

80
24.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

EMPLEO DE RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO
COMO CATALIZADORES PARA ALQUILACION.
UNA PROPUESTA PARA LA REDUCCION DE
BENCENO EN GASOLINAS DE REFORMADO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

I N G E N I E R O Q U I M I C O

P R E S E N T A :

CARLOS ALBERTO ISLAS FLORES



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

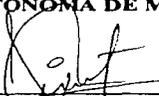
JURADO ASIGNADO.

Presidente Prof. HERNANDEZ LUNA MARTIN G.
Vocal Prof. ALCARAZ CIENFUEGOS JORGE.
Secretario Prof. ROMERO NOCHEBUENA EDUARDO.
1er. suplente Prof. RUIZ TREJO RODOLFO.
2do. suplente Prof. BENITEZ PATRICIO ADRIAN.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

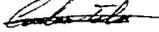
**DEPARTAMENTO DE CATALISIS
LABORATORIO 223 DE LA UNIDAD
DE ESTUDIOS DE POSGRAGO
FACULTAD DE QUIMICA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.**

ASESOR DEL TEMA:



DR. JORGE ALCARAZ CIENFUEGOS.

SUSTENTANTE:



CARLOS ALBERTO ISLAS FLORES.

Agradecimientos

A Estefanita, Cande y Vero. Por supuesto.

Mujeres maravillosas quienes me mostraron que el camino del esfuerzo y el trabajo es el único digno de ser tomado.

**Este trabajo es el fruto del esfuerzo conjunto de tres generaciones, aquí estamos.
Gracias.**

A la Familia, su confianza y apoyo son piezas fundamentales en mi desarrollo como ser humano. Gracias.

A toda la Flota. A todos aquellos quienes en su momento hicieron posible mi sueño universitario de igualdad y amistad. Nombrarlos sería injusto, ya que todos son para mí más que nombres, son momentos de la mejor etapa de mi vida y demasiadas alegrías como para unos renglones. Gracias por ser ustedes mismos y por aceptarme como soy. Nunca los olvidaré.

A la Facultad de Química. Porque en sus aulas y pasillos se cultivan el esfuerzo, la solidaridad y la dedicación, valores que nos forjaron como seres humanos de bien y como profesionistas capaces.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, nuestra escuela. Aquí no solo nos hicimos profesionistas, aprendimos lo que significa ser humanos, nos conocimos y nos aceptamos como somos. Se nos permitió tener la libertad de expresarnos y fuimos considerados entes individuales. Gracias.

Al Prof. Jorge Alcaraz. Por ser además de un guía y un apoyo en el logro de este trabajo un amigo. Gracias.

Al Prof. Hernández Luna. Por su apoyo, sus consejos, por creer en mí y ayudarme a ser mejor. Gracias.

Al Prof. Romero Nochebuena. Sus consejos y dedicación durante la revisión de este trabajo fueron parte importante en mi formación como ingeniero. Gracias.

A todos los profesores de la Facultad de Química. Su generosidad al compartir sus conocimientos nos mostraron que el ser universitario no es un privilegio, es una obligación con nosotros mismos, con la universidad y con nuestro país. Gracias.

	PÁG
INDICE	1
INTRODUCCIÓN.	3
CAPITULO 1. ANTECEDENTES Y BASES TEÓRICAS.	6
-PROCESOS DE ALQUILACION DE COMPUESTOS AROMÁTICOS.	
-ALQUILACIÓN DE BENCENO	
ALQUILACION CON ETILENO.	
ALQUILACION CON PROPILENO	
ALQUILACION CON OLEFINAS DE CADENA LARGA.	
-PROPUESTA DEL USO DE RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO COMO	
CATALIZADORES.	
-NUEVA PERSPECTIVA DE USO DE LA REACCION DE ALQUILACION.	
-CASO PARTICULAR DE LA REFINERÍA DE SALAMANCA GUANAJUATO	
-OBJETIVO DEL PRESENTE TRABAJO	
-PROPUESTA DEL TRABAJO EXPERIMENTAL A DESARROLLAR	
CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	22
-VARIABLES DE OPERACION A ESTUDIAR	
-REACTIVOS Y MATERIALES.	
-CATALIZADORES EMPLEADOS	
-PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	
-MÉTODO DE ANALISIS PARA REACTIVOS Y PRODUCTOS	
IMPLEMENTACION DEL MÉTODO	
-TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES	
CAPITULO 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.	31
-RESULTADOS FINALES DE UNA REACCION TIPO	
-EFECTO DEL TIPO DE CATALIZADOR.	
-EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN	
-EFECTO DE LA PRESION EN LA REACCIÓN	
-EFECTO DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR.	
-EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN.	
-RESULTADOS A DIFERENTES TIEMPOS DE REACCION EN FUNCIÓN DE LA	
TEMPERATURA	
-PRUEBAS DE ESTABILIDAD DE LA RESINA	

CAPITULO 4. CINÉTICA DE LA REACCIÓN.	45
-DESARROLLO DEL MODELO DE CÁLCULO PARA LA OBTENCIÓN DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS	
-CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE CINÉTICAS MEDIANTE EL MODELO MATEMÁTICO PROPUESTO	
CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS.	58
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.	63
BIBLIOGRAFÍA.	65
APÉNDICE 1.RESULTADOS TABULADOS DE LAS CORRIDAS EXPERIMENTALES.	68
APÉNDICE 2.CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO.	78
APÉNDICE 3.PROPIEDADES DE LA RESINA DE INTERCAMBIO AMBERLYST-15	80
APÉNDICE 4.DETERMINACION DEL TIPO DE REACTOR RECOMENDADO.	81

INTRODUCCIÓN

Los procesos de alquilación de Benceno con olefinas han sido empleados en forma intensiva por la industria, encontrándose entre sus usos principales la producción de etil-benceno para la obtención de estireno, la producción de isopropil-benceno (cumeno) como intermediario para la producción de hidroperóxido de cumeno, el cual a su vez es utilizado en la producción de fenol y acetona y la alquilación con olefinas de cadenas largas para producir agentes tensoactivos (1,2)

Estos procesos se llevan a cabo en sistemas catalíticos homogéneos y heterogéneos de carácter ácido, siendo los catalizadores más comunes el H_2SO_4 , el HF, el H_3PO_4 soportado y zeolitas. Estos catalizadores ofrecen altas conversiones con buenas selectividades, pero tienen como inconvenientes el requerir reactivos de alta pureza, para evitar reacciones secundarias, así como también la generación de residuos contaminantes peligrosos y el presentar dificultades en su manejo.

En la actualidad uno de los problemas más serios a los que se enfrentan la industria y la sociedad en general es la contaminación ambiental, éste se manifiesta en muchas formas, presentando todas ellas causas y consecuencias diferentes. Una de sus manifestaciones, tal vez la más grave, es la contaminación del aire en las grandes urbes, la causa principal de ésta es el uso intensivo de vehículos automotores y de equipos en general que utilizan la energía de la combustión de energéticos provenientes del petróleo, las emisiones producidas por ésta combustión contienen compuestos de plomo, nitrógeno, aromáticos y de azufre. Los cuales tienen características consideradas perjudiciales para el desarrollo de los seres vivos.

Dentro de todos estos compuestos emitidos se encuentra el Benceno, el cual no se consume en su totalidad durante la combustión y se manifiesta como una de las sustancias más peligrosas por las características cancerígenas que presenta aun a bajas concentraciones (3,14)

Se reportan datos que la concentración de Benceno en las gasolinas producidas en México correspondían en el año de 1994 entre un 3% y un 6% del volumen total de la producción(4), siendo que los niveles permitidos por las nuevas reglamentaciones en los países desarrollados solo permiten el 1% total en las gasolinas(3), actualmente las gasolinas de Pemex contienen aproximadamente un 2% en volumen de Benceno(16), lo cual aún se encuentra por encima de las especificaciones mencionadas

Una alternativa de solución que actualmente se plantea en el mundo y en México para este problema es la reformulación de las gasolinas. Este programa comprende varios aspectos, entre los cuales se cuenta con la reducción de Benceno y VOCs, así como el uso de compuestos oxigenados, con la salvedad de que estos cambios no deben afectar los dos principales parámetros de calidad de las gasolinas que son: el número de octano y presión de vapor Reid (RVP), así como tampoco el funcionamiento de el parque vehicular ya existente.

Existen varias propuestas para lograr la meta de disminución del Benceno, las cuales van desde procesos físicos, como la extracción de los cortes de Benceno de las plantas productoras de gasolina reformada, hasta la sustitución de este mismo Benceno por una sustancia de menor peligrosidad, mediante una reacción química

Una propuesta viable para la reducción de los niveles de benceno en la gasolina producida en el caso particular de la refinería de Salamanca Guanajuato en México es la alquilación del Benceno que se produce en la planta reformadora, con el propileno proveniente

de las planas de FCC. Esta reacción produce Cumeno, sustancia menos nociva que el Benceno, la cual favorece el octanaje de las gasolinas, su presión de vapor Reid, además de que aumenta del volumen final de la producción de gasolinas y no disminuye la producción de hidrógeno en la refinería.

Considerando las premisas descritas anteriormente, el siguiente trabajo, el cual se encuentra dentro de un proyecto de reformulación de las gasolinas que se lleva a cabo en la Unidad de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, propone el uso de una resina de intercambio iónico como catalizador para la reacción de alquilación de Benceno con propileno. El uso de esta resina ofrece las posibilidades de tratar una corriente con bajas concentraciones de Benceno, al no interactuar con los otros compuestos de una mezcla de refinación, además las ventajas que ofrece el empleo de catalizadores sólidos en sistemas heterogéneos de reacción.

Los objetivos que persigue el siguiente trabajo es el estudio experimental de la actividad de las resinas de intercambio iónico ácidas como catalizadores para la reacción de alquilación ya mencionada, la evaluación de los efectos de las distintas condiciones de reacción en intervalos determinados, los efectos de la relación de concentraciones de reactivos y catalizador, la propuesta de un modelo cinético del avance de la reacción, y si es posible aplicar este modelo en la simulación de un proceso susceptible de aplicarse industrialmente.

CAPITULO 1.

ANTECEDENTES Y BASES TEÓRICAS.

PROCESOS DE ALQUILACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS.

Dentro de la industria petroquímica las reacciones de alquilación de compuestos aromáticos tienen un papel preponderante, al ser utilizadas como precursoras de varios productos de consumo como detergentes y desinfectantes

Los catalizadores utilizados para estas reacciones son de carácter ácido, siendo útiles los dos tipos de acidez (Bronsted y Lewis, Tabla No 1 1) La mayor utilidad de unos u otros se establece de acuerdo a las características de los alquilantes y los compuestos aromáticos por alquilar.

Catalizador	Tipo de acidez
$AlCl_3$, $AlBr_3$	Lewis
HCl , HF , H_2SO_4 , Amberlite IR 112	Bronsted
$H_3PO_4-SiO_2$, $BF_3-Al_2O_3$	Bronsted/Lewis

Tabla No. 1 1

ALQUILACIÓN DE BENCENO.

Una de las principales aplicaciones de las reacciones de alquilación de compuestos aromáticos es la alquilación de Benceno con olefinas

El mecanismo de reacción de estas alquilaciones consiste en la activación de la olefina por parte del catalizador, formando un carbocation secundario con la molécula de propileno llevándose a cabo en forma posterior una sustitución electrofílica de un hidrógeno aromático por parte de éste

El mecanismo de esta alquilación con ácidos de tipo Bronsted se muestra en la figura 1. 1

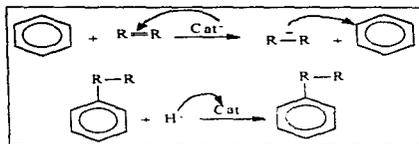


Figura 11

Este mecanismo se lleva a cabo mediante la desestabilización del anillo aromático, lo que hace que éste pierda un hidrógeno

El grado de sustitución de un anillo aromático disminuye su estabilidad, por lo que es de esperarse que sus alquilaciones subsiguientes sean factibles conforme la concentración de monoalquilado aumente y además que se den con mayor rapidez por ser un anillo menos estable al estar sustituido⁽¹⁾. Esto indica que una mezcla de productos de reacción de alquilación con la presencia de polialquilados es muy factible

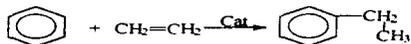
Los tres usos principales de estas alquilaciones a nivel industrial son las que se enlistan a continuación

- 1) Alquilación con etileno para la producción de estireno
- 2) Alquilación con propileno para la producción de Cumeno, el cual se utiliza como intermediario para la producción de Fenol y Acetona
- 3) Alquilación con olefinas de cadena larga para la obtención de aromáticos alquilados, los cuales son sulfonados para la producción de tensoactivos.

A continuación explicaremos en forma general cada uno de estos procesos ⁽¹⁾

Alquilación con etileno.

La representación de la reacción que se lleva a cabo es la siguiente.

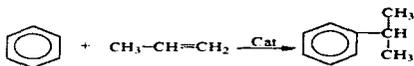


Esta reacción en fase líquida es catalizada por ácidos de Lewis como el tricloruro de aluminio y el trifluoruro de boro, llevándose a cabo la reacción a una temperatura de 90°C y a presión atmosférica.

La reacción en fase gas hace uso de catalizadores combinados como las zeolitas o las sales fluoradas soportadas en alumina y se lleva a cabo alrededor de 300°C y 59.22 atm de presión (1,2)

Alquilación con propileno.

La reacción se representa de la siguiente manera



Esta reacción se lleva a cabo en forma común tanto en fase gas como en fase líquida. La reacción en fase gas utiliza como catalizador el ácido fosfórico soportado y se lleva a cabo a 250°C y 34.5 atm con una relación 8:1 benceno-propileno para evitar la formación de polialquilados

La reacción en fase líquida se lleva a cabo con ácido sulfúrico como catalizador a una temperatura de 35-40°C con un tiempo de residencia de 20-30 min. a una presión de 11.35 atm. El uso de este catalizador conlleva problemas en su uso, tales como

Su alto nivel de toxicidad.

La corrosión que provoca.

Las dificultades por la producción de subproductos que generan problemas graves de impacto ambiental.

Tanto para la alquilación con etileno como con propileno se han ocupado con cierto éxito las zeolitas ZSM-5 AZM-5, en fase gas a 370°C con 200-400 psi de presión (1,2) y en fase líquida el uso de β Zeolita presenta buenas características para su utilización, pero se tiene aún como una tecnología en prueba y por lo mismo la obtención de este catalizador no esta garantizada, como tampoco su uso (13)

Alquilación con olefinas de cadena larga.

Los catalizadores utilizados en forma común para estas reacciones son el HF, el H_2SO_4 y el $AlCl_3$, siendo el proceso que se reporta como mas barato el de HF. Las condiciones de reacción son a presión atmosférica y de 0-10°C de temperatura con una relación 3/1 de carga/catalizador (1,2)

Los catalizadores empleados industrialmente en las reacciones de alquilación hasta ahora se han obtenido conversiones de un 12% con selectividades por encima del 90%, pero tienen como inconveniente que al presentar una gran actividad, dan lugar a reacciones secundarias no deseadas cuando se utilizan para una mezcla con baja concentración de

Benceno, por lo cual su uso se restringe a reactivos de alta pureza. además de que su uso conlleva el trabajar con ácidos fuertes y generar contaminantes por su manejo

PROPUESTA DEL USO DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO COMO CATALIZADORES.

Como principio debemos referirnos a los primeros trabajos realizados en el campo de las resinas de intercambio iónico las cuales se llevaron a cabo en la década de los cuarenta. En estos trabajos se desarrollaron las resinas de tipo gel, las cuales presentan como características principales un bajo nivel de entrecruzamiento, baja área superficial y un bajo nivel de porosidad.

El siguiente paso en el desarrollo de las resinas de intercambio se dio en la década de los sesenta, cuando se comenzaron a sintetizar las resinas de tipo macroporosas. Estas resinas tienen un alto nivel de entrecruzamiento y por consecuencia una mayor área superficial

Los componentes comunes de las resinas entrecruzadas son, poliestireno, poliacrilonitrilo, poliésteres acrílicos y poliésteres metacrílicos, teniendo como segundo componente principalmente al divinilbenceno.

