



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
"ZARAGOZA"

DESARROLLO DE CATALIZADORES  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nF}$ .  
EFECTO DE SU ACIDEZ EN LA REACCION DE  
ALQUILACION DE BENCENO CON PROPILENO

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
**EVERARDO ANTONIO FERIA HERNANDEZ**

U N A M  
F E S  
Z A R A G O Z A



LO ORGANIZÓ  
DE NUESTRA VIGILANCIA

DIRECTOR DE TESIS: DR. JORGE ALCARAZ CIENFUEGOS

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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES "ZARAGOZA"  
JEFATURA DE INGENIERIA  
QUIMICA  
OF/7082/01297

*C. Everardo Antonio Feria Hernández*  
*Presente.*

*En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:*

*Presidente: Quim. Cecilia Sugina Matsubara Oda*

*Vocal: Dr. Jorge Alcaráz Cienfuegos*

*Secretario: I.Q. Alejandro Rogel Ramírez*

*Suplente: I.Q. José Benjamín Rungel Granados*

*Suplente: I.Q. Martha Flores Becerril*

ATENTAMENTE  
"LO HUMANO EJE DE NUESTRA REFLEXIÓN"  
México, D.F., 14 de Mayo de 1997

*Ing. Magín Enrique Juárez Villar*  
*Jefe de la Carrera*

## DEDICATORIA:

*A mis padres como un testimonio de gratitud por todo el apoyo que me brindan base primordial en el logro de una de las grandes metas en mi vida. Gracias mamá por bailar conmigo todos los días y recordarme ese viejo dicho que dice: "que no hay amor como el de una madre".*

*A todos mis hermanos pues de cada uno he aprendido algo diferente y por su gran ejemplo de esfuerzo y perseverancia para lograr sus propósitos.*

*A todos mis sobrinos "chamacos lutosos" por el tiempo que comparten conmigo y por dejarme identificar con ellos, ¡¡vamos a jugar con las bombas de agua!!.*

*A todos mis profesores que con sus conocimientos y experiencias de algún modo han contribuido en mi formación y por su disposición hacia nosotros especialmente Carlos Martínez, Narciso Campero, Cecilia Matsubara, Jorge Aspron, Alejandro Rogel, René de la Mora y José B. Rangel. También al Ing. Andrés Aquino por su apoyo en la agilización de todos los trámites de titulación.*

*Muy especialmente al director de este trabajo, el DR, Jorge Alcaraz Cienfuegos quién es grande como profesor y grande como amigo, estoy en deuda con él.*

*Al DR, Luis Rodríguez Otaí por sus consejos y sugerencias para el mejoramiento de este trabajo.*

*A todo el "Escuadrón de la muerte de Zaragoza" especialmente: Mario, Héctor, Jorge (matraz), Jorge (celis), David (toloque), Rafael (quiso), Gustavo, Andrés, Tello, Pancho (el loco), Julio (gerrero), Juan ("jane"), Juan Carlos (morro), Ricardo (bola), Andrés (archi), Arturo (boa), Juan Carlos (papayo), José Luis, Juan Carlos (rolling), Martín y Roberto (camello) por todos los recuerdos que viajan desde las arañas hasta las abejas o desde la planta hasta los salones de clase.*

*A todos mis amigos de Zaragoza: Claudia (la güera), Ana, Michel, Marimar, Norma, Mónica (moni), Leticia (norma), Paty y Gaby (las gaviotitas), Graciela, Leticia (dorita), Angeles, Rosario, Susana, Cres, Tele, Helena, Oscar, Guadalupe (la de los cuentos de extraterrestres), Katia, Luisa, Claudia (Ramirez), Martha (Zarate), David, Estela, Alicia (dondin), Javier (chino), Daniel (Cario), Manlio, Laura, Rafael (Rafita), Pablo, Xicotencatl y todos los que en este momento se me escapan de la memoria por todos los buenos momentos que pudimos compartir en el maravilloso viaje del estudio.*

*A todos mis amigos de la Facultad de química: Rosa Nidia, Paty, Carlos, Olivia, Ariadna, Raúl, Guillermo, Ángel, Alberto, Rafaela, Lilia, Ernesto, Gumaro.*

*A la BRUJA, como un homenaje a la maravilla más grande de esta vida: la mujer.*

*A los Beatles, Pink Floyd, Led Zepelin y todos los grandes dinosaurios del Rock'n Roll por la música que nos legaron.*

*A la "chepa", "el chiquito" y "Juanjo".*

*Quiero hacer una dedicatoria especial a Rocío Espitia Licea : Linda, te ofrezco mi trabajo y todos mis logros como un testimonio del amor que siento por ti, porque creo en ti, en el amor que compartimos y en los terrones. !!Sola mi terroncito!!.*

*Pensando en ti no tengo más en que pensar,  
y sin pensarlo de todo me olvido,  
sin olvidar lo que tanto he querido  
el querer estar contigo como la arena y el mar. . .*

*. . . pensando en ti*

*AGRADECIMIENTOS*

*A Dios, porque si no fuera por él nada sería posible.*

## **RESUMEN**

En este trabajo de investigación se prepararon catalizadores ácidos  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -nF con diferentes porcentajes de flúor (0.0 - 20.0 % teórico de F) los cuales se caracterizaron midiéndose su área y acidez superficiales, porosidad y distribución del tamaño de poro y su actividad y selectividad hacia la reacción de alquilación de benceno con propileno para producir cumeno.

Los catalizadores se prepararon empleando la técnica de impregnación por volumen de poro y se hicieron pruebas de actividad y selectividad hacia la reacción de alquilación de benceno con propileno para producir cumeno a las condiciones de operación más favorables a nivel laboratorio, empleándose la técnica de cromatografía de gases para el análisis cuantitativo de reactivos y productos.

Como resultado de éste trabajo se encontró que conforme aumenta el porcentaje de flúor en la alúmina (en un rango de 0.0 - 20.0 % teórico de F) la producción de cumeno también aumenta en la reacción estudiada.

***INDICE***

**INDICE**

<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
 <b>CAPITULO I. ASPECTOS GENERALES</b>	
<b>I.1 ANTECEDENTES</b>	<b>2</b>
<b>I.1.1 PROCESOS QUE UTILIZAN CATALIZADORES         FLUORADOS</b>	<b>2</b>
<b>I.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LAS     PROPIEDADES DE LA <math>Al_2O_3-F</math></b>	<b>8</b>
<b>I.3 CONCEPTO DE ACIDEZ</b>	<b>9</b>
 <b>CAPITULO II. ORIGEN DEL BENCENO EN LA COMPOSICION DE LA GASOLINA</b>	
<b>II.1 COMPOSICION DE LA GASOLINA DE REFORMACION Y PROCESOS DE OBTENCION</b>	<b>11</b>
<b>II.1.1 GASOLINA</b>	<b>11</b>
<b>II.1.2 ORIGEN DEL BENCENO EN LA COMPOSICION         DE LA GASOLINA</b>	<b>13</b>
<b>II.2 PROCESOS DE ELIMINACION DEL BENCENO DE LA GASOLINA</b>	<b>14</b>
<b>II.2.1 PROCESOS CUMENO Y ETILBENCENO</b>	<b>16</b>
<b>II.3 ALQUILACION DE COMPUESTOS AROMATICOS</b>	<b>18</b>
<b>II.3.1 ALQUILACION DE BENCENO</b>	<b>18</b>
<b>II.3.2 ALQUILACION DE BENCENO CON PROPILENO</b>	<b>19</b>

### CAPITULO III. CATALIZADORES $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -nF

III.1 COMPONENTES PRESENTES EN LA PREPARACION	22
III.1.1 PROMOTOR Y SOPORTE	22
III.2 METODOS DE INCORPORACION DEL FLUOR EN EL SOPORTE	22
III.2.1 FLUORACION EN FASE VAPOR	22
III.2.2 FLUORACION POR IMPREGNACION	22
III.3 TIPOS DE IMPREGNACION	23
III.3.1 IMPREGNACION EN SECO	23
III.3.2 IMPREGNACION EN HUMEDO	23
III.4 COMPORTAMIENTO DEL SOPORTE EN SOLUCION	24
III.5 MADURACION Y SECADO	25
III.5.1 MADURACION	25
III.5.2 SECADO	25
III.6 CALCINACION	26
III.7 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACION	26
III.8 CARACTERIZACION	26

### CAPITULO IV. ESTUDIO ESTRUCTURAL DE LA $\text{Al}_2\text{O}_3$ MODIFICADA CON FLUOR

IV.1 ALUMINA	28
IV.2 MODELO SUPERFICIAL	31
IV.3 AREA SUPERFICIAL	32
IV.4 TAMAÑO Y VOLUMEN DE PORO	33

### CAPITULO V. SECCION EXPERIMENTAL.

V.1 PREPARACION DE LOS CATALIZADORES	35
V.1.1 PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE LOS CATALIZADORES	35
V.2 CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES	37
V.2.1 ACIDEZ SUPERFICIAL	37
V.2.2 AREA SUPERFICIAL	38
V.2.3 POROSIDAD Y TAMAÑO DE PORO	38
V.2.4 ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD HACIA LA REACCION DE ALQUILACION DE BENCENO CON PROPILENO	38

V.3 REACCION	38
V.4 PARAMETROS DE EXPERIMENTACION	39
V.5 DESCRIPCION DEL PROCESO DE REACCION	44

## CAPITULO VI. RESULTADOS. ANALISIS Y DISCUSION

VI.1. ACIDEZ SUPERFICIAL	47
VI.1.1 MAXIMA FUERZA ACIDA (MFA)	48
VI.1.2 NUMERO TOTAL DE SITIOS ACIDOS (NTSA)	49
VI.2 AREA SUPERFICIAL	50
VI.3 POROSIDAD Y DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE PORO	51
VI.4 ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD HACIA LA REACCION DE ALQUILACION DE BENCENO CON PROPILENO	52

CONCLUSIONES	57
--------------	----

BIBLIOGRAFIA	59
--------------	----

APENDICES	61
-----------	----

Apéndice A. Cálculo del contenido de flúor sobre la superficie de la alúmina	62
Apéndice B. Resultados tabulados	66
Apéndice C. Propiedades físicas y químicas del benceno, flúor y propileno	69
Apéndice D. Curvas de calibración y ecuaciones de las curvas de calibración del benceno, propileno y cumeno. Cálculo de las moles producidas	71
Apéndice E. curvas de titulación de algunos de los catalizadores $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -nF	79
Apéndice F. Curvas del análisis BET (Brunauer-Emmett-Teller)	85

# ***INTRODUCCION***

# ***INTRODUCCION***

## INTRODUCCION

*El creciente requerimiento de producción de combustibles limpios (gasolina, turbosina y diésel), para disminuir la contaminación ambiental en la ciudad de México ha conducido a un significativo incremento en el procesamiento de hidrocarburos líquidos derivados del petróleo, sin embargo, es indispensable ajustarse a ciertas normas ambientales.*

*La nueva política ecológica a la que se ven sujetas las compañías petroleras, impone una reducción sustancial en los compuestos orgánicos volátiles y tóxicos de las gasolinas entre los cuales se encuentra el Benceno, el cual se ha catalogado como un compuesto altamente tóxico y cancerígeno.*

*Para 1995 el contenido máximo de benceno en una gasolina terminada en los EUA se fijó en 1%, vol. De acuerdo a lo publicado recientemente y a los análisis realizados por PEMEX-REFINACION, una corriente típica de gasolina reformada tiene entre 3 y 6% vol. de benceno y contribuye con un 70-80% vol. de benceno total en las gasolinas a ventar.*

*Históricamente la Reformación Catalítica (RC) ha sido uno de los proveedores de los componentes con alto octano de las mezclas que constituyen las gasolinas terminadas, en este proceso se utilizan catalizadores bifuncionales bimetalicos como el Pt-Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sobre los cuales ocurre una serie de reacciones entre las que podemos destacar la deshidrogenación de naftenos, la ciclización de los alcanos, isomerización de n-parafinas y reacciones de hidrodesintegración. Las reacciones de importancia secundaria son la polimerización de hidrocarburos las cuales generan carbón sobre el catalizador, la desmetilación y desintegración de los compuestos cíclicos, por último, las reacciones de alquilación-desalquilación de los compuestos aromáticos ramificados. De acuerdo a publicaciones recientes (1, 2, 3) existe una importante área de estudio para reducir el contenido de benceno del producto reformado en la desintegración de los compuestos cíclicos y en las reacciones de ALQUILACION DE BENCENO.*

*El benceno se produce en las unidades de RC por la deshidrogenación de los ciclohexanos presentes en la carga, a través de la ciclización del n-hexano a ciclohexano y su posterior deshidrogenación y por la desalquilación de los aromáticos ramificados, entre otras.*

*La compañía americana UOP (Universal Oil Products) presentó un estudio (4) en el cual muestra que al reducir la severidad de una planta reformadora de 100 a 92 octanos RONC (Research Octane Number Clean) se disminuye el contenido de benceno en aproximadamente 0.75% vol., reducción insuficiente para cumplir las normas ecológicas. Esta desproporción entre la disminución del octano con la mínima reducción del benceno se explica por la diferencia entre las velocidades de reacción. El trabajar a cantidades de menores a 92 octanos (RONC) es poco conveniente desde el punto de vista del "balance de octanos", de la producción de hidrogeno y de los catalizadores utilizados. De lo anterior se desprende que si se desea "salvar" el octano y el hidrogeno de las unidades de RC y reducir al máximo la producción de*

**benceno en los reactores se requieren estudios profundos en lo que respecta a la producción de benceno.**

**De lo anterior se ve la necesidad de realizar más estudios sobre la transformación de compuestos tales como el Benceno, el cual como se mencionó anteriormente está catalogado como un compuesto altamente tóxico y cancerígeno.**

**Después del trabajo de recopilación y análisis de información respecto a este tema se realizó una etapa de trabajo experimental en donde se evaluó la transformación de benceno en un compuesto menos limitado por la legislación ecológica (5) como es el caso de los alquilaromáticos.**

**Con la mezcla de benceno e hidrocarburos ligeros se buscó estudiar la reacción de alquilación del benceno en los reactores de una unidad de RC. Se sabe que la reacción de alquilación ocurre por la acción de un ácido de tipo Lewis y Brønsted (2, 6), por lo que la presencia de centros ácidos de esta naturaleza sobre la superficie de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nos asegura que esta reacción ocurre, y que incluso puede llegar a ser muy importante si las condiciones de reacción son las adecuadas. De acuerdo a publicaciones recientes (7) la naturaleza del "soporte" es fundamental para acelerar la reacción de alquilación ya que está profundamente relacionada con su acidez, al alterar la función ácida de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y trabajar con benceno y parafinas ligeras nos permitió evaluar si el benceno formado durante la reacción puede ser eliminado vía alquilación en algún lugar de la cama catalítica.**

**El uso de fluor como agente acidificador se evaluó, ya que el fuerte carácter ácido que el  $\text{NH}_4\text{F}$  genera, permite desarrollar sobre la superficie de la alumina centros ácidos similares a los que tiene la zeolita ZSM-5 y que favorecen las reacciones de alquilación (1). A través de los halógenos se buscó modificar el grado y la naturaleza de la acidez de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (8, 9, 10), que resultó determinante en la reducción del benceno producido, siendo evaluado de una manera sistemática para explicar su participación en la modificación de la selectividad del catalizador.**

**Los catalizadores  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nF}$  se prepararon utilizando la técnica de impregnación por volumen de poro para obtener catalizadores  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nF}$  (0.0 - 20.0 % teórico de F).**

**Los catalizadores obtenidos con diferentes porcentajes de fluor se caracterizaron determinando el área y acidez superficiales, porosidad y distribución del tamaño de poro y su actividad y selectividad hacia la reacción de alquilación de benceno.**

**En el desarrollo del presente trabajo se tuvo el objetivo principal siguiente:**

**Evaluar la transformación de benceno en un compuesto no tan restringido por la legislación ecológica como el caso de los alquilaromáticos, estudiando la reacción de alquilación de benceno con propileno para producir cumeno.**

**El objetivo anterior nos lleva a los siguientes objetivos secundarios:**

**Preparación de los catalizadores  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nF}$  con diferentes porcentajes de fluor (0.0 - 20.0 % teórico) y su respectiva caracterización (área y acidez superficiales, porosidad y distribución del tamaño de poro y su actividad y selectividad hacia la reacción de alquilación de benceno).**

**Los objetivos planteados al principio de este trabajo fueron cumplidos al preparar y caracterizar los catalizadores  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nF}$  encontrando que conforme se aumenta el porcentaje de fluor en la alumina (en un rango de 0.0-20 % teórico de F) la producción de cumeno también aumenta en la reacción de alquilación de benceno con propileno.**

***CAPITULO I***  
***ASPECTOS GENERALES***

## 1.1 ANTECEDENTES

### 1.1.1 PROCESOS QUE UTILIZAN CATALIZADORES FLUORADOS

La Alúmina ( $Al_2O_3$ ), metales nobles soportados en Alúmina y Silica-Alúmina ( $SiO_2-Al_2O_3$ ) fluorados todos ellos son catalizadores efectivos para las reacciones promovidas por el ion carbonium, tales como la alquilación-dealquilación, desintegración catalítica, isomerización, polimerización y reformación.

### DESINTEGRACION CATALITICA

Se ha estudiado la desintegración catalítica del combustible diesel en presencia de carbón activado y aluminosilicatos tratados con  $BF_3$ . La desintegración catalítica en presencia de carbón activado con la adición de  $BF_3$ , disminuye la producción de gasolinas, gas y el contenido de compuestos insaturados. En contraste con esto, utilizando catalizadores de aluminosilicato tratados con  $BF_3$  produce una gasolina de gran octano, lo que no sucede con el aluminosilicato solo (11).

La actividad en la desintegración catalítica del cumeno es proporcional a la acidez de los catalizadores de silica-alúmina fluorados. Ambos catalizadores, aluminosilicato y silica-alúmina fluorados muestran una actividad máxima en un rango de contenido de flúor depositado de 0.5-1.0 % en peso.

La  $Al_2O_3-F$  tiene una gran actividad para la desintegración catalítica de hexano, mayor a la de los catalizadores  $SiO_2-Al_2O_3$ , pura o  $Al_2O_3$ , que no ha sido tratada con flúor. La máxima actividad se obtiene para  $Al_2O_3$ , conteniendo 5-7 % de  $HBF_4$  (4.3-6.1 % en peso de F), 5-7 % de HF (1.3-2.7 % en peso de F) y 2-4 % de  $NH_4HF_2$  (1.3-2.7 % en peso de F).

Se ha observado un claro incremento en la actividad de la  $Al_2O_3$  tratada con  $BF_3$  en la desintegración catalítica del cumeno, estudiándose los efectos en las diferentes propiedades superficiales y estructurales de la  $Al_2O_3$ , por la modificación con  $BF_3$ . El catalizador más activo para la reacción de desintegración catalítica de cumeno se obtiene con la fluoración de la  $Al_2O_3$ , producida por la descomposición de bayerita a  $900^\circ C$  y de buehmita a  $700^\circ C$  (11). Ellos establecen también que la acidez y la actividad de la  $Al_2O_3$ , para tal reacción aumenta con el incremento de la concentración de flúor en tal catalizador.

La  $Al_2O_3$  pura es inactiva o sólo poco activa para muchas reacciones de hidrocarburos catalizadas por ácidos. Esta carencia de actividad es generalmente atribuida a la ausencia de sitios ácidos en el catalizador. En contraste después de la incorporación de flúor el catalizador adquiere una gran actividad, probablemente porque los sitios ácidos fuertes se han creado (12).

La fluoración de la  $Al_2O_3$  produce un incremento en la actividad para la reacción de desintegración catalítica del cumeno efectuada en microreactores. Esta reacción es llevada a cabo a temperaturas entre 285 y 400 °C. La actividad para la misma incrementa desde cero para la  $Al_2O_3$  pura hasta una máxima para la  $Al_2O_3$  con un contenido de flúor de alrededor de 4-8 % en peso, entonces decrece con el aumento adicional del mismo.

Los catalizadores de  $Al_2O_3/AlF_3$  pretratados a 500 y 600 °C muestran una gran actividad en la desintegración catalítica del cumeno, pero con un pretratamiento a 750 °C ésta se reduce significativamente. Los catalizadores que contienen más de 7 % en peso de F no muestran actividad después de tal tratamiento, esta reducción es atribuida a la deprotonación ocurrida durante el pretratamiento del catalizador a gran temperatura. Una notable diferencia es observada en la actividad de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  del  $BF_3$  sobre la  $Al_2O_3$  para la desintegración catalítica del cumeno en un rango de temperaturas de reacción de 300-450 °C. La forma  $\alpha$  muestra muy poca actividad, sin embargo la forma  $\beta$  muestra una gran actividad.

Se ha estudiado la desintegración catalítica de 2,3-dimetilbutano sobre catalizadores de  $Al_2O_3-F$  conteniendo de 0-6 % de F (pretratados a 550 °C) obteniéndose una conversión a propano del 10 % para la  $Al_2O_3$  pura y un 92 % para la  $Al_2O_3$  conteniendo 2.7 % de F (máxima conversión) decreciendo notablemente la actividad hasta llegar a un contenido de 6 % de F con la cual se obtiene una conversión del 13 %.

Se observa una gran actividad para la desintegración catalítica del n-octano con adiciones moderadas de flúor a la  $Al_2O_3$  (0 - 3 % F en peso) a 550 °C (12).

Los catalizadores más utilizados en procesos de desintegración catalítica son enlistados en la tabla 1.1.

### ISOMERIZACION

Existen estudios sobre la isomerización de olefinas de 5-8 átomos de carbono usando  $Al_2O_3$  tratada con flúor como catalizador, en un rango de temperatura de 300-400 °C. Se ha estudiado la relación existente entre la actividad catalítica y las propiedades del catalizador que se obtiene como resultado de haber depositado  $Al(BF_3)_3$  en  $Al_2O_3$  activada para la isomerización de cresoles, reportando que el mejor catalizador es el que contiene 20% de  $Al(BF_3)_3$  el cual posee una máxima actividad de isomerización, mientras que la máxima fuerza de acidez se logra con un catalizador que contiene 5% de  $Al(BF_3)_3$  (11). La

gran actividad de los catalizadores se explica por la formación de un nuevo compuesto en la superficie de la  $Al_2O_3$ , después de que se ha impregnado con la solución de borato.

Las alúminas fluoradas son catalizadores muy activos y estables para la isomerización de 2-metil-1-penteno para producir 2-metil-2-penteno.

Estudios sobre la isomerización de parafinas normales de  $C_{11}$  a  $C_{12}$  sobre catalizadores de  $Al_2O_3$ -Pt-F bajo presión con hidrógeno demuestran que a 300 Psig un catalizador que contiene 5 % de flúor es más selectivo en un 10 % que el mismo catalizador libre de flúor. Se ha observado que la  $Al_2O_3$ -F es un excelente catalizador cuando contiene 1 % en peso de flúor, teniendo una gran actividad (33.5 % de conversión de n-buteno a isobuteno) y una buena selectividad (87.1 % para isobuteno). Después de regeneración, el catalizador casi logra su actividad inicial (33.2 % de conversión de n-buteno a isobuteno).

