</sub>. Este comportamiento se podría atribuir a efectos de la tensión superficial. Por ejemplo, la resina de intercambio iónico Amberlyst 15 tiene un tamaño de poro más grande que la resina Amberlyst XN1010. En las reacciones de alquilación en fase líquida esta propiedad es muy importante, porque los reactivos deben tener acceso a los sitios activos del catalizador. A mayor tamaño de poro, la presión necesaria para que los reactivos puedan vencer los efectos de la tensión superficial es menor.
5. La catálisis del sistema resina de intercambio iónico/BF<sub>3</sub> se atribuye a la modificación de las propiedades de acidez de la resina.
6. En esta etapa de investigación, no fue posible caracterizar los sitios ácidos del sistema resina de intercambio iónico/BF<sub>3</sub>.
7. En base a estos resultados, se propone que el sistema resina de intercambio iónico/BF<sub>3</sub> es capaz de activar tanto a la olefina, como a la isoparafina, de tal modo que la rapidez de las reacciones de alquilación se ven afectadas por la concentración de ambos reactivos en este sistema catalítico.



8. La resina perfluorada de intercambio iónico, Nafion, no presenta actividad catalítica hacia la alquilación de isoparafinas con olefinas ligeras. A su vez, este catalizador tampoco presenta actividad hacia la oligomerización de la olefina.
9. Los catalizadores  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  y  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  sintetizados en el laboratorio, no presentaron actividad catalítica hacia la alquilación de isoparafinas con olefinas ligeras. Sin embargo, en esta etapa, no fue posible caracterizar los sitios ácidos de estos catalizadores. Se propone que su inactividad se debe a que el método de síntesis empleado no fue capaz de generar propiedades superácidas en los sitios activos del catalizador.
10. Es muy importante mencionar que en la literatura se reportan varios catalizadores para el proceso de alquilación, tanto a nivel laboratorio, como planta piloto. En todos ellos se presentan problemas de desactivación después de un cierto periodo de tiempo. En este trabajo, solamente se probaron los catalizadores durante 180 minutos. En trabajos posteriores, deberán realizarse pruebas de estabilidad durante mayores periodos de tiempo. Así mismo, en caso de presentarse problemas de desactivación, es muy importante considerar que no son insalvables, porque este tipo de catalizadores pueden someterse a un proceso de regeneración, como sucede en muchos procesos industriales que operan actualmente.



**11. En base a toda la información expuesta anteriormente, puede concluirse que los objetivos de este trabajo se cumplieron satisfactoriamente.**



## APÉNDICE A

### GLOSARIO DE TÉRMINOS TÉCNICOS

**Ácido de Bronsted.** Sustancia capaz de donar un protón.

**Ácido de Lewis.** Sustancia que puede aceptar uno o más pares de electrones.

**Actividad.** Medida de la efectividad de un catalizador. Puede reportarse en diversas formas, siendo las más importantes: (1) rapidez a condiciones estándar, (2) constante de rapidez, (3) energía de activación o factor preexponencial, (4) conversión, (5) espacio velocidad para una conversión dada, o (6) temperatura para una conversión dada.

**Alquilado.** Producto del proceso de alquilación, usualmente compuesto por hidrocarburos ramificados, los cuales tienen un alto número de octano.

**Amilenos.** Compuestos pertenecientes a la familia de los pentenos.

**Catalizador.** Sustancia capaz de aumentar la rapidez de una reacción química, sin ser consumida ella misma en el proceso.



**Desactivación de catalizadores sólidos.** Pérdida de la actividad catalítica de los catalizadores sólidos. Esta desactivación puede deberse a dos factores: (1) adsorción de compuestos venenosos para el catalizador; y (2) cambios químicos del catalizador. Este último puede ser de 4 tipos diferentes: i) sinterización del catalizador, que reduce el área superficial y el volumen de poro; ii) transición de fases de los componentes del catalizador; iii) sublimación o disolución de los componentes activos del catalizador; y iv) reacciones químicas entre los componentes del catalizador, o entre el catalizador y los reactivos, que transforman el catalizador en una sustancia más estable, y menos activa.

**Destilación ASTM.** Destilación batch de laboratorio para gasolinas. Se lleva a cabo a presión atmosférica, y no requiere fraccionación de los compuestos presentes.