Los copolímeros anteriormente descritos tienen las siguientes propiedades

- Insolubilidad del polímero en hidrocarburos (hexano, benceno, heptano, etc).
- Cambios controlados del volumen del copolímero por absorción de solventes
- Resistencia a descomposición térmica del polímero.⁽³⁾

El uso de resinas de intercambio iónico como catalizadores para las reacciones antes descritas ofrece las siguientes ventajas comparadas con los catalizadores ácidos convencionales.

- No acidifican los efluentes de reacción.
- Se pueden aplicar para ambas fases de reacción.

- No presenta problemas de corrosión.
- Ofrecen la posibilidad de determinar productos intermedios.
- Permiten tratamiento de concentraciones de baja concentración de Benceno.
- Facilitan su separación de la mezcla final de reacción

Además, los sitios ácidos y la estructura polimérica de la resina puede ser modificada de acuerdo a las necesidades de reacción. (5)

Por otro lado aunque éstas han probado su eficiencia como catalizadores en varios tipos de reacciones que requieren catálisis ácida, mostrando en general buenas selectividades, su uso como catalizadores se ve limitado por la temperatura de reacción, ya que la estabilidad térmica de sus sitios activos y de su cadena polimérica es baja. Se tienen reportes que las resinas catiónicas muestran pérdidas perceptibles de sitios ácidos a partir de los 120°C, y las resinas aniónicas a partir de los 40°C. (6)

Los límites de uso para las resinas catiónicas de tipo gel es de 120°C y para las resinas macroporosas es de 150°C. (7)

Otro aspecto importante a considerar son los efectos que tienen los distintos medios reaccionantes en su actividad catalítica, de esta forma es posible intuir o en el mejor de los casos determinar en forma previa a cualquier experimento, cual de las distintas resistencias presentes en la reacción es la determinante en la rapidez global de reacción.

Para este efecto, se enlistan las etapas que se llevan a cabo en una catálisis ácida en presencia de sólidos como catalizadores, y que son determinantes en la rapidez global de reacción.

-Difusión de los reactivos a través del seno de la fase fluida.

-Adsorción de los reactivos en los sitios activos. *

-Reacción de los compuestos adsorbidos

-Desorción de los productos de reacción

-Difusión de los productos en la fase fluida *

* Difusión en los poros de las partículas catalíticas.

Todos los procesos anteriores se ven afectados a su vez, tanto por la base polimérica de la resina, como por la cantidad y tipo de sitios activos del catalizador.

Tomando en cuenta que los sitios a considerar en el presente estudio son del mismo tipo, la influencia primordial a comparar será la diferencia en la base polimérica de las resinas. Estas diferencias afectan primordialmente el tamaño y tipo de poro que estas resinas presentan.

Estas resinas presentan por otro lado los problemas de envenenamiento causados por el medio reaccionante en los catalizadores sólidos. Dentro de estos efectos nocivos encontramos, la intervención de los sitios activos por un compuesto presente en la mezcla de reacción, la inclusión de aniones que disminuyan su fuerza ácida, la adición de moléculas complejas a los sitios activos y problemas por el taponamiento de los poros de la resina (6)

A la fecha tanto las resinas tipo gel como las macroporosas han sido ampliamente estudiadas en diferentes reacciones, recomendándose su uso de acuerdo al tipo de catálisis requerida y a las características del medio reaccionante.

Así tenemos que las resinas tipo gel son utilizadas principalmente en los procesos donde se utilizan sustancias de tamaño pequeño en el medio reaccionante, ya que al presentar niveles bajos de porosidad, estas sustancias muestran menor resistencia para acceder a los sitios

activos; para este tipo de catalizador, ésta es la resistencia que determina la eficiencia del catalizador como tal y no la actividad de los sitios presentes en la superficie del mismo.

Las resinas macroporosas se utilizan primordialmente donde los procesos difusionales, como la adsorción de los reactivos en los sitios ácidos son lentos

Los casos prácticos de las resinas de intercambio empleados como catalizadores en las reacciones de alquilación, han reportado datos sobre su utilización en la alquilación de fenol, donde se reportan altas conversiones con una buena selectividad. Las resinas utilizadas en este estudio fueron tipo macroporosas. (6)

Otros estudios realizados específicamente con Amberlyst 15 como catalizador en la reacción de alquilación de Benceno con Propileno, muestran que a éste como un catalizador poco activo para las condiciones de trabajo que se utilizaron, 40°C y presión atmosférica, en el presente trabajo ampliaremos el rango de uso de este catalizador para poder determinar todas las posibilidades que presenta. (8)

NUEVA PERSPECTIVA PARA EL EMPLEO DE LA REACCIÓN DE ALQUILACIÓN DE BENCENO CON PROPILENO.

En la actualidad los problemas principales a los que se enfrentan tanto la industria como la sociedad en general, son los de contaminación ambiental. Existen muchas causas que la provocan y debido a su importancia todos los países se han visto obligados a tomar medidas para tratar de solucionarlos. Estos esfuerzos se han realizado en distintos ámbitos y se ven reflejados desde la reglamentación mexicana de niveles máximos de plomo para gasolinas en el Valle de México, hasta el acta del aire limpio que en el año de 1990 entró en vigor en los Estados Unidos. (3,20,21,22,23)

La nueva posibilidad que se abre para la utilización de la reacción de alquilación de **Benceno con olefinas** es la disminución de este en las corrientes de gasolinas. El producto de reacción obtenido sería Cumeno, sustancia de alto valor de octano y baja presión de vapor Reid (PVR). Aun con la existencia de métodos físicos ya determinados para la separación de Benceno, las posibilidades de aplicación de este método en lugar de otros son particulares para cada refinería, así como también sus características de reacción.

Los valores de número de octano y presión de vapor Reid son los parámetros principales de calidad de la gasolina, y al ser mencionados en forma reiterada en este trabajo, es útil definirlos y determinar su utilidad.

El número de octano es un parámetro de la compresibilidad de las gasolinas, el cual nos indica el grado de compresión de la gasolina sin que se lleve a cabo una ignición espontánea.⁽²⁾

La presión de vapor Reid es un índice de la volatilidad de las gasolinas, el cual mientras mayor sea, mayor es la volatilidad de la misma, facilitándose la integración de los hidrocarburos que la componen al ambiente y requiriéndose por consiguiente mayores cuidados en su manejo.⁽²⁾

Pero ¿qué importancia y qué necesidad real existe para disminuir los niveles de Benceno en las gasolinas?

En México se cuenta en la actualidad con regulaciones ambientales en la formulación de gasolinas, las cuales abarcan la disminución de plomo, azufre, metales, la reducción de la presión de vapor de reformado, y otras. Aún así, las características de los combustibles que deberán ser utilizados en el Valle de México, deberán de cumplir con especificaciones más

severas. En estas regulaciones se especificarán de forma mas estricta los niveles de compuestos que presenten características dañinas a la salud de los habitantes del Valle

Dentro de los principales contaminantes que se encuentran actualmente en las gasolinas contamos los siguientes

VOC. Compuestos Orgánicos Volátiles, éstos causan problemas por su uso, ya que disminuyen la presión de vapor Reid, aumentando la volatilidad de las gasolinas, además de que presentes en la atmósfera son precursores del ozono (Amilenos, y en general todos los hidrocarburos exceptuando al metano y el etano), siendo el ozono una de las causas de enfermedades respiratorias en las grandes ciudades.

Plomo Estos tiene efectos nocivos en los organismos vivos al estar en grandes concentraciones, como el saturnismo Se encuentra principalmente como tetraetilo de plomo.

Benceno Este se considera como un problema aparte de los VOCs por sus características altamente cancerígenas, produciendo efectos principalmente en la sangre como leucemia, además de ser también un precursor para la formación de ozono atmosférico

Hasta ahora las reglamentaciones de los combustibles de los Estados Unidos son las más estrictas que se han puesto en práctica y es de interes considerarlas para conocer la forma como han comenzado a combatir el problema y a disminuir los niveles de contaminantes en sus combustibles

Como inicio de las modificaciones de los combustibles estadounidenses, el congreso de este país en el año de 1990 legisló un documento denominado, "Acta del aire limpio". Este documento especifica que la EPA (Environmental Protection Agency), debe de realizar gestiones con los diferentes sectores de la industria estadounidense del transporte y los

energéticos, para así tomar decisiones conjuntas sobre los lineamientos que se deberán tomar para poder disminuir los niveles de los productos generadores de los contaminantes en las gasolinas, siendo las siguientes premisas las bases que rigieron sus discusiones (1 20 21 22 23)

El uso de oxigenantes en los combustibles, para disminuir la cantidad de plomo, la disminución de compuestos volátiles, especialmente en las épocas de verano. La disminución de los niveles de Benceno y la eliminación de los metales (plomo) de las mismas

Estos nuevos combustibles limpios, por otra parte, no deberían de cambiar ninguna de las propiedades en lo que respecta a las características de octanaje y presión de vapor de Reid de los combustibles actuales, así como tampoco deberán manifestar efectos nocivos en el funcionamiento, la durabilidad de las maquinas, ni en lo sistemas de alimentación de combustible del parque vehicular existente

Para el año de 1995 entraron en vigor los lineamientos de el acta del aire limpio, siendo de gran importancia para el logro de los fines que persigue esta acta la producción de las llamadas "gasolinas reformuladas", las cuales a partir de este año son vendidas en los Estados Unidos.

Pero, ¿Qué son y que diferencia existe entre las gasolinas reformuladas (RFG) y los combustibles convencionales?

Como inicio debemos de decir que la gasolina reformulada no es una gasolina nueva; es el mismo combustible con diferencias en algunos de sus compuestos. Estas diferencias radican principalmente en la eliminación de ciertos compuestos orgánicos volátiles (VOC), lo que ayuda a la reducción de la presión de vapor Reid, especialmente en las zonas cálidas, así como también a la disminución de promotores de ozono, manteniendo los niveles de producción de

los combustibles ya utilizados La reducción de Benceno El uso de oxigenantes, como el Metil-terbutil-eter MTBE (eter metílico de terbutilo) y etanol (EtOH) como incrementadores de Octano, en vez del uso de tetraetilo de plomo (3.22).

Las especificaciones que deben de mantener estas gasolinas son, en lo que respecta a oxigenantes, un porcentaje mínimo del 2% total de las gasolinas, no superando el 2.5% total de las mismas, en cuanto al Benceno sus niveles deben de mantenerse por debajo de un 1% del total de las gasolinas producidas (21)

Una vez hechas las consideraciones anteriores, es menester determinar las fuentes de estos contaminantes para de esta forma rastrear en que parte de la producción son generados, y si existe la posibilidad de eliminarlos Para este efecto mencionaremos los procesos presentes en una refinería típica

Desintegración catalítica Proceso que rompe los hidrocarburos de alto peso molecular y alto punto de ebullición, para así llevarlos dentro del rango de las gasolinas Sus productos contienen 30% de aromáticos y entre un 20% a 30% de olefinas

Hidrodésintegración Proceso que desintegra y añade hidrógeno a las moléculas, produciendo una fracción saturada más estable

Isomerización Aumenta la fracción de gasolina de alto octanaje mediante la reordenación de hidrocarburos de cadena lineal en sus isómeros ramificados

Reformado Transforma hidrocarburos saturados de bajo número de octano en productos de mayor número de octano, teniendo como productos un 60% de aromáticos

Alquilación Reacciona corrientes gaseosas de olefinas con isobutano para la formación de isoalcanos, compuestos con alto número de octano (21)

Como se observa la mayor cantidad de aromáticos producidos se encuentran dentro de la planta de reformado. Esta planta se considerada dentro de las refinerías como la controladora de los niveles de calidad requeridos, ya que sus condiciones de operación se pueden variar para obtener las características de producto final de las refinerías (4).

Para hasta el año de 1992 los niveles de benceno reportados por PEMEX en sus gasolinas eran de 3% a 6% en volumen, esta concentración se redujo a un 2% vol por un aumento en el volumen final de las gasolinas al adicionar gasolina de alquilación y oxigenantes (18).

Es importante hacer notar que de acuerdo a las regulaciones presentadas es necesario disminuir aún más el nivel de benceno en las gasolinas producidas en el país(15) y dentro del contexto de estos esfuerzos es donde se encuentra el presente trabajo

CASO PARTICULAR DE LA REFINERÍA DE SALAMANCA GUANAJUATO.

El caso particular de la refinería de Salamanca en Guanajuato presenta opciones especiales para lograr ésta meta. En esta refinería aproximadamente el 80% del Benceno total es producto de las plantas de reformado, mediante una reducción de éste en un 50% se obtendrían las características de cantidad de este contaminante que requieren las nuevas gasolinas (1 % vol. máx.)

La disminución del Benceno de reformado se puede llevar a cabo por varios métodos; siendo uno de estos métodos la separación física mediante un corte de la torre de reformado, el cual deberá ser rico en Benceno. Esta opción proporcionaría un compuesto de alto valor agregado, pero su implementación sería costosa por requerir una inversión considerable en

equipo, además de que no existe mercado para el Benceno en las cercanías de Salamanca y ser una producción muy pequeña del mismo

Otra alternativa sería el desviar cierta carga de la alimentación de la planta reformadora a la planta de isomerización, lo que traería como consecuencia una disminución de los aromáticos finales de la gasolina, pero aumentaría el valor final de la PVR y disminuiría los niveles de producción de hidrógeno que proporciona la planta de reformado, el cual es el de menor costo dentro de la refinería

Como otra alternativa se presenta la transformación química del Benceno mediante una reacción de alquilación con propileno de la misma corriente antes descrita, la cual tendría aproximadamente un 30% en volumen de Benceno, un bajo contenido de aromáticos y dobles enlaces. Esta reacción es factible por la cantidad de propileno que produce la planta de cracking, la cual no es consumida en su totalidad como tal. Además de que esta propuesta no disminuye la cantidad de gasolina ni de hidrógeno producidos en la refinería, aumentando además el volumen de la corriente final de gasolinas al adicionarle un compuesto extra

OBJETIVOS

El presente trabajo se suscribe dentro de un programa que se lleva a cabo en la unidad de estudios de posgrado "Edificio E" de la Facultad de Química, denominado "Reformación catalítica de naftas para la reformulación de gasolinas", y persigue como objetivos el establecimiento de las posibilidades que ofrecen las resinas de intercambio iónico como catalizadores para la reducción de Benceno en las corrientes de gasolinas producidas en la refinería de Salamanca Guanajuato, mediante el análisis de las condiciones de reacción para una

reacción de alquilación de Benceno con propileno en fase líquida. Así como también el desarrollo de una propuesta de proceso susceptible de aplicarse para lograr una disminución del 50% del benceno en las corrientes finales de gasolinas producidas por esta refinería.

PROPUESTA DEL TRABAJO EXPERIMENTAL A DESARROLLAR.

Después del análisis realizado es necesario determinar la forma como se llevará a cabo la experimentación, así como también es importante establecer los intervalos dentro de los cuales se modificarán las condiciones de reacción, de acuerdo al equipo disponible y las características de reactivos, productos y catalizador.

El reactor con que se dispone para llevar a cabo las pruebas experimentales, es un reactor marca Parr de 300 ml, con sello magnético y agitación mecánica. Su presión máxima de operación es de 2000 psi, teniendo una velocidad máxima de agitación de 1600 r.p.m. Este reactor puede ser utilizado en forma intermitente y semicontinua.

Considerando los datos de estabilidad térmica de las resinas, la temperatura de reacción no deberá exceder los 150°C, ya que sobre esta temperatura las condiciones de trabajo serían demasiado severas para el catalizador y los datos obtenidos no podrían ser aplicados al análisis final de condiciones, así la temperatura máxima de reacción que se manejará en este trabajo será de 140°C, con el fin de no trabajar en el límite de la estabilidad del catalizador.

Se evaluarán catalizadores de tipo gel y macroporosos, para poder hacer comparaciones y determinar cuál de éstos es el más conveniente para la reacción a estudiar.