La  $Al_2O_3$ , fluorada es el catalizador más apropiado para las reacciones de isomerización y su actividad catalítica continua aún después de varias regeneraciones (11).

La isomerización de ciclopropano a propileno sobre  $Al_2O_3$ , conteniendo de 0-6 % de F muestra una tendencia similar a la desintegración catalítica del 2,3-dimetilbutano. La máxima conversión se logra usando un catalizador de  $Al_2O_3$ -F con 1.2 % en peso de F a 127 °C, disminuyendo ésta con el aumento de la concentración de F en el catalizador hasta llegar al 30 % de la máxima conversión.

En la isomerización de n-buteno sobre catalizadores de  $Al_2O_3$ -F se observa que la actividad de éstos aumenta con la concentración de F, obteniéndose una máxima conversión con aproximadamente un 7 % en peso de F en el catalizador, decreciendo notablemente después de un 20 % con lo que se logran conversiones de 5-10 %.

La forma  $\beta$  del  $AlF_3$  en  $Al_2O_3$ , muestra mucho mayor actividad catalítica en comparación con la forma  $\alpha$  para reacciones de isomerización y desintegración catalítica.

También se ha reportado que la fluoración de la  $Al_2O_3$ , aumenta su actividad catalítica para reacciones de isomerización de xilenos a 350 y 400 °C obteniendo como productos m-xileno, p-xileno, pequeñas cantidades de tolueno y trimetilbenceno. La actividad de tales catalizadores aumenta notablemente con el contenido de F llegando a un máximo con un contenido de 3-10 % de F. La actividad de isomerización decrece rápidamente durante las tres primeras horas, continuando disminuyendo después pero más lentamente.

La  $Al_2O_3$ , modificada con SiF<sub>4</sub>, es superior a cualquier otro catalizador heterogéneo en cuanto a su actividad y selectividad para la isomerización de m-xileno (12).

Los catalizadores fluorados más usados en los procesos de isomerización se enlistan en la tabla 1.2.

## POLIMERIZACION

Se ha estudiado la polimerización de propileno en presencia de  $Al_2O_3$  tratada con HF a 70 atm. de presión y una temperatura de 215-365 °C. Con la absorción de  $BF_3$  en carbón activado, sílica gel y  $Al_2O_3$  se obtienen catalizadores efectivos para la reacción de polimerización de isobuteno (11). En el caso de la  $SiO_2-Al_2O_3$  se ha observado que la actividad para la reacción de oligomerización de propileno disminuye con la fluoración. Los catalizadores fluorados reportados en las patentes para los procesos de polimerización son enlistados en la tabla 1.3.

Tabla 1.1 Catalizadores fluorados empleados en procesos de desintegración catalítica.

Catalizador base	Promotor fluorado	Otros promotores
$Al_2O_3$	$SiF_4$	-
$Al_2O_3$	$BF_3$ o $MgF_2$	-
$Al_2O_3$	F	Pt
$Al_2O_3$	F	metales del grupo del Fe
$SiO_2-Al_2O_3$	F	-
$SiO_2-Al_2O_3$	$SiF_4$	-
$SiO_2-Al_2O_3$	$MgF_2$	-
$SiO_2-Al_2O_3$	$MgF_2$	MgO
$SiO_2-Al_2O_3$	F	$Fe_2O_3$ y $WO_3$
$SiO_2-Al_2O_3$	$CaF_2$ , $MgF_2$ , $SrF_2$ o $InF_3$	-
$SiO_2$	$MgF_2$ y $AlF_3$	-
$SiO_2$	$CrF_3$	-
$SiO_2$	F	MgO
Alúmina y aluminosilicatos	F o $BF_3$	-
$AlF_3$	-	-

## REFORMACION

Se ha reportado un estudio de reformación de las fracciones de gasolina en presencia de  $Pd-Al_2O_3$  tratada con gases de HF y  $H_2S$  a 180-470 °C y 20 atm. de presión. Un estudio sobre la actividad de los catalizadores  $Pt-Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3-F$  y  $Pt-Al_2O_3-F$  en reacciones de reformación revela que el  $Pt-Al_2O_3-F$  es el más activo (11). Esta gran actividad es atribuida a la formación de un catalizador bifuncional por la adición de Pt a la  $Al_2O_3$  fluorada (o por la adición de flúor a la mezcla de  $Al_2O_3-Pt$ ). La mezcla de  $Al_2O_3-Pt$  cataliza principalmente las reacciones de deshidrogenación, la mezcla de  $Al_2O_3-F$  las reacciones de isomerización y la mezcla de  $Pt-Al_2O_3-F$  cataliza efectivamente ambas reacciones. Esto concluye que los centros activos del F y del Pt en el catalizador  $Pt-Al_2O_3-F$  se unen para formar

un centro activo complejo y la deshidrogenación-isomerización ocurre sobre este complejo. Los catalizadores metal noble-soporte fluorados son ampliamente usados en procesos de reformación y varias patentes los han registrado. Estos catalizadores se enlistan en la tabla 1.4.

Tabla 1.2. Catalizadores fluorados empleados en procesos de isomerización.

Reacción	Catalizador base	Promotor fluorado	Otros promotores	Temperatura (°C)
Isomerización de parafinas	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	Pt	150-475
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlF <sub>3</sub>	Pt	359
Isomerización de cicloparafinas	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	Pd	-
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	Pt	450
Isomerización de olefinas	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	-	-
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlF <sub>3</sub>	Pt	140
Isomerización de hidrocarburos de C-R	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeF <sub>3</sub>	Pt	482
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	-	370
Isomerización de silenos	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThF <sub>3</sub>	-	400
Isomerización de hidrocarburos cíclicos y aromáticos	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HF o NH <sub>4</sub> F	Pt	-
Isomerización de cresoles	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	-	-

Tabla 1.3 Catalizadores fluorados empleados en los procesos de polimerización.

Reacción	Catalizador base	Promotor fluorado	Otros promotores
Polimerización de olefinas	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	-
Polimerización de vinil-alquil-éteres	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	-
Polimerización de dienos conjugados	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlF <sub>3</sub>	-

Tabla 1.4 Catalizadores fluorados empleados en procesos de reformación de hidrocarburos.

Catalizador base	Promotor fluorado	Otros promotores
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	Pt
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F y Cl	Pt
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F o Cl	Pt
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	F, MnO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y TiO <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	Pt
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlF <sub>3</sub>	-

## ALQUILACION Y DEALQUILACION

Un estudio sobre la alquilación de benceno con propileno en presencia de catalizadores de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  tratados con  $\text{BF}_3$  establece que la actividad del catalizador aumenta con la saturación de  $\text{BF}_3$  en estos catalizadores. El producto de alquilbenceno es proporcional a la cantidad de  $\text{BF}_3$  en el catalizador. La actividad es casi constante por debajo de  $500^\circ\text{C}$ . pero disminuye notablemente a los  $700^\circ\text{C}$  a medida que el  $\text{BF}_3$  es desorbido. Con la saturación de la  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  con  $\text{BF}_3$  gaseoso se obtiene un catalizador con igual actividad cuando se calcina a  $600, 700$  u  $800^\circ\text{C}$ .

Se ha obtenido 1,2,4,5-tetraalquilbenceno mediante una reacción de alquilación de p-xileno con propileno usando como catalizador  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tratada con  $\text{BF}_3$  (3.5-4 % en peso de  $\text{BF}_3$ ) en un rango de temperatura de  $30\text{-}100^\circ\text{C}$  estableciendo que la alquilación de benceno con propileno en fase gas se mantiene constante si se añade  $\text{BF}_3$  (0.05-0.2 % de  $\text{BF}_3$ ) al benceno.

Recientemente se ha estudiado la alquilación de tolueno con etileno en fase vapor usando  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tratada con  $\text{BF}_3$  como catalizador y se observa una gran selectividad en cuanto a la monoalquilación de tolueno con etileno.

Se ha estudiado la dealquilación de hidrocarburos aromáticos sobre catalizadores de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$  y se observa que estos tienen gran actividad en dicha reacción (11).

La alquilación de hidrocarburos aromáticos con olefinas se favorece usando catalizadores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modificada con  $\text{BF}_3$ . Se ha observado que la alquilación de benceno aumenta notablemente con el incremento de  $\text{BF}_3$  en la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (12), de igual forma se observa una considerable actividad para la monoalquilación de tolueno sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tratada con  $\text{BF}_3$ . Tales reacciones se han logrado a temperaturas de reacción arriba de  $300^\circ\text{C}$ .

La  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modificada con 5-7 % en peso de  $\text{SiF}_4$  es un catalizador efectivo para la alquilación de isobutano con etileno para producir 2,3-dimetilbutano, un componente de gran octano del combustible para motor. Estos catalizadores muestran gran actividad para la transalquilación de benceno con isopropilbenceno en fase líquida.

Los catalizadores fluorados más importantes usados en los procesos de alquilación y dealquilación son enlistados en la tabla 1.5.

Tabla 1.5 Catalizadores fluorados usados en procesos de alquilación-desalquilación.

Reacción	Catalizador base	promotor fluorado	Temperatura (°C)
Alquilación de hidrocarburos aromáticos con olefinas	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	250-475
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BF <sub>3</sub>	0-300
Alquilación de benceno con propano	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BF <sub>3</sub> o F	150-300
	Pt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F y Cl	-
Alquilación de parafinas	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BF <sub>3</sub>	-
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BF <sub>3</sub>	0-100
Alquilación de fenoles con olefinas	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	-
	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	-
Desalquilación de hidrocarburos aromáticos	Pt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	265-300

## 1.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LAS PROPIEDADES DE LA Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-F

Un cambio en la absorción de BF<sub>3</sub> sobre la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desde 200 hasta 400 °C no altera significativamente las características estructurales de los catalizadores resultantes.

Se ha estudiado la acidez superficial de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratada con BF<sub>3</sub>, calcinada a temperaturas de 300-1000 °C. Estos catalizadores son sólidos ácidos tipo Brønsted con sitios ácidos fuertes si se utilizan temperaturas de calcinación de 400-500 °C.

La actividad catalítica para la desintegración catalítica de cumeno e isomerización de o-xileno muestran dos máximos cuando la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se precalcina a 400 y 800 °C y un mínimo cuando dicha temperatura es de 600 °C, pero este comportamiento no depende de la temperatura de preparación de los catalizadores fluorados.

Se ha estudiado la influencia de la temperatura de precalcinación de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre las propiedades de acidez superficial de los catalizadores Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BF<sub>3</sub> y se establecen que existen fuertes sitios ácidos tipo Brønsted principalmente sobre las superficies calcinadas a temperaturas bajas (arriba de 600 °C), pero cuando es precalcinada arriba de 700 °C los sitios ácidos Lewis llegan a formar un porcentaje importante en la acidez total del catalizador. La concentración de grupos hidroxilo y los sitios Lewis así como los iones aluminio principalmente expuestos a algunos sitios especiales en la superficie han sido considerados como factores importantes que contribuyen a la existencia de los dos diferentes tipos de sitios ácidos (11).

### **1.3 CONCEPTO DE ACIDEZ**

Se definen dos tipos de acidez: la acidez de Brønsted-Lowry y la acidez de Lewis. La primera es la más conocida porque es la utilizada en las soluciones acuosas donde define un ácido como una especie donadora de protones y la base como la especie receptora. La acidez de Lewis se usa para definir la acidez en especies químicas que no se encuentran en solución acuosa y ésta es definida en base al intercambio de un par electrónico de manera que el ácido es una especie receptora de electrones y la base es donadora de los mismos.

Es importante conocer la acidez superficial de un catalizador, dado que ésta es precursora de determinado tipo de reacciones. En el soporte catalítico y en el catalizador ya sea soportado o másico se presentan los dos tipos de acidez, siendo difícil determinar cada uno de ellos por separado.

***CAPITULO II***  
***ORIGEN DEL BENCENO***  
***EN LA COMPOSICION***  
***DE LA GASOLINA***

## II.1 COMPOSICION DE LA GASOLINA DE REFORMACION Y PROCESOS DE OBTENCION

### II.1.1 GASOLINA

La gasolina es una mezcla de hidrocarburos, que contiene compuestos desde cuatro hasta trece carbonos, se obtiene por destilación fraccionada del petróleo y contiene casi exclusivamente hidrocarburos saturados, pero el producto comercial que se emplea para motores de explosión contiene además olefinas, naftenos e hidrocarburos aromáticos. El punto de ebullición inicial suele estar sobre 39 °C y el final a 204 °C.

Técnicamente, la gasolina ha pasado desde ser un destilado del petróleo de bajo punto de ebullición (39-204 °C) a ser un producto especialmente elaborado para satisfacer las necesidades de los numerosos tipos de motores.

Los hidrocarburos de punto de ebullición bajo, ya presentes en el petróleo o fabricados a partir de él, forman todavía la mayor parte del abastecimiento mundial de gasolina.

La gasolina actual en Estados Unidos es una mezcla de gasolina natural, gasolina obtenida directamente por destilación y producto de diversos procesos, como la desintegración catalítica y la alquilación.

La llamada gasolina natural se obtiene por la recuperación de los hidrocarburos normalmente líquidos que contiene el gas natural presente en los pozos del petróleo o en algunos pozos que dan gas natural no asociado con el petróleo. Estos hidrocarburos tienen punto de ebullición bajo y se mezclan con la gasolina de la refinería para aumentar su volatilidad.

La gasolina directa se produce por el fraccionamiento primario del petróleo crudo. Comprende el destilado que hierve entre 40 y 200 °C. Los hidrocarburos del petróleo crudo pueden clasificarse, según su procedencia, en tres grupos (con grados intermedios): *Parafínicos* e *i-Parafínicos* (alcanos), *Nafténicos* y *Aromáticos*. La gasolina directa refleja su origen en los compuestos que contiene.

Se ha calculado que pueden existir 661 parafinas y 3839 olefinas entre los límites de ebullición de la gasolina, sin embargo no todos ellos se encuentran presentes en ésta. El número total de hidrocarburos presentes en la gasolina no llega probablemente a un millar. En las tablas (2.1 y 2.2) se muestran los componentes (en forma condensada) presentes en la gasolina de reformación, encontrados a partir de un análisis cromatográfico denominado P.I.A.N.O. de la carga (nafta alimentada a la reformadora) y reformado (producto efluente de la reformadora), determinados utilizando un cromatógrafo marca Varian 3400 con inyección automática, el cual permite desglosar dicha composición en Parafinas e isoparafinas ( $C_n$  o metano a  $C_{11}$  o dodecano), aromáticos ( $C_6$  a  $C_{11}$ ), naftenos ( $C_6$  a  $C_{11}$ ) y olefinas ( $C_2$  a  $C_6$ ).

En el proceso de producción de gasolina denominado "*Desintegración catalítica*" se utiliza un catalizador de sílica alúmina. La gasolina obtenida por este procedimiento es rica en isoparafinas y aromáticos, buenos hidrocarburos antidetonantes, y los gases contienen porcentajes mayores de olefinas  $C_2$  e isobutano, que pueden hacerse reaccionar para formar alquilado para mezclas de gasolina de aviación.

Con la desintegración catalítica está relacionado un tratamiento térmico aplicado a las gasolinas para aumentar el número de octano y la susceptibilidad al plomo. Este proceso se conoce con el nombre de *Reformación* y utiliza catalizadores bifuncionales bimetalicos como el Pt-Re( $\gamma$ - $Al_2O_3$ ) y el Pt-Sn( $\gamma$ - $Al_2O_3$ ), que deshidrogena los naftenos y los convierte en aromáticos.

La isomerización se utiliza para convertir el butano normal en isobutano, que puede alquilarse y convertirse en isoparafinas de más alto número de carbonos, como heptanos, octanos y nonanos que hierven entre los límites de temperatura de la gasolina.

De porvenir comercial aún mayor es la *Alquilación*. Se ha logrado la alquilación de las isoparafinas en presencia de un catalizador ácido ( $H_2SO_4$  o HF) (13). No sólo puede hacerse gasolina de alto octanaje por alquilación, sino que se obtiene un aumento sustancial de gasolina por barril de petróleo, es decir un aumento en el rendimiento de producción.

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

1. Benceno. Este presenta características de toxicidad y también es precursor para la formación de ozono.
2. Plomo. Estos tienen efectos nocivos para los seres vivos al estar en grandes concentraciones, se encuentra principalmente como tetraetil de plomo.
3. VOC. Compuestos Orgánicos Volátiles, estos causan problemas por su uso, ya que disminuyen la presión de vapor Reid y además de que, presentes en la atmósfera son precursores del ozono (Amilenos y en general todos los hidrocarburos exceptuando al metano y el etano).

**P. I. A. N. O. ANALYSIS**  
**Analytical Automation Specialists**

Sample: CARGA II 20/05/97  
 File: AX11  
 Calibration File: AROMAT

Analyzed on: 05-22-1997  
 Normalized to 100.00%  
 Processed 129 Peaks

Types by Carbon Number

<b>Paraffins:</b>	C1	0.000	0.000	0.000
	C2	0.000	0.000	0.000
	C3	0.000	0.000	0.000
	C4	0.000	0.000	0.000
	C5	0.532	0.677	0.806
	C6	5.123	5.959	6.732
	C7	8.094	8.739	8.829
	C8	7.430	7.809	7.109
	C9	3.984	4.156	3.100
	C10	3.403	3.522	3.675
	C11	0.634	0.625	0.443
	C12	0.000	0.000	0.000
	C13	0.000	0.000	0.000
<b>Iso-paraffins:</b>	C4	0.000	0.000	0.000
	C5	0.170	0.202	0.217
	C6	2.390	2.480	2.031
	C7	6.828	7.369	7.459
	C8	7.112	7.460	6.805
	C9	6.626	6.794	5.646
	C10	6.035	6.094	4.836
	C11	0.676	0.675	0.473
	C12	0.000	0.000	0.000
	C13	0.000	0.000	0.000
<b>Aromatics:</b>	C7	0.762	0.640	1.067
	C8	3.161	2.671	3.778
	C9	5.715	4.859	5.884
	C10	4.197	3.554	3.816
	C11	1.792	1.516	1.431
	C12	0.077	0.066	0.057
	C13	0.000	0.000	0.000
<b>Naphthenes:</b>	C5	0.128	0.127	0.159
	C6	3.847	3.721	3.764
	C7	6.805	6.591	6.576
	C8	7.020	6.762	6.837
	C9	7.096	6.621	6.381
	C10	0.927	0.856	0.723
	C11	0.351	0.326	0.289
	C12	0.000	0.000	0.000
	C13	0.000	0.000	0.000
<b>Olefins:</b>	C4	0.000	0.000	0.000
	C5	0.000	0.000	0.000
	C6	0.000	0.000	0.000
	C7	0.000	0.000	0.000
	C8	0.000	0.000	0.000
	C9	0.000	0.000	0.000

Tabla 2.1 Analisis P.I.A.N.O. de la carga a la reformadora

**P. I. A. N. O. ANALYSIS**  
**Analytical Automation Specialists**

Sample: REF. 11 20 MAYO/97  
 File: A201  
 Calibration File: AROMAT

Analized on: 05-21-1997  
 Normalized to 100.00%  
 Processed 100 Peaks

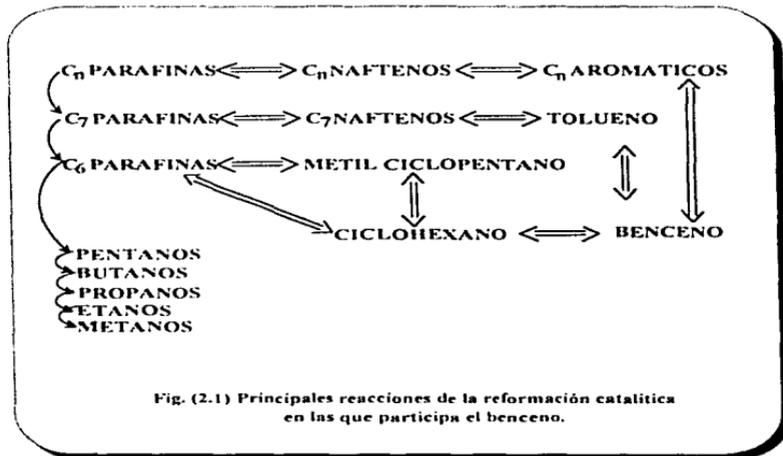
Types by Carbon Number

Paraffins:	C1	0.000	0.000	0.000	
	C2	0.000	0.000	0.000	
	C3	0.000	0.000	0.000	
	C4	2.057	2.744	1.898	
	C5	7.404	9.965	3.292	
	C6	3.623	4.242	4.156	
	C7	2.760	3.117	2.723	
	C8	1.126	1.236	0.975	
	C9	0.572	0.401	0.287	
	C10	0.094	0.099	0.065	
	C11	0.000	0.000	0.000	
	C12	0.000	0.000	0.000	
	C13	0.000	0.000	0.000	
Iso-paraffins:	C4	0.416	0.854	1.048	
	C5	1.525	4.393	4.870	
	C6	7.809	9.170	8.938	
	C7	9.712	10.591	9.088	
	C8	4.378	4.751	3.745	
	C9	0.924	0.992	0.712	
	C10	0.241	0.255	0.168	
	C11	0.313	0.321	0.198	
	C12	0.498	0.498	0.117	
	C13	0.000	0.000	0.000	
Aromatics:	C6	4.243	5.727	5.364	
	C7	12.583	11.706	12.000	
	C8	18.290	16.273	17.031	
	C9	14.772	13.096	12.150	
	C10	5.878	5.187	4.321	
	C11	1.182	0.999	0.797	
	C12	0.767	0.666	0.468	
	C13	0.000	0.000	0.000	
	Naphthenes:	C5	0.174	0.181	0.246
		C6	0.498	0.512	0.585
C7		0.252	0.259	0.278	
C8		0.857	0.866	0.912	
C9		0.403	0.388	0.318	
C10		0.000	0.000	0.000	
C11		0.133	0.146	0.098	
C12		0.000	0.000	0.000	
C13		0.000	0.000	0.000	
Dlefins:		C4	0.000	0.000	0.000
	C5	0.039	0.044	0.035	
	C6	0.000	0.000	0.000	
	C7	0.003	0.007	0.013	
	C8	0.000	0.000	0.000	
	C9	0.000	0.000	0.000	

Tabla 2.2 Análisis P.I.A.N.O. de gasolina reformada

### II.1.2 ORIGEN DEL BENCENO EN LA COMPOSICION DE LA GASOLINA

El benceno se produce en las unidades de Reformación Catalítica por la deshidrogenación de los ciclohexanos presentes en la carga, a través de la ciclización del n-hexano a ciclohexano y su posterior deshidrogenación y por la desalquilación de los aromáticos ramificados, entre otras. En la figura (2.1) se pueden observar las principales reacciones en las que participa el benceno:



## 11.2 PROCESOS DE ELIMINACION DEL BENCENO DE LA GASOLINA.

*Mobil Research & Development Corp. and Badger Co. Inc.* han desarrollado dos alternativas para reducir la concentración de benceno en la gasolina (14). Estos procesos surgen como una alternativa a la hidrosaturación del benceno y utilizan cantidades pequeñas de una corriente proveniente de la unidad (FCC) (2.6).