**Función de acidez de Hammett ( $H_a$ ).** Es una función logarítmica donde la fuerza ácida de un sólido se define como la habilidad superficial del sólido para convertir una base adsorbida en su ácido conjugado. Para el ácido sulfúrico 100%, el valor de  $H_a$  es de -11.9, y para el  $H_2SO_4$  anhidro es de -11.0.

**Gasolina.** Mezcla compleja de hidrocarburos que ebullen en un intervalo de 38-205°C, empleada como combustible para los motores de combustión interna.

**Índice de octano.** Ver número de octano.



***Isooctano.*** Nombre común del 2,2,4-trimetilpentano. Este compuesto se emplea como referencia para determinar el número de octano de una gasolina. El número de octano de este compuesto es de 100.

***MON.*** Número de octano determinado en un motor de prueba a condiciones de alta velocidad o de carga pesada. Simula el funcionamiento del motor en autopistas.

***Número de octano.*** Este número representa las propiedades antidetonantes de la gasolina dentro del motor. Para calcularlo, se toman como referencia al n-heptano (número de octano=0), y al 2,2,4-trimetilpentano (número de octano=100). El número de octano de una gasolina representa el porcentaje en volumen de 2,2,4-trimetilpentano en una mezcla n-heptano/2,2,4-trimetilpentano, con el cual se simulan las mismas propiedades antidetonantes de la gasolina en cuestión.

***Octanaje.*** Ver número de octano.

***Polímeros conjuntos.*** Nombre común que se le asigna a los productos formados en el proceso de alquilación, los cuales provienen de reacciones secundarias no deseadas.

***Presión de vapor Reid (PVR).*** Parámetro empleado para describir las características volátiles de una gasolina. La presión de vapor Reid es aproximadamente la presión de vapor de la gasolina a 38°C.



**Regeneración de un catalizador sólido.** Tratamiento físico o químico al que es sometido un catalizador sólido una vez que éste ha perdido su actividad, con el objeto de que la recupere.

**RON.** Número de octano determinado en un motor de prueba a condiciones de baja velocidad cuando la aceleración es frecuente. Simula el funcionamiento del motor en la ciudad.

**Selectividad.** Parámetro que determina una relación entre la cantidad de productos deseados y la cantidad de productos no deseados, formados en un proceso químico.

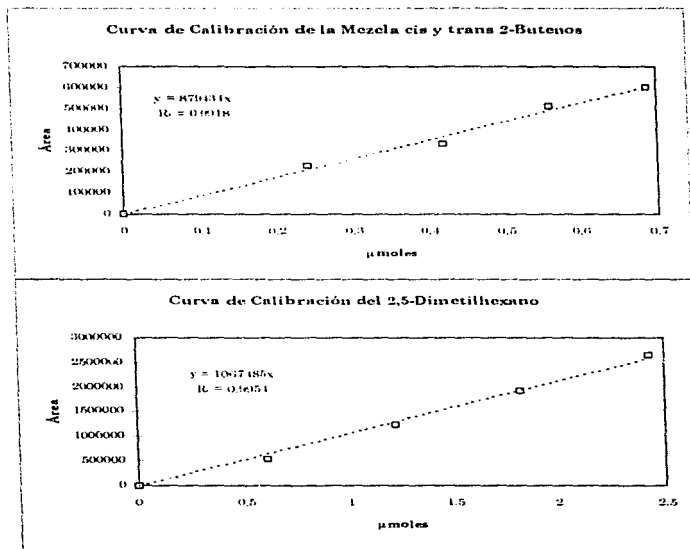
**Sensibilidad.** Se define como la diferencia entre el RON y el MON. Es un indicador de los cambios en el desempeño de un motor entre las condiciones de una ciudad, y de una autopista.

**Sólido superácido.** Es un sólido cuya acidez es mayor a la del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100%. Cualquier sólido con un  $\text{H}_0$  menor a -11.9 es considerado un sólido superácido.



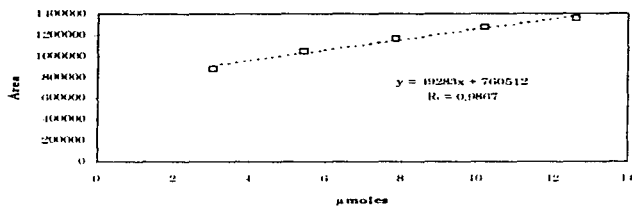
## APÉNDICE B

### CURVAS DE CALIBRACIÓN





Curva de Calibración del Isobutano



Curva de Calibración del Isopentano