La presión de operación tiene como límite la máxima que pueda soportar el reactor en forma segura, pero se tratará de evaluar la efectividad de estos catalizadores a bajas presiones para así no limitar el uso de éstos por condiciones severas de operación

Una vez determinado el catalizador más conveniente, se evaluará el efecto de la cantidad de éste en el seno de la reacción para así tratar de optimizar su uso, en caso de no lograr un máximo la cantidad óptima se determinará por las condiciones de producto de salida

La velocidad de agitación se modificará para poder evaluar el efecto de los fenómenos difusionales en la rapidez global de reacción

Al existir reacciones consecutivas con el mismo reactivo (propileno), es necesario tener datos a diferentes tiempos de reacción, ya que las características de los productos de reacción indican que las concentraciones de polialquilados deben de ser bajas. Esto por efectos de mezclado en la corriente final de gasolinas, donde no deben de sobrepasarse ciertos niveles de compuestos de doce o más átomos de carbono

Todas las pruebas anteriores están diseñadas para llevarse a cabo con catalizadores nuevos, lo que hace necesarias también pruebas a mayores tiempos de reacción o consecutivas haciendo uso del mismo catalizador en varias pruebas, para de esta forma conocer su estabilidad y poder evaluar sus posibilidades de aplicación industrial

CAPITULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

VARIABLES DE OPERACION A ESTUDIAR.

Como se explico en el capitulo anterior, el siguiente trabajo se baso en el uso y comparación de resinas de intercambio catiónico de distinto tipo como catalizadores para alquilación de benceno con propileno en fase liquida, asi como también en la modificación de las variables comunes de proceso como la temperatura, la presión, la cantidad de catalizador y la velocidad de agitación

Los intervalos en los cuales se modificaron estas variables de proceso, de acuerdo a las consideraciones realizadas son los siguientes

Tipo de catalizador	Amberlyst 15, macroporosa XN-1010, macroporosa IR-120, gel micoporosa
Temperatura. (intervalo)	100 °C - 140 °C
Presión. (intervalo)	4.1 atm - 8.16 atm
Cantidad de catalizador	5.6 g - 26.2 g.
Velocidad de agitación.	800 rpm - 1600 rpm
Tiempo de reacción.	15 min - 60 min.

Las pruebas de estabilidad del catalizador se realizaron mediante 10 pruebas consecutivas de una hora de duracion, haciendo uso de la misma resina en todas estas

REACTIVOS Y MATERIALES.

Para la experimentación se utilizaron reactivos grado analítico RA, los cuales tiene las siguientes especificaciones

Benceno HPLC. JT Baker. (100 %)

Heptano. MERCK, minimal gehalt 99%

Propileno LINDE de 99.99% de pureza, ultraseco

Amberlyst 15. Rhom & Hass

XN-1010 Rhom & Hass

Amberlite 120 Aldrich Rohm & Hass

El equipo empleado consiste en un reactor (FIG 2.1) marca Parr(1) de acero inoxidable con volumen nominal de 300 ml, el cual tiene un sistema de agitación mecánica con sello magnético(4), con un controlador de temperaturas(5) con termopar en el seno del reactor(3), también cuenta con una canastilla de acero inoxidable(12) que soportaba hasta 23 g de catalizador, la cual se sujeta a la tapa del reactor

El propileno se alimenta por medio de la conexión (6), la cual tiene un tubo que descarga hasta el fondo del reactor, lo que nos permite burbujear el gas en la mezcla líquida

CATALIZADORES.

Todos los catalizadores utilizados son resinas de intercambio iónico ácidas con el mismo tipo de base polimérica (Estireno-divinilbenceno), con variaciones en sus características de porosidad y área superficial. Estas diferencias son las que se muestran en la tabla (2.1)

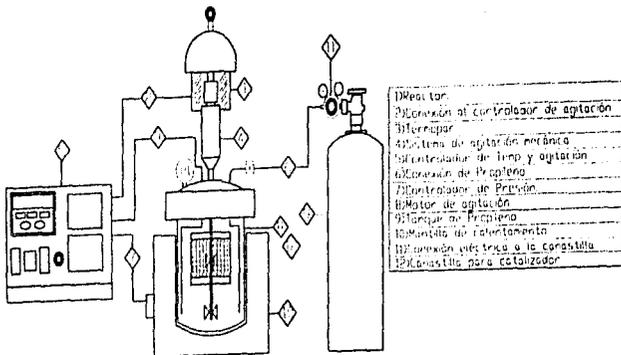


Fig. 21

Resina	Amberlyst 15 ¹ (Macroporosa)	Amberlyst XN-1010 (Macroporosa)	Amerlite R120 (gel microporosa)
Conc H ⁺ meq/g	4.9	3.4	4.5
Porosidad %	32	42	-
Diam Poro Prom	200-600	80-90	-
Area sup. m ² /g seco	40-50	100-120	<0.1

Tabla (2.1)

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

La experimentación inicia con un pretratamiento del catalizador, el cual consiste en el secado de la resina en una estufa de vacío a 105°C-110°C durante 2 horas. Esta resina se introduce en la canastilla y se pesa, se empaca después con fibra de vidrio. El peso total de la canastilla se registra y esta se ajusta al reactor.

A continuación se preparan 150 ml de una solución 3.91 M de Benceno en Heptano, la cual corresponde a un 30% en volumen de Benceno, esta concentración se tomó como patrón por corresponder aproximadamente a la que tendría la corriente que se espera tratar, siendo un tanto mayor para facilitar el análisis y disminuir el error en el mismo.

Esta mezcla es introducida al reactor, el cual se cierra, prueba para verificar que no existan fugas y posteriormente se pesa.

El reactor se coloca en la mantilla de calentamiento y se inicia la agitación de acuerdo a las condiciones que se hubiesen determinado para el experimento.

Haciendo uso del controlador de temperatura se lleva la mezcla de reacción a la temperatura determinada, una vez alcanzada, se alimenta el Propileno y se determina la presión del sistema por medio del controlador de presión (7).

¹ Los datos completos sobre las características de la resina Amberlyst 15 se encuentran en el Apéndice 3.

La reacción se lleva a cabo hasta el tiempo preestablecido para la misma y al finalizar se cierra el paso de Propileno, enfriando la mezcla de reacción en forma súbita con un baño de hielo.

El reactor es pesado de nueva cuenta y posteriormente depresurizado, una vez hecho ésto es abierto y el liquido se extrae para pesarlo y medir su volumen

La canastilla se separa del reactor y se pesa, teniendo como paso final tomar una muestra del liquido extraído para su análisis por cromatografía.

La disposición del reactor y sus accesorios muestran que para este caso la reacción se llevo a cabo en un sistema de reacción semicontinuo heterogéneo

MÉTODO DE ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO.

Para efectos de análisis de los compuestos en el seno liquido se utilizó un cromatógrafo Hewlett-Packard 5890, con una columna Alltech AT-35 (0.53 mm*10m Methyl Silicone).

Las condiciones del cromatógrafo para el análisis y las curvas de calibración de reactivos y productos se encuentran reportadas en el Apéndice 2 del presente trabajo

TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

A continuación se presenta el tratamiento realizado a los datos experimentales para la obtención de los resultados que se reportan, siendo necesarios los siguientes datos experimentales para la realización de éste

Temperatura

T

Presión

P

Cantidad de catalizador(Amberlyst 15)	W_c
Carga inicial de Benceno	W_{B0}
Solvente heptano	$V_{iq\ ini c}$
Tiempo de reacción	t
Peso inicial liquido	W_{i0}
Peso inicial canastilla	W_{i0}
Peso inicial del reactor	W_{R0}
Peso final del reactor	W_R
Peso final de la canastilla	W_k
Peso final del liquido	W_i
Volumen final del liquido	V_i
Area y conc inicial de Benc	C_{B0}
Area y conc final de Benc	C_B
Area y conc final de Cum	C_C
Area y conc final de 1,2 Dialq	C_{12}
Area y conc final de 1,3 Dialq	C_{13}
Area y conc final de 1,4 Dialq	C_{14}
Area y conc final de Trialq	C_T^2

Para efecto de ratificar las concentraciones reportadas por las curvas de calibración se realiza un balance de materia en base a benceno, para cuyo efecto evaluamos inicialmente la

² Concentraciones evaluadas por medio de las curvas de calibración que se muestran en el Apéndice 2.

densidad de la mezcla líquida por medio de las determinaciones que se realizaron de peso y volumen de líquido extraído

$$d_i = \frac{W_i}{V_i} = \frac{128.6}{168} = 0.7543 \text{ g/ml}$$

El aumento en el peso de la canastilla nos indica que parte del líquido de la reacción se queda absorbido dentro de la resina, considerando el aumento de peso y la densidad del líquido, evaluamos el volumen en la resina de la siguiente forma

$$V_k = \frac{W_k - W_{k0}}{d_i} = \frac{216.5 - 196.7}{0.7543} = 26.25 \text{ ml}$$

Ahora consideramos que el volumen total final de líquido en la mezcla reaccionante es la suma del volumen del líquido extraído con el que permanece embebido en la resina, y lo evaluamos como se muestra a continuación

$$V_t = V_k + V_i$$

Con este volumen y las concentraciones obtenidas por medio del análisis en el cromatógrafo evaluamos las moles finales en la mezcla líquida y así mismo el error en el balance de materia. Este error se evalúa considerando que las moles de benceno iniciales deben de ser iguales a la suma de los moles finales de éste y sus derivados al no existir salidas en el reactor.

$$\text{dif} = \frac{W_{B0}}{78} - (\text{CB} + \text{CC} + \text{CD} + \text{CT}) \cdot V_t$$

$$\text{dif} = \frac{458}{78} - (1.15 + 110 + 0.3428 + 0.055) \cdot 196.75 = 0.02694$$

$$\% \text{ error} = \frac{\frac{W_{B0}}{78} - \text{dif}}{\frac{W_{B0}}{78}} \cdot 100 = \frac{0.5872 - 0.02694}{0.5872} \cdot 100 = 4.6\%$$

Este es el error experimental que se reportará.

Una vez corroborado el balance de materia evaluamos la disminución de Benceno considerando las concentraciones tanto inicial como final del benceno

La forma como se lleva a cabo este cálculo corresponde a que el interés principal de este trabajo es la disminución de la concentración final de benceno

$$\% \text{dism} = \frac{C_{B0} - C_{Bt}}{C_{B0}} \cdot 100 = \frac{3.91 - 1.15}{3.91} \cdot 100 = 70.97\%$$

La selectividad es un parámetro importante y para este análisis la evaluamos de la siguiente forma, tomando como ejemplo el caso del Cumeno.

$$S_c = \frac{C_c}{C_c + C_D + C_T} \cdot 100 = \frac{1.10}{1.1 + 0.476 + 0.055} \cdot 100 = 67.5\%$$

La cantidad de propileno que se adiciona a la reacción es cuantificada por medio de la diferencia de pesos del reactor antes y después de la reacción, con este valor y con los moles de productos alquilados, calculamos los moles totales finales de propileno en la fase líquida por medio de un flash a temperatura y presión constantes calculado con el programa EqFases2 (16).

La forma mediante la cual se considera que este cálculo es correcto es la evaluación del volumen total de reacción, el cual deberá estar cercano a 264 ml.³

$$m_{\text{totp}} = \frac{W_R - W_{R0}}{42} = \frac{7248.5 - 7199}{42} = 0.744$$

$$m_{\text{rcp}} = V_T \cdot (CC + 2 \cdot CD + 3 \cdot CT) = 196.75 \cdot (1.1 + 2 \cdot 0.476 + 3 \cdot 0.055) = 0.437$$

$$M_{\text{tpp}} = m_{\text{totp}} - m_{\text{rcp}}$$

Donde

$$m_{\text{totp}} = \text{moles totales adicionados a la reacción.}$$

³El volumen para el cual se realizaron los cálculos es menor al total del reactor debido al volumen ocupado por la canastilla cargada con el catalizador. Este volumen se midió y se considera constante de 36 ml.

mrcp = moles de propileno que reaccionaron, evaluados por las moles de benceno reaccionadas y las moles de propileno en cada una de las distintas moléculas presentes en los productos

mtpg = moles de propileno presentes tanto en la fase líquida como en la fase gas

CAPITULO 3

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS.

RESULTADOS FINALES PARA UNA REACCIÓN TIPO.

Haciendo uso de las ecuaciones desarrolladas en el capítulo anterior y de los siguientes datos para una reacción tipo, se desarrollará el cálculo de los resultados que se reportarán en el presente trabajo.

Datos experimentales de una reacción tipo.

Temperatura	T	120°C	
Presión	P	6.8 atm	
Cantidad de catalizador (Amberlyst 15)	W _c	11.3 g	10.1% en peso
Carga inicial de Benceno	W _{be}	45.8 g	40.9% en peso
Solvente heptano	150 ml.		
Tiempo de reacción	t	60 min.	
Peso inicial líquido	W _{le}	112.5 g	
Peso inicial canastilla	W _{co}	196.7 g	
Peso inicial del reactor	W _{ro}	7199 g	
Peso final del reactor	W _{rf}	7248.5 g	
Peso final de la canastilla	W _{lf}	216.5 g	
Peso final del líquido	W _l	128.6 g	
Volumen final del líquido	V _l	170.5 ml	

Área y conc inicial de Benc	2.68E+7	CB₀	3.970 M**
Área y conc final de Benc	7.99E+6	CB	1.150 M
Área y conc final de Cum	1.05E+7	CC	1.100 M
Área y conc final de 1,2 Dialq	5.60E+5	C12	0.062 M
Área y conc final de 1,3 Dialq	1.70E+6	C13	0.148 M
Área y conc final de 1,4 Dialq	3.53E+6	C14	0.266 M
Área y conc final de Trialq	8.69E+5	CT	0.055 M

Los resultados obtenidos son los que se muestran a continuación y se reportarán junto con las especificaciones que tengan sus condiciones de reacción

Disminución (Benceno)	70.97%
Selectividad a Cumeno	67.51%
Selectividad a Dialquilados	29.11%
Selectividad a Trialquilados	3.38%
Error en balance de materia	4.68%
Volumen final de líquido	196.75 ml
Masa final de líquido	148.4 g

Concentraciones finales de las especies

Benceno	1.151 M
Cumeno	1.105 M
1,2 Diisopropilbenceno	0.062 M
1,3 Diisopropilbenceno	0.148 M

** Concentraciones evaluadas por medio de las curvas de calibración realizadas para cada compuesto, las cuales se muestran en el Apéndice 2

1,4 Diisopropilbenceno	0.266 M
Trietilalquilados	0.055 M

El cálculo de la concentración de propileno presente se estimará como se especificó en el capítulo anterior exclusivamente para los casos donde sea necesario para cálculos posteriores

En el presente capítulo se presentarán todos los resultados en forma gráfica para facilitar al lector la comprensión del efecto de las variaciones en las condiciones de reacción.

Los datos experimentales y los resultados tabulados de todas las gráficas se encuentran en el Apéndice I

EFFECTO DEL TIPO DE CATALIZADOR EN LA RAPIDEZ DE REACCIÓN.

Como se estableció, las pruebas con los distintos catalizadores (0.05 y 0.1) se llevaron a cabo con el fin de conocer la actividad catalítica que presentan cada uno de ellos para la reacción de interés y determinar cual de éstos sería más útil para realizar estudios con mayor profundidad

Condiciones de reacción

Temperatura	140 °C	
Presión	6.2 atm	
Cantidad de catalizador	11.3 g	10% peso
Solvente Heptano	150 ml cbp	
Carga inicial de Benceno	45.8 g	41% peso
Tiempo de reacción	60 min.	

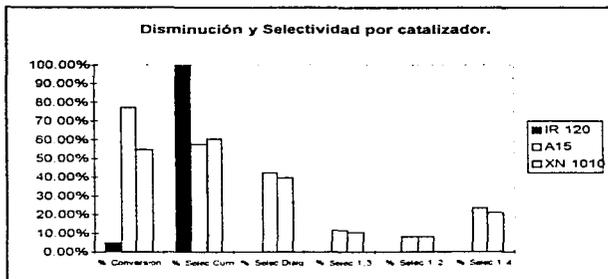


FIG. (3 1)

Los resultados obtenidos muestran que para las mismas condiciones de reacción, la resina Amberlyst 15 muestra una mayor actividad catalítica alcanzando mayores conversiones, por lo que será ésta la que se utilizará para la realización de las demás pruebas experimentales.

EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA RAPIDEZ DE REACCIÓN.

Las pruebas a diferentes temperaturas proporcionan datos sobre la actividad y selectividad de la resina y nos indicarán de acuerdo a las necesidades y características del proceso, cual es la temperatura óptima de trabajo (Fig. 3 2).

Condiciones de reacción

Presión	6.2 atm.		
Cantidad de catalizador	11.3 g	10% peso	A-15
Solvente Heptano	150 ml cbp		
Carga inicial de Benceno	45.8 g	41% peso	
Tiempo de reacción	60 min.		

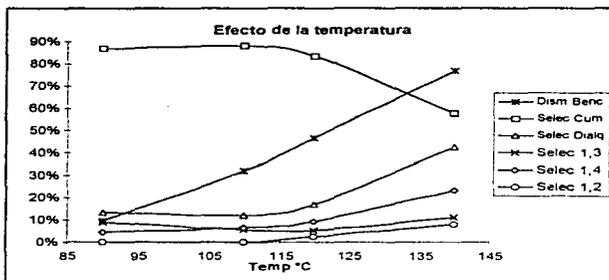


FIG. (3.2)

Los resultados muestran tendencias lógicas, donde la actividad del catalizador aumenta conforme aumenta la temperatura, pero es notoria una disminución de la selectividad del mismo hacia la fracción principalmente deseada. Siendo más importante este cambio a partir de 120°C.

EFFECTO DE LA PRESIÓN EN LA RAPIDEZ DE REACCIÓN.

La presión de reacción se modificó para evaluar su efecto en la rapidez de reacción y la selectividad en función de la concentración de propileno en la fase líquida (Fig. 3.3).

Condiciones de reacción.

Temperatura	140 °C	
Cantidad de catalizador	11.3 g	10% peso
Solvente Heptano	150 ml cbp	
Carga inicial de Benceno	45.8 g	41% peso
Tiempo de reacción	60 min.	

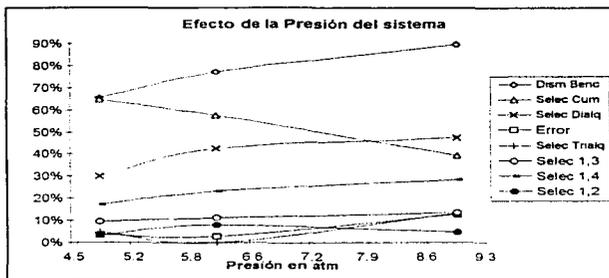


FIG (3.3)

Estos resultados muestran que la rapidez de reacción es influenciada de forma importante por la concentración de propileno en la fase líquida, lo cual nos indica que la ecuación de rapidez de reacción es probablemente de segundo orden

EFFECTO DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR EN LA RAPIDEZ DE REACCIÓN.

Se modificó el porcentaje en peso de catalizador con respecto a la carga inicial, para observar el efecto del aumento de la concentración de sitios activos en la rapidez y selectividad de la reacción. (Fig. 3.4)

Condiciones de reacción

Temperatura	140 °C	
Presión	6.2 atm.	
Solvente Heptano	150 ml cbp	
Carga inicial de Benceno	45.8 g	41% peso
Tiempo de reacción	60 min.	

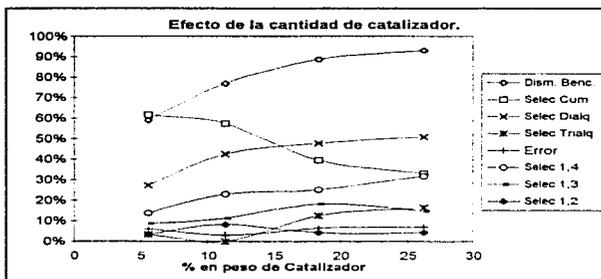


FIG. (3.4)

Los resultados obtenidos muestran que la conversión se ve aumentada en forma proporcional a la cantidad de catalizador y que la cantidad óptima de catalizador está fuera de los parámetros que fueron posibles de manejar, por lo tanto, ésta deberá ser determinada por los requerimientos de conversión y selectividad hacia Cumeno como producto principal, siendo notorio que la disminución más drástica de esta selectividad se da después del 10% (11.3 g) en peso del catalizador.

EFFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN EN LA RAPIDEZ DE REACCIÓN.

Se realizaron estudios a diferentes velocidades de agitación para comprobar que la reacción se encontrara en un régimen donde la resistencia que determinara la rapidez global de reacción fuera la actividad del catalizador y no de transferencia de masa externa. (Fig. 3.5)

Condiciones de reacción:

Temperatura	120 °C
Presión	7.6 atm.

Cantidad de catalizador	11.3 g	10% peso
Solvente Heptano	150 ml cbp	
Carga inicial de Benceno	45.8 g	41% peso
Tiempo de reacción	60 min.	

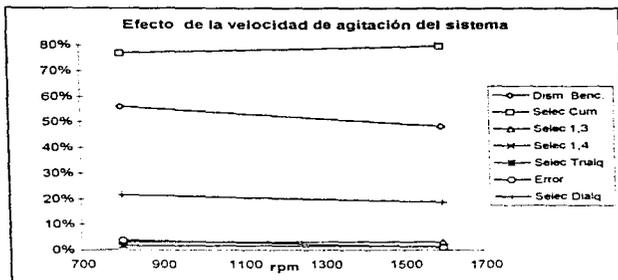


FIG. (3.5)

Los datos anteriores muestran que las condiciones de agitación se encontraban en lo que se conoce como régimen cinético, donde los fenómenos de transferencia de masa externa no determinan la rapidez global de reacción. Estas condiciones nos abren la posibilidad de considerar la realización de estudios a diferentes tiempos para lograr hacer el cálculo de un valor aproximado de la constante de rapidez de la reacción.

A continuación presentamos los resultados obtenidos de los análisis a distintos tiempos para cuatro temperaturas distintas. Es necesario recordar que las concentraciones reportadas a continuación son las concentraciones en fase líquida, obtenidas mediante el cálculo del flash a

temperatura y presión constantes, además de que éstas fueron las que se utilizaron en el cálculo de las constantes de rapidez. Los valores de las concentraciones obtenidas por medio del análisis cromatográfico se encuentran en el Apéndice I

Es necesario también hacer notar que las siguientes gráficas se presentan en concentraciones molares de las especies presentes, el cambio con respecto a las anteriores gráficas se debe a que de esta forma es como se manejaron para la obtención de los resultados que se presentan. Los valores de disminución y selectividad se encuentran en el Apéndice I.

RESULTADOS A DIFERENTES TIEMPOS DE REACCIÓN EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN.

RESULTADOS A 110°C (170, 3, 6)

Condiciones de reacción:

Temperatura	100 °C	
Presión	7.6 atm.	
Cantidad de catalizador	11.3 g	10% peso
Solvente Heptano	150 ml cbp	
Carga inicial de Benceno	45.8 g	41% peso
Tiempo de reacción	60 min	

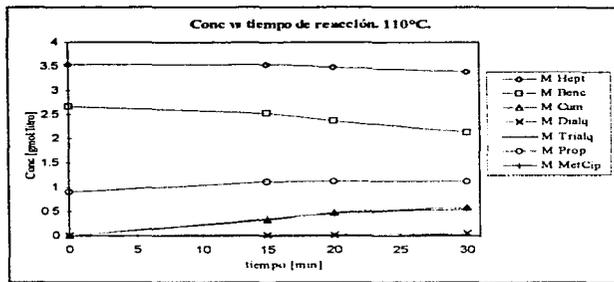


FIG (3.6)

RESULTADOS A 120°C . (Fig 3.7)

Condiciones de reacción:

Temperatura	120 °C	
Presión	7.6 atm.	
Cantidad de catalizador	11.3 g	10% peso
Solvente Heptano	150 ml cbp	
Carga inicial de Benceno	45.8 g	41% peso
Tiempo de reacción	60 min.	

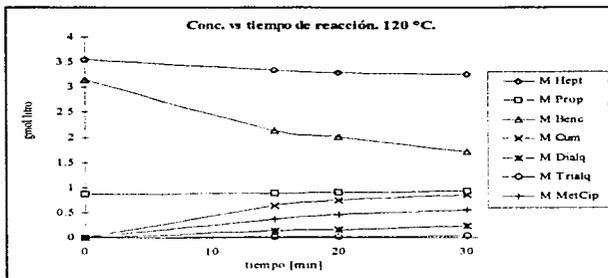


FIG (3.7)

RESULTADOS A 130°C . (35 3 8)

Parámetros de reacción:

Temperatura	130 °C	
Presión	7.6 atm.	
Cantidad de catalizador	11.3 g	10% peso
Solvente Heptano	150 ml cbp	
Carga inicial de Benceno	45.8 g	41% peso
Tiempo de reacción	60 min.	

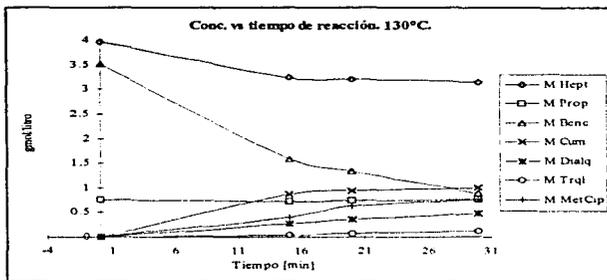
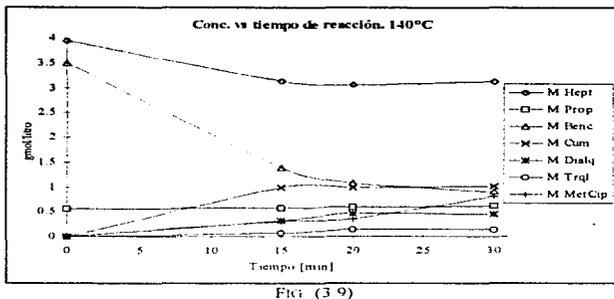


FIG. (3.8)

RESULTADOS A 140°C . (FIG 3.9)

Parámetros de reacción:

Temperatura	140 °C	
Presión	7.6 atm.	
Cantidad de catalizador	11.3 g	10% peso
Solvente Heptano	150 ml cbp	
Carga inicial de Benceno	45.8 g	41% peso
Tiempo de reacción	60 min.	



PRUEBAS DE ESTABILIDAD DE LA RESINA.

Como quedó establecido en el capítulo anterior la estabilidad de la resina se evaluará mediante diez pruebas consecutivas con el mismo catalizador. Las pruebas en general tuvieron las siguientes condiciones de operación y cargas iniciales. (FIG. 3.10)

Temperatura	120 °C	
Presión	7.6 atm.	
Cantidad de catalizador	11.2 g	10% peso
Solvente Heptano	150 ml cbp**	
Carga inicial de Benceno	45.8 g	41% peso
Tiempo de reacción	60 min.	

¹ Las cargas iniciales se modificaron a la tercera prueba por el hecho de que una cantidad de líquido, la cual corresponde alrededor de 20 ml, permanece dentro de la resina, teniendo a partir de la prueba indicada una alimentación fresca de 130 ml con la misma concentración de benceno.

El siguiente gráfico muestra la disminución de benceno alcanzada por la reacción, así como las selectividades presentadas por el catalizador en función del tiempo de utilización del mismo.

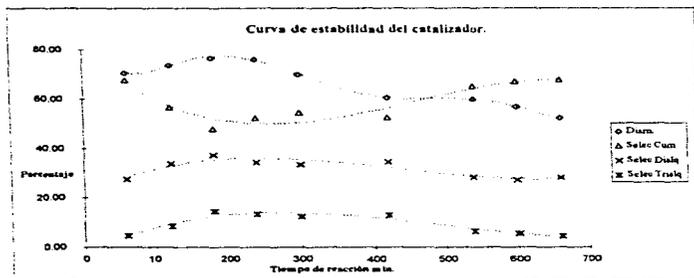


FIG. (3.10)

Estos resultados muestran una pérdida de actividad a partir de los 300 min. de reacción o la quinta prueba de una hora.

CAPITULO 4

CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE ALQUILACIÓN.

DESARROLLO DEL MODELO DE CÁLCULO PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS.

Utilizando los datos a diferentes tiempos y temperaturas de reacción presentados, se desarrolló un modelo matemático para el cálculo de las constantes de rapidez de la reacción de alquilación; siendo necesarias para el desarrollo de este ciertas consideraciones y simplificaciones por las complicaciones que presenta la simulación de todos los fenómenos físicos y químicos que se llevan a cabo en forma simultánea durante la reacción

Las consideraciones que se asumieron son

Los fenómenos de transferencia de masa externa no determinan la rapidez de reacción

La concentración de Propileno se mantiene constante mientras se mantengan las condiciones de presión y temperatura, no afectando en forma considerable los cambios de solubilidad de éste por la aparición de otras sustancias que la promuevan. Esto se puede comprobar con los resultados tabulados en el Apéndice 1

Finalmente se considera que todas las reacciones son irreversibles; esta suposición se basa en las constantes de equilibrio de las distintas reacciones que toman parte en nuestro estudio (TABLA 4.1) (v).

Reacción	log Kp				
	373 K	473 K	573 K	673 K	773 K
$C_6H_6 + C_3H_6 \rightleftharpoons C_9H_{12}$	7 1584	3 8698	2 4997	1 0212	-0.1024
$C_3H_7, C_4H_8 + C_3H_6 \rightleftharpoons o-(C_3H_7) C_6H_4$	7 2900	3 9499	1 4502	-0.0410	-1.1397
$C_3H_7, C_4H_8 + C_3H_6 \rightleftharpoons m-(C_3H_7) C_6H_4$	5 1903	2 9400	0.0000	-1.4318	-2.4559
$C_3H_7, C_4H_8 + C_3H_6 \rightleftharpoons p-(C_3H_7) C_6H_4$	6.1206	2 9101	0.4900	-0.9101	-1.9782

TABLA 4.1

Las características de este sistema de reacción hacen muy compleja su evaluación rigurosa, al requerirse cálculos extras de constantes de equilibrio de adsorción para su cálculo. por lo que como un primer intento considerado en el presente estudio, el modelo cinético considerará una cinética homogénea que describa en forma aproximada el comportamiento global de la reacción

De acuerdo con lo anterior, la ecuación de rapidez de desaparición de Benceno que se tratará de ajustar para todas las temperaturas es la siguiente, donde se aplica el cambio de volumen durante la reacción:

$$\frac{1}{V} \frac{d(C_B V)}{dt} = k_1 C_B^n \quad 1)$$

Siendo k_1 una constante de pseudo orden con respecto al benceno, en la cual se encuentra incluida la concentración de propileno

Por las características de los reactivos es de esperarse que el orden de la reacción sea 1, por lo que se intentará este para resolver la ecuación No 1¹.

$$\frac{1}{V} \frac{d(C_B V)}{dt} = k_1 C_B \quad 2)$$

Realizando la diferenciación del lado derecho obtenemos la siguiente ecuación:

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_B - \frac{C_B}{V} \frac{dV}{dt} \quad 3)$$

¹ Las conclusiones expuestas se explican en la solución de este método, encontrándose éstas mas adelante en el presente capítulo

Al realizar un análisis de la variación del volumen de reacción con respecto al tiempo notamos que este sigue una tendencia aproximadamente lineal (Fig 4.1.1 y Fig 4.1.2), por lo que tomaremos la siguiente consideración

$$\begin{aligned} \frac{dV}{dt} &= \text{cte} = a \\ V &= at + d \end{aligned} \quad 4)$$

Sustituyendo (4) en la ecuación (3) obtenemos

$$\frac{dC_n}{dt} = -k_1 C_n - \frac{a C_n}{at + d} \quad 5)$$

Reordenando y separando términos obtenemos

$$\frac{dC_n}{C_n} = - \left[k_1 + \frac{a}{at + d} \right] dt \quad 6)$$

Integrando y linealizando los terminos obtenemos

$$\ln \left(\frac{C_n (at + d)}{d} \right) = \ln(C_{n0}) - k_1 t \quad 7)$$

Grificando esta función para cada valor de temperatura obtenemos los valores de la constante k_1 para cada temperatura (Fig 4.2.1 y Fig 4.2.2)