La cantidad de benceno presente en la gasolina de motor es función de tres factores principalmente:

1. Los precursores de benceno en el crudo: Metil ciclopentano (MCP), Ciclohexano (CH) y benceno natural.
2. Los precursores "sintetizados" provenientes de las unidades (FCC).
3. La fracción MCP/CH cargada a la planta reformadora.

La reformación catalítica de la mayor parte de los precursores  $C_6$  cíclicos contenidos en la nafta contribuyen con 70-80 % de benceno presente en la gasolina de motor.

El contenido de benceno en la gasolina reformada generalmente varía de 2.5-8 % en peso, dependiendo de la cantidad de precursores  $C_6$  cíclicos presentes en la nafta cargada a la reformadora y de la severidad de operación de la planta.

Aunque los precursores  $C_6$  cíclicos sean reducidos a niveles prácticamente mínimos de cualquier modo el contenido de benceno presente en la gasolina reformada puede ser de 1-1.5 % en peso.

Los métodos convencionales para reducir la concentración de benceno en la gasolina se centran en el benceno mismo y en los precursores de éste ( $C_6$  cíclicos) contenidos en el área de procesamiento de la nafta. Esta "área" comprende el hidrotreamiento de la nafta, la reformación catalítica, isomerización etc., e involucra:

1. La hidrosaturación del benceno en la gasolina reformada Figura (2.2)
2. La hidrosaturación del benceno en la gasolina reformada e isomerización de ciclohexano a metilciclopentano.
3. Extracción de benceno, figura (2.3).

La extracción de benceno mostrada en la figura (2.3) muestra las siguientes ventajas y desventajas:

### Ventajas.

1. Reducción de benceno en la gasolina reformada en más de 90 %.
2. La mezcla total de aromáticos se reduce de 1-1.5 % en volumen.
3. Se maximiza la producción de hidrógeno en el proceso de reformación.
4. Se produce benceno de grado QP.

### Desventajas.

1. Un costo de capital alto de la unidad de extracción de benceno.
2. Gran gasto de energía en la operación de las unidades de proceso.

3. Problemas de almacenamiento.

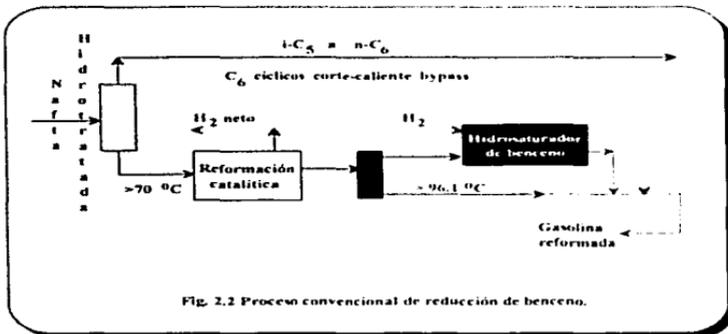


Fig. 2.2 Proceso convencional de reducción de benceno.

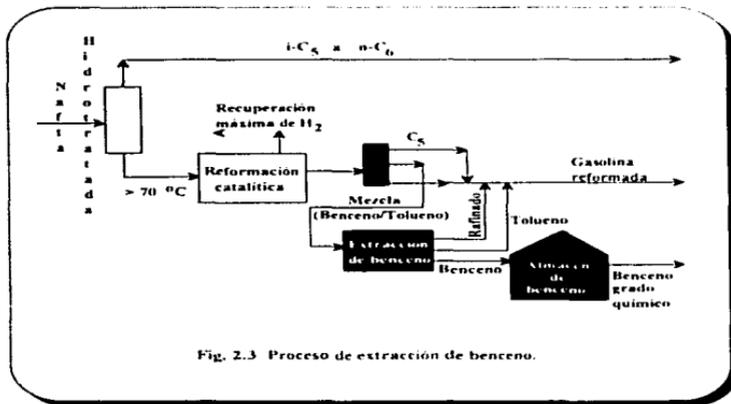


Fig. 2.3 Proceso de extracción de benceno.

### 11.2.1 PROCESOS CUMENO Y ETILBENCENO.

Los procesos que *Mobil* y *Badger* han desarrollado para la reducción de la concentración de benceno en la gasolina se basan en la transformación de éste en otros compuestos menos tóxicos como los alquil aromáticos.

En el proceso "CUMENO" se utiliza un nuevo catalizador desarrollado por *Mobil* para la producción de cumeno a partir de benceno y propileno vía la reacción mostrada en la figura (2.4), en un reactor de lecho fijo en fase líquida y a temperaturas moderadas.

En el proceso "ETILBENCENO" se utiliza como catalizador la zeolita ZSM-5 para la producción de etilbenceno a partir de benceno grado químico y etileno vía la reacción mostrada en la figura (2.5) en un reactor de lecho fijo en fase gas y altas temperaturas.

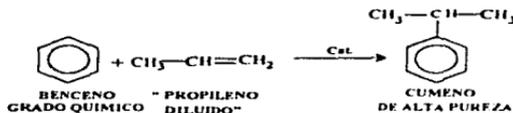


Fig. 2.4 Reacción de alquilación efectuada en el proceso "CUMENO".

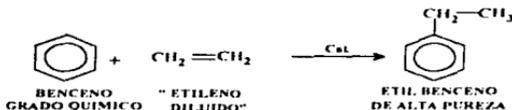


Fig. 2.5 Reacción de alquilación efectuada en el proceso "ETILBENCENO".

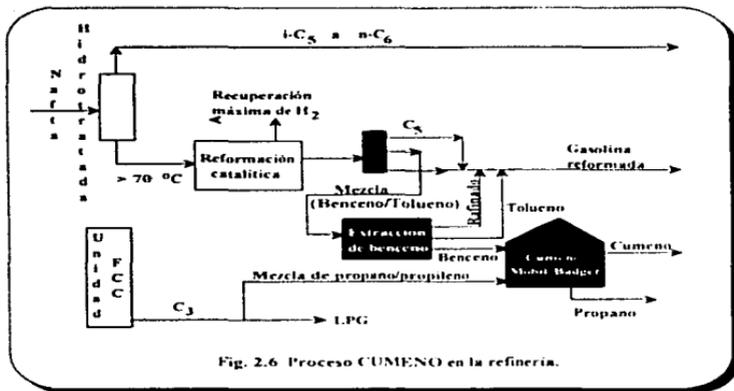


Fig. 2.6 Proceso CUMENO en la refinería.

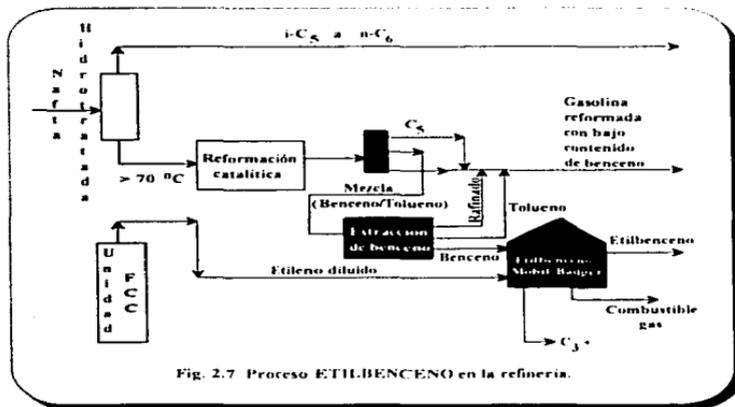


Fig. 2.7 Proceso ETILBENCENO en la refinería.

### 11.3 ALQUILACION DE COMPUESTOS AROMATICOS.

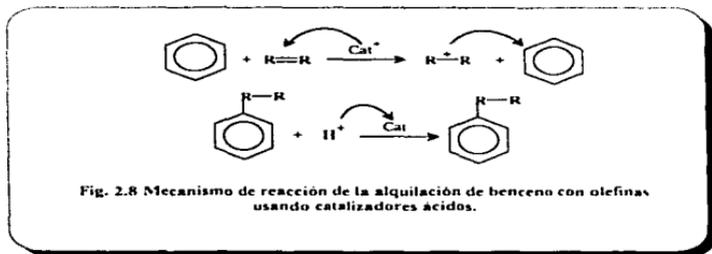
Es la introducción de cadenas alifáticas en hidrocarburos aromáticos. En la producción de gasolinas, significa la combinación química del isobutano con una mezcla de propileno y butileno para dar una mezcla de parafinas muy ramificadas que se utilizan para dar estabilidad y propiedades antidetonantes a las gasolinas. Las reacciones de alquilación se llevan a cabo a temperaturas bajas y presiones altas de manera que la mezcla permanezca en estado líquido. Dentro de la industria petroquímica las reacciones de alquilación de compuestos aromáticos tiene un papel preponderante al ser utilizadas como precursoras de varios productos de consumo tales como detergentes y desinfectantes.

#### 11.3.1 ALQUILACION 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 esta alquilación consiste en la activación de la olefina por parte del catalizador, formando un carbocation, llevándose a cabo posteriormente una sustitución electrofílica de un hidrógeno del anillo aromático por parte de éste.

El mecanismo de esta reacción se muestra en la figura (2.8), en él se observa la sustitución de un hidrógeno por la olefina activada, la cual se lleva a cabo por la desestabilización del anillo aromático, lo que hace que éste pierda un hidrógeno.



El grado de sustitución de un anillo aromático disminuye la estabilidad de éste, por lo que es de esperarse que sus alquilaciones subsiguientes sean factibles conforme la concentración de monoalquilado aumenta y además que se den con mayor rapidez por ser un anillo menos estable al estar sustituido, lo cual indica que una mezcla de productos de reacción de alquilación con la presencia de polialquilados es muy factible (13).

Uno de los usos principales de estas reacciones a nivel industrial es la alquilación de benceno con propileno para la producción de cumeno, el cual se utiliza como intermediario para la producción de fenol y acetona.

### 11.3.2 ALQUILACION CON PROPILENO.

La reacción se muestra en la figura (2.9)

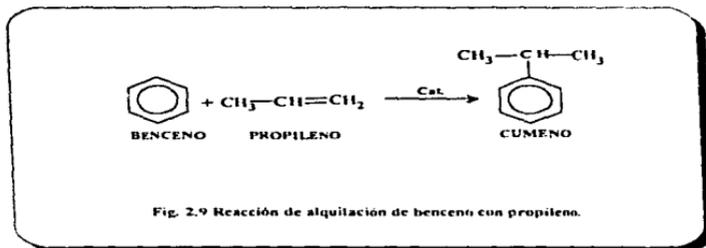


Fig. 2.9 Reacción de alquilación de benceno con propileno.

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 una temperatura de 250 °C y una presión de 34.5 atm. con una relación 5:1 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 minutos a una presión de 11.35 atm.

***CAPITULO III***  
***CATALIZADORES***  
 ***$\gamma$ - $Al_2O_3$ -nF***

Este capítulo se refiere a la forma de preparar los catalizadores para llevar a cabo la activación de los mismos. Los métodos y técnicas experimentales para la preparación de un catalizador son particularmente importantes pues la composición química no es suficiente para determinar su actividad. Citándose las materias primas utilizadas en la elaboración del catalizador, parámetros que influyen en su preparación, la química de la solución, la especie soportada y los cambios que ocurren durante la calcinación y la activación.

En la figura (3.1) se muestra el procedimiento de preparación de los catalizadores  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -nF utilizados en la reacción de alquilación de benceno con propileno. La secuencia de impregnación es reconocida como de gran importancia para determinar la actividad y selectividad del catalizador. La "impregnación en húmedo" es una técnica que ha sido usada, agregando un exceso de solución el cual es subsecuentemente evaporado. La "impregnación en seco" es la adición de solución suficiente para llenar el volumen de poro de la alúmina.

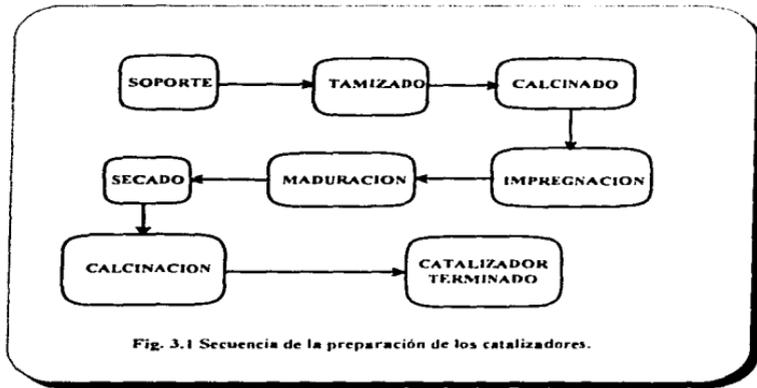


Fig. 3.1 Secuencia de la preparación de los catalizadores.

### **III.1 COMPONENTES PRESENTES EN LA PREPARACION DEL CATALIZADOR**

#### **III.1.1 PROMOTOR Y SOPORTE**

Muchas investigaciones en catalizadores han sido con el propósito de estudiar las estructuras de los mismos para explicar la sinergia entre el catalizador y el promotor. Pensando acerca del efecto del promotor en la estructura del catalizador, se necesitará saber si el promotor afectaría la naturaleza o número de sitios activos en el mismo.

El incremento producido en la actividad de una reacción por medio de un promotor es un aspecto muy complejo. En este caso el catalizador o soporte es la alúmina y el promotor es el Flúor.

#### **III.2 METODOS DE INCORPORACION DEL FLUOR EN EL SOPORTE**

Los métodos y técnicas experimentales para la preparación de catalizadores son importantes, pues la composición química no es en sí misma suficiente para determinar su actividad. Las propiedades físicas tales como el área superficial, tamaño de poro, tamaño de partícula y estructura del catalizador también influye sobre la misma.

Existen dos métodos para la incorporación de flúor en el catalizador: fluoración en fase vapor y fluoración por impregnación, las cuales se describen a continuación.

##### **III.2.1 FLUORACION EN FASE VAPOR**

En la fluoración en fase vapor se hace pasar a través del catalizador una corriente de vapor de compuestos que contiene flúor tales como:  $HF$ ,  $BF_3$ ,  $NH_4F$ ,  $CF_4$ ,  $CHF_3$ ,  $CH_2F_2$ ,  $CF_3COOH$ ,  $CF_3OH$ ,  $CF_3OCF_3$ ,  $CF_3CH_2OH$ ,  $SF_6$ ,  $SO_2F_2$  o  $SOF_2$  a una temperatura particular, usualmente entre 100 y 500°C. El contenido de flúor en el catalizador tratado depende de la concentración de flúor en la fase gas y del tiempo de fluoración (12).

##### **III.2.2 FLUORACION POR IMPREGNACION**

En la fluoración por impregnación el catalizador es saturado con una solución acuosa que contiene la cantidad apropiada de flúor proveniente de compuestos tales como:  $HF$ ,  $BF_3$ ,  $HBF_4$ ,  $NH_4F$  o  $NH_4SiF_6$ . El catalizador impregnado es secado después a altas temperaturas (12). Algunos ejemplos de diferentes técnicas de fluoración son descritas en la tabla (3.1).

Tab. 3.1 Tipos de fluoración de varios catalizadores.

Catalizador	Fuente de F	Método
Alumina	HF	Fase vapor
	HF	Impregnación
	NH <sub>4</sub> F	Impregnación
Silica-Alumina	NH <sub>4</sub> HF	Impregnación
	HF, BF <sub>3</sub>	Impregnación
Zeolita	HF	Fase vapor
	NH <sub>4</sub> AlF <sub>6</sub>	Impregnación
Grafito	SbF <sub>5</sub>	Fase vapor

### III.3 TIPOS DE IMPREGNACION

Existen dos tipos diferentes de impregnación para la preparación de catalizadores: impregnación en seco referido al volumen de poro y la impregnación en húmedo referido a un exceso de solución.

#### III.3.1 IMPREGNACION EN SECO

Se utiliza un volumen de solución impregnante igual al volumen de poro del soporte. La solución utilizada contiene la concentración del elemento promotor (en este caso el flúor) necesaria para alcanzar la cantidad del elemento que se desea depositar. La deposición va siempre seguida del secado. En esta técnica se requieren concentraciones en la solución muy altas pues el volumen de impregnación es muy pequeño.

Con esta técnica se conoce exactamente la cantidad de elemento que será depositado.

#### III.3.2 IMPREGNACION EN HUMEDO

Conocida también como impregnación en exceso, se utiliza cuando se requiere obtener contenidos bajos del elemento promotor en el soporte. El soporte se sumerge en un gran volumen de solución del elemento promotor. Todo cambio se favorece por agitación y dejando que se alcance el equilibrio elemento depositado-solución.

El exceso de solución permite medidas o análisis que nos dan información sobre los parámetros de interacción solución-soporte, concentración, temperatura y pH durante el curso de la impregnación.

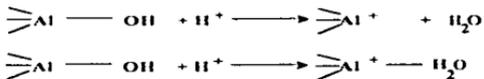
Presenta la desventaja de la dificultad para depositar una cantidad predefinida de un elemento si se excede la capacidad de adsorción del soporte.

### III.4 COMPORTAMIENTO DEL SOPORTE EN SOLUCION

En la alúmina en su forma gamma ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) podemos encontrar muchos iones hidroxilo distribuidos principalmente en la superficie. Los iones OH<sup>(-)</sup> en la superficie tienen una acidez diferente en función de la fase cristalográfica y su localización en dicha fase. En la figura (3.2) se muestran los principales grupos hidroxilo (15).

Estos grupos hidroxilo confieren a la alúmina sus características anfóteras donde el parámetro principal es el punto isoelectrico (PIE).

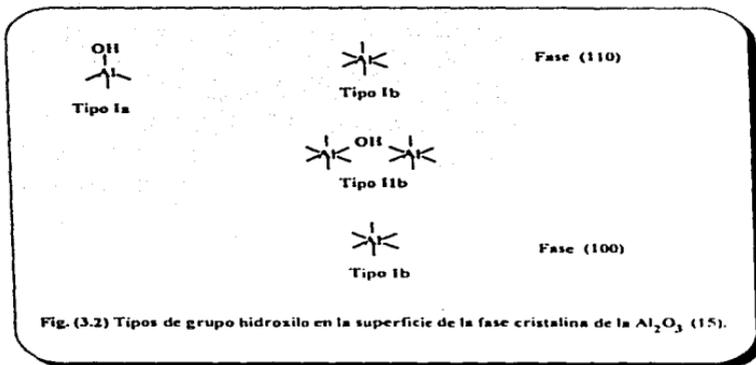
Cuando el pH de la solución impregnante es inferior al valor del PIE la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se comporta como una base, su superficie se carga positivamente, esto se describe con la siguiente reacción:



La absorción se da entonces en especies que compensen estas cargas, esto se logra formando una doble capa eléctrica.

Si el valor del pH es mayor que el del PIE ocurre:





### III.5 MADURACION Y SECADO

#### III.5.1 MADURACION

La maduración permite que se alcance uniformidad en la concentración de la superficie del soporte. La distribución de las especies está relacionada con la distribución que presentan los distintos tipos de iones hidroxilo sobre la superficie de la alúmina, debido a que estos poseen cargas diferentes y por lo tanto, el grado de interacción con las especies en solución es diferente.

#### III.5.2 SECADO

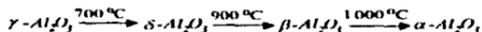
Durante el secado se favorece la evacuación del solvente y la fijación de algunas especies. Los iones que no pueden depositarse en solución durante el secado se acercan a la superficie y logran el enlace con la calcinación.

### III.6 CALCINACION

Durante la calcinación se formaliza la interacción electrostática y aún las especies que no tienen ese tipo de interacción pueden eventualmente formar un enlace con el soporte. También ocurre la eliminación completa de los residuos volátiles de la impregnación y el secado.

### III.7 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACION

La  $Al_2O_3$  presenta cambios desde los 750 °C cuando ocurre una modificación en la textura de la misma (forma  $\delta$ -). Otro cambio similar ocurre a los 900 °C (forma  $\beta$ -). Así podemos decir que la estructura de la  $Al_2O_3$  cambia de acuerdo al siguiente esquema:



Debemos señalar que en la preparación de estos catalizadores,  $\gamma$ - $Al_2O_3$ -nF, la temperatura de calcinación no rebasa los 500°C por lo cual se espera que no existan problemas por la pérdida de área en la  $Al_2O_3$ .

### III.8 CARACTERIZACION

La caracterización de los catalizadores consiste en conocer el área y acidez superficiales, así como su porosidad y distribución del tamaño de poro y la actividad y selectividad que éstos tienen hacia la reacción de alquilación de benceno con propileno.

***CAPITULO IV***  
***ESTUDIO ESTRUCTURAL***  
***DE LA  $Al_2O_3$  MODIFICADA***  
***CON FLÚOR***

Desde el punto de vista estequiométrico existe un sólo óxido de aluminio, la  $Al_2O_3$ , la cual existe en varias formas polimórficas, especies hidratadas, etc., cuya formación depende de la forma de preparación (15). Las formas más comúnmente empleadas de la  $Al_2O_3$ , son la  $\alpha-Al_2O_3$ , la  $\beta-Al_2O_3$  y la  $\gamma-Al_2O_3$ .

La  $\alpha-Al_2O_3$  es estable a temperaturas altas e indefinidamente metaestable a temperaturas bajas. Esta forma existe en la naturaleza (el mineral corindón) y puede ser preparada por calentamiento a más de  $1000^\circ C$  a partir de la  $\gamma-Al_2O_3$  o de cualquiera de los óxidos hidratados. La  $\gamma-Al_2O_3$  se obtiene por deshidratación de los óxidos hidratados a temperaturas más bajas ( $450^\circ C$ ).

El aumento de las propiedades catalíticas en los catalizadores óxidos metálicos fluorados es asociado con un cambio en la química superficial del catalizador por la introducción del flúor. Estudios de las propiedades estructurales tales como el área superficial, tamaño de poro y porosidad se incluyen en este capítulo.

#### IV.1 ALUMINA

Generalmente ha sido aceptado que con una baja concentración de flúor depositado en la  $Al_2O_3$  se reemplazan los grupos óxido e hidroxilo superficiales de ésta, y que con grandes cantidades se forman otras fases tales como el fluoruro de aluminio o hidroxifluoruro de aluminio.

