

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

*“Efecto de los metales Ca, Ba y Cd en el
comportamiento catalítico de la alúmina fluorada para
reacciones de alquilación”*

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Maestra en Ingeniería Química

Área Procesos - Catálisis e Ingeniería de Reactores

P R E S E N T A

I. Q. Lilia del Carmen Ortiz Carrillo

Asesor: Dr. Martín G. Hernández Luna



México D. F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

Presidente: Dra. Gutiérrez Alejandre Aida

Secretario: Dr. Alcaraz Cienfuegos Jorge

Vocal: Dr. Herrera Najera Rafael

Primer Suplente: Dr. Roquero Tejeda Pedro

Segundo Suplente: Dr. Hernández Luna Martín Guillermo

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Investigación en Procesos E-223,
Conjunto "E" de Ingeniería Química,
Facultad de Química,
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del tema:

.....
Dr. Martín Hernández Luna

Sustentante:

.....
I. Q. Lilia del Carmen Ortiz Carrillo

Dedicada a Lía Zoé

Con todo mi amor hijita

Agradecimientos:

Al Dr. Martín Hernández Luna

Al Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos por su valioso tiempo

A la Dra. Aida Gutiérrez Alejandre, al Dr. Herrera Najera Rafael y al Dr. Roquero Tejada Pedro por su amable colaboración

Al personal de la U. S. A. I. por su apoyo técnico

Este trabajo de investigación fue posible realizarlo gracias al apoyo otorgado por:

La Universidad Nacional Autónoma de México

El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

A Mami por sus consejos y paciencia

A mis hermanas por confiar en mi

A mis hermanos y Papi por estar

A May y Carlos por el apoyo y asesoría técnica

A Roy, Pinkie y Rolfi por contagiarme de su buena vibra

Al resto de mi familia GRACIAS

A todas mis amigas por su apoyo en las buenas, las malas y las peores, en especial a JCK, Marisol, Karla y Karina

A todas las personas que participaron en mi vida durante este lapso de tiempo

Y por último a los chicos de la maestría y compañeros del lab se les agradece de todo corazón.

Capítulo 2. Desarrollo experimental	36
2.1. Método de preparación de catalizadores	36
2.1.1. Catalizadores sin dopar	36
2.1.2. Catalizadores dopados	37
2.2. Descripción del sistema de reacción	43
2.2.1. Equipo cromatográfico	44
2.3. Secuencia para realizar las pruebas de actividad	49
2.3.1. Interpretación de los datos generados por CG-FID/MSD	40
Capítulo 3. Resultados de las diferentes pruebas hechas a la alúmina fluorada	51
3.1. Temperatura de calcinación	52
3.2. Alúmina fluorada dopada	55
3.2.1. Con acetato de calcio	55
3.2.2. Con acetato de bario	58
3.2.3. Con acetato de cadmio	64
3.3. Catalizadores calcinados a 700° C	67
3.4. Ciclos de regeneración	79
3.4.1. Catalizadores sin dopar con ciclos de regeneración	80
3.4.2. Catalizadores dopados con ciclos de regeneración	84
3.5. Efecto del tipo de olefina reactivo en la distribución de productos	89
Capítulo 4. Caracterización de catalizadores	
4.1. Contenido de flúor	94
4.2. DRX	95
4.3. Acidez total	97
4.4. TG (Análisis termogravimétrico)	99
4.5. TPD (Desorción por temperatura programada) NH ₄ -TPD	102
Capítulo 5. Conclusiones	104
Referencias Bibliográficas	107