Para el caso del Cumeno la ecuación a resolver será.

$$\frac{dC_p}{dt} = k_1 C_n - k_2 C_c - \frac{C_c}{V} \frac{dV}{dt} \quad 8)$$

FIG 4.1.1

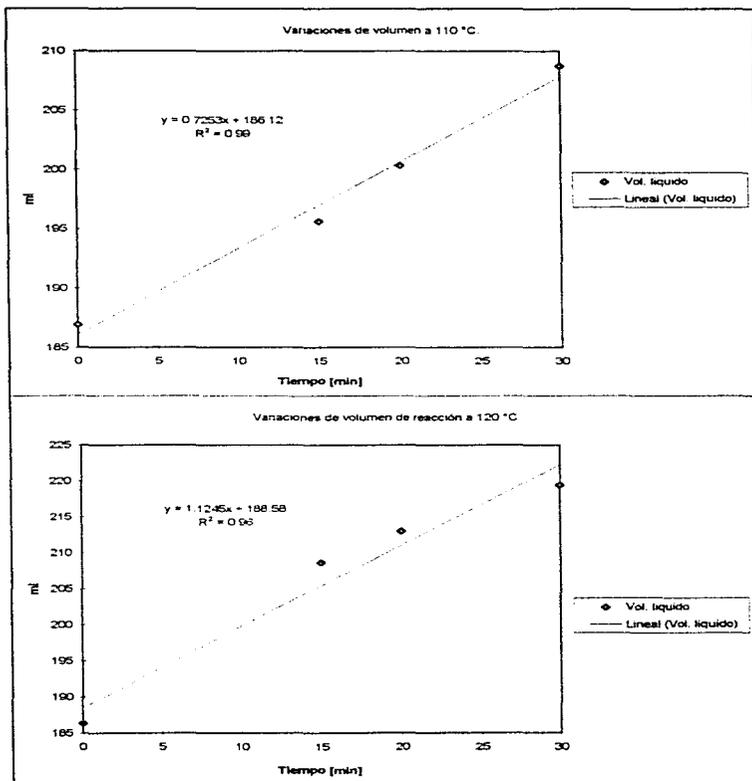
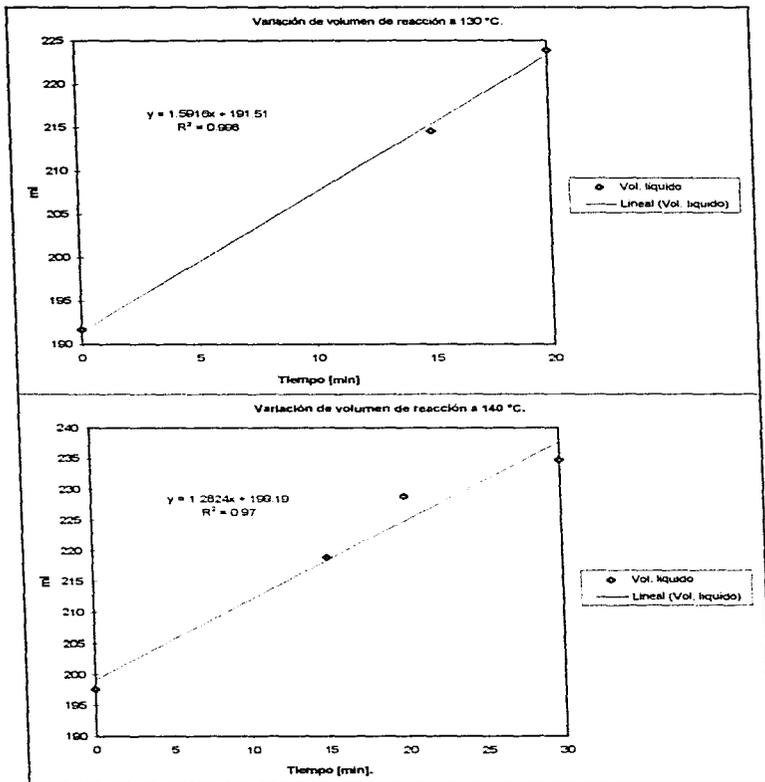


FIG 4.1.2



Sustituyendo (4) en la ecuación anterior obtenemos

$$\frac{dC_c}{dt} = k_1 C_B - k_2 C_c - \left(\frac{a C_c}{at + d} \right) \quad 9)$$

Integrando la ecuación anterior por medio del método del factor integrante obtenemos la siguiente ecuación

$$C_c = \frac{k_1 C_{B0}}{k_2 - k_1} \left(\exp \left[-k_1 t - \ln \left(\frac{at + d}{d} \right) \right] - \exp \left[-k_2 t - \ln \left(\frac{at + d}{d} \right) \right] \right) \quad 10)$$

La simplificación de la ecuación anterior es difícil, por lo que se realizará un proceso iterativo para la obtención del valor de k_2 que mejor reproduzca los datos experimentales.

Los valores de la concentración de los dialquilados se evaluará integrando en forma numérica la siguiente expresión

$$\frac{dC_{D2}}{dt} = k_2 C_c - \frac{a C_{D2}}{at + d} \quad 11)$$

Considerando la ecuación (10) donde la concentración de cumeno está expresada en función del tiempo.

La concentración de dialquilados no corresponderá a las concentraciones medidas experimentalmente, pero nos dará un parámetro para conocer la concentración de compuestos de alto peso molecular, compuestos que como se indicó con anterioridad no se desean.

CÁLCULO DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS MEDIANTE EL MODELO MATEMÁTICO

DESARROLLADO.

Los coeficientes de correlación indican que los datos experimentales pueden ser representados por un modelo cinético de primer orden (Ecu. 4.2), siendo los siguientes resultados obtenidos con esta linearización

Temperatura	Coef de Corr R ²	Ecuación obtenida
110 °C	0.99	$\ln(C_B(at+d)/d) = 1.1308 - 0.0091 * t$
120 °C	0.97	$\ln(C_B(at+d)/d) = 1.1123 - 0.0143 * t$
130 °C	0.99	$\ln(C_B(at+d)/d) = 1.2220 - 0.0384 * t$
140 °C	0.96	$\ln(C_B(at+d)/d) = 1.2447 - 0.0532 * t$

Una vez obtenidos los valores de la constante de desaparición de benceno, comenzamos la búsqueda de la constante k_2 por medio del método ya descrito.

Los resultados obtenidos para las diferentes temperaturas tanto para k_1 como para k_2 son los que se presentan a continuación (TABLA 4.2)

Temperatura	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)
100 °C	0.0091	0.0081
120 °C	0.0149	0.0050
130 °C	0.0384	0.0520
140 °C	0.0532	0.0670

TABLA 4.2

Se realizó una corrección por la cantidad de catalizador empleada, obteniendo las constantes k_{1M} y k_{2M} llevándose a cabo en forma posterior la evaluación del factor preexponencial y la energía de activación considerando cada una de las constantes antes mencionadas.

FIG 4.2.1

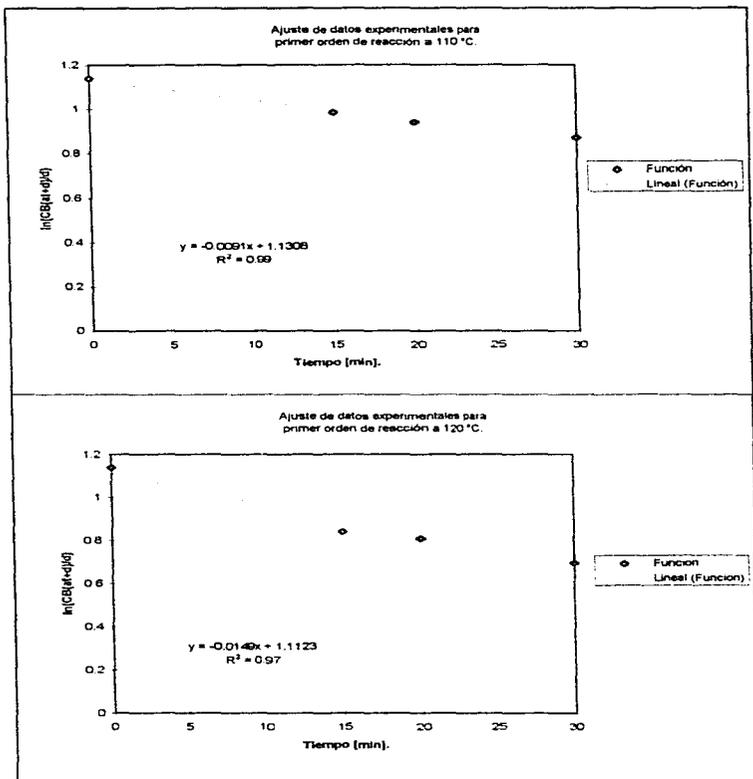
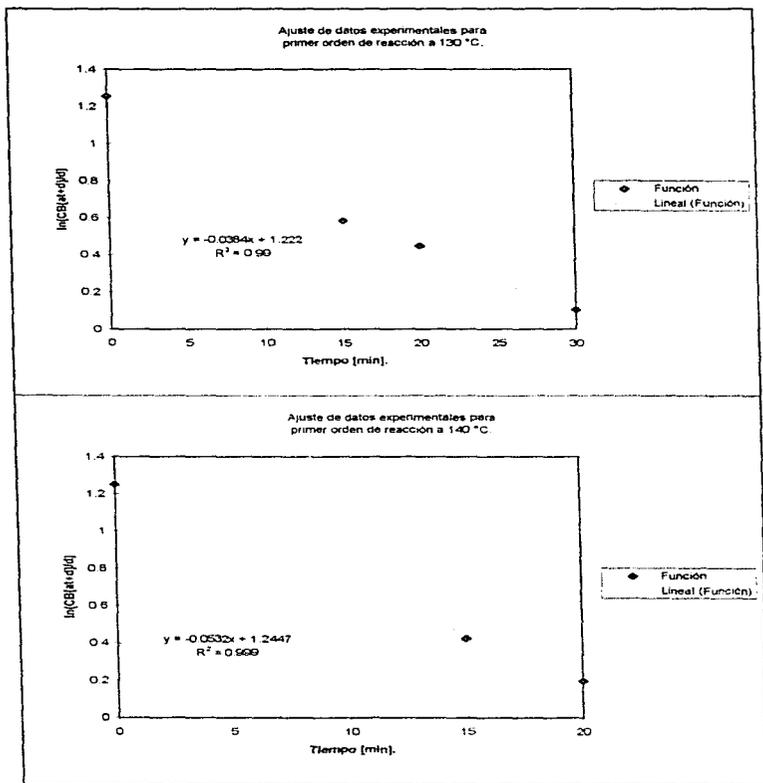


FIG 4.2.2



A continuación se presentan las gráficas de este análisis (FIG. 4.3), así como los resultados obtenidos (TABLA 4.3)

Constantes	A (min %cat) ⁻¹	E (Kcal/gmol)
k _{1M}	1.4467e8	4.979
k _{2M}	1.4567e10	5.869

TABLA 4.3

Obteniendo finalmente las siguientes expresiones.

$$k_{1M} = 1.4467 \cdot 10^8 \exp\left\{-\frac{4979}{1.987 \cdot T}\right\}$$

$$k_{2M} = 1.4567 \cdot 10^{10} \exp\left\{-\frac{5869}{1.987 \cdot T}\right\}$$

Los gráficos mediante los cuales se obtuvieron las constantes de desaparición de Cumeno se muestran en las figs. 4.4.1 y 4.4.2, junto con las curvas simuladas haciendo uso de los valores de k calculados mediante las constantes obtenidas para la ecuación de Arrhenius.

FIG 4.3

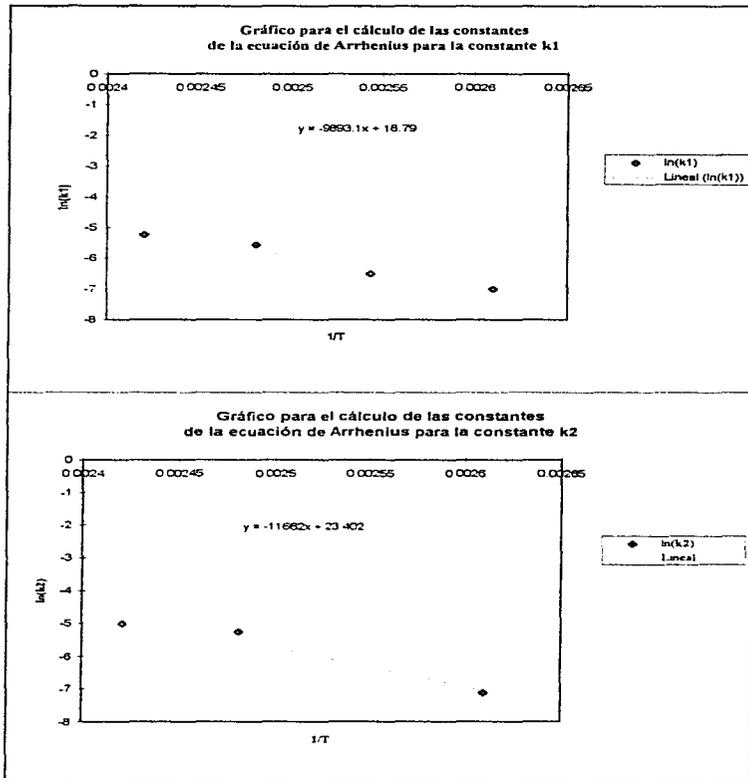


FIG 4.4.1

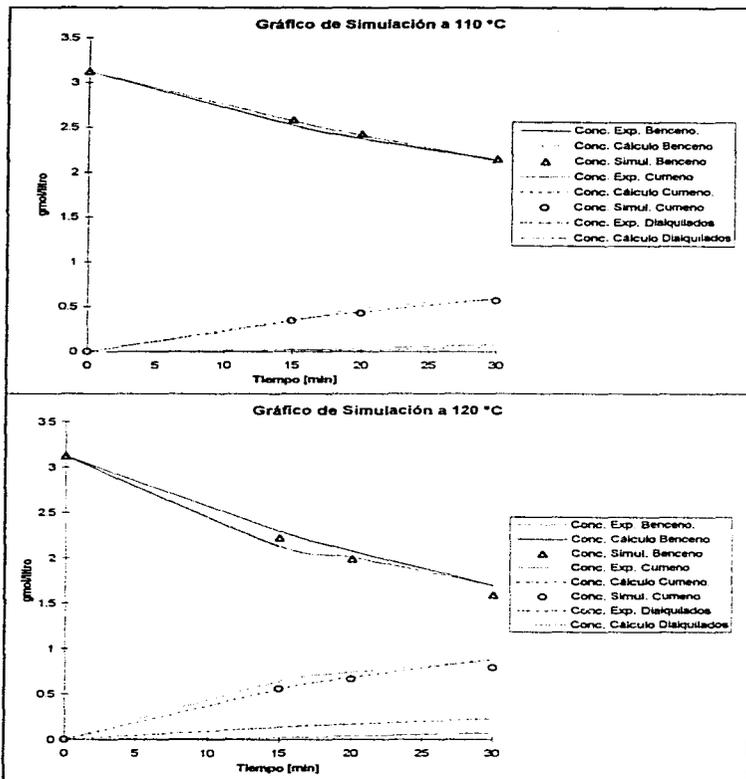
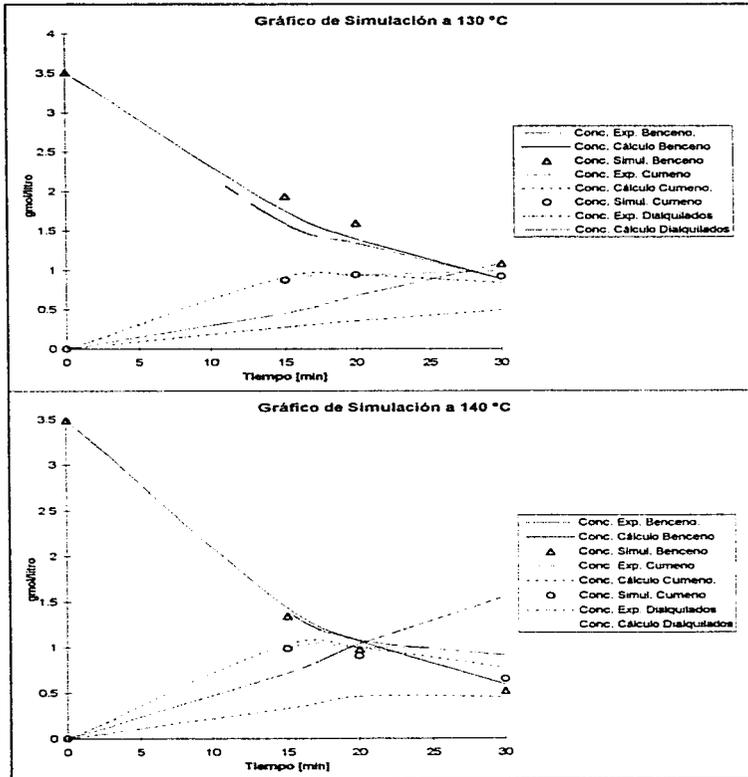


FIG 4.4.2



CAPITULO 5.