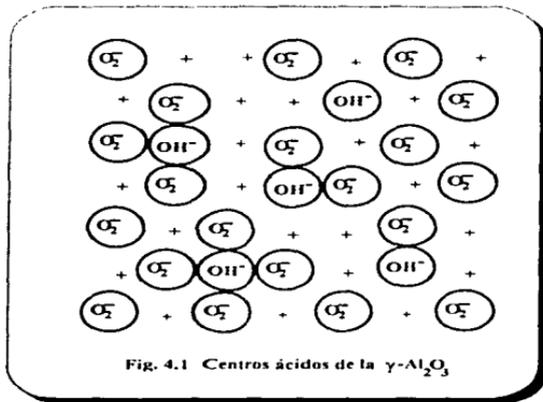
La sustitución de los grupos  $O^{2-}$  y  $OH^{1-}$  superficiales por flúor (alrededor de 5-10 % de F) y la presencia de las fases antes mencionadas han sido detectadas por estudios de difracción de rayos "X" (XRD) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos "X" (XPS) y mediciones de resonancia magnética nuclear (F-NMR) (12). La naturaleza de la fase  $AlF$ , depende de la temperatura a la cual el catalizador ha sido tratado. Cuando la  $Al_2O_3$  activada es calentada a  $1000^\circ C$  con una solución amoniacal acuosa de  $NH_3F$  en un matraz de reacción cerrado se forma  $(NH_3)_2AlF_6$  en los poros de la  $Al_2O_3$ . Este compuesto  $(NH_3)_2AlF_6$  es transformado sucesivamente en  $NH_4AlF_6$ ,  $\gamma-AlF_3$ ,  $\beta-AlF_3$  y  $\alpha-AlF_3$  con un tratamiento de calor aumentando progresivamente la temperatura, formandose de esta manera una mezcla íntima con  $Al_2O_3$ .

El análisis de (XRD) muestra que los productos de la reacción de alumina con soluciones de HF son hidratos de fluoruro de aluminio (12). La reacción de

alúmina con una solución acuosa de HF se puede representar mediante los siguientes pasos:



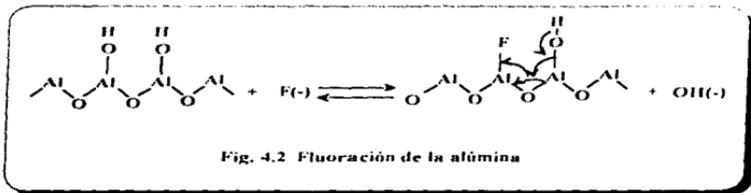
De análisis anteriores (16) resulta que el sólido a utilizar en la sección experimental para definir las propiedades de los centros activos que genera la alquilación de Benceno con Propileno es la  $\gamma-Al_2O_3$ , la cual, en general muestra una fuerte acidez superficial (16, 20) cuyos valores se aproximan a los que posee la  $SiO_2-Al_2O_3$ , sólo que de naturaleza diferente. La  $\gamma-Al_2O_3$  presenta prácticamente sólo acidez de tipo Lewis, los protones presentes en la superficie son demasiado débiles incluso hasta para reaccionar con la piridina (20). La necesidad de contar con centros ácidos de tipo Brønsted nos obliga a modificar la naturaleza de sus sitios ácidos superficiales para lo cual se usará el flúor, un compuesto altamente electronegativo que de acuerdo a diversas publicaciones genera centros ácidos de tipo Brønsted en la superficie de la alúmina (17, 19).



La  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha sido ampliamente estudiada por varios autores (17, 19, 20), se ha propuesto un esquema detallado para la superficie de esta alúmina en base a los espectros infrarrojos resultantes de su análisis, en ellos se observan cinco bandas de absorción máxima (3800, 3870, 3744, 3733 y 3700 cm<sup>-1</sup>) las cuales se asocian a cinco tipos de OH<sup>+</sup> aislados, que se diferencian entre sí por el número de iones oxígeno que tienen como vecinos (figura 4.1). Resulta evidente que la densidad de carga para cada uno de los tipos de oxidrilo es diferente y que por lo tanto su comportamiento catalítico tampoco es el mismo. Aquellos OH<sup>+</sup> contiguos a cuatro iones oxígeno son los más electronegativos de la superficie y presentan un carácter básico, en el otro extremo los iones oxidrilo aislados totalmente, sin iones oxígeno en su vecindad, son los que presentan el mayor carácter ácido (20).

Es importante comentar que no siempre aparecen las cinco bandas de absorción en los espectros infrarrojos de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ya que la distribución y la naturaleza de los iones OH<sup>+</sup> localizados en la superficie dependen en buena medida de la cantidad de agua adsorbida por el sólido. Se ha observado que las bandas "básicas" empiezan a aparecer cuando las moléculas de agua adsorbidas son suficientes para formar una monocapa sobre la superficie de la alúmina y que su intensidad crece hasta que la cantidad de agua corresponde a una capa de tres moléculas de grosor (20). Por tal motivo no sorprende el hecho que estudios posteriores realizados con muestras de alúmina calcinada a 600°C muestren sólo tres bandas en su espectro infrarrojo, correspondiendo éstas a los OH<sup>+</sup> con menor número de iones oxígeno vecinales (17).

Al depositar flúor sobre la alúmina, éste sustituye a los iones OH<sup>+</sup> de la superficie generando una polarización en la estructura a través de un efecto inductivo, el cual afecta tanto a los grupos OH<sup>+</sup> que no han sido sustituidos, como a la estructura electrónica del aluminio. En el primer caso el hidrógeno se hace más ácido generando centros ácidos Brønsted capaces de participar en reacciones tales como la isomerización, ciclización, desintegración y alquilación entre otras, los sitios Lewis también incrementan su fuerza debido a la presencia del flúor en la estructura (12).



Existen varios procedimientos para depositar el halógeno (impregnación con soluciones de  $NH_4F$  o  $HF$  o utilizando  $HF$  gaseoso), si el procedimiento de secado y calcinación es el mismo, las modificaciones provocadas sobre la superficie de la  $\gamma-Al_2O_3$  no se ven afectadas por el método de impregnación utilizado (12).

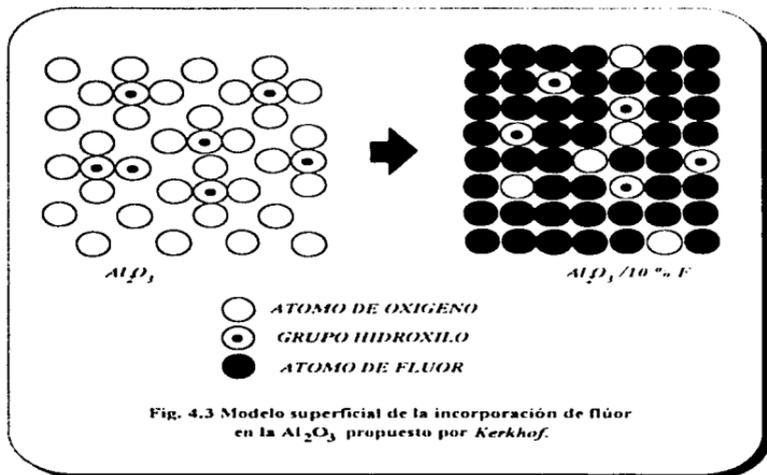
Estudios sobre la química y la superficie de la alúmina fluorada (16) han demostrado que la naturaleza de los iones  $OH^{+}$  presentes en la superficie determina la secuencia con la que el flúor los sustituye, entre menos ácido sea el ion  $OH^{+}$  es más fácilmente sustituido por el halógeno. Conforme el porcentaje de flúor depositado se incrementa, los  $OH^{+}$  de mayor acidez van siendo reemplazados hasta que sólo dos tipos de  $OH^{+}$  permanecen sobre la superficie de la alúmina aún cuando el flúor sea superior al 10 %.

A través de estudios (XPS) se ha podido determinar que a bajos niveles de impregnación ( $F < 3\%$ ) existe una buena dispersión del halógeno sobre la superficie de la  $\gamma-Al_2O_3$ , no obstante conforme la cantidad depositada incrementa, el flúor tiende a no distribuirse uniformemente y a formar cristales de  $AlF_3$ , los cuales reducen el área superficial de la  $\gamma-Al_2O_3-nF$  al bloquear algunos de los poros del sólido (12). Esto trae como resultado la disminución del número de centros ácidos de tipo Brönsted en la  $Al_2O_3$  tratada.

De la revisión bibliográfica, claramente resulta que las modificaciones ocurridas en la  $\gamma-Al_2O_3$ , al agregar flúor, depende de la cantidad depositada y que la fuerza y la naturaleza de los centros ácidos varían dentro de un amplio margen y que por lo tanto la mayor actividad de la  $\gamma-Al_2O_3$  para una reacción dada depende del nivel de flúor que se tenga. Reacciones promovidas por centros medianamente ácidos tendrán su máximo cuando el porcentaje de flúor sea bajo y aquellas que requieran una fuerte acidez se desarrollarán mejor con una alúmina que posea un alto nivel de flúor.

#### IV.2 MODELO SUPERFICIAL

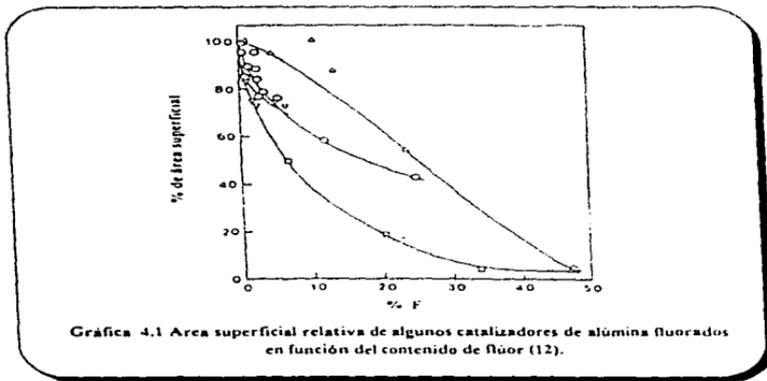
La figura (4.3) muestra un modelo estructural propuesto por *Kerkhof et. al.* para la alúmina fluorada con un contenido de 10 % en peso de flúor (12). Este modelo se basa en los resultados de un estudio XPS el cual muestra que por encima de un contenido de flúor de 10 % la mayor parte de los átomos de flúor son incorporados como grupos superficiales. El área total de sitios es de  $12.5/nm^2$ ; 10 de estos sitios son ocupados por flúor, 1.25 por grupos hidroxilo y de 1 a 1.5 por átomos de oxígeno. Los sitios protónicos se forman por la exposición de grupos hidroxilo rodeados por varios átomos de flúor, los cuales polarizan la superficie debilitando de este modo los enlaces O-H haciendo más ácidos los hidrógenos.



#### IV.3 AREA SUPERFICIAL

El área superficial de un catalizador juega un papel muy importante en la determinación de sus propiedades catalíticas. En general se sabe que la fluoración de la alúmina disminuye su área superficial específica. Esta disminución depende del contenido de flúor y del proceso de fluoración. En la figura (4.4) se muestran los cambios en el área superficial de la alúmina como una función del contenido de flúor. Por lo general el área superficial muestra una disminución inicial rápida con la fluoración, seguida por una disminución lenta al aumentar el contenido de flúor de 5-10 %. Una parte de la alúmina es convertida en  $AlF_3$  durante la preparación. Esta alúmina fluorada tiene poca área superficial y ello ocasiona el gran decrecimiento en el área superficial del catalizador, particularmente a grandes contenidos de flúor. Se sabe que hay variación en el área superficial con respecto a la temperatura de calcinación (12), mientras que otro estudio reporta

un apreciable decrecimiento en el área superficial con altas temperaturas de pretratamiento, particularmente para alúminas con bajo contenido de flúor (12).



#### IV.4 TAMAÑO Y VOLUMEN DE PORO

El tamaño y volumen de poro son importantes factores que afectan la difusión y el comportamiento catalítico de un catalizador. Se ha investigado el efecto de la fluoración sobre el tamaño de poro de la alúmina mediante un estudio de las isotermas de desorción de nitrógeno. Los resultados muestran que los mesoporos no son afectados por debajo de un contenido de  $AlF_3$  de 5 % pero el diámetro de poro se incrementa desde alrededor de 60 hasta 150 Å con grandes concentraciones de flúor (37 %  $AlF_3$ ) debido al ataque químico sobre la fase alúmina. Sin embargo los resultados indican que el volumen total de poro no cambia significativamente (12).

***CAPITULO V***  
***SECCION***  
***EXPERIMENTAL***

En la sección experimental se prepararon y caracterizaron los catalizadores  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nF}$  con las técnicas y métodos mencionados anteriormente, de lo cual se habla en detalle en este capítulo.

### **MATERIAL Y METODOS**

El material y métodos a emplear en la parte experimental de este trabajo se pueden dividir en las 3 secciones siguientes:

#### **I. PREPARACION DE LOS CATALIZADORES**

#### **II. CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES**

#### **III. REACCION, EMPLEANDO LOS CATALIZADORES PREPARADOS**

##### **V.1. PREPARACION DE LOS CATALIZADORES**

###### **A. MATERIAL**

- \* 5 vasos de p.p. 10 ml.
- \* 2 buretas 10 ml.
- \* 5 crisoles
- \* 1 mufla
- \* 1 estufa
- \* balanza analítica

###### **B. REACTIVOS**

\*  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Rhône-Poulenc, SBET = 262  $\text{m}^2/\text{g}$ , volumen de poro = 0.50  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) tamizada (100 mesh)

\* Solución acuosa de  $\text{NH}_4\text{F}$  de diferentes concentraciones para obtener contenidos de flúor entre 0.0 y 20.0 %

**C. METODO**

La incorporación de la función ácida al soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se realizó empleando el método de impregnación por volumen de poro con la solución acuosa de fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) preparando concentraciones para obtener contenidos de flúor entre 0.0 y 20.0 %.

**V.1.1 PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE LOS CATALIZADORES**

1. Antes de realizar la incorporación de flúor, la alúmina fue tamizada (100 mesh) y sometida a un tratamiento de precalcinación a 500 °C, para su limpieza.
2. El soporte limpio, fue impregnado por volumen de poro con una solución acuosa de fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), seleccionándose concentraciones para obtener contenidos de flúor entre 0.0 y 20.0 % en peso (apéndice A).
3. Las preparaciones fueron mantenidas a temperatura ambiente por dos horas (maduración).
4. Las muestras impregnadas se dejan secar 18 horas a 80 °C.
5. Finalmente fueron calcinadas a 450 °C por dos horas.

Los catalizadores preparados con su respectivo contenido de flúor (teórico) y solución impregnante se muestran en la tabla siguiente:

Tab. 5.1 Catalizadores preparados

Catalizador	% Teórico de flúor	Concentración de la solución impregnante (mol/l $\text{NH}_4\text{F}$ )
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}0$	0.0	0.0
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}1$	1.0	1.0633
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}2$	2.0	2.1265
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}3$	3.0	3.2559
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}5$	5.0	5.5066
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}10$	10.0	11.6969
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}15$	15.0	18.5774
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}20$	20.0	26.3180

Los cálculos realizados para encontrar las concentraciones de las soluciones así como los gramos de F para éstas (en la tabla anterior) se pueden ver en el apéndice A.

## V.2. CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

### V.2.1 ACIDEZ SUPERFICIAL

#### A. MATERIAL.

- \* 1 bureta 10 ml.
- \* 1 pipeta 1 ml.
- \* 5 vasos p.p. 100 ml.
- \* 5 vasos p.p. 10 ml.
- \* 5 agitadores magnéticos
- \* 5 pildoras magnéticas
- \* Balanza analítica

#### B. REACTIVOS

- \* Acetonitrilo 1.0 molar (R.A.)
- \* N-BTA 0.025 molar (R.A)

#### C. METODO

La acidez superficial de los catalizadores fue determinada por el método de neutralización potenciométrica desarrollado por Rubi Cid y Gina Pecchi (18), determinándose mediante este método la máxima fuerza de acidez (MFA) y el número total de sitios ácidos (NTSA).

Se colocan inicialmente 0.16 g aproximadamente del catalizador en 50 ml. de acetonitrilo, se le agregan 0.2 ml. de una solución de n-butilamina 0.025 molar y se agita durante tres horas. Después de este tiempo se neutraliza la suspensión resultante con la solución de n-butilamina agregando 0.2 ml. de ésta cada dos minutos, utilizando un electrodo combinado Ag/AgCl/vidrio y un potenciómetro digital Metrhom, se registran las lecturas de potencial. En el apéndice E se presentan algunas de las curvas resultantes de la medición de la acidez de estos catalizadores.

La máxima fuerza de acidez (MFA) es el potencial de la mezcla al inicio de la titulación dado en (mV) y el número total de sitios ácidos (NTSA) se da en meq/g de catalizador, como se muestra en la siguiente formula:

$$NTSA = \frac{Vt \cdot 0.025M}{g}$$

donde:  $Vt$  = volumen de equivalencia

$g$  = gramos de catalizador

$M$  = moles/litro

### V.2.2 AREA SUPERFICIAL

#### A. MATERIAL

\* 5 vasos p.p. 10 ml.

\* medidor QUANTACHROME AUTOSORB-1

#### B. METODO

Las mediciones de las áreas superficiales fueron obtenidas en un quantachrome autosorb, basado en el método de BET, a partir de las isoterms de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (fluido criogénico).

### V.2.3 POROSIDAD Y TAMAÑO DE PORO

#### A. MATERIAL

\* 5 vasos p.p. 10 ml.

\* medidor QUANTACHROME AUTOSORB-1

#### B. METODO

Las mediciones de la distribución de la porosidad y del tamaño de poro fueron obtenidas en un quantachrome autosorb, basado en el método de BET, a partir de las isoterms de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (fluido criogénico).

### V.2.4 ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD HACIA LA REACCION DE ALQUILACION DE BENCENO

Esta parte de la caracterización de los catalizadores se realiza en la reacción (punto V.3). Los cálculos hechos para conocer el número de moles de los productos de reacción se pueden ver en el apéndice D.

### V.3 REACCION

La reacción de benceno con propileno se realizó en una unidad que se diseñó y construyó con este objetivo, el diagrama de flujo de proceso de la unidad experimental utilizada para efectuar la reacción se muestra en la figura (5.1) y fue diseñada bajo los siguientes criterios:

- Mantener un flujo continuo de benceno y propileno al reactor.
- Rangos de temperatura de reacción entre 20 y 450 °C.
- Relaciones molares de propileno/benceno entre 0.5-20.
- Presiones bajas (menores a 20 psig).
- WHSV  $\leq$  0.2 mol/hr-g cat.

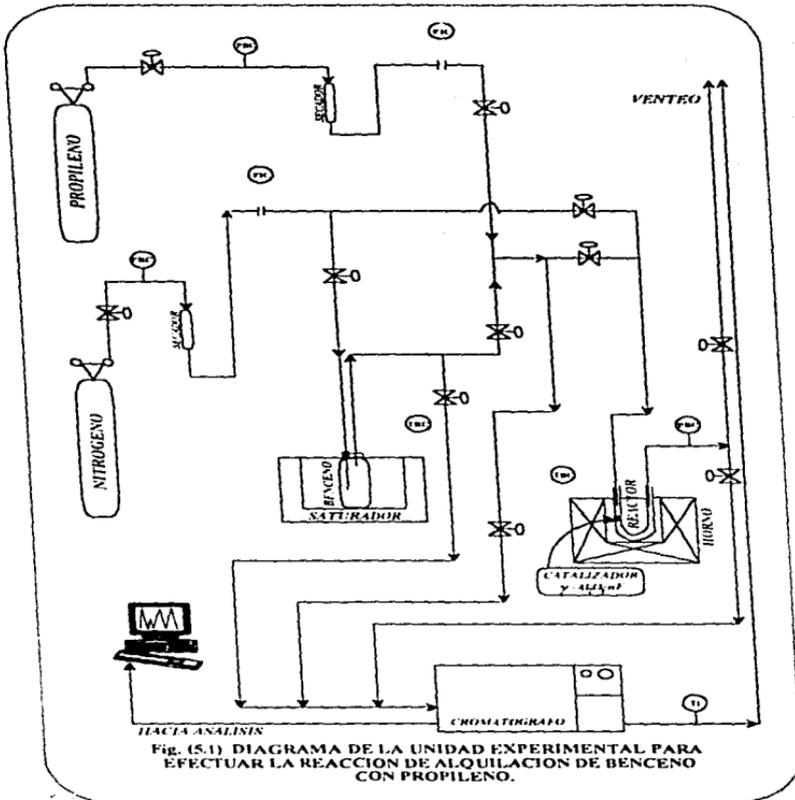


Fig. (5.1) DIAGRAMA DE LA UNIDAD EXPERIMENTAL PARA EFECTUAR LA REACCION DE ALQUILACION DE BENCENO CON PROPILENO.

## SECCION EXPERIMENTAL

Las líneas de flujo de la unidad experimental son en su totalidad de acero inoxidable y en general consta del siguiente equipo:

- a) Reactor isotérmico tipo "U" dotado con controles automáticos de temperatura (TRC) y de presión (PRC), figura (5.2).
- b) Saturador continuo de corrientes gaseosas dotado con (TRC) e indicador de presión (IP).
- c) Cromatógrafo de gases tipo GOW-MAC (serie 580) dotado con una columna empacada de 8 X 1/8" SS, 5% OV-1010N, Chrom-P-Aw-DMCS (80-100 Mesh).
- d) Secador y purificador para corrientes gaseosas (2).
- e) Rotámetros para medir flujos de N<sub>2</sub> y propileno.
- f) Controladores de presión para las corrientes a alimentar.
- g) Conexiones para los tanques de gases a utilizar en la experimentación.

Es necesario alimentar el benceno al reactor a través de la saturación de un gas inerte (N<sub>2</sub>) a condiciones de flujo, presión y temperatura conocidas y controladas en el saturador. Por tal motivo fue prioritario durante el arranque asegurar una operación estable, consistente y capaz de ser fácilmente reproducible. Para ello se realizaron las siguientes actividades:

- 1) Se determinó el rango de operación del rotámetro de N<sub>2</sub> que nos asegura una completa saturación del gas con el benceno.
- 2) Se comprobó que la operación del saturador a diferentes temperaturas y con un flujo y presión constantes siguiera la ecuación de Clausius-Clapeyron y que por lo tanto al graficar el Ln del área cromatográfica y la recíproca de la temperatura absoluta del saturador se trazara una línea recta.
- 3) Se probó la reproducibilidad de la operación del saturador.

### V.4 PARAMETROS DE EXPERIMENTACION

El análisis de los diferentes parámetros a evaluar durante la fase experimental tiene como objetivo fundamental definir las condiciones óptimas de operación requeridas para determinar el impacto que en la actividad y selectividad del catalizador tienen las modificaciones superficiales que éste sufre al ser fluorado.

En la primera parte del trabajo se contempló evaluar:

- a) La presión de operación.
- b) La temperatura de reacción.
- c) La concentración de benceno alimentado al reactor.
- d) Flujo de reactantes.
- e) La relación molar propileno/benceno.
- f) La cantidad de catalizador cargada.