Resumen

Se realizó un estudio a catalizadores de alúmina fluorada para la reacción de alquilación a partir de isobutano con 2 buteno, con el fin de determinar el efecto en la distribución de productos al incorporar metales a dichos catalizadores, específicamente calcio, bario ó cadmio. La incorporación de estos metales permitió observar que la reacción de alquilación ocurre en sitios diferentes a los que dan lugar a la reacción de dimerización en la superficie del catalizador. Se probaron tres temperaturas de calcinación encontrando que la mejor distribución de productos se obtiene a una temperatura de 700° C, ya que hace más selectivo el catalizador hacia octanos saturados. Se observó que al TOS (time on stream) de 120 minutos, para los catalizadores calcinados previamente a 700° C dopados y no dopados, se obtiene la máxima relación de parafinas ocho con respecto a las olefinas ocho (P_8/O_8), por este motivo se agregó a la secuencia de operación ciclos de regeneración (CR), con el fin de reestablecer una alta relación de P_8/O_8 , encontrando que solo es posible regenerar la selectividad a parafinas ocho de los catalizadores que no fueron dopados. Después se hizo una comparación sobre el efecto que tiene el cambiar la olefina reactivo, es decir, de utilizar 2-buteno sustituirlo por isobuteno, encontrando principalmente que con el isobuteno se mantiene durante las 16 horas de reacción la producción de 2,2,4 trimetil pentano, siendo esta una de las parafinas con mayor índice de octano (RON) e igual a 100. En las pruebas de caracterización, resalta en el análisis por difracción de rayos X (DRX) que a partir de una temperatura de 500° C de calcinación, la alúmina fluorada es un material estable pues al aumentar la temperatura de calcinación, los espectros de DRX de las tres temperaturas a las que fue calcinada la alúmina no cambian notablemente. Las pruebas de acidez total, son la base del cálculo para la incorporación de los metales que dopan (Ca, Ba y Cd). Las pruebas de análisis termogravimétrico (TG) y desorción a temperatura programada de amoniaco (NH_3 -TPD) fueron hechas para tratar de identificar cuáles son los pasos determinantes durante la preparación y operación que favorecen al catalizador para dar una mejor distribución de productos, es decir una mayor producción de parafinas ramificadas.

Abstract

A study to fluorinated alumina was made for the reaction of alkylation from isobutane with 2 butene, with the purpose of determining the effect in the distribution of products when incorporating metals to catalytic sayings, specifically calcium, barium or cadmium. The incorporation of these metals allowed to observe that the reaction of alkylation happens in sites different from which gives rise to the reaction of dimerization in the surface of the catalyst. Three temperatures of calcination were proven finding that the best product distribution is obtained to a temperature of 700° C, since makes the catalyst more selective towards saturated octanes. It was observed that to the TOS (Time on stream) of 120 minutes, for the catalysts calcined previously to 700° C drugged and not drugged, one does not obtain the maximum paraffin relation eight with respect to olefins eight (P_8/O_8), for this reason added to the operation sequence cycles of regeneration (CR), with the purpose of reestablishing a high relation of P_8/O_8 , finding that single it is possible to regenerate the selectivity to paraffins eight of the catalysts that were not drugged. Later a comparison was made on the effect that has changing the reactive olefin, that is to say, to use 2-butene to replace it by isobutene, finding that with the isobutene the production of stays during the 16 hours of reaction 2.2.4 trimetil pentane, being this one of paraffins with Research Octane Number (RON) and equal to 100 mainly. In the characterization tests, it stands out in the analysis by diffraction X ray (DRX) that from a temperature of 500° C of calcination, fluorinated alumina is a stable material then when increasing the temperature of calcination, the report of DRX of the three temperatures to which alumina was calcined do not change remarkably. The tests of total acidity, are the base of the calculation for the incorporation of the metals that drug (Ca, Ba and Cd). The tests of termogravimetric analysis (TG) and desortion to programmed temperature of ammonia (NH_3 -TPD) were made to try to identify which are the determining steps during the preparation and operation that favor to the catalyst to give one better product distribution, that is to say, a greater graft paraffin production.