ANÁLISIS DE RESULTADOS.

De acuerdo a los resultados presentados en los capítulos anteriores, es posible determinar el mejor catalizador de entre los utilizados y las condiciones de operación óptimas para la reacción estudiada, considerando el uso de un reactor semicontinuo y las características de los resultados requeridos por las premisas de calidad de producto y conversión

En lo que respecta al catalizador los resultados obtenidos al probar los diferentes catalizadores muestran que el Amberlyst 15 mostró la mayor actividad catalítica, lo cual indica que conforme mayor sea el tamaño del poro, mayor es la actividad que presenta el catalizador, no pudiéndose establecer una diferencia notable en la selectividad a las mismas conversiones. Estos resultados contravienen estudios realizados anteriormente donde indican que a menores tamaños de poro la selectividad aumenta.»

Por otra parte se manifiesta una drástica disminución en la selectividad de cumeno a partir de 10% en peso del catalizador respecto a la carga líquida inicial del reactor, esta variación muestra que tanto la actividad como la selectividad son funciones de los sitios activos del catalizador y por lo cual podemos determinar que la selectividad disminuye conforme aumenta la concentración de cumeno presente en la mezcla de reacción. Las características del sistema de reacción no nos permitieron determinar de forma precisa para cualquier caso la cantidad óptima de catalizador, pero es posible realizar esta determinación basándonos en los requerimientos de producto a obtener, las características de la mezcla a tratar, las limitantes de tiempo que se presenten durante el proceso de reacción, así como las características de diseño de una unidad de reacción.

De igual forma la temperatura de reacción muestra una caída drástica de la selectividad de la reacción a partir de 120°C, lo que también es una muestra inequívoca que las reacciones de dialquilación comienzan a darse en forma importante conforme la actividad y por ende la concentración de cumeno aumenta.

Es también recomendable no rebasar esta temperatura porque al llevarse a cabo una reacción exotérmica con catalisis heterogénea, la temperatura en el interior del catalizador es mayor a la que se monitorea en fase fluida, por lo que al trabajar a temperaturas cercanas a la temperatura de inestabilidad térmica del catalizador, se corre el riesgo de promover la pérdida de sitios activos (5).

La presión de operación no muestra límites dentro de los intervalos manejados, en su uso por variación de selectividad, ya que el comportamiento que presentan todas las propiedades de la mezcla final es proporcional al valor de la presión de operación.

La determinación de una presión, al igual que para la cantidad de catalizador, se deberá basar en los requerimientos de producto, las características de la mezcla a tratar, el tiempo de reacción y las características de una unidad de reacción.

La variación de velocidad de agitación mostró que los procesos de transferencia de masa externa no son determinantes en la rapidez de reacción. Esto abrió la posibilidad de realizar un análisis a diferentes tiempos para tratar de obtener los datos de una cinética aproximada.

Los parámetros cinéticos determinados a partir de datos experimentales, indican que la rapidez de reacción de la dialquilación presenta una energía de activación mayor, aspecto que

se contraponen a lo esperado teóricamente, pero estas diferencias no son tan notables como se hubiera esperado

Por otra parte las características del sistema de reacción indican la necesidad de trabajar a bajas conversiones para mantener altos niveles de selectividad

Con base en los planteamientos anteriores, es posible realizar las siguientes recomendaciones de las condiciones de reacción que se encontraron como las más favorables considerando un reactor semicontinuo agitado, para las características de disminución de benceno requeridas por el proceso

Catalizador	Amberlyst-15, 10% peso carga inicial
Temperatura	120 °C
Presión	7.6 atm.
Velocidad de agitación	800 rpm.

Con las condiciones enumeradas anteriormente se obtienen los siguientes resultados

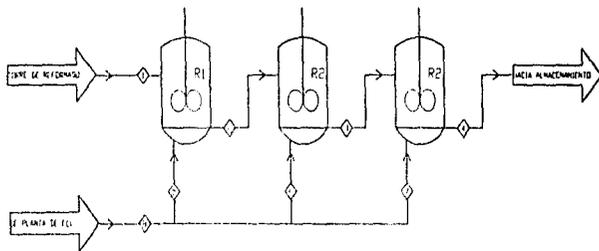
Conversión	50%
Selectividad	75%
Tiempo de Reacción	30 min

El valor obtenido para el tiempo de reacción nos indica la posibilidad de insertar un reactor en continuo en la línea de producción de gasolinas de reformado. Realizando ciertas modificaciones a la torre de reformado y complementando con una cascada de reactores del

tipo CSTR, como lo muestra la figura 5 1. Siendo posible esta inserción para el tratamiento de una corriente de alta concentración de Benceno

Los valores presentados en las corrientes corresponden a los comúnmente reportados en la refinería de Salamanca, y se consideran separaciones ideales de los compuestos

Finalmente los resultados de la estabilidad de la resina muestran una disminución en su actividad después de su empleo intensivo (300 min), es importante hacer notar que las reacciones para el estudio de estabilidad se llevaron a cabo bajo condiciones muy severas de producción de compuestos de alto peso molecular, los cuales pudieron de alguna forma intervenir en el libre acceso de los reactivos a los sitios activos, por lo que se sugiere la realización de estudios complementarios para profundizar los conocimientos en este sentido



ESPECIES \ COMPONENTES	1	2	3	4	5	6	7	8
FRACCIÓN FND	---	3749	3749	3749	6467	1925	1435	9828
ACC	2000	2000	2000	2000	---	---	---	---
2NH ₂ CO ₂	2200	2200	2200	2200	---	---	---	---
2NH ₂ CO ₂ S	6573	6573	6573	6573	---	---	---	---
2NH ₂ CO ₂ SH	1710	1710	1710	1710	---	---	---	---
2NH ₂ CO ₂ S ₂	1670	1670	1670	1670	---	---	---	---
H ₂ NCO ₂ NH ₂	9510	9510	9510	9510	---	---	---	---
H ₂ NCO ₂ NH ₂ S	923	923	923	923	---	---	---	---
2NH ₂ CO ₂ NH ₂	---	2927	2927	2927	---	---	---	---
2NH ₂ CO ₂ CO ₂ NH ₂	---	656	656	656	---	---	---	---
2NH ₂ CO ₂ CO ₂ NH ₂ S	---	3667	3667	3667	6467	1925	1435	9828

Fig. 5.1
Esquema de Reacción.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES.

-Se presenta una alternativa para el uso de Amberlyst-15 como catalizador para la alquilación de Benceno con Propileno en fase líquida.

-La resina Amberlyst 15 presenta una mayor actividad catalítica comparada con otras resinas del mismo tipo con características diferentes, así mismo como catalizador presenta propiedades que la hacen de interés para su utilización en la reducción de la concentración de benceno en las corrientes de gasolina de reformado, proyecto que actualmente se encuentra dentro del programa de reformulación de gasolinas que lleva a cabo la industria de refinación a nivel mundial

-Las ventajas que ofrece este catalizador son

No acidifica las corrientes de productos

No genera contaminantes por su uso

Permite tratar corrientes de pureza relativamente baja.

-Las condiciones de operación que se encontraron como las más favorables para el uso de este catalizador en un reactor semicontinuo son

Cantidad de catalizador	10% peso Cant. inicial líquido
Temperatura.	120 °C
Presión.	7.6 atm.
Tiempo de reacción	30 min
Conversión Benceno.	50 %
Selectividad a Cumeno.	75 %

-Las características del sistema de reacción y los valores calculados para las constantes de rapidez de reacción, hacen necesario trabajar a bajas concentraciones de Cumeno para evitar pérdidas significativas de selectividad

-El tiempo de contacto requerido para alcanzar la concentración y la selectividad deseadas en los productos, empleando un reactor semicontinuo, indican que es posible emplear este catalizador en un reactor en continuo, para cuyo efecto se propone el arreglo preliminar que se encuentra en la figura 5.1. El arreglo propuesto de reactores en cascada obedece a la posibilidad de aumentar la selectividad hacia nuestro producto principal, la disminución de volúmenes de equipos y de cantidad de catalizador. Este arreglo es un primer intento que se hace considerando las posibilidades de la aplicación de las resinas a nivel industrial, y como tal es solo la primera parte de una serie de trabajos que determinen si es factible o no su utilización. (Apendice 4)

-Los logros obtenidos con la inclusión de un reactor con este catalizador a la línea de gasolina reformada serían, la disminución de los niveles de un contaminante importante de las gasolinas, logrando alcanzar niveles de calidad internacional en este contaminante (1% en volumen) en particular, logrando por ende la disminución en las emisiones de este mismo al ambiente de las zonas donde se consuman estas gasolinas

-El modelo cinético propuesto reproduce correctamente los valores experimentales, hasta una conversión del 50% aproximadamente

-Los valores reportados en el análisis cinético indican que la selectividad de la reacción disminuye conforme aumenta la temperatura de reacción.

BIBLIOGRAFÍA.

- 1) **ULLMAN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY.**
FIFTH, COMPLETELY REVISED EDITION.
FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY, 1990.
VOLUME A1. PP 190-194.
- 2) **KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY.**
4TH EDITION.
USA, 1991.
VOLUME 4. PP 79.
- 3) - <http://www.epa.gov/OMS/www/rfghcal.htm>
ORIGIN OF THE REFORMULATED GASOLINE PROGRAM.
EPA OFFICE OF MOBILE SOURCES.
APRIL 1995.
EPA 420-F-95-001.
- 4) **PROTOCOLO DE INVESTIGACIÓN PARA EL DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS (INGENIERÍA QUÍMICA).**
MODIFICACIÓN A LA REFORMACIÓN CATALÍTICA DE NAFTAS PARA LA PRODUCCIÓN DE GASOLINAS REFORMULADAS.
PONENTE: M.CS. LUIS MIGUEL RODRIGUEZ OTAL.
ASESOR: DR. MARTÍN HERNÁNDEZ LUNA.
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.
MARZO DE 1995.
- 5) **A. MITSCHKER, R. WAGNER AND P.M. LANGE.**
THE UTILITY OF ION EXCHANGE RESINS AS HETEROGENEOUS CATALYSIS IN CHEMICAL SYNTHESIS.
HETEROGENEOUS CATALYSIS AND FINE CHEMICALS.
ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS
AMSTERDAM 1988.
- 6) **APUNTES DEL CURSO APLICACIÓN EN CATALISIS DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO.**
INSTITUT DE GENIE CHIMIQUE.
TOULOUSE, FRANCE. 1980.
- 7) **CATALYSIS BY FUNCTIONALIZED POROUS ORGANIC POLYMERS.**
ROHM AND HASS COMPANY
1985.
- 8) **R.B. WESLEY AND B.C. GATES.**
BENZENE PROPYLATION CATALYZED BY SULFONIC ACID RESIN.

JOURNAL OF CATALYSIS
USA 1974.
VOL 34, PP 288-293.

- 9) **A. POPESCU, E. ANGELESCU.**
PROCESE CATALITICE IN CHIMIA HIDROCARBURILOR.
EDITURA TEHNICA SI PEDAGOGICA.
ROMANIA, 1976.
- 10) **J.M. SMITH.**
CHEMICAL ENGINEERING KINETICS.
THIRD EDITION.
MCGRAW-HILL BOOK COMPANY.
SINGAPORE 1981.
- 11) **TECHNICAL BULLETIN.**
ROHM AND HASS COMPANY
1985.
- 12) **R.KUNIN, E.F. MEITZNER, J.A. OLINE, S.A. FISCHER, N. FRISH.**
CHARACTERIZATION OF AMBERLYST 15.
I&EC PRODUCT RESEARCH AND DEVELOPMENT.
VOL 1 NO.2 JUNE 1962
PP 140-144
- 13) **G. BELLUSI, G. PAZZUCONI, C. PEREGO, G. GIROTTI, G. TERZONI.**
LIQUID PHASE ALKYLATION OF BENZENE WITH LIGHT OLEFINS CATALYSED
BY β ZEOLITES.
JOURNAL OF CATALYSIS 157
JULY 1995, PP 227-234.
- 14) **P.G. SMIRNIOTIS, E. RUKENSTEIN.**
ALKYLATION OF BENZENE OR TOLUENE WITH MeOH OR C₂H₄ OVER ZSM-5
OR β ZEOLITE. EFFECT OF THE ZEOLITE PORE OPENINGS AND OF THE
HYDROCARBONS INVOLVED ON THE MECHANISM OF ALKYLATION.
IND. ENG. CHEM. RES. 34, 1995
PP 1517-1523.
- 15) **M. DE L. MARTINEZ B., D. SALAZARS., M.A. LEYVA.**
LA REFORMULACION DE GASOLINAS EN MEXICO
REVISTA DEL IMIQ.
JULIO-AGOSTO DE 1996
PP 10-18.
- 16) **EQFASES VER. 2.0B**
FACULTAD DE QUIMICA UNAM.

**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA.
AGOSTO 22 1995.**

- 17) **M. GUISNET, GNEP N.S.
MECHANISM OF SHORT-CHAIN ALKANE TRANSFORMATION OVER PROTONIC
ZEOLITES. ALKYLATION, DISPROPORTIONATION AND
AROMATIZATION.
APPLIED CATALYSIS. A. GENERAL.
OCTOBER 1996.
PP 33-64.**
- 18) **QUADRI-SANCHEZ
LA CIUDAD DE MEXICO.
LIMUSA-NORIEGA, EDITORES.
MEXICO 1994.**
- 19) **LEWIS, RICHARD, J. SR.
HAZARDOUS CHEMICALS. DESK REFERENCE.
THIRD EDITION.
VAN NOSTRAND REINHOLD.
NEW YORK, 1995.**
- 20) - **<http://w.w.w.epa.gov/OMS/www/rfgheal.htm>
EPA OFFICE MOBILE SOURCES.
APRIL 1995.
EPA 420-F-95-005.**
- 21) - **<http://w.w.w.epa.gov/OMS/www/13-fuels.htm>
FACT SHEET OMS-13
VEHICLE FUELS AND THE 1990 CLEAN AIR ACT.
AUGUST 1994.
EPA 400-F-92-015.**
- 22) - **<http://w.w.w.epa.gov/OMS/www/rfgnew.htm>
IS REFORMULATED GASOLINE A NEW GASOLINE?
EPA OFFICE MOBILE SOURCES.
APRIL 1995.
EPA 420-F-95-007.**
- 23) - **<http://w.w.w.epa.gov/OMS/www/06-toxic.htm>
ARTICLE: 105370 OF REC. AUTOS-TECH
SUBJECT: GASOLINE FREQUENTLY ASKED QUESTIONS.
FROM: B. HAMILTON@IRL.CRL.NZ
NOV. 1995.
INDUSTRIAL RESEARCH LIMITED.**

APÉNDICE I

DATOS EXPERIMENTALES Y RESULTADOS TABULADOS DE LAS GRÁFICAS PRESENTADAS EN EL CAPÍTULO 3.