## REACTOR TUBULAR DE ACERO INOXIDABLE TIPO 316

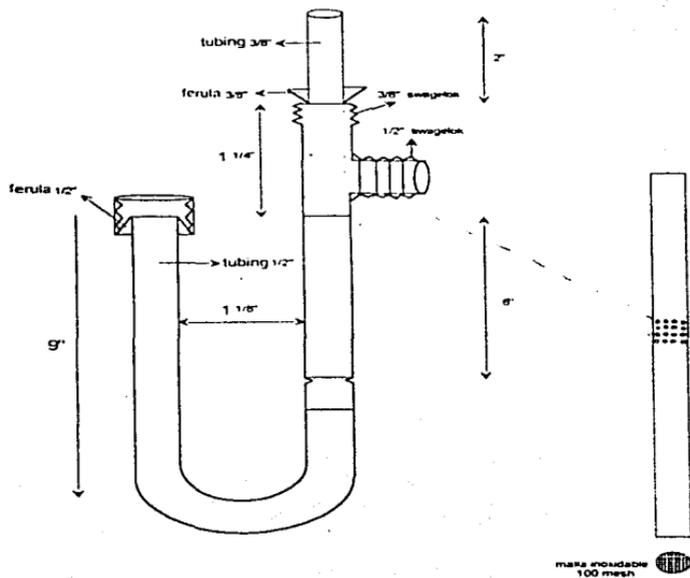


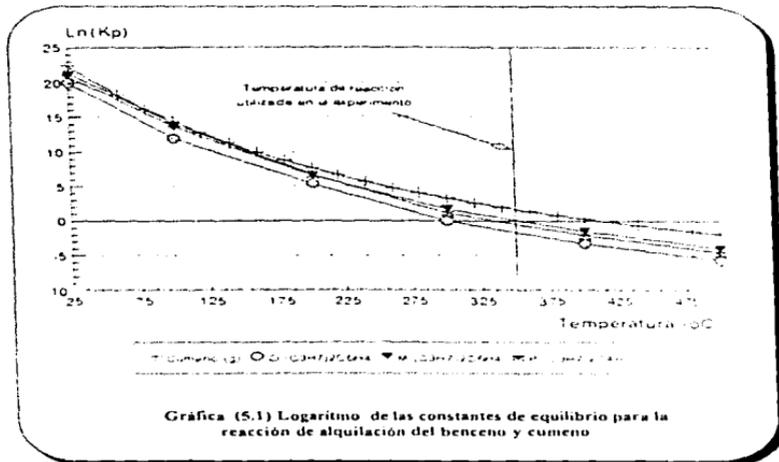
Fig. (5.2) REACTOR ISOTERMICO "U"

## SECCION EXPERIMENTAL

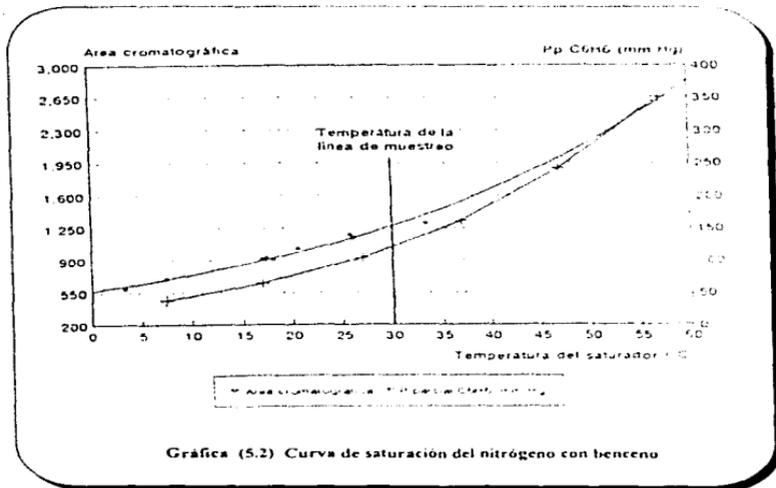
La reacción de alquilación se ve favorecida por la presión del sistema pero con la unidad experimental que se dispone no es posible trabajar a presiones altas ya que los rotámetros con los que se cuenta son para operar a bajas presiones, a un máximo de 25 psig. Por razones de seguridad se decidió trabajar a una presión de 20 psig. Definida la presión de operación se calibraron los rotámetros a ésta presión.

La temperatura de reacción depende, para un catalizador dado, de la naturaleza del agente de alquilación y del comportamiento que la constante de equilibrio presenta con respecto a ella. Al incrementar la temperatura crece la posibilidad de que las reacciones secundarias aparezcan o se aceleren significativamente, por lo que es importante alcanzar un punto en el que la actividad y la selectividad se equilibren.

La temperatura de reacción se definió en base al análisis termodinámico de las reacciones para la obtención de compuestos mono y di-alkilados del benceno. en la gráfica (5.1) se observa que al operar a 360 °C sólo la reacción de monoalquilación de benceno tiene lugar. En base a este criterio se decidió operar el reactor a 360 °C (633 °K).



La concentración de benceno alimentado al reactor está determinada por la curva de saturación del  $N_2$  con benceno, la que a su vez depende de la temperatura del saturador gráfica (5.2) y lógicamente de la temperatura a la que puedan ser mantenidas las líneas de proceso, las cuales deben tener una temperatura 5 o 6 °C arriba de la temperatura a la cual se saturó el gas. En base a determinaciones experimentales se decidió operar el saturador a 26 °C y por lo tanto la mezcla  $N_2-C_6H_6$  tiene una fracción mol de  $X_{N_2} = 0.90$  y  $X_{C_6H_6} = 0.10$ .

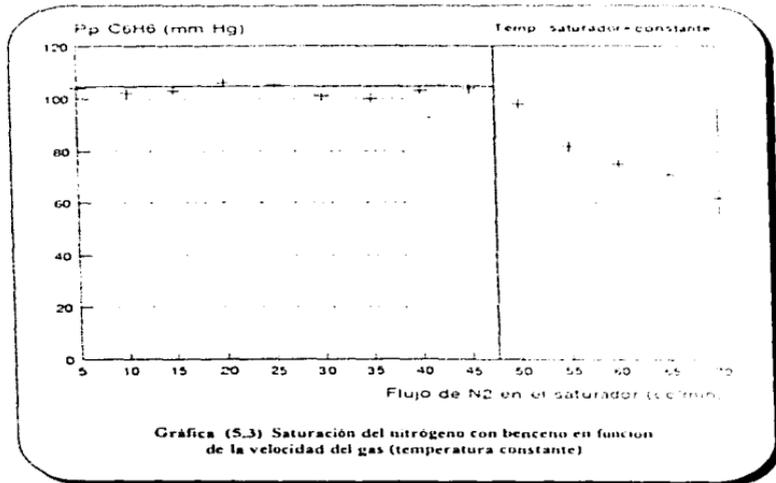


Gráfica (5.2) Curva de saturación del nitrógeno con benceno

La velocidad a la que los reactantes se alimentan al reactor tiene un importante efecto en la distribución final de los productos, al incrementar el flujo de alimentación el tiempo de contacto entre los reactantes y el catalizador disminuye por lo que la severidad de la reacción es menor. Para compensar este efecto se requiere o una mayor temperatura de reacción o un catalizador más activo. Al modificar el flujo de los reactantes se buscó reducir tanto la formación de carbón como la sustitución posterior del propilbenceno obtenido.

## SECCION EXPERIMENTAL

El flujo de  $N_2$  a través del saturador y por lo tanto hacia el reactor se fijó en  $28 \text{ cm}^3/\text{min}$ . El criterio para definir este valor se puede inferir en la gráfica (5.3), en ésta se observa que cuando la cantidad de  $N_2$  que pasa a través del saturador es mayor de  $48 \text{ cm}^3/\text{min}$  el gas no esta saturado, faltó tiempo de contacto. Asegurar que el gas esté siempre saturado es fundamental para la repetibilidad de los experimentos, por ello en base a este criterio se definió tal flujo.



Por lo que respecta a la relación molar de los reactantes, el óptimo depende de la naturaleza de éstos, del producto deseado y de las condiciones del proceso.

La cantidad de benceno a alimentar al reactor está sujeta a la saturación del  $N_2$  no siendo así con el propileno, por lo que para acelerar la reacción se decidió trabajar con relaciones (mol/mol)  $C_3H_6/C_6H_6 > 1$ . Esto podría favorecer las reacciones secundarias del propileno, pero no las reacciones de alquilación del cumeno ya que se tiene una temperatura de reacción de  $360^\circ\text{C}$ .

## SECCION EXPERIMENTAL

La cantidad de catalizador a utilizar está en función de la actividad y de la selectividad que éste presenta, es importante recordar que el catalizador actúa tanto sobre la velocidad de la reacción como sobre la distribución de los productos finalmente obtenidos. Por lo general la cantidad de catalizador es un parámetro que permanece constante, ya que a través del flujo de los reactantes se logra emular el efecto que se tiene al modificar el peso o el volumen de la cama catalítica. En este trabajo la cantidad de catalizador empleado en la reacción fue de 0.5 g.

Una vez definidas las condiciones de operación que nos permitieron alcanzar conversiones de benceno y propileno en propilbenceno con las cuales las modificaciones en el porcentaje de flúor depositado pueden ser evaluadas, se procedió a hacer corridas experimentales con los diferentes catalizadores ya preparados para definir con mayor exactitud el nivel óptimo de flúor necesario para maximizar la reacción.

La determinación exacta de la carga y el producto son fundamentales para la obtención de resultados reales y consistentes.

Una vez asegurada la confiabilidad de la operación del saturador, de realizar la calibración de los rotámetros y de disponer de curvas de calibración para el propileno, benceno y cumeno (apéndice D) la unidad se encontró lista para iniciar el trabajo experimental.

### A. MATERIAL

- \* 1 medidor/controlador de flujo
- \* 15 válvulas (tipo SS-1RS4)
- \* 20 metros de tubo
- \* 4 manómetros
- \* 1 indicador de temperatura de 14 termopares tipo "J"
- \* 1 saturador
- \* 1 reactor "U" (tubo de acero inoxidable en forma de "U" tipo 316)
- \* 1 cromatógrafo de gases
- \* Programa de cómputo PEAKSIMPLE II (integrador)

### B. REACTIVOS

- \* Benceno líquido 1.0 molar (R.A.)
- \* 1 cilindro de gas propileno pureza 99.5 (Linde)
- \* 1 cilindro de gas nitrógeno pureza 99.5 (Linde)
- \* 1 cilindro de gas hidrógeno pureza 99.5 (Linde)
- \* 1 cilindro de gas aire pureza 99.5 (Linde)
- \* Catalizador  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -nF (preparado)

**C. METODO.**

Proceso de reacción (punto V.5).

**V.5 DESCRIPCION DEL PROCESO DE REACCION**

El método empleado en la etapa de reacción es simple y básicamente consiste en hacer reaccionar una corriente gaseosa de propileno ( $C_3H_6$ ) con una corriente benceno ( $C_6H_6$ ) en presencia del catalizador preparado en el reactor tubular en forma de "U", analizando la corriente de gas que sale del reactor como producto de reacción en un cromatógrafo de gases, en el cual se registra al benceno, propileno y al cumeno que es el que nos interesa formar. Este resultado se comparó con el análisis de una mezcla gaseosa la cual fue resultado de unir las corrientes de propileno y nitrógeno saturado con benceno pero sin pasar por el reactor ni haber tenido contacto con el catalizador preparado, en dicho análisis sólo registró benceno y propileno, para poder así calcular el porcentaje de conversión.

Al iniciar la corrida experimental, una corriente de  $N_2$  seco que no pasa por el saturador, es introducida a la unidad para alcanzar la presión de operación, verificar fugas en el sistema y para ayudar a alcanzar la temperatura de reacción en la cama catalítica antes de que los reactivos entren en contacto con el catalizador y que no se tenga tal temperatura.

Durante el tiempo que dura el calentamiento del reactor, otra corriente de  $N_2$  seco es alineada hacia el saturador, en el cual se fijan las condiciones de flujo (menor de 45  $cm^3/min$ ), temperatura y presión que se mantienen durante la experimentación estableciendo de esta manera un circuito independiente al del reactor.

Cuando las condiciones de reacción y saturación han sido alcanzadas y estabilizadas, el  $N_2$  saturado con benceno se mezcla con el propileno y se envía al cromatógrafo de gases para determinar la composición de la corriente que será alimentada, una vez esto se alinea hacia el reactor la mezcla  $N_2-C_3H_6-C_6H_6$ .

La corriente que sale del reactor se envía al cromatógrafo para ser analizada y determinar su composición.

La unidad está equipada con líneas de muestreo para analizar individualmente las siguientes corrientes:

- a) Nitrógeno saturado con benceno.
- b) Propileno.
- c) La mezcla  $N_2-C_3H_6-C_6H_6$ .
- d) Productos de reacción.

Durante la corrida experimental se registran periódicamente la totalidad de las condiciones de operación así como los resultados obtenidos de los análisis cromatográficos.

Tab. 5.2 Condiciones de operación

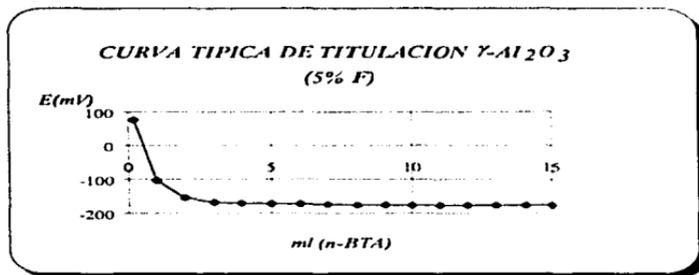
CONDICIONES DE OPERACION (ALQUILACION DE BENCENO CON PROPILENO)	
VARIABLE	MAGNITUD
PRESION DE ENTRADA AL REACTOR	20 psig
PRESION DEL SATURADOR	20 psig
TEMPERATURA DE REACCION	360 °C
TEMPERATURA DEL SATURADOR	26 °C
FLUJO DE N <sub>2</sub>	28 cm <sup>3</sup> /min
RELACION C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6.0 mol/mol
WHSV	0.2 (mol/hr-g)
TEMPERATURA DE GASES DE MUESTREO	36 °C
CANTIDAD DE CATALIZADOR	0.5 gr
TIEMPO TOTAL DE REACCION	4.5 hrs.

***CAPITULO VI  
RESULTADOS.  
ANALISIS Y  
DISCUSION***

Al analizar los resultados del presente trabajo podemos observar que el flúor modifica sustancialmente las características físicas, químicas y la actividad catalítica de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , al ensayar la reacción de alquilación del benceno con propileno.

### VI.1 ACIDEZ SUPERFICIAL

En la gráfica (5.1) se muestra una curva típica de titulación para la acidez superficial del catalizador, denotándose la máxima fuerza de acidez (MFA) como el potencial de la muestra al inicio de la titulación dado en (mV) y en la figura (5.1) se muestra la fórmula empleada para calcular el número total de sitios ácidos (NTSA) dado en meq/g de catalizador.



Gráfica 5.1 Curva típica de titulación

$$\text{NTSA} = \frac{V_t \cdot 0,025M}{g}$$

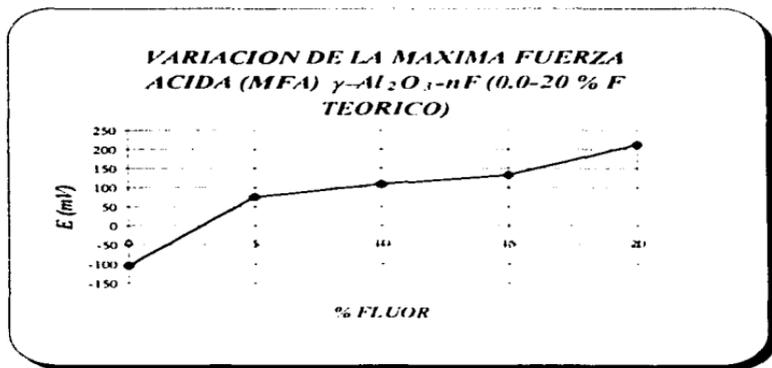
donde:  $V_t$  = volumen de equivalencia  
 $g$  = gramos de catalizador  
 $M$  = moles/litro

Fig. 5.1 Fórmula empleada para calcular el número total de sitios ácidos

La acidez superficial de los catalizadores preparados aumenta notablemente (MFA y NTSA) conforme se deposita flúor sobre la alúmina como se observa en las gráficas (5.2 y 5.3), ésto se debe a que el flúor sustituye a los iones  $\text{OH}^{(1)}$  de la superficie generando una polarización en la estructura a través de un efecto inductivo, el cual afecta tanto a los grupos  $\text{OH}^{(1)}$  que no han sido sustituidos, como a la estructura electrónica del aluminio. En el primer caso el hidrógeno se hace más ácido generando centros ácidos Brönsted, los sitios Lewis también incrementan su fuerza debido a la presencia del flúor en la estructura.

#### VI.1.1 MAXIMA FUERZA ACIDA

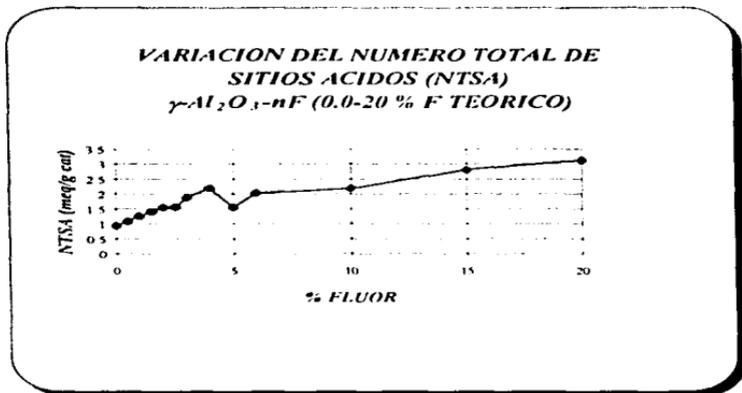
En la gráfica (5.2) se puede observar la variación de la máxima fuerza de acidez (MFA) de los catalizadores preparados en función del contenido de flúor, determinada usando la técnica descrita anteriormente, neutralización potenciométrica.



Gráfica 5.2 Variación de la máxima fuerza de acidez

## VI.1.2 NUMERO TOTAL DE SITIOS ACIDOS

En la gráfica (5.3) se puede observar la variación del número total de sitios ácidos (NTSA) de los catalizadores preparados en función del contenido de flúor.

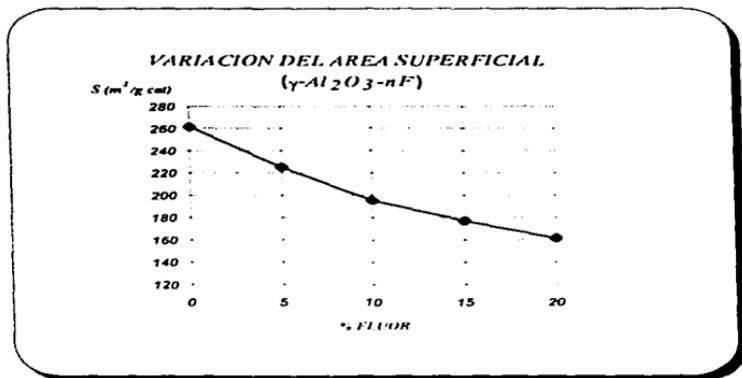


Gráfica 5.3 Variación del número total de sitios ácidos

## VI.2 AREA SUPERFICIAL

La caracterización estructural de los catalizadores preparados nos muestran que conforme el flúor se va depositando sobre el sólido, éstos sufren cambios notables en sus propiedades texturales.

La fluoración de la alúmina disminuye su área superficial específica, como se observa en la gráfica (5.4). Esta disminución depende del contenido de flúor y del proceso de fluoración. El área superficial muestra una disminución inicial rápida conforme se adiciona el flúor, seguida por una disminución lenta al aumentar el contenido de éste por encima de 10 %. Una parte de la alúmina es convertida en cristales de  $AlF_3$  durante la preparación. Estos cristales no solo obstruyen los poros de la alúmina sino que la transforman en cristales con área superficial pequeña pues tienen poca área superficial y ello ocasiona el gran decrecimiento en la misma.



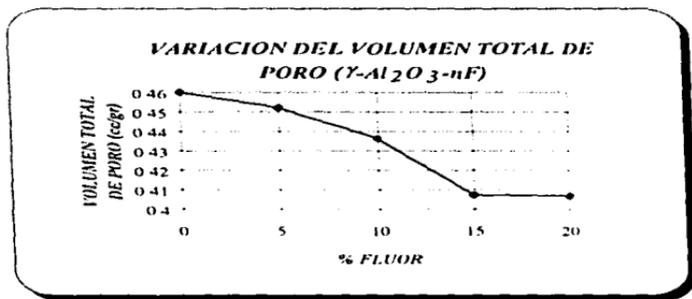
Gráfica 5.4 Variación del área superficial

### VI.3 POROSIDAD Y DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE PORO

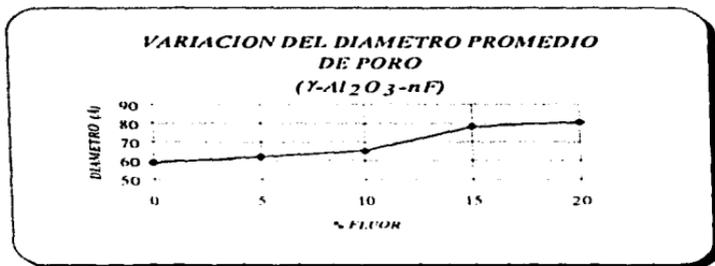
Desde que el contenido de flúor depositado es pequeño el área superficial se reduce y la distribución del tamaño de poro se desplaza hacia poros con radios mayores (diámetro promedio de poro), gráficas (5.5 y 5.6).

La disminución del área superficial y la reducción del número de microporos en los sólidos con bajo contenido de flúor se puede atribuir a la destrucción de las delgadas paredes de los microporos lo cual genera fuertes pérdidas de área superficial. Conforme el grosor de las paredes de los poros restantes se incrementan se requiere de mayores cantidades de flúor para disolverlos, lo que hace que la "velocidad" de la pérdida de área superficial sea cada vez menor.

En las gráficas (5.5 y 5.6) se puede observar la variación de la porosidad (volumen total de poro) y la distribución de poro (diámetro de poro promedio) de los catalizadores preparados en función del contenido de flúor.



Gráfica 5.5 Variación del volumen total de poro



Gráfica 5.6 Variación del diámetro promedio de poro

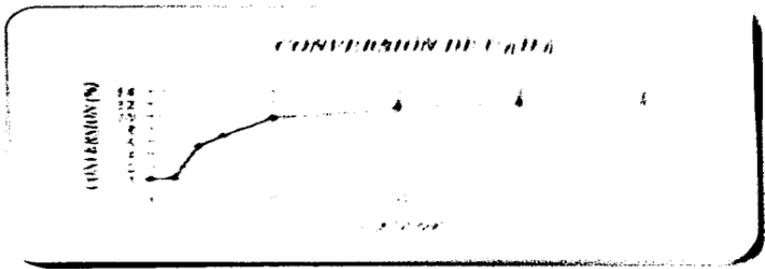
#### VI.4 ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD HACIA LA REACCION DE ALQUILACION DE BENCENO

Los resultados obtenidos en la reacción de alquilación de benceno con propileno nos muestran que la actividad de los catalizadores preparados aumenta con el incremento de la concentración de flúor en estos catalizadores. El producto alquilbenceno (cumeno) es proporcional a la cantidad de flúor en el catalizador.

Esto es resultado del grado de acidez que el flúor proporciona a la alúmina, pues como ya sabemos la  $Al_2O_3$  pura es inactiva o muy poco activa para muchas reacciones de hidrocarburos catalizadas por ácidos. Esta carencia de actividad se atribuye a la ausencia de sitios ácidos en el catalizador. Después de la incorporación de flúor el catalizador adquiere una gran actividad, pues los sitios ácidos fuertes se han creado.