Introducción

Esquema I.1. Reacción de alquilación (simplificada)	2
---	---

Capítulo 1

Esquema 1.1. Reacciones típicas en el proceso de desintegración catalítica	7
--	---

Esquema 1.2. Objetivos del proceso de isomerización	7
---	---

Esquema 1.3. Ciclo de reformación	8
-----------------------------------	---

Esquema 1.4. Alquilación y reacciones secundarias	24
---	----

Capítulo 2

Esquema 2.1. Secuencia de síntesis del catalizador	30
--	----

Esquema 2.2. Cambio de sitio Lewis a Brønsted	31
---	----

Esquema 2.3. Efecto del flúor en la alúmina	31
---	----

Figuras

Pág.

Capítulo 1

Figura 1.1. Diagrama de flujo del proceso SO_4^{-2}	9
Figura 1.2. Diagrama del reactor utilizado en el proceso efluente de refrigeración	10
Figura 1.3. Diagrama de flujo del arreglo efluente de refrigeración	10
Figura 1.4. Diagrama de flujo del proceso con reactor cascada	11
Figura 1.5. Diagrama de flujo del proceso Phillips	12
Figura 1.6. Diagrama de flujo del proceso UOP	13
Figura 1.7. Estructura de un grupo sulfonilo	17
Figura 1.8. Estructura típica del Nafión	18
Figura 1.9. Estructura resultante de la fluoración de una resina acilada	19
Figura 1.10. Formación del carbocatión	24
Figura 1.11. Enlace del carbocatión con la olefina	25
Figura 1.12. Formación de isómeros	25
Capítulo 2	
Figura 2.1. Diagrama de calcinación	27
Figura 2.2. Alúmina fluorada dopada	32
Figura 2.3. Sistema de Reacción	34

Gráficas

Pág.

Capítulo 2

Gráfica 2.1. Rampas en el horno para el programa 100PTLN	35
Gráfica 2.2. Señal del FID cuando Pop es de 155 psi	37
Gráfica 2.3. Señal del FID cuando Pop es de 90 psi	37
Gráfica 2.4. Señal del FID cuando Pop es de 100 psi	38
Gráfica 2.5. Señal del FID cuando Pop es de 80 psi	38

Capítulo 3

Gráfica 3.1. Comportamiento catalítico de la alúmina fluorada por cambio de la temperatura de calcinación	42
Gráfica 3.2. Zona de alta selectividad de P_8	43
Gráfica 3.3. Cambio de selectividad de P_8 y de O_8	44
Gráfica 3.4. Distribución de P_8 y O_8 en fracción mol con A10DCA como catalizador	46
Gráfica 3.5. Catalizador dopado al 10% de NTSA con calcio	47
Gráfica 3.6. Distribución de P_8 y O_8 en fracción mol con A10DBA como catalizador	49
Gráfica 3.7. Catalizador dopado al 10% de NTSA con bario	50
Gráfica 3.8. Distribución de P_8 y O_8 en fracción mol con AFD2BA como catalizador	51
Gráfica 3.9. Catalizador dopado al 6.2% de NTSA con bario	52
Gráfica 3.10. Distribución de P_8 y O_8 en fracción mol con AD5RBA como catalizador	53
Gráfica 3.11. Catalizador dopado al 3.5% de NTSA con bario	53
Gráfica 3.12. Distribución de P_8 y O_8 en fracción mol con A10DCD como cat.	55
Gráfica 3.13. Catalizador dopado al 10% de NTSA con cadmio	56