EFFECTO DEL TIPO DE CATALIZADOR.

DATOS EXPERIMENTALES

Catalizador	IR-120	XN-1010	A-15
Temperatura (°C)	140	140	140
Presión (atm)	6.2	6.2	6.2
Cant. de catalizador (g)	11.3	11.3	11.3
Carga inicial de Benc. (g)	45.8	45.8	45.8
Heptano c b p (ml)	150	150	150
Peso inic. liq. (g)	112.2	112.2	112
Peso inic. canastilla (g)	194.9	194.9	194.9
Peso Prop. añadido (g)			
Peso final canastilla (g)	205.5	215.3	213.4
Peso final de liq. (g)	99.2	119	125
Volumen final de liq. (ml)	133	155	163

RESULTADOS TABULADOS

Catalizador	IR 120	A 15	XN 1010
Disminución	4.65 %	77.14 %	54.74 %
Selectividad Cum	100 %	57.41 %	60.48 %
Selectividad Dialq	0.00 %	42.59 %	39.52 %
Selectividad Trialq	0.00 %	7.65 %	0.00 %
Volumen final lq. (ml)	147.2	187.12	181.6
Peso final lq. (g)	109.8	143.50	139.4

Catalizador	IR 120	A 15	XN 1010
Conc. fin Benc. (mol/litro)	3.73	0.85	1.75
Conc. fin Cum. (mol/litro)	0.0002	1.18	0.747
Conc. fin Dialq. (mol/litro)	0.00	0.87	0.66
Conc. fin Trialq. (mol/litro)	0.00	0.17	0.00
Error del Balance	6.42 %	2.97 %	6.47 %

EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN.

DATOS EXPERIMENTALES

Temperatura	90 °C	110 °C	120 °C	140 °C
Presion (atm)	6 2	6 2	6 2	6 2
Cant de Catalizador (g)	11 3	11 3	11 3	11 3
Carga inic de Benc (g)	45 8	45 8	45 8	45 8
Heptano c b p (ml)	150	150	150	150
Peso inic liq (g)	112 6	112	112 4	112 1
Peso inic canastilla (g)	194 9	195 4	194 1	194 9
Peso Prop añadido (g)				
Peso final canastilla (g)	213 6	213 9	213 14	213 4
Peso final liq (g)	99 5	100 8	106 8	125
Volumen final liq (ml)	131	135	146	163

RESULTADOS TABULADOS

Temperatura	90 °C	110 °C	120 °C	140 °C
Disminucion	9 50 %	31 90 %	46 41 %	76 80 %
Selectividad Cum	86 85 %	87 95 %	83 32 %	57 41 %
Selectividad Dialq	13 15 %	12 05 %	16 68 %	42 59 %
Volumen final liq (ml)	155 5	160 4	172	187 1
Peso final liq (g)	118 1	119 3	125 8	143 5

Temperatura	90 °C	110 °C	120 °C	140 °C
Conc fin Benc (mol/litro)	3 47	2 63	2 07	0 85
Conc fin Cum (mol/litro)	0 27	0 74	1 04	1 18
Conc fin Dialq (mol/litro)	0 04	0 10	0 21	0 87
Error balance	5 35 %	3 96 %	2 03 %	1 50 %

EFFECTO DE LA PRESIÓN DE REACCIÓN.**DATOS EXPERIMENTALES**

Presión (atm)	4.9	6.2	8.9
Temperatura (°C)	140	140	140
Cant. de Catalizador (g)	11.3	11.3	11.3
Carga inic. Benceno (g)	45.8	45.8	45.8
Heptano c. b. p. (ml)	150	150	150
Peso inic. de liq. (g)	111.9	112.1	112.3
Peso inic. canastilla (g)	195	194.9	195.3
Peso Prop. añadido (g)	27.77	24.67	27.77
Peso final canastilla (g)	212.7	213.4	214.4
Peso final de liq. (g)	110.6	125	151
Volumen final de liq. (g)	147	163	198

RESULTADOS TABULADOS

Presión (atm).	4.9	6.2	8.9
Disminución	65.36 %	77.14 %	89.43 %
Selectividad Cum	64.88 %	57.41 %	39.42 %
Selectividad Dialq	30.29 %	45.29 %	47.21 %
Selectividad Trialq	4.83 %	7.65 %	13.37 %
Volumen final liq. (ml)	170.05	187.12	223.05
Peso final liq. (g)	128.30	143.50	170.10

Presión (atm).	4.9	6.2	8.9
Conc. fin. Benc. (mol/litro)	1.35	0.85	0.39
Conc. fin. Cum. (mol/litro)	1.27	1.18	0.71
Conc. fin. Dialq. (mol/litro)	0.59	0.87	0.85
Conc. fin. Trialq. (mol/litro)	0.09	0.17	0.24
Error del Balance	4.55 %	2.97 %	13 %

EFFECTO DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR.**DATOS EXPERIMENTALES**

Cant. de Catalizador (g)	5.6	11.3	18.3	26.2
Temperatura (°C)	140	140	140	140
Presión (atm)	6.2	6.2	6.2	6.2
Carga inic. de Benc (g)	45.8	45.8	45.8	45.8
Heptano c b p. (ml)	150	150	150	150
Peso inic. de liq. (g)	112.2	112.1	112.2	111.6
Peso inic. canastilla (g)	192.2	194.9	204.9	208.9
Peso Prop. añadido (g)	27.77	24.67	27.77	27.77
Peso final canastilla (g)	210	213.4	225.3	231
Peso final de liq. (g)	111	125	129.3	151
Volumen final de liq. (ml)	194	163	170	197

RESULTADOS TABULADOS

Cant. de Catalizador (g)	5.6	11.3	18.3	26.2
Disminución	59.05 %	77.14 %	88.62 %	93.18 %
Selectividad Cum	61.62 %	57.41 %	39.71 %	32.87 %
Selectividad Dialq	27.38 %	42.59 %	47.81 %	50.66 %
Selectividad Trialq	3.54 %	7.65 %	12.48 %	16.47 %
Volumen final liq. (ml)	167.1	187.1	196.7	225.8
Peso final liq. (g)	123.1	143.5	157.2	188.0

Cant. de Catalizador (g)	5.6	11.3	18.3	26.2
Conc fin Benc (mol/litro)	1.50	0.85	0.45	0.27
Conc fin Cum (mol/litro)	1.24	1.18	0.91	0.71
Conc fin Dialq (mol/litro)	0.49	0.87	1.10	1.09
Conc fin Trialq (mol/litro)	0.07	0.17	0.29	0.35
Error en el balance	5.88 %	2.97 %	6.58 %	6.84 %

EFFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN EN LA RAPIDEZ DE REACCION.**DATOS EXPERIMENTALES**

Vel. de agitación (rpm)	800	1600
Temperatura (°C)	120	120
Presión (atm)	7.6	7.6
Cant. de Catalizador (g)	11.3	11.3
Carga inic. de Benceno (g)	45.8	45.8
Heptano c.b.p. (ml)	150	150
Peso inic. de liq. (g)	111.8	112.5
Peso inic. canastilla (g)	196.5	196
Peso Prop. añadido (g)	33.5	32.5
Peso final canastilla (g)	214.4	214
Peso final de liq. (g)	114.1	114.5
Volumen final de liq. (ml)	150	151

RESULTADOS TABULADOS

Vel. de agitación (rpm)	800	1600
Disminución	55.97 %	48.40 %
Selectividad Cum	76.75 %	79.79 %
Selectividad Dialq	21.54 %	18.75 %
Selectividad Trialq	1.71 %	1.45 %
Volumen final liq. (ml)	173.5	174.7
Peso final liq. (g)	132.0	132.5
Velocidad de agitación (rpm)	800	1600
Conc. fin. Benc. (mol/litro)	1.72	1.95
Conc. fin. Cum. (mol/litro)	1.13	1.04
Conc. fin. Dialq. (mol/litro)	0.27	0.20
Conc. fin. Trialq. (mol/litro)	0.025	0.019
Error en balance	3.72 %	1.21 %

DATOS EXPERIMENTALES Y RESULTADOS A DIFERENTES TIEMPOS DE REACCIÓN EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN. TEMPERATURA 110 °C

DATOS EXPERIMENTALES

Tiempo de reacción (min.)	15	20	30
Presión (atm)	7.6	7.6	7.6
Cant. de Catalizador (g)	11.3	11.3	11.3
Carga inic. de Benceno (g)	45.8	45.8	45.8
Heptano cbp (ml)	150	150	150
Peso inic. de liq. (g)	112.1	112.0	112.0
Peso inic. de canastilla (g)	195.8	196.3	196.3
Peso inic. de reactor (g)	7199.34	7199.86	7197.56
Peso final de reactor (g)	7217.29	7220.8	7223.58
Peso final canastilla (g)	213.0	215.5	216.5
Peso final de liq. (g)	104	104.1	106.2
Volumen final de liq. (ml)	140	142	144

RESULTADOS TABULADOS

Tiempo de reacción (min)	15	20	30
Disminución	22.0%	28.0%	34.7%
Selectividad de Cumeno	94.4%	96.8%	82.5%
Selectividad de Dialquilados	5.6%	3.2%	15.8%
Selectividad de Trialquilados	0%	0%	1.7%
Volumen final liq. Calc. Flash(ml)	263.6	263.99	263.94

CONCENTRACIONES OBTENIDAS MEDIANTE EL ANALISIS CROMATOGRAFICO

Tiempo de reacción (min)	0	15	20	30
Conc. fin Benc. (mol/litro)	3.91	2.91	2.69	2.44
Conc. fin Cum. (mol/litro)	0.00	0.39	0.55	0.67
Conc. fin Dialq. (mol/litro)	0.00	0.023	0.018	0.128
Conc. fin Trialq. (mol/litro)	0.00	0.00	0.00	0.014
Error en balance	0.00%	5.6%	6.68%	5.03%

CONCENTRACIONES FINALES PARA ANALISIS CINETICO, OBTENIDAS MEDIANTE EL FLASH A TEMP Y PRES CONSTANTES

Tiempo de reacción (min)	0	15	20	30
Conc. fin Heptano. (mol/litro)	3.530	3.529	3.483	3.388
Conc. fin Benc. (mol/litro)	3.1240	2.527	2.376	2.137
Conc. fin Cum. (mol/litro)	0	0.391	0.488	0.59
Conc. fin Dialq. (mol/litro)	0	0.0202	0.0162	0.0475
Conc. fin Trialq. (mol/litro)	0	0	0	0.012
Conc. fin MetCip. (mol/litro)	0	0.353	0.455	0.563
Conc. fin Propileno. (mol/litro)	1.068	1.113	1.127	1.137

TEMPERATURA 120°C.

DATOS EXPERIMENTALES

Tiempo de reacción (min.)	15	20	30
Presión (atm)	7.6	7.6	7.6
Cant. de Catalizador (g)	11.3	11.3	11.3
Carga inic. de Benceno (g)	45.8	45.8	45.8
Heptano cbp (ml)	150	150	150
Peso inic. de liq. (g)	112.6	111.8	112.5
Peso inic. de canastilla (g)	196	195.7	197
Peso inic. de reactor (g)	7200.23	7200.1	7207.97
Peso final de reactor (g)	7222.37	7225.39	7237.86
Peso final canastilla (g)	214	212.5	215.7
Peso final de liq. (g)	109.5	111.8	113.9
Volumen final de liq. (ml)	150	152	155

RESULTADOS TABULADOS

Tiempo de reacción (min)	15	20	30
Disminución	33.33 %	37.8 %	48.6 %
Selectividad Cumeno	81.3 %	80.3 %	76.8 %
Selectividad Dialquilados	17.2 %	18.2 %	20.4 %
Selectividad Trialquilados	1.5 %	1.6 %	2.8 %
Volumen final liq. Calc. Flash (ml)	263.85	264.027	264.47

CONCENTRACIONES OBTENIDAS MEDIANTE EL ANALISIS CROMATOGRAFICO

Tiempo de reacción (min)	0	15	20	30
Conc fin Benc (mol/litro)	3.91	2.43	2.31	1.93
Conc fin Cum (mol/litro)	0.00	0.73	0.85	0.98
Conc fin Dialq (mol/litro)	0.03	0.155	0.192	0.259
Conc fin Trialq (mol/litro)	0.00	0.0135	0.017	0.036
Error en balance	0.0 %	1.0 %	-0.35 %	-0.5 %

CONCENTRACIONES FINALES PARA ANALISIS CIRFICO, OBTENIDAS MEDIANTE EL FLASH A TEMP Y PRES CONSTANTES

Tiempo de reacción (min)	0	15	20	30
Conc fin Heptano (mol/litro)	3.548	3.351	3.288	3.253
Conc fin Benc (mol/litro)	3.142	2.142	2.005	1.698
Conc fin Cum (mol/litro)	0	0.641	0.7384	0.862
Conc fin Dialq (mol/litro)	0	0.136	0.167	0.220
Conc fin Trialq (mol/litro)	0	0.012	0.0145	0.0317
Conc fin de MetCip (mol/litro)	0	0.376	0.461	0.5497
Conc fin Propileno (mol/litro)	0.8642	0.8978	0.9083	0.9195

TEMPERATURA 130°C.

DATOS EXPERIMENTALES

Tiempo de reacción (min.)	15	20	30
Presión (atm)	7.6	7.6	7.6
Cant de Catalizador (g)	11.3	11.3	11.3
Carga inic de Benceno (g)	45.8	45.8	45.8
Heptano cbp (ml)	150	150	150
Peso inic de liq (g)	112.7	112.1	111.5
Peso inic de canastilla (g)	195.8	195.8	196.1
Peso inic de reactor (g)	7199.38	7207.97	7198.90
Peso final de reactor (g)	7226.0	7241.37	7236.41
Peso final canastilla (g)	214.6	213.7	216.0
Peso final de liq (g)	112.7	118.3	111.5
Volumen final de liq (ml)	152	159	139

RESULTADOS TABULADOS

Tiempo de reacción (min)	15	20	30
Disminución	54.73 %	61.74 %	75.73 %
Selectividad Cumeno	73.4 %	69.8 %	61.9 %
Selectividad Dialquilados	23.1 %	25.1 %	30.7 %
Selectividad Trialquilados	3.5 %	5.2 %	7.4 %
Volumen final liq Calc Flash (ml)	264.06	263.79	264.24

CONCENTRACIONES OBTENIDAS MEDIANTE EL ANALISIS CROMATOGRAFICO

Tiempo de reacción (min)	0	15	20	30
Conc fin Benc (mol/litro)	3.91	1.84	1.52	0.96
Conc fin Cum (mol/litro)	0.00	1.00	1.05	1.07
Conc fin Dialq (mol/litro)	0.03	0.314	0.377	0.531
Conc fin Trialq (mol/litro)	0.00	0.047	0.078	0.0128
Error en balance	0.0 %	1.8 %	3.83 %	5.67 %

CONCENTRACIONES FINALES PARA ANALISIS CINETICO, OBTENIDAS MEDIANTE EL FLASH A TEMP Y PRES CONSTANTES

Tiempo de reacción (min)	0	15	20	30
Conc fin Heptano (mol/litro)	3.996	3.243	3.210	3.1547
Conc fin Benc (mol/litro)	3.507	1.594	1.3435	0.8891
Conc fin Cum (mol/litro)	0	0.8696	0.9322	0.9926
Conc fin Dialq (mol/litro)	0	0.2833	0.3485	0.4932
Conc fin Trialq (mol/litro)	0	0.1910	0.2424	0.1189
Conc fin de MetCip (mol/litro)	0	0.4179	0.6185	0.7685
Conc fin Propileno (mol/litro)	0.7572	0.7244	0.7440	0.7614

TEMPERATURA 140°C .