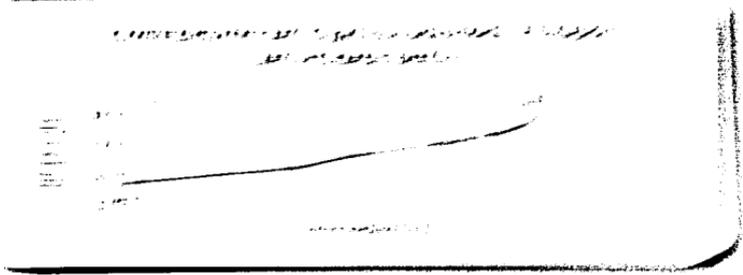
Conforme aumenta el porcentaje de flúor en el catalizador existe una mayor carbonización de éste para un mismo tiempo de reacción, lo que ocasiona que a pesar de que es más activo cuanto mayor es el contenido de flúor esta actividad decrece más rápidamente, pues la formación de carbón disminuye la actividad catalítica de un catalizador.

En la gráfica (5.7) se puede observar la variación de la actividad de los catalizadores preparados en función del contenido de flúor depositado.



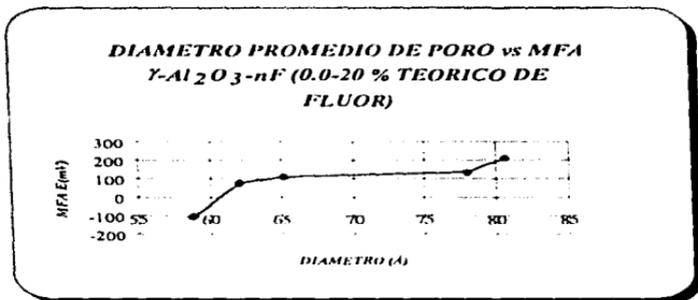
Graph showing Conversion (%) vs. Time (min) for polymerization.

Graph showing Conversion (%) vs. Time (min) for polymerization. The y-axis represents Conversion (%) and the x-axis represents Time (min). The curve shows an initial rapid increase in conversion, followed by a period of slower increase, and finally reaching a plateau at approximately 60% conversion after 40 minutes.

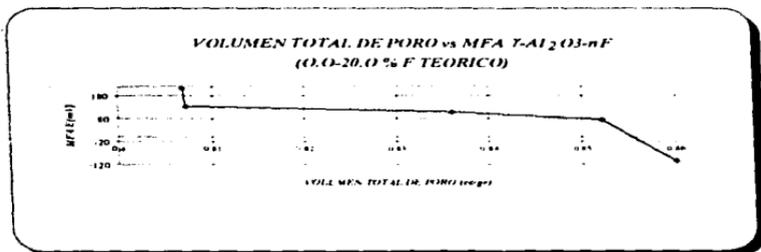


Graph showing Conversion (%) vs. Time (min) for polymerization.

En las gráficas (5.9 y 5.10) se muestran el diámetro promedio y volumen total de poro de los catalizadores preparados como una función de la máxima fuerza de acidez (MFA).



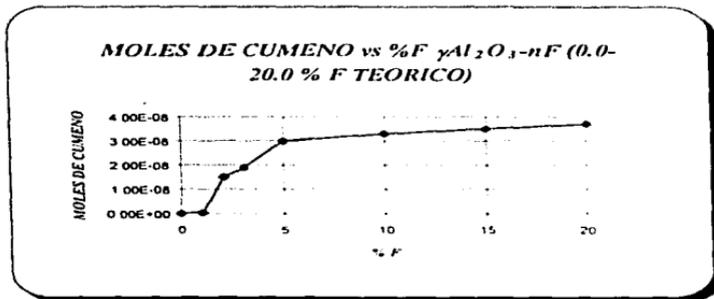
Gráfica 5.9 Diámetro promedio de poro en función de la (MFA)



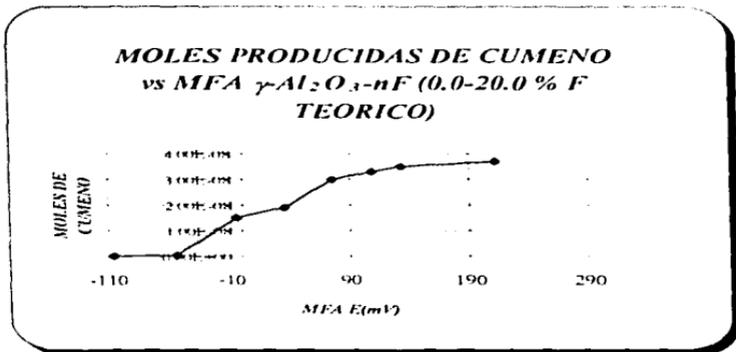
Gráfica 5.10 Volumen total de poro en función de la (MFA)

## RESULTADOS, ANALISIS Y DISCUSION

En las gráficas (5.11 y 5.12) se presentan las moles producidas de cumeno como una función del porcentaje de flúor contenido en el catalizador y de la máxima fuerza de acidez (MFA).



Gráfica 5.11 Moles de cumeno en función del % de F



Gráfica 5.12 Moles de cumeno en función de la (MFA)

## ***CONCLUSIONES***

## CONCLUSIONES

1. La máxima fuerza de acidez (MFA) y el número total de sitios ácidos/cm<sup>2</sup> (NTSA) accesibles a la butilamina crece conforme se incrementa la cantidad de flúor depositado en la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) hasta alcanzar un valor constante. La densidad de centros activos por (mmol H<sup>+</sup>/gr cat) crece un 78 % siendo el aumento en el grado de acidez de 317 mV (en valor absoluto) con respecto a la alúmina sin tratar.
2. Cuando se tienen altos contenidos de flúor sobre la alúmina sólo dos tipos de OH<sup>(-)</sup> quedan en la superficie del sólido. Conforme aumenta la proporción de flúor depositado en la alúmina se observa un cambio en la distribución del tipo de acidez que presenta el sólido. El flúor aumenta la fuerza ácida tanto de los sitios Brönsted como de los Lewis.
3. El AlF<sub>3</sub> se empieza a formar sobre la superficie de la alúmina cuando se han depositado entre 10 y 15 % de flúor (teórico).
4. La mayor modificación del área superficial del sólido se da a bajos niveles de fluoración (menores a 10 % teórico) de flúor depositado. Conforme se continúa incrementando el depósito de flúor sobre la alúmina la disminución del área superficial del sólido también continúa pero en menor grado. Esta misma tendencia se observa en la disminución del volumen total de poro, sin embargo no sucede de igual manera en el aumento del diámetro promedio de poro, pues este aumento es proporcional de 0.0 a 20 % de flúor (teórico) depositado.
5. La alquilación de hidrocarburos aromáticos con olefinas se favorece usando catalizadores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con flúor. La Alúmina, fluorada es un catalizador efectivo para las reacciones promovidas por el ion carbonio, tal como lo es la alquilación. La alquilación de benceno con propileno aumenta con el incremento de flúor en la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
6. La mayor actividad en la reacción de alquilación de benceno con propileno usando los catalizadores  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nF se logra con aquel que posee un 20 % de flúor, pero esto no quiere decir que tal catalizador sea el mejor pues como ya sabemos cuanto mayor sea la cantidad de flúor depositada en el mismo mayor será la cantidad de carbón formado disminuyendo su actividad.

## ***BIBLIOGRAFIA***

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Collins, N.A., Avidan, A.A., Yurchak, S., Harandi, M. N., *The Mobil Benzene Reduction Process*. Preprints of symposium on New Catalytic Chemistry Utilizing Molecular Sieves. Vol. 38, No. 4, pag. 754, august 1993.
- 2.- Helling, S.D., Chang, C.D., *Zeolite Catalyzed Aromatic Alkylation with 2-phenylethanol*. Preprints of symposium on New Catalytic Chemistry Utilizing Molecular Sieves. Vol. 38, No. 4, pag. 772, august 1993.
- 3.- Burtron, H., Davis, *Platinum-Tin-Alumina Catalysts: Comparison of alkane Dehydrocyclization Activity and characterization data*. ASC Symposium series 517. American Chemical Society, Washington D.C., 1993.
- 4.- Bennet, R.W., Peer, R.L., Bakas, S.T., *Advances in CCR Platforming-The second Generation*. 1988 NPRA Annual Meeting March 20-22, 1988.
- 5.- Hall, J.R., *Cleaner Products: A Refining Challenge* (part 1/part 2). Hydrocarbon Processing vol. 71 No. 4/5, may/june 1992.
- 6.- Alexe Popescu si Emilian Angelescu., *Procese Catalitice in Chimia Hidrocarburilor*. Editura Tehnica si Pedagogica, 1976.
- 7.- Martin, A.M., Chem, J.K. John, V.T. *Toluene disproportionation reaction*. Preprints Symposium of Alkylation, Aromatization, Oligomerization and Isomerization of short chain Hydrocarbons over Heterogeneous Catalysts. Vol. 36, No. 4, pag. 841, august 1991.
- 8.- Donald, M. Little., *Catalytic Reforming*. Pennwell Publishing Co., 1985
- 9.- Gates, Katzer and Schuit., *Chemistry of Catalytic processes*. Mc. Graw-Hill, (1979).
- 10.- Verderone, R.J., Dieck, G.L., Sad, M.R., Parera, J.M., *Influence of Chlorine Content on the Behaviour of Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst For Naphta Reforming*. Applied Catalysis, 21(1986), 239-250.

- 11.- Choundhary Vasant R. *Fluorine Promoted Catalysts: Activity and surface properties*. Ind. Eng. Chem., Prod. Dev., Vol. 16, No. 1, 1977.
- 12.- Ashim, K., Ghosh and Ronald, A. Kydd. *Fluorine-Promoted Catalysts Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 27 (4), 539-589 (1985).
- 13.- Kirk-Othmer., *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th Edition. USA 1991 V.2 (85-112), V.4 (73-103), V.7 (730-737), V.11 (241-273)
- 14.- Guezler, Alan R., Agustin Hernández-Robinson., *Refiners have several options for reducing gasoline benzene*. Oil y gas Journal, Sept. 13 1993.
- 15.- Gutierrez, L. Rafaela., *Desarrollo de catalizadores de hidrodesulfuración CoMo soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con boro*. Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico. México, D.F., 1991.
- 16.- Rodríguez, Luis. *Modificación a la reformación catalítica de naftas para la producción de gasolinas reformuladas*. Tesis para obtener el grado de Doctor en Ingeniería Química. México D.F. 1996.
- 17.- Seokart, P. O., Selim, S. A., Damon, J. P., Rouxhet, P. G., *The Chemistry and Surface Chemistry of Fluorinated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Journal of Colloid and interface Science, Vol. 70, No. 2, June 15, (1979).
- 18.- Cid Rubi, Pechi Gina., *Applied Catalysts*; Vol. 14, 15 (1985).
- 19.- Boorman, P. H., Kydd, R. A., Sarbak, Z., Somogyvari, I. A. *Study of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Containing Fluoride, Cobalt and Molybdenum Additives. (Surface Acidity and Cumene conversion)*. Journal of Catalysis 96, 115-121 (1985).
- 20.- Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y., Hattori, H. *New Solid Acids and Bases (Their Catalytic Properties)*, Elsevier, Kodansha Tokyo (1989).
- 21.- Smith, J. M., *Ingeniería de la Cinética Química* Ed. C.E.C.S.A., México 1990.
- 22.- Morrison and Boyd. *Organic Chemistry*. Allyn and Bacon Inc. 3th Edition (1976).

***APENDICES***

**CALCULO DEL CONTENIDO DE FLUOR SOBRE LA SUPERFICIE DE LA ALUMINA**

Se prepararon 5 g de catalizador para todos los porcentajes de flúor siendo 50 ml. el volumen de las soluciones impregnantes.

Datos de la alúmina base:

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Rhône-Poulenc

Area superficial = 262 m<sup>2</sup>/g sop.

Volumen de poro = 0.50 cm<sup>3</sup>/g sop.

P. M. F = 18,9984 g mol

P. M. NH<sub>4</sub>F = 37.04 g mol

La fórmula general para el cálculo del porcentaje de flúor contenido en el catalizador es la siguiente:

$$\frac{\text{g F}}{\text{g F} + \text{g soporte}} \times 100 = \text{X \% F} \quad \dots (1)$$

Donde: g F = gramos de Flúor

g de catalizador = g F + g soporte

X % F = porcentaje de flúor a depositar

1) Catalizador  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 (1 % teórico de F depositado). De (1) para éste porcentaje se tiene:

$$\frac{\text{g F}}{5 \text{ g cat.}} \times 100 = 1 \% \text{ F} \quad \text{g F} = 5 \text{ g cat.} \times \% \text{ F} / 100$$

$$\text{g F} = 0.05 \quad \text{g de F a depositar en el soporte}$$

Calculando las moles de F:

$$0.05 \text{ g F} \times \frac{1 \text{ mol F}}{18.9984 \text{ g F}} = 0.00263 \text{ mol F}$$

Calculando las moles de NH<sub>4</sub>F:

$$0.00263 \text{ mol F} \times \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{F}}{1 \text{ mol F}} = 0.00263 \text{ mol de NH}_4\text{F}$$

$$0.00263 \text{ mol de } \text{NH}_4\text{F} \frac{1000 \text{ mmol } \text{NH}_4\text{F}}{1 \text{ mol } \text{NH}_4\text{F}} = 2.63 \text{ mmol } \text{NH}_4\text{F}$$

$$\text{Volumen de impregnación} = (0.50 \text{ cm}^3/\text{g soporte}) \cdot (\text{g soporte})$$

$$\text{Volumen de impregnación} = (0.50 \text{ cm}^3/\text{g soporte}) (5.0 \text{ de cat.} - 0.05 \text{ g F}) = 2.475 \text{ ml}$$

Concentración de la solución impregnante:

$$\frac{2.63 \text{ mmol } \text{NH}_4\text{F}}{2.475 \text{ ml}} = 1.063 \text{ M}$$

De la secuencia de pasos descritos anteriormente se deduce la siguiente fórmula general para calcular la concentración de la solución impregnante para "n" gramos de catalizador y un cierto porcentaje de F:

$$M = \frac{\% \text{ F} \cdot 5 \text{ g de catalizador} \cdot 1000}{100 \cdot 18.9984 \cdot 0.5 \cdot \text{g de soporte}} = [\text{mol/l}]$$

$$M = \frac{\% \text{ F} \cdot 5 \text{ g de catalizador} \cdot 1000}{100 \cdot 18.9984 \cdot 0.5 \cdot (5 \text{ g de catalizador} - \text{g F})}$$

$$M = \frac{\% \text{ F} \cdot 5 \text{ g de catalizador} \cdot 1000}{100 \cdot 18.9984 \cdot 0.5 \cdot (5 \text{ g de catalizador} - 5 \text{ g cat} \cdot \% \text{ F}/100)}$$

$$M = \frac{\% \text{ F} \cdot 5 \text{ g de cat.} \cdot 1000}{100 \cdot 18.9984 \cdot 0.5 \cdot 5 \text{ g de cat.} (1 - \% \text{ F}/100)}$$

$$M = 1.053 \cdot \left( \frac{\% \text{ F}}{1 - \% \text{ F}/100} \right) \dots (2)$$

donde: % F = % de Fúor deseable en el catalizador

Preparando 50 ml. de una solución 1.053 M de  $\text{NH}_4\text{F}$

$$50 \text{ ml.} \cdot \frac{1.053 \text{ mol NH}_4\text{F}}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{37.04 \text{ g NH}_4\text{F}}{1 \text{ mol NH}_4\text{F}} = 1.9686 \text{ g NH}_4\text{F}$$

diluir en 50 ml de agua destilada

De los cálculos anteriores se puede deducir la fórmula general para calcular la cantidad en gramos de  $\text{NH}_4\text{F}$  necesarios para preparar 50 ml de una solución a cierta concentración molar con un determinado porcentaje de flúor para impregnar "n" g de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ :

$$\text{g de NH}_4\text{F} = M \cdot 1.852 \quad \dots (3)$$

donde:

$$M = 1.053 \cdot \left( \frac{\% \text{ F}}{1 - \% \text{ F}/100} \right)$$

$\% \text{ F} = \% \text{ de Flúor deseable en el catalizador}$

2) Catalizador  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -2 (2 % teórico de F depositado).

Calculando la concentración de la solución impregnante para éste % de F. De (2):

$$M = 1.053 \cdot \left( \frac{\% F}{1 - \% F/100} \right)$$

$$M = 1.053 \cdot \left( \frac{2}{1 - 2/100} \right) = 2.148 \text{ mol/l}$$

Calculando la cantidad en gramos de  $\text{NH}_4\text{F}$  requeridos para preparar la solución con la concentración anterior. De (3):

$$g \text{ de } \text{NH}_4\text{F} = M \cdot 1.852 = 2.148 \cdot 1.852 = 3.979g \text{ de } \text{NH}_4\text{F}$$

diluir en 50 ml de agua destilada

3) Los cálculos para preparar los catalizadores restantes son de forma similar.

PRESENTACION DE LOS RESULTADOS EN FORMA TABULADA

Tabla 5.1 Variación de la (MFA) de los catalizadores  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nF}$

VARIACION DE LA MAXIMA FUERZA ACIDA (MFA) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nF}$ (0.0 - 20.0 % TEORICO DE FLUOR)													
MFA E(mv)	-105	-86	-52	-18	-5	10	36	52	76	100	109	133	212
% FLUOR	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0	6.0	10.0	15.0	20.0

Tabla 5.2 Variación del (NTSA) de los catalizadores  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nF}$

VARIACION DEL NUMERO TOTAL DE SITIOS ACIDOS (NTSA) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nF}$ (0.0 - 20.0 % TEORICO DE FLUOR)													
NTSA (meq/g cat.)	0.94	1.09	1.26	1.4	1.5	1.56	1.87	2.19	1.5	2.04	2.5	2.81	3.13
% FLUOR	0.0	0.5	1.0	1.5	2	2.5	3.0	4.0	5.0	6.0	10.0	15.0	20.0

Tabla 5.3 Variación del area superficial de los catalizadores  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nF}$

VARIACION DEL AREA SUPERFICIAL $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nF}$ (0.0-20.0 % TEORICO DE FLUOR)	
% F	AREA SUPERFICIAL. (m <sup>2</sup> /g cat.)
0	261.7
5	225.14
10	195.34
15	176.98
20	161.71

Tabla 5.4 Variación de la porosidad de los catalizadores  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nF}$

POROSIDAD Y DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PORO $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nF}$ (0.0-20.0 % TEORICO DE FLUOR)		
% F	VOLUMEN TOTAL DE PORO (cc/gr)	DIAMETRO PROMEDIO (Å)
0	0.46	58.78
5	0.45	62.08
10	0.44	65.19
15	0.41	78.08
20	0.41	80.65

Tabla 5.5 Variación de la actividad y selectividad de los catalizadores  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nF}$

ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nF}$ (0.0-20.0 % TEORICO DE FLUOR)						
CATALIZADOR	% F	(moles) $\text{C}_2\text{H}_4$	(moles) $\text{C}_2\text{H}_6$	(moles) CUMENO	CONVERSION $\text{C}_2\text{H}_4$ (%)	CONVERSION $\text{C}_2\text{H}_6$ (%)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-0}$	0	$1.47 \times 10^*$	$0.224 \times 10^*$	0	0	0
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1}$	1	$1.41 \times 10^*$	$0.245 \times 10^*$	$3.2 \times 10^{**}$	0.13	0.02
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2}$	2	$1.43 \times 10^*$	$0.248 \times 10^*$	$0.015 \times 10^*$	5.12	29.2
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$	3	$1.19 \times 10^*$	$0.269 \times 10^*$	$0.019 \times 10^*$	6.79	29
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$	5	$1.41 \times 10^*$	$0.297 \times 10^*$	$0.030 \times 10^*$	9.46	31.6
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-10}$	10	$1.16 \times 10^*$	$0.272 \times 10^*$	$0.033 \times 10^*$	11.15	37.7
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-15}$	15	$1.11 \times 10^*$	$0.269 \times 10^*$	$0.035 \times 10^*$	11.9	42.8
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-20}$	20	$1.10 \times 10^*$	$0.278 \times 10^*$	$0.037 \times 10^*$	12.1	36.2

**Tabla 5.5 Variación de la actividad y selectividad de los catalizadores  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nF (cont.)**  
**ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nF**  
**(0.0-20.0 % TEÓRICO DE FLUOR)**

CATALIZADOR	% F	A. CUMENO/A. DIMEROS	SUBPRODUCTOS C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	DIISOPROPIL C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0	0	0	0	0
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1	1	0	0	0
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2	2	0.34	0.57 x 10 <sup>4</sup>	0.347 x 10 <sup>4</sup>
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3	3	0.38	0.47 x 10 <sup>4</sup>	0.617 x 10 <sup>4</sup>
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5	5	0.47	0.62 x 10 <sup>4</sup>	1.05 x 10 <sup>4</sup>
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10	10	0.54	0.73 x 10 <sup>4</sup>	1.14 x 10 <sup>4</sup>
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15	15	0.53	0.79 x 10 <sup>4</sup>	1.26 x 10 <sup>4</sup>
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20	20	0.57	0.89 x 10 <sup>4</sup>	1.27 x 10 <sup>4</sup>

Los cálculos hechos para encontrar los resultados expuestos en la tabla 5.5 se pueden consultar en el apéndice D.

**PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL BENCENO, FLUOR Y PROPILENO.**

Algunas de las propiedades físicas y químicas del Benceno, Fluor y Propileno se muestran en las tablas (1.6, 1.7 y 1.8).

Tabla 1.6 Propiedades del benceno.

Propiedad	Valor
Peso molecular	78.115
Punto de ebullición °C a 101.3 kPa	80.094
Densidad g/cm <sup>3</sup> 20°C y 25°C	0.8789 y 0.8736
Presión de vapor kPa a 25 °C	12.6
Índice de refracción n <sub>D</sub> a 25 °C	1.5
Tensión superficial mN/m(=dyn/cm) a 25 °C	28.20
Viscosidad absoluta en mPa s (=cP) a 25 °C	0.6010
Temperatura crítica °C	289.01
Presión crítica kPa	4.898 X 10 <sup>3</sup>
Volumen crítico cm <sup>3</sup> /mol	259
Calor de formación kJ/mol	82.93
Calor de combustión kJ/mol	3.2676 X 10 <sup>4</sup>
Calor de fusión kJ/mol	9.866
Calor de vaporización kJ/mol a 25 °C	33.899
Solubilidad en H <sub>2</sub> O a 25 °C. g/100 g H <sub>2</sub> O	0.180

Tabla 1.7 Propiedades del Fluor.