Gráfica 3.14. Señal del FID para el catalizador AF700E al TOS de 120 min (1ª parte)	58
Gráfica 3.15. Señal del FID para el catalizador AF700E al TOS de 120 min (2ª parte)	59
Gráfica 3.16. Señal del FID para el catalizador AF700E al TOS de 120 min (3ª parte)	59
Gráfica 3.17. Distribución de productos al TOS de 120 min para AF700E	60
Gráfica 3.18. Señal del FID para el catalizador A10DBA al TOS de 120 min (1ª parte)	62
Gráfica 3.19. Señal del FID para el catalizador A10DBA al TOS de 120 min (2ª parte)	62
Gráfica 3.20. Señal del FID para el catalizador A10DBA al TOS de 120 min (3ª parte)	63
Gráfica 3.21. Distribución de productos al TOS de 120 min para A10DBA	64
Gráfica 3.22. Señal del FID para el catalizador A10DCD al TOS de 120 min (1ª parte)	66
Gráfica 3.23. Señal del FID para el catalizador A10DCD al TOS de 120 min (2ª parte)	66
Gráfica 3.24. Señal del FID para el catalizador A10DCD al TOS de 120 min (3ª parte)	67
Gráfica 3.25. Distribución de productos al TOS de 120 min para A10DCD	68
Gráfica 3.26. Tendencia de las P ₈ y O ₈ con el catalizador AF700A (CR)	71
Gráfica 3.27. Tendencia de las P ₈ y O ₈ con el catalizador AF700B (CR)	72
Gráfica 3.28. Tendencia de las P ₈ y O ₈ con el catalizador AF700D (CR)	74
Gráfica 3.29. Tendencia de las P ₈ y O ₈ con el catalizador AD10BA (CR)	76
Gráfica 3.30. Tendencia de las P ₈ y O ₈ con el catalizador AD1ACD (CR)	77
Gráfica 3.31. Influencia de la olefina reactivo en el perfil de las parafinas y olefinas ocho	80
Gráfica 3.32. Distribución de productos cuando la olefina reactivo es isobuteno (catalizador AF4IBA)	81

Gráfica 3.33. Distribución de productos cuando la olefina reactiva (OR) es isobuteno (catalizador AF700E)	82
---	----

Capítulo 4

Gráfica 4.1. Análisis DRX a alúmina fluorada 4%N calcinada a 500° C	85
Gráfica 4.2. Análisis DRX a alúmina fluorada 4%N calcinada a 600° C	85
Gráfica 4.3. Análisis DRX a alúmina fluorada 4%N calcinada a 700° C	86
Gráfica 4.4. Efecto de la Tcal en la acidez total	88
Gráfica 4.5. Análisis termogravimétrico/térmico diferencial (TG/DTA) del catalizador AF700E	89
Gráfica 4.6. Análisis termogravimétrico/térmico diferencial (TG/DTA) del catalizador AF700D	90
Gráfica 4.7. Análisis termogravimétrico/térmico diferencial (TG/DTA) del catalizador AD1ABA	90
Gráfica 4.8. Análisis TPD de los catalizadores AF700C y AD10BA después de reacción	92

Tablas

Pág.

Capítulo 1

Tabla 1.1. Productos obtenidos del proceso de desintegración catalítica	6
Tabla 1.2. Distribución de un alquilado con los catalizadores líquidos	14
Tabla 1.3. RON y MON de alquilados con diferente olefina reactivo y catalizador	15
Tabla 1.4. Estructura de poro de algunas zeolitas utilizadas para alquilación	16
Tabla 1.5. Distribución normalizada de TMP's para la alquilación de isobutano con 2-buteno después de 3 hr. Comparado con una zeolita [35]	18
Tabla 1.6. Efecto de la Tcal para un catalizador $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	19
Tabla 1.7. Efecto de la Tcal para un catalizador $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	20
Tabla 1.8. Procesos de alquilación usando sólidos como catalizador en etapa de planta piloto	21

Capítulo 2

Tabla 2.1. Catalizadores preparados y utilizados en reacción	29
Tabla 2.2. Rampas del programa 100PTLN	35
Tabla 2.3. Condiciones de operación del reactor	36

Capítulo 3

Tabla 3.1. Resumen de catalizadores utilizados y condiciones de reacción durante la alquilación de $i\text{P}_4/\text{O}_4^-$	41
Tabla 3.2. pK's del sodio, bario, calcio y cadmio	45
Tabla 3.3. Distribución de productos obtenida para el catalizador A10DCA	45
Tabla 3.4. Distribución de productos obtenida para el catalizador A10DBA	48
Tabla 3.5. Distribución de productos obtenida para el catalizador AFD2BA	50
Tabla 3.6. Distribución de productos obtenida para el catalizador AD5RBA	52