DATOS EXPERIMENTALES

Tiempo de reacción (min.)	15	20	30
Presión (atm)	7.6	7.6	7.6
Cant. de Catalizador (g)	11.3	11.3	11.3
Carga inic. de Benceno (g)	45.8	45.8	45.8
Heptano cbp (ml)	150	150	150
Peso inic. de liq. (g)	111.3	112.0	111.8
Peso inic. de canastilla (g)	195.9	195.9	195.5
Peso inic. de reactor (g)	7199.5	7200.23	7208.94
Peso final de reactor (g)	7227.81	7234.95	7250.93
Peso final canastilla (g)	214	213	215.5
Peso final de liq. (g)	115.1	123.6	128.2
Volumen final de liq. (ml)	155	166	172

RESULTADOS TABULADOS

Tiempo de reacción (min)	15	20	30
Disminución	59.57 %	69.25 %	76.10 %
Selectividad Cumeno	68.0 %	59.51 %	59.8 %
Selectividad Dialquilados	26.5 %	31.6 %	31.5 %
Selectividad Trialquilados	5.5 %	8.9 %	8.6 %
Volumen final liq. Calc. (ml)	264.07	263.11	264.07

CONCENTRACIONES OBTENIDAS MEDIANTE EL ANALISIS CROMATOGRAFICO

Tiempo de reacción (min)	0	15	20	30
Conc fin Benc (mol/litro)	3.91	1.62	1.23	0.96
Conc fin Cum (mol/litro)	0.00	1.15	1.13	1.06
Conc fin Dialq (mol/litro)	0.00	0.449	0.601	0.559
Conc fin Trialq (mol/litro)	0.00	0.094	0.17	0.153
Error en balance	0.0 %	-1.5 %	-0.98 %	8.1 %

CONCENTRACIONES FINALES PARA ANALISIS CINETICO, OBTENIDAS MEDIANTE EL FLASH A TEMP Y PRES CONSTANTES

Tiempo de reacción (min)	0	15	20	30
Conc fin Heptano (mol/litro)	3.9486	3.1404	3.0698	3.1312
Conc fin Benc (mol/litro)	3.4918	1.3943	1.080	0.9044
Conc fin Cum (mol/litro)	0	0.9948	0.9938	1.019
Conc fin Dialq (mol/litro)	0	0.3318	0.3652	0.4576
Conc fin Trialq (mol/litro)	0	0.081	0.1491	0.1445
Conc fin de MetCip (mol/litro)	0	0.3101	0.3652	0.8151
Conc fin Propileno (mol/litro)	0.5542	0.5741	0.5873	0.6042

PRUEBAS DE ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR.

DATOS EXPERIMENTALES

Tiempo de reacción (min.)	60	120	180	240
Temperatura (°C)	120	120	120	120
Presión (atm)	7.6	7.6	7.6	7.6
Cant. de Catalizador (g)	11.3	11.3	11.3	11.3
Carga inic. de Benceno (g)	45.8	45.8	33.8	40.0
Heptano cbp (ml)	150	173.4	131	137.9
Peso inic. de liq. (g)	112.8	133.3	154.0	158.5
Peso inic. de canastilla (g)	196.2	196.2	196.2	196.2
Peso Prop. añad. (g)	51.30	56.87	59.77	56.75
Peso final canastilla (g)	217.5	217.3	218	219
Peso final de liq. (g)	131.1	155	149.7	137.9
Volumen final de liq. (ml)	176	198	196	184

RESULTADOS TABULADOS

Tiempo de reacción (min.)	60	120	180	240
Disminución	70.54%	73.54%	76.70%	76.09%
Selectividad Cumeno	67.79%	56.38%	48.01%	52.33%
Selectividad Dialquilados	27.54%	33.81%	37.53%	34.28%
Selectividad Trialkilados	4.67%	8.30%	14.46%	13.39%
Error en el balance	11.57%	10.14%	0.81%	15.47%

DATOS EXPERIMENTALES

Tiempo de reacción (min.)	420	540	600	660
Temperatura (°C)	120	120	120	120
Presión (atm)	7.6	7.6	7.6	7.6
Cant. de Catalizador (g)	11.3	11.3	11.3	11.3
Carga inic. de Benceno (g)	39.7	39.7	39.7	39.7
Heptano cbp (ml)	156.06	159.96	159.68	160.34
Peso inic. de liq. (g)	118.2	119.6	119.4	119.7
Peso inic. de canastilla (g)	196.2	196.2	196.2	196.2
Peso Prop. añad. (g)	43.56	39.33	39.33	39.33
Peso final canastilla (g)	218	218.3	218.6	218
Peso final de liq. (g)	130.2	123.6	121.1	119.5
Volumen final de liq. (ml)	175	166	164	162

RESULTADOS TABULADOS

Tiempo de reacción (min.)	420	540	600	660
Disminución	60.62%	59.95%	56.75%	52.06%
Selectividad Cumeno	52.53%	65.02%	67.16%	67.62%
Selectividad Dialquilados	34.55%	28.36%	27.23%	28.05%
Selectividad Trialkilados	12.92%	6.62%	5.61%	4.33%
Error en el balance	5.38%	8.96%	7.80%	1.85%

APÉNDICE 2. CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO.

Como se explicó en el capítulo 2 de esta Tesis, el equipo utilizado para los análisis cromatográficos fue un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 Series II, con una columna Alltech AT-35 (0.53 mm* 10m Methyl Silicone)

Siendo las siguientes las características del método empleado en este análisis y para la obtención de las curvas de calibración que se presentan a continuación

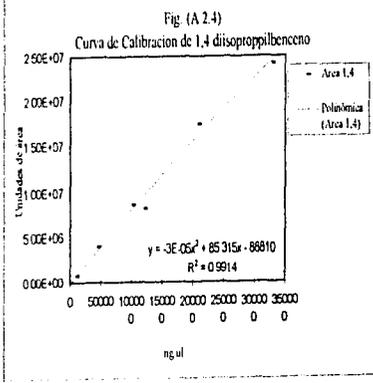
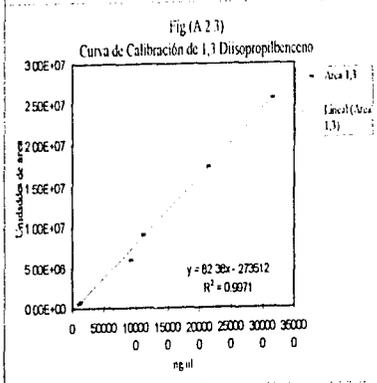
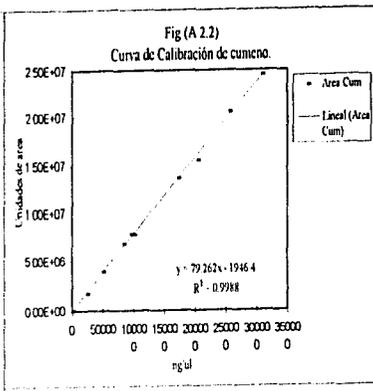
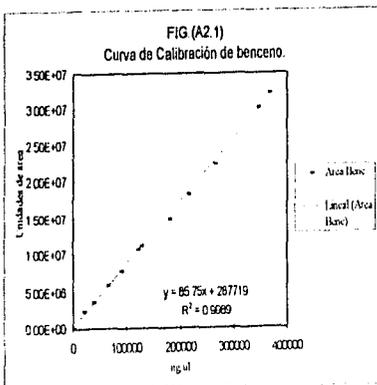
Temperatura de Inyector	160 °C
Temperatura de Detector	180 °C
Relación de Splitter	20

Programa de temperatura de Horno.

Temperatura (°C)	Tiempo de estabilidad (min)	Variación programada de de Temp (°C/min)
30	0.5	65
80	1.33	65
180	180	-

Las gráficas presentadas son las que se pudieron realizar con los patrones con los que se contaba en el laboratorio, no pudiéndose realizar las curvas correspondientes para el 1,2 diisopropilbenceno y los trialquilados, por lo que se consideraron las dos de dialquilados para poder evaluar las concentraciones de éstos, teniendo finalmente que la gráfica de la figura A 2.3 se utilizará para evaluar las concentraciones de el 1,2 diisopropilbenceno, y la grafica de la figura A 2.4 se utilizará para evaluar las concentraciones de trialquilados

Los tiempos de retención para estas sustancias se determinaron con el equipo de cromatografía acoplado con un detector de infrarrojo



APÉNDICE 3.
PROPIEDADES DE LA RESINA DE INTECAMBIO
IONICO AMBERLYST 15.(11)

PROPIEDADES	AMBERLYST 15.
Apariencia	Dura, seca, partículas esféricas
Distribución típica de tamaño de partícula Por ciento retenido en	%
1mm diametro	2-5
1 mm - 0.84 mm diametro	20-30
0.84 mm - 0.56 mm diametro	45-55
0.56 mm - 0.42 mm diametro	15-25
0.42 mm - 0.336 mm diametro	5-10
Por ciento a través de 0.336 mm	1
Densidad	608g/L
Humedad por peso	menos del 1%
Pocentaje de aumento de volumen de seco a saturación con el solvente	%
Hexano	10-15
Tolueno	10-15
Dicloruro de etileno	15-20
Acetato de etilo	30-40
Alcohol etilico	60-70
Agua	60-70
Concentración de ion hidronio	4.7 meq/g, seco
Area superficial	49.5 m ² /g
Porosidad	0.336 ml/g
Diametro promedio de poro	280 Å
Desorción a temperatura programada	
Intervalo de temperatura	NTSA
20°C - 150°C	0.5096 meq/g
El resto de los meq/g se presentan a mayores temperaturas por lo que no pueden ser analizados pero se presume que los demás sitios sean de mayor acidez.	

APÉNDICE 4.

DETERMINACIÓN DEL TIPO DE REACTOR RECOMENDADO.

CORRIENTE A TRATAR

$$F = 348.792 \text{ lbmol/h}$$

$$Q = 18.994 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$Q_g = 316.56 \text{ L/min}$$

$$F_g = 2650.8192 \text{ gmol/min}$$

$$C_{B0} = 2.3 \text{ gmol/L}$$

$$d \text{ Corriente} = 675.86 \text{ g/L}$$

$$d \text{ Catalizador} = 528.7 \text{ g/L}$$

$$d \text{ Sólido catalizador} = 1271.2 \text{ g/L}$$

REACTOR TUBULAR.

Para los cálculos de este reactor se modificaron las constantes de rapidez de reacción, dividiéndolas entre las concentraciones de Propileno presentes en la fase líquida para cada condición de reacción.

$$K_1 = 0.0149 \text{ min}^{-1} \quad K_{11} = 0.01674 \text{ L}/(\text{min gmol})$$

Normalizando la carga del reactor

$$K_{1M} = 1.674 \times 10^{-3} \text{ L}/(\text{min gmol \% peso cat})$$

El porcentaje de catalizador se define como

$$\% \text{ cat} = \frac{\text{pesocat}}{\text{pesocorriente}} \cdot 100\%$$

$$\text{Pesocorriente} = V_R (\rho_{\text{Corr}})$$

$$V_w = \text{pesocat} \left[\frac{1}{\rho_{\text{catsol}}} - \frac{1}{\rho_{\text{cat}}} \right]$$

sustituyendo obtenemos:

$$\% \text{cat} = \frac{1}{\left(\frac{1}{\rho_{\text{catsol}}} - \frac{1}{\rho_{\text{cat}}} \right) \rho_{\text{corr}}} \cdot 100\%$$

Balance de materia

$$\frac{dx}{dv} = \frac{r}{F}$$

$$v = \pi R^2 z$$

$$dv = \pi R^2 dz$$

$$\frac{dx_B}{\pi R^2 dz} = \frac{r}{F}$$

$$\frac{dx_B}{dz} = \frac{\pi R^2 r}{F}$$

Suponemos bajas conversiones, hasta 20% de conversión

$$C_{B0} - C_B \approx C_{P0} - C_P$$

$$C_P = C_{P0} - x_B C_{B0}$$

$$S = \frac{C_{B0}}{C_{P0}}$$

$$r_B = -K_{1M} C_B C_P (\% \text{cat}) = -K_{1M} C_{B0}^2 (1 - x_B) \left(\frac{1}{S} - x_B \right)$$

De ahí obtenemos:

$$-\left(\frac{F}{A} \right) \frac{dx_B}{K_{1M} (\% \text{cat}) C_{B0}^2 (1 - x_B) \left(\frac{1}{S} - x_B \right)} = dz$$

$$M = \frac{F}{AK_{1M} C_{B0}^2 (\% \text{cat})}$$

Sustituyendo

$$-M \int \frac{dx_B}{(1-x_B) \left(\frac{1}{S} - x_B \right)} = z$$

Integrando la ecuación anterior obtenemos

$$G \left[\ln(1-x_B) - \ln \left(\frac{1}{S} - x_B \right) \right] + \ln \left(\frac{1}{S} \right) = z$$

donde

$$G = \frac{M}{1 - \frac{1}{S}}$$

Para una conversión del 20% obtenemos

$$M = 315.17 \text{ cm}$$

$$S = 2.56$$

$$G = 517.78 \text{ cm}$$

$$z = 517.78 (0.4943) = 255.0 \text{ cm}$$

$$z = 2.6 \text{ m}$$

$$d = 1 \text{ m}$$

$$V = 2.0 \text{ m}^3$$

$$\text{Peso catalizador necesario} = 1217.6 \text{ Kg}$$

REACTOR DE TANQUE CONTINUO AGITADO.

Para este caso no es necesaria la modificación de las constantes de rapidez de reacción

$$K_1 = 0.0218 \text{ min}^{-1}$$

Balance de materia

$$Q(C_{B0} - C_B) = rV = VK_1 C_B$$

Definimos la conversión de benceno como:

$$x_B = \frac{C_{B0} - C_B}{C_{B0}}$$

Combinando ambas ecuaciones obtenemos

$$V = \frac{Qx_B}{K_1(1-x_B)}$$

Para una conversión del 20% obtenemos los siguientes resultados

$$V_{lq} = 5311.4 \text{ L}$$

Rel volumétrica experimental

$$V/L = 0.4125$$

$$V_{\text{tot Reactor}} = 7.5 \text{ m}^3$$

$$\text{Cantidad de catalizador} = 282.5 \text{ Kg}$$

Estos resultados indican que el mejor reactor para la reacción estudiada con la resina Amberlyst 15 como catalizador es el de tanque continuo agitado, por lograr en este mantener la concentración de propileno constante.

Considerando ahora un reactor tubular donde se tengan entradas frescas de propileno a ciertas alturas determinadas (20 cm), obtenemos los siguientes resultados

Conversión 20%

$$L = 2 \text{ m}$$

$$D = 1.0 \text{ m}$$

$$V_R = 1.6 \text{ m}^3$$

Peso requerido de catalizador = 955.0 Kg.

Estos resultados conforman el hecho de que el reactor que requiere menores inversiones por uso de catalizador es el de tanque continuo agitado, además de que las modificaciones al reactor tubular propuesto conllevarían dificultades en su operación y control

Por las necesidades del proceso, la conversión que se requiere es de un 50%, por lo que se propone el uso de reactores en cascada para lograr tal propósito, así también el esquema reaccionante que se propone es el que se encuentra en la figura 5.1, teniendo las siguientes características en las corrientes de reacción

Especie Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8
Propileno	-	37.49	37.49	37.49	64.67	19.25	14.35	98.28
nC6	70.88	70.88	70.88	70.88	-	-	-	-
2met-C5	77.01	77.01	77.01	77.01	-	-	-	-
3met-C5	62.63	62.63	62.63	62.63	-	-	-	-
2,4 met-C5	17.88	17.88	17.88	17.88	-	-	-	-
2,2 met-C5	16.01	16.01	16.01	16.01	-	-	-	-
Benceno	95.15	72.34	55.36	43.34	-	-	-	-
Met-NC5	9.232	9.232	9.232	9.232	-	-	-	-
Cumeno	-	19.22	33.33	43.43	-	-	-	-
Polialquilados	-	3.98	6.56	8.68	-	-	-	-
lbmol/h tot	348.792	386.67	386.38	386.58	64.67	19.25	14.35	98.28

Las características de las unidades de reacción recomendadas son las siguientes

Vol total del reactor	8.2 m ³
Tiempo de residencia	18 minutos
L/D	1.5
Longitud	2.5 m
Diámetro	1.7 m