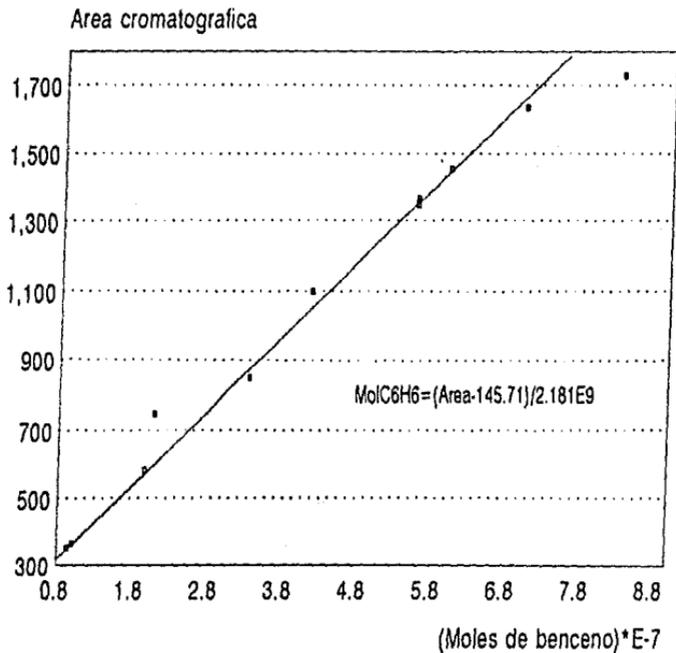
Propiedad	Valor
Punto de ebullición °C	-188.13
Temperatura crítica °C	-129.2
Presión crítica kPa	5.571
Calor de vaporización, ΔH <sub>vap</sub> a -188.44°C y 98.4 kPa. J/mol	6.544
Calor de fusión, ΔH <sub>fus</sub> . J/mol	510
Presión de vapor, kPa a 53.56 oK	0.22
Capacidades caloríficas, J/(mol K)	
sólido a -223 °C	49.338
líquido	57.312
gas	31.456
Densidad del líquido kg/m <sup>3</sup>	1.516
Densidad del sólido kg/m <sup>3</sup>	1.900
Índice de refracción del líquido	1.2
Tensión superficial del líquido, dyn/cm a -193.26 °C	14.81
Constante dieléctrica, ε a -189.95°C	1.517

Tabla 1.8 Propiedades del Propileno.

Propiedad	Valor
P.f., °C	-185
P.e.b., °C	-47.7
$d^{20}$	0.6095
$d^{15}$	0.5053
Densidad del vapor (aire=1.0)	1.49
Viscosidad, centipoises	a -185 °C: 15
	a -110 °C: 0.44
Temp. crítica, °C	91.4 - 92.3
Presión crítica, atm.	45.0 - 45.6
Vol. crit., l/Kmol	181.664
Vol. mol., ml/mol	a 20 °C: 81.88
	a 25 °C: 83.27
Calor de fusión, cal/g	16.7
Calor de vaporización a -47.7 °C, cal/g	104.62
Calor de formación a 25 °C, cal/mol	4879
Energía libre de formación a 25 °C, cal/mol	14990
Calor de combustión del gas, cal/mol	460428
Capacidad calorífica, Cp, a 25 °C cal/(mol)(°C)	15.27
Límites de inflamabilidad en el aire, % vol.	superior 11.1
	inferior 2.0
Temperatura de la flama en aire a 18 °C., °C	1935
Constantes de Vander Waals	a, (atm)(l <sup>2</sup> )/(mol) <sup>2</sup> 8.379
	b, l/mol 0.08272
Solubilidad, ml gas/100 ml disolvente, a 20 °C y presión atmosférica	en agua: 44.6
	en alcohol etílico: 1250
	en ácido acético: 524.5

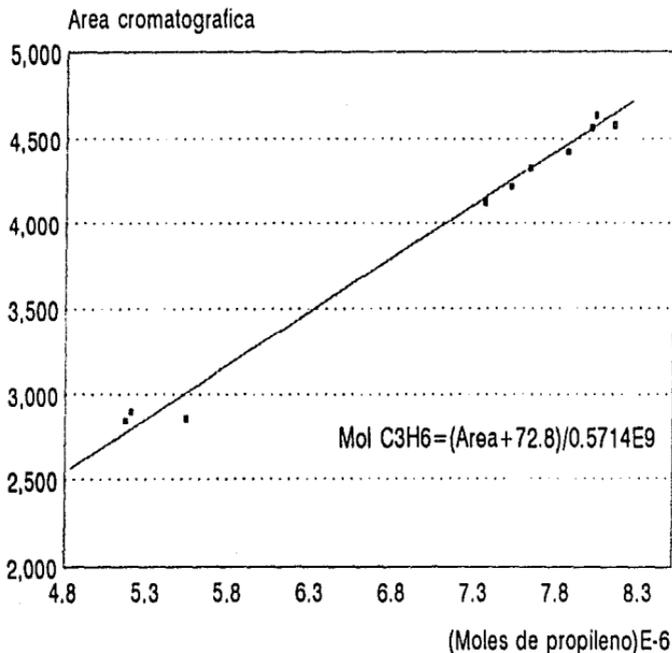
# CURVA DE CALIBRACION PARA EL BENCENO

COLUMNA CROMATOGRAFICA: CHROM-P-AW-DMCS  
 LONGITUD DE LA COLUMNA CROMATOGRAFIC: 8'x1/8"



# CURVA DE CALIBRACION PARA EL PROPILENO

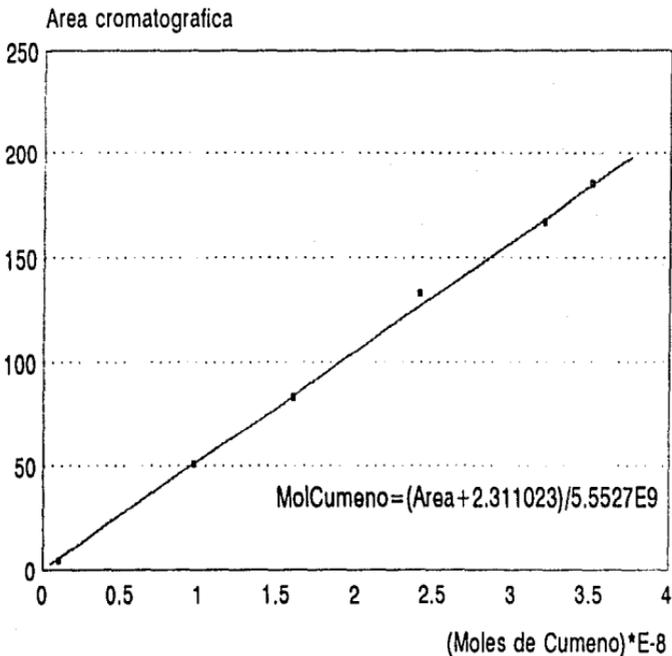
COLUMNA CROMATOGRAFICA: CHROM-P-AW-DMCS  
 LONGITUD DE LA COLUMNA CROMATOGRAFIC: 8'x1/8"



# CURVA DE CALIBRACION PARA EL CUMENO

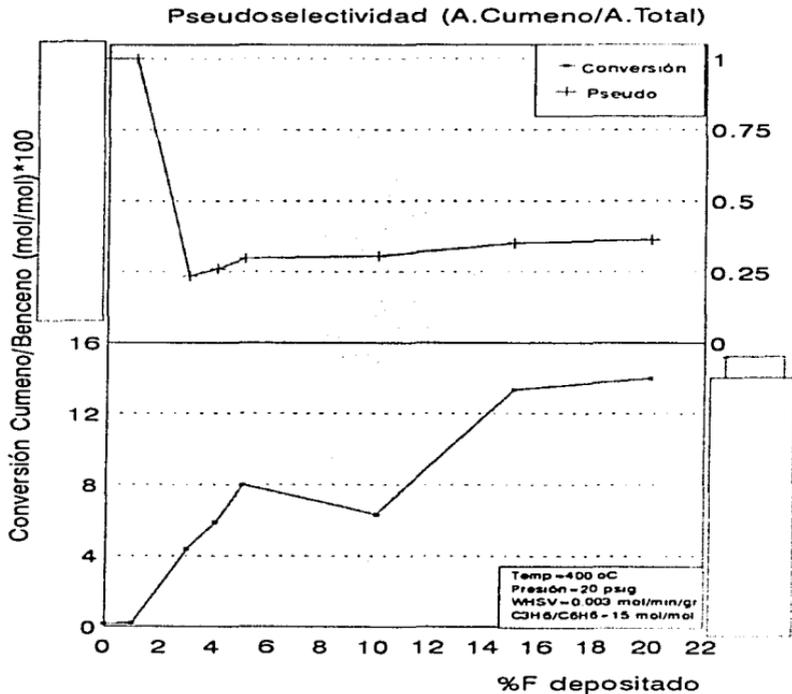
COLUMNA CROMATOGRAFICA: CHROM-P-AW-DMCS

LONGITUD DE LA COLUMNA CROMATOGRAFICA: 8'x1/8"



COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES DE  $Al_2O_3$  MODIFICADOS CON FLUOR  
 (ALQUILACION DEL BENCENO CON PROPILENO)

ANEXICO D



**ECUACIONES DE LAS CURVAS DE CALIBRACION**

**ECUACION (A) MOLES PRODUCIDAS DE BENCENO:**

$$\text{Moles } C_6H_6 = (3.5191 \times 10^{10}) \cdot (\text{AREA CROMATOGRAFICA}) - 1.73 \times 10^7$$

**ECUACION (B) MOLES PRODUCIDAS DE PROPILENO:**

$$\text{Moles } C_3H_6 = (0.6852 \times 10^9) \cdot (\text{AREA CROMATOGRAFICA}) - 0.569 \times 10^7$$

**ECUACION (C) MOLES PRODUCIDAS DE CUMENO:**

$$\text{Moles } C_9H_{12} = (2.158 \times 10^{10}) \cdot (\text{AREA CROMATOGRAFICA}) + 1.41 \times 10^{10}$$

**ECUACION (D) MOLES PRODUCIDAS DE 1,3 DI-ISOPROPIL BENCENO:**

$$\text{Moles } (C_9H_{12})_2, C_9H_8 = (1.058 \times 10^{10}) \cdot (\text{AREA CROMATOGRAFICA}) - 2.558 \times 10^{11}$$

**ECUACION (E) MOLES PRODUCIDAS DE 1,4 DI-ISOPROPIL BENCENO:**

$$\text{Moles } (C_9H_{12})_2, C_9H_8 = (1.059 \times 10^{10}) \cdot (\text{AREA CROMATOGRAFICA}) - 3.411 \times 10^{11}$$

Tabla D-1 Areas cromatográficas de los productos de reacción

AREAS CROMATOGRAFICAS DE LOS PRODUCTOS DE REACCION EN FUNCION DEL CATALIZADOR $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nF}$ (PROMEDIOS)					
CATALIZADOR	% F	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_3\text{H}_6$	CUMENO	1,3-DI-ISOPROPIL BENCENO
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-0}$	0	6.41E+02	2.23E+03	6.53E+01	2.42E+01
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1}$	1	7.01E+02	2.14E+03	2.14E+00	2.42E+01
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2}$	2	7.10E+02	2.17E+03	7.02E+01	3.52E+00
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$	3	7.69E+02	1.82E+03	8.87E+01	6.07E+00
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$	5	8.49E+02	2.14E+03	1.40E+02	1.02E+01
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-10}$	10	7.78E+02	1.78E+03	1.54E+02	1.10E+01
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-15}$	15	7.69E+02	1.70E+03	1.63E+02	1.22E+01
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-20}$	20	7.95E+02	1.69E+03	1.72E+02	1.22E+01

Tabla D-2 Cantidad de moles de los productos de reacción

CANTIDAD DE MOLES DE LOS PRODUCTOS EN FUNCION DE LOS CATALIZADORES $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nF}$						
CATALIZADOR	% F	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_3\text{H}_6$	CUMENO	MOLES TOTALES (BENCENO + CUMENO)	CONVERSION $\text{C}_2\text{H}_4$ (%)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-0}$	0	1.47 E-06	0.224 E-06	0	2.24E-07	0
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1}$	1	1.41 E-06	0.245 E-06	3.2 E-10	2.45E-07	0.13
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2}$	2	1.43 E-06	0.248 E-06	0.015 E-06	2.63E-07	5.12
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$	3	1.19 E-06	0.269 E-06	0.019 E-06	2.89E-07	6.79
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$	5	1.41 E-06	0.297 E-06	0.030 E-06	3.28E-07	9.46
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-10}$	10	1.16 E-06	0.272 E-06	0.033 E-06	3.06E-07	11.15
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-15}$	15	1.11 E-06	0.269 E-06	0.035 E-06	3.05E-07	11.9
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-20}$	20	1.10 E-06	0.278 E-06	0.037 E-06	3.16E-07	12.1

## APÉNDICE D

Los resultados presentados en la tabla D-2 (Tabla 5.5 del apéndice B modificada) se obtienen empleando las ecuaciones A, B, C, y D y las áreas cromatográficas expuestas en la tabla D-1 de este apéndice. Algunos ejemplos son:

*Cálculo de las moles producidas de Benceno al emplear el catalizador con 3 % de Flúor.*

*De la Ec. (A):*

$$\text{Moles } C_6H_6 = (3.5191 \times 10^{10}) * (\text{AREA CROMATOGRÁFICA}) - 1.73 \times 10^7$$

$$\text{Moles } C_6H_6 = (3.5191 \times 10^{10}) * (7.69 \times 10^2) - 1.73 \times 10^7 = 0.269 \times 10^8$$

*Cálculo de las moles producidas de Propileno al emplear el catalizador con 10 % de Flúor.*

*De la Ec. (B):*

$$\text{Moles } C_3H_6 = (0.6852 \times 10^8) * (\text{AREA CROMATOGRÁFICA}) - 0.569 \times 10^7$$

$$\text{Moles } C_3H_6 = (0.6852 \times 10^8) * (1.78 \times 10^2) - 0.569 \times 10^7 = 1.16 \times 10^8$$

*Cálculo de las moles producidas de Cumeno al emplear el catalizador con 20 % de Flúor.*

*De la Ec. (C):*

$$\text{Moles } (C_7H_8), C_7H_8 = (1.058 \times 10^{10}) * (\text{AREA CROMATOGRÁFICA}) - 2.558 \times 10^{11}$$

$$\text{Moles } (C_7H_8), C_7H_8 = (1.058 \times 10^{10}) * (1.72 \times 10^2) - 2.558 \times 10^{11} = 0.037 \times 10^8$$

El porcentaje de conversión de benceno se calculó empleando los valores de moles totales de la tabla D-2 y la ecuación siguiente:

$$\text{Conversión de benceno} = ((\text{moles totales} - \text{moles de benceno}) / \text{moles totales}) * 100 \dots (E)$$

Algunos ejemplos son:

*Cálculo del porcentaje de conversión de benceno al emplear el catalizador con 1 % de Flúor. De (E):*

$$\text{Conversión de benceno} = ((2.45 \times 10^{-7} - 0.245 \times 10^{-7}) / 2.45 \times 10^{-7}) * 100 = 0.13$$

*con 5 % de Flúor. De (E):*

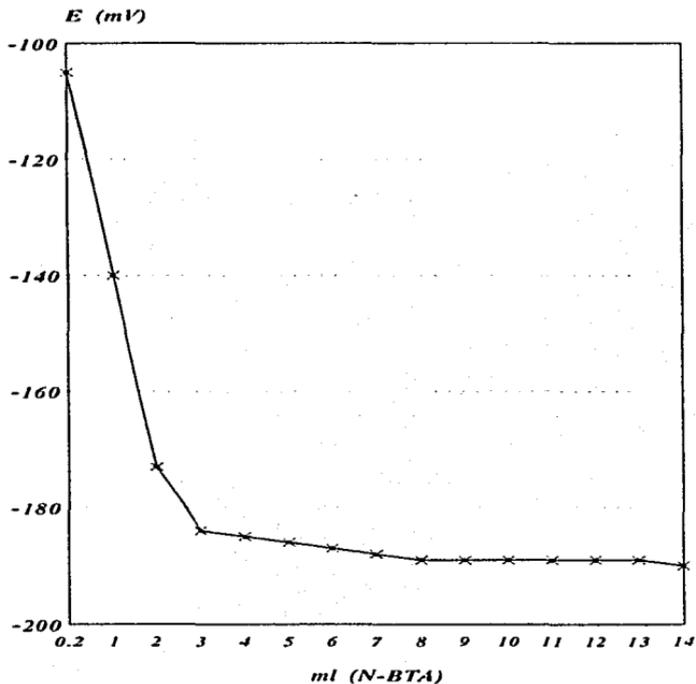
$$\text{Conversión de benceno} = ((3.28 \times 10^{-7} - 0.297 \times 10^{-7}) / 3.28 \times 10^{-7}) * 100 = 9.46$$

*con 20 % de Flúor. De (E):*

$$\text{Conversión de benceno} = ((3.16 \times 10^{-7} - 0.278 \times 10^{-7}) / 3.16 \times 10^{-7}) * 100 = 12.1$$

**CURVA DE TITULACION I**  
GAMMA-ALUMINA 0.0% FLUOR

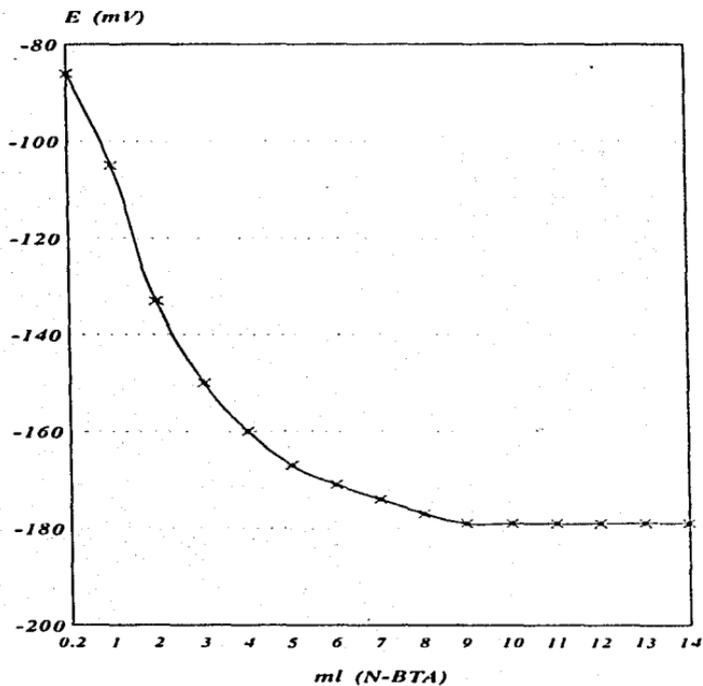
APENDICE E



$V_t = 8 - 10$  ml (N-BTA)  
 $MFA = -105$  mV

**CURVA DE TITULACION 3**  
**GAMMA-ALUMINA 1% FLUOR**

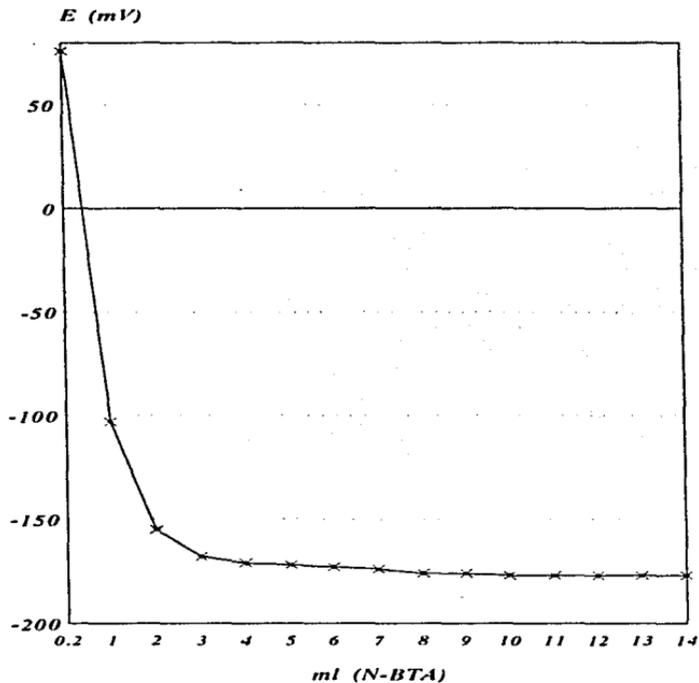
**APENDICE E**



$V_t = 10 - 11$  ml (N-BTA)  
 $MFA = -52$  mV

**CURVA DE TITULACION 9**  
**GAMMA-ALUMINA 5% FLUOR**

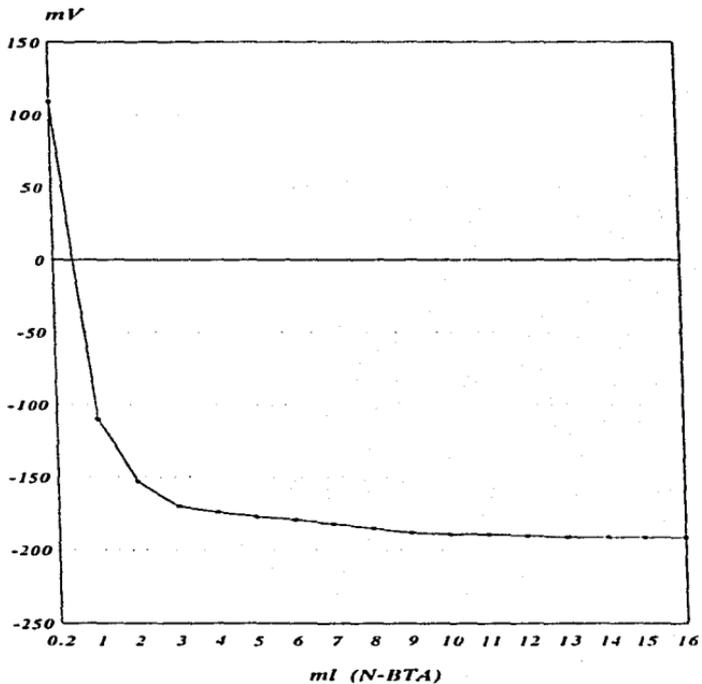
APENDICE E



$V_t = 10 - 12$  ml (N-BTA)  
 $MFA = 76$  mV

**CURVA DE TITULACION II**  
**GAMMA-ALUMINA 10.0% F**

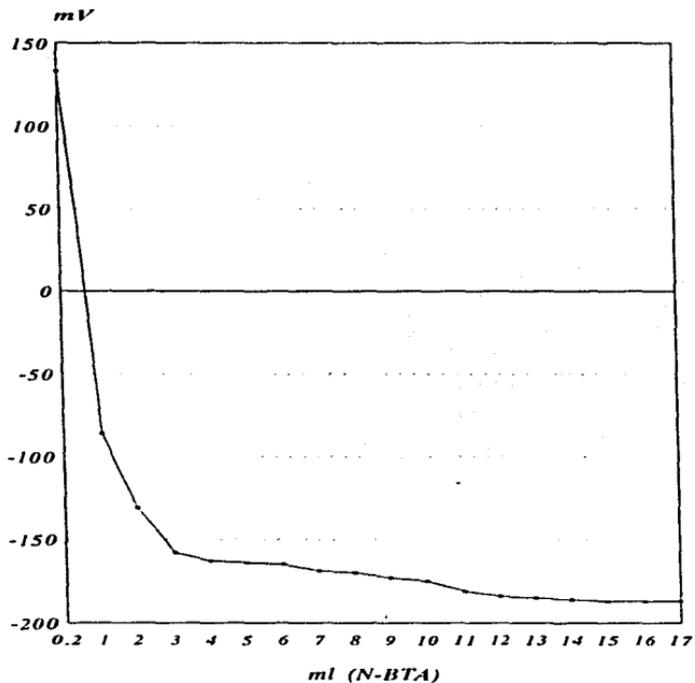
**APENDICE E**



$V_t = 13 - 14$  ml (N-BTA)  
MFA = 109 mV

**CURVA DE TITULACION 12**  
**GAMMA-ALUMINA 15% F**

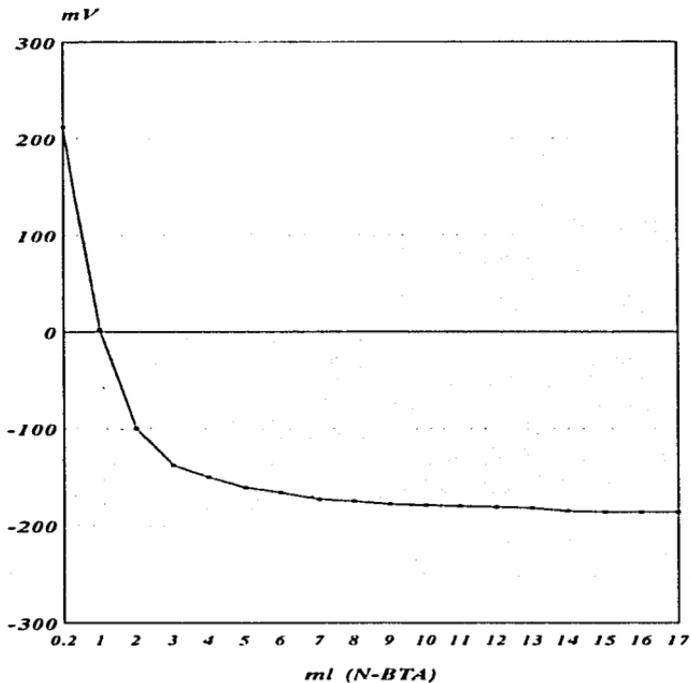
**APENDICE E**



$V_t = 15 - 16 \text{ ml (N-BTA)}$   
 $MFA = 133 \text{ mV}$

**CURVA DE TITULACION 13**  
**GAMMA-ALUMINA 20.0% F**

**APENDICE E**

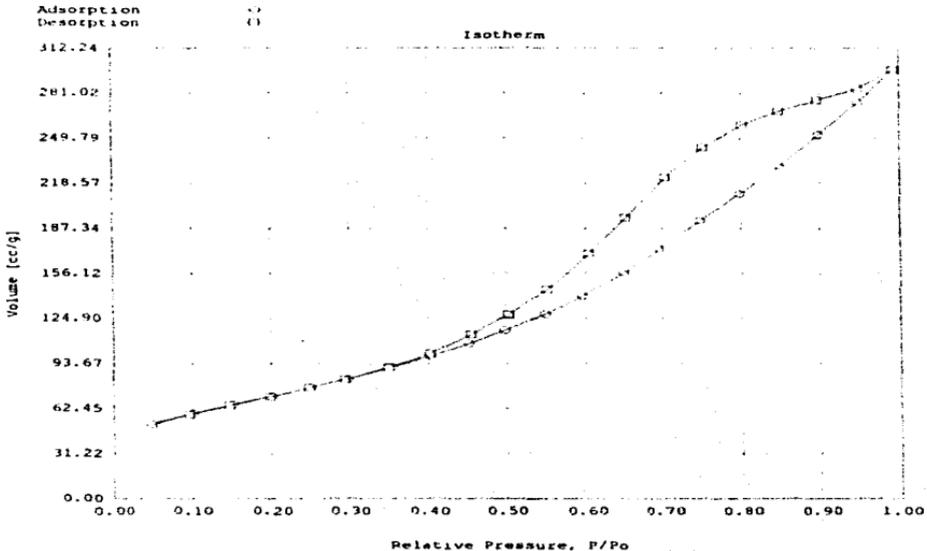


**$V_t = 16 - 17$  ml (N-BTA)**  
**MFA = 212 mV**

Date: 02/19/97

Quantachrome Corporation  
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System RepeNDICE F  
Autosorb for Windows™ Version 1.14

Sample ID	MEVEOF				
Description	ALUMINA FLUORADA 0 4 EVERARDO				
Comments					
Sample Weight	0.1028 g	Outgas Temp	°C	Operator	
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Time	hrs	Analysis Time	428.0 min
Cross-Section Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	P/Po Toler	3	End of Run	10/25/96 04:09
Nonideality	6.580E-05	Equil Time	2	File Name	MEVEOF.RAW
Molecular Wt	29.0134 g/mol			Station #	1

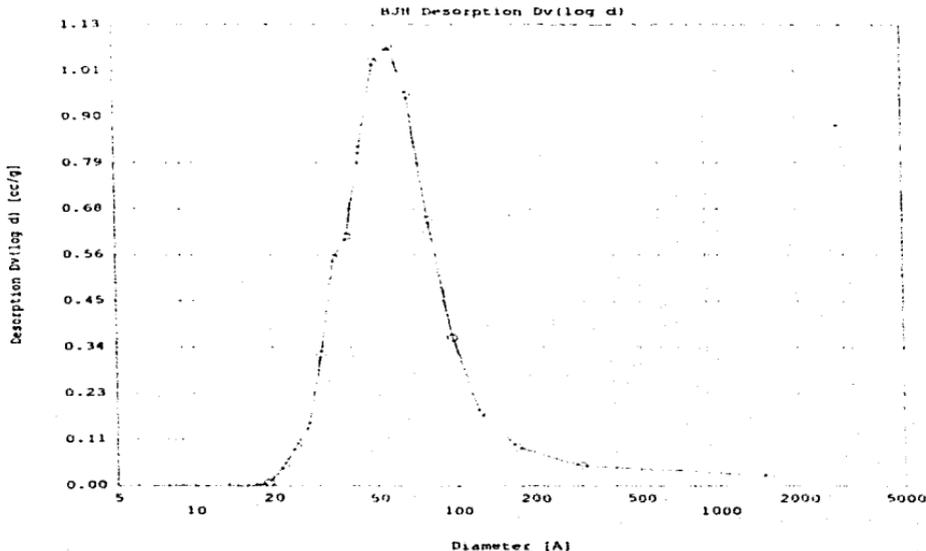


Date: 02/19/97

Quantachrome Corporation  
Quantachrome Automated Gas Sorption System Report  
Autosorb for Windows<sup>®</sup> Version 1.14

APPENDIX F

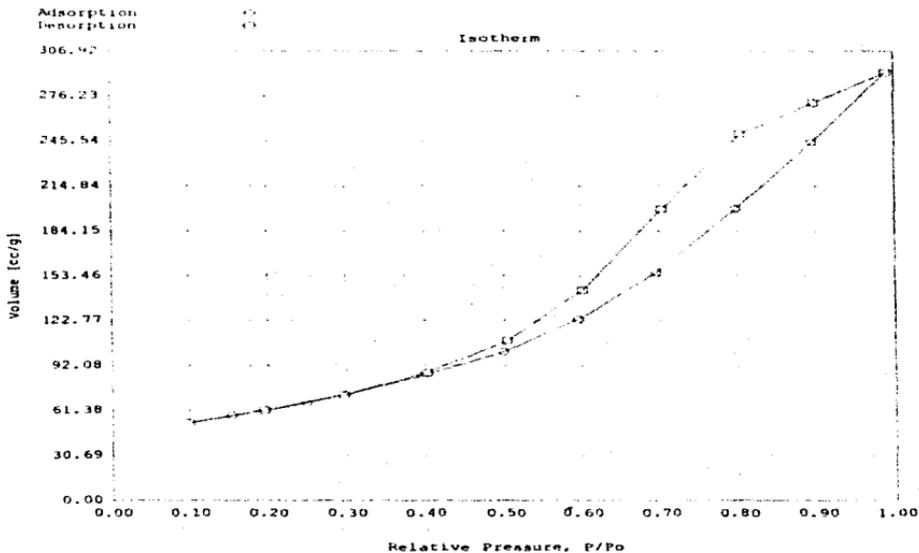
Sample ID	MEVEOF						
Description	ALUMINA FLUORADA G - EVERARDO						
Comments							
Sample Weight	0.1028 g						
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Temp	°C	Operator	Analysis Time	428.0 min	
Cross-sec Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	Outgas Time	hrs		End of Run	10/25/96 09:09	
NonIdeality	0.580E-05	P/Po Toler	3		File Name	MEVEOF.RAW	
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	2		Station #	1	



Date: 02/19/97

Quantachrome Corporation APPENDIX F  
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report  
Autosorb for Windows™ Version 1.14

Sample ID	ALUMINA FLUORADA 5 4						
Description	ALUMINA 5* F	EVE.					
Comments							
Sample Weight	0.2041 g						
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Temp	°C	Operator			
Cross-Sec Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	Outgas Time	hrs	Analysis Time	360.4 min		
Nonideality	0.580E-05	P/Po Toler	3	End of Run	11/05/96 09:38		
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Squirt Time	2	File Name	MEVE05F.RAW		
				Station #	1		

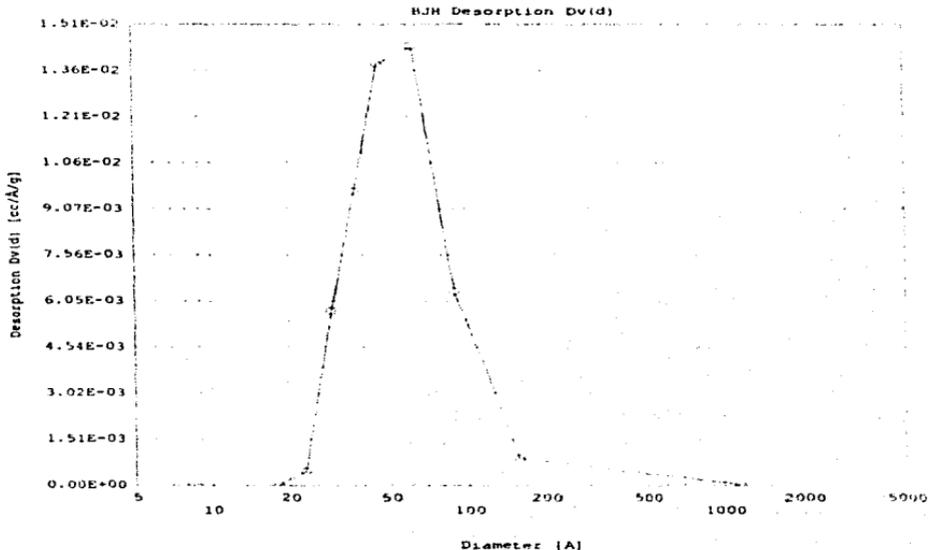


Date: 02/19/97

Quantachrome Corporation  
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report  
Autosorb for Windows™ Version 1.14

APPENDICE F

Sample ID	ALUMINA FLUORADA 5 *				
Description	ALUMINA 5% F EVE.				
Comments					
Sample Weight	0.2041 g	Outgas Temp:	°C	Operator	
Absorbate	NITROGEN	Outgas Time	hrs	Analysis Time	360.4 min
Cross-sec Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	P/Do Toler	3	End of Run	11/05/96 09:38
Nonideality	6.580E-05	Equil Time	2	File Name	MFVE05F.RAW
Molecular Wt	28.0134 g/mol			Station #	1

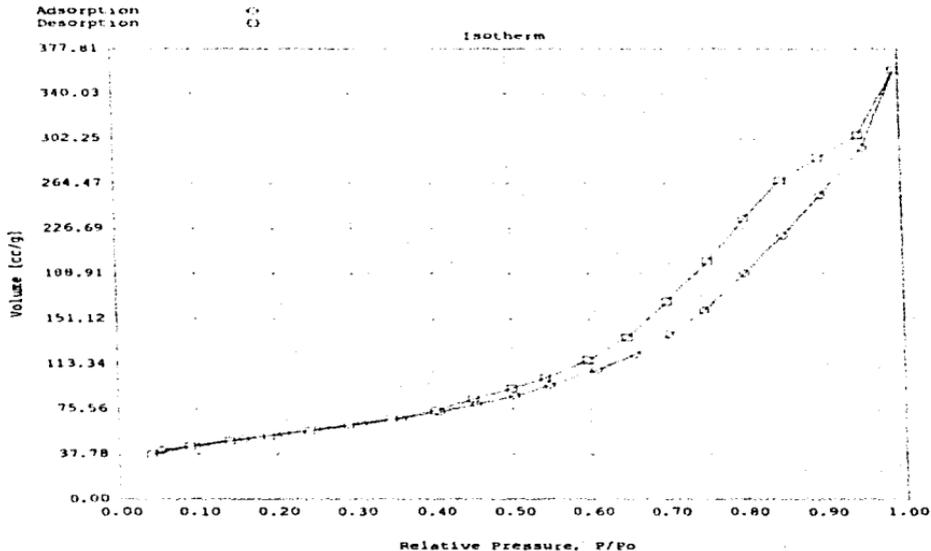


Date: 02/19/97

Quantachrome Corporation  
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report  
Autosorb for Windows<sup>®</sup> Version 1.14

APPENDIX F

Sample ID	MEVE10F						
Description	ALUMINA FLUORADA 10 - EVERARDO						
Comments							
Sample Weight	0.0260 g						
Absorbate	NITROGEN	Outgas Temp	°C	Operator	Analysis Time	249.9 min	
Cross-sec Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	Outgas Time	hrs		End of Run	10/23/96 08:39	
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	3		File Name	MEVE10F.RAW	
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	2		Station #	1	

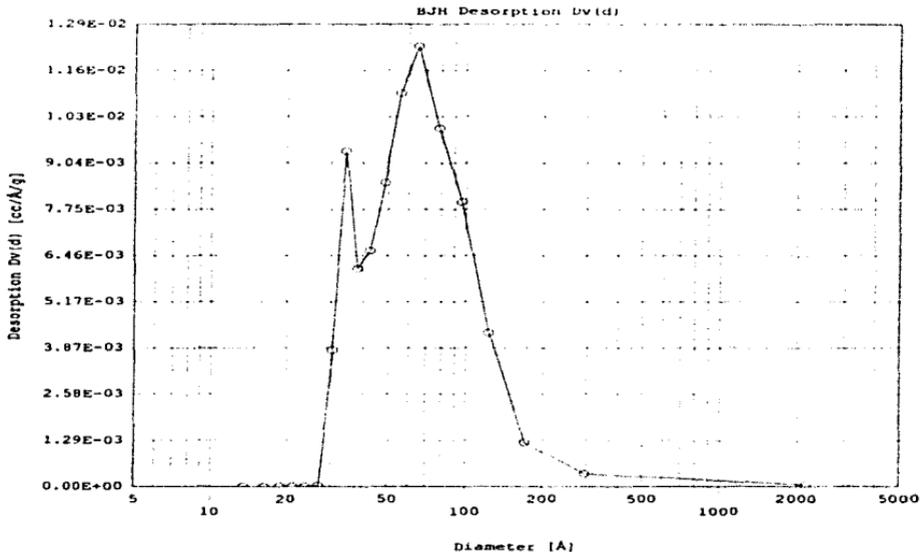


Date: 02/19/97

Quantachrome Corporation  
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report  
Autosorb for Windows™ Version 1.14

APPENDIX F

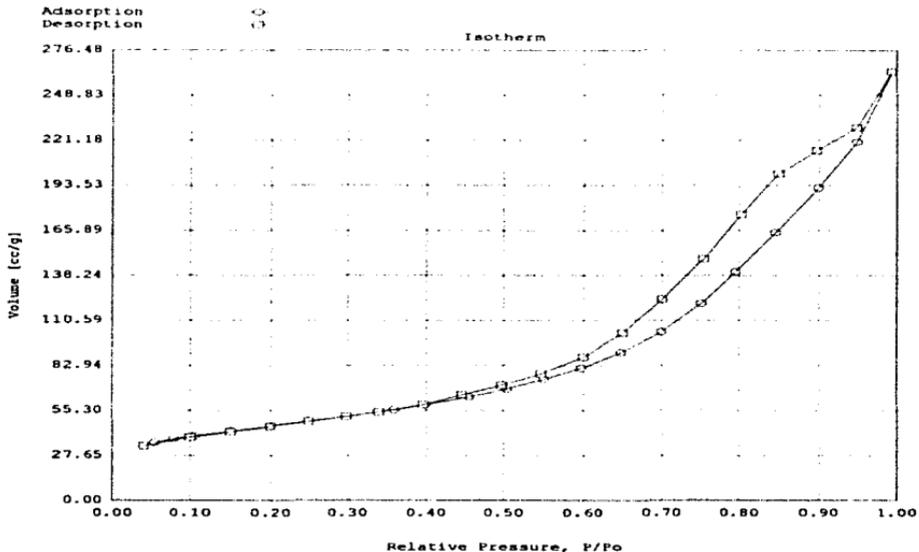
Sample ID	MEVE10F				
Description	ALUMINA FLUORADA 10 - EVERARDO				
Comments					
Sample Weight	0.0260 g	Outgas Temp	°C	Operator	
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Time	hrs	Analysis Time	249.9 min
Cross-sec Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	P/Po Toler	3	End of Run	10/23/96 08:39
NonIdeality	6.580E-05	Equil Time	2	File Name	MEVE10F.RAW
Molecular Wt	28.0134 g/mol			Station #	1



Date: 02/19/97

Quantachrome Corporation **APPENDIX F**  
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report  
Autosorb for Windows™ Version 1.14

Sample ID	GA05				
Description	ALUMINA FLUORADA OCT16				
Comments					
Sample Weight	0.0880 g	Outgas Temp	°C	Operator	
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Time	hrs	Analysis Time	970.1 min
Cross-Sec Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	P/Po Toler		End of Run	10/16/96 17:46
Nonideality	6.580E-05	Equil Time	2	File Name	GA05EVE.RAW
Molecular Wt	28.0134 g/mol			Station #	1



Date: 02/19/97

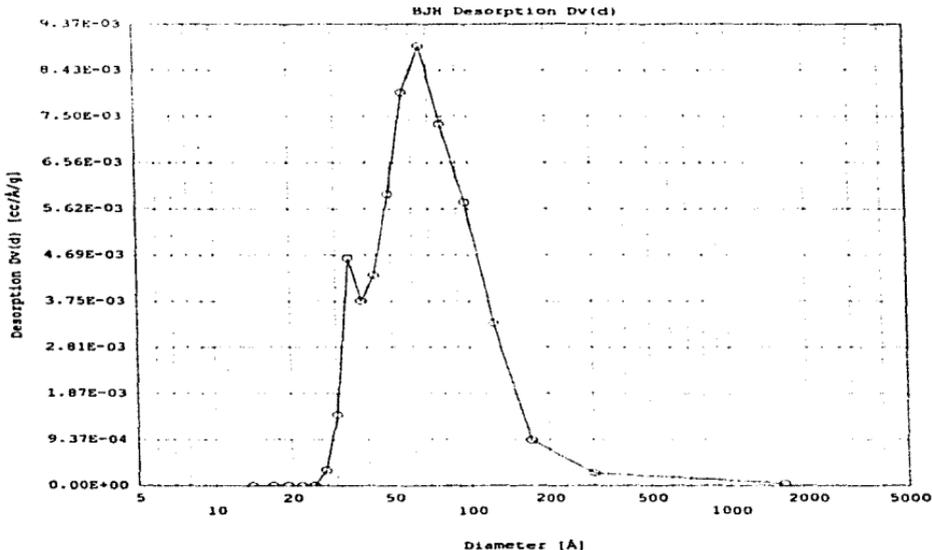
Quantachrome Corporation  
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report  
Autosorb for Windows® Version 1.14

APPENDIX F

Sample ID	GA05
Description	ALUMINA FLUORADA OCT16
Comments	
Sample Weight	0.0880 g
Absorbate	NITROGEN
Cross-Sec Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule
Nonideality	6.580E-05
Molecular Wt	28.0134 g/mol

Outgas Temp	°C	Operator
Outgas Time	hrs	Analysis Time
P/po Toler	3	End of Run
Equil Time	2	File Name
		Station #

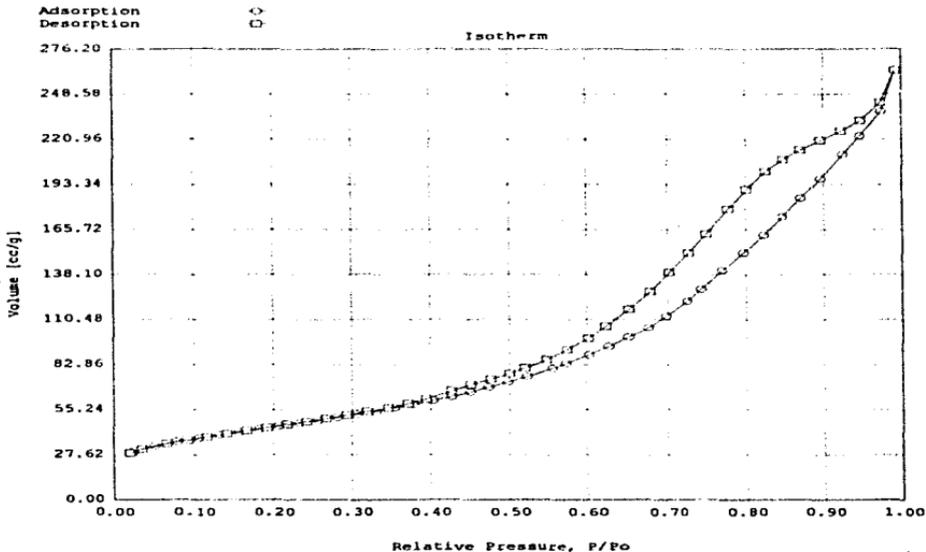
970.1 min  
10/16/96 17:46  
GA05EVE.RAW  
1



Date: 02/19/97

Quantachrome Corporation **APPENDIX F**  
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report  
Autosorb for Windows™ Version 1.14

Sample ID	MEVE20F				
Description	ALUMINA FLUORADA 20 w EVERARDO				
Comments					
Sample Weight	0.0700 g	Outgas Temp	°C	Operator	
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Time	hrs	Analysis Time	507.4 min
Cross-sec Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	P/Po Toler	3	End of Run	11/01/96 08:48
Nonideality	6.580E-05	Equil Time	2	File Name	MEVE20F.RAW
Molecular Wt	28.0134 g/mol			Station #	1



Date: 02/19/97

Quantachrome Corporation **APPENDIX F**  
Quantachrome Automated Gas Sorption System Report  
Autosorb for Windows™ Version 1.14

Sample ID	MEVE20F						
Description	ALUMINA FLUORADA 20 % EVERARDO						
Comments							
Sample Weight	0.0700 g						
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Temp	°C	Operator			
Cross-sec Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	Outgas Time	hrs	Analysis Time	507.4 min		
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	3	End of Run	11/01/96 08:48		
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	2	File Name	MEVE20F.RAW		
				Station #	1		