Tabla 3.7. Distribución de productos obtenida para el catalizador A10DCD	54
Tabla 3.8. Compuestos obtenidos al TOS de 120 min para el catalizador AF700E	58
Tabla 3.9. Compuestos obtenidos al TOS de 120 min para el catalizador A10DBA	61
Tabla 3.10. Compuestos obtenidos al TOS de 120 min para el catalizador A10DCD	65
Tabla 3.11. Variables en la secuencia de limpieza para los ciclos de regeneración	69
Tabla 3.12. Distribución de productos para el catalizador AF700A (CR)	70
Tabla 3.13. Distribución de productos para el catalizador AF700B (CR)	72
Tabla 3.14. Distribución de productos para el catalizador AF700D (CR)	73
Tabla 3.15. Distribución de productos para el catalizador AD10BA (CR)	75
Tabla 3.16. Distribución de productos para el catalizador AD1ACD (CR)	77
Tabla 3.17. Conversión calculada utilizando el 2-trans buteno como reactivo limitante	78
Tabla 3.18. Distribución de productos cuando la olefina reactivo es isobuteno (catalizador AF4IBA)	79
Tabla 3.19. Distribución de productos cuando la olefina reactivo es 2 buteno	82
Capítulo 4	
Tabla 4.1. Contenido de flúor Nominal y Experimental determinado por EDS-X	84
Tabla 4.2. Acidez total	87
Tabla 4.3. Distribución de la fuerza ácida de los catalizadores AF700C y AD10BA	93

Nomenclatura

Capítulo 1

H0	acidez Hammett	
$w_{liq_{prod}/g_{cat}}$	h	peso del líquido producido entre gramo de catalizador por hora
Slc	selectividad	
%w	por ciento peso	
DRX	difracción de Rayos X	
Tcal	temperatura de calcinación	

Capítulo 2

4%N	cuatro por ciento en peso nominal
Pop	presión de operación
Tcal	temperatura de calcinación
iC4	isobutano
2C4=	2 buteno

Capítulo 3

cal	calcinación
rc	reacción
Prt/40 min	pretratamiento durante 40 minutos
P op	presión de operación
Pi i=5...12	parafina de i carbonos
Oi i=5...12	olefina de i carbonos
$P_8/O_8 \text{ MAX}$	selectividad máxima de las parafinas 8 sobre las olefinas 8
HC	hidrocarburo
FID	Detector de Ionización de Flama
Tlim	temperatura de limpieza
tm	tiempo de limpieza
th	tiempo de reacción
CR	ciclos de regeneración
OR	olefina reactivo

Capítulo 4

Tcal	temperatura de calcinación
DRX	difracción de rayos X
CR	ciclos de regeneración
TPD	desorción a temperatura programada

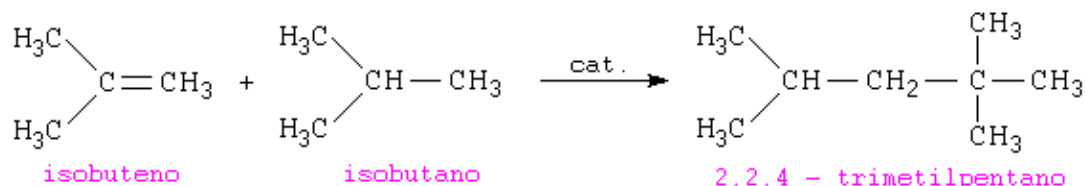
Introducción

La alquilación es uno de los procesos de refinación más importantes; en éste, los subproductos C₄ de la unidad de craqueo catalítico son convertidos en gasolina de alquilación también llamada alquilado; en sus inicios el proceso tuvo como objetivo obtener un combustible aplicable a aviones de turbohélice, y aumentar el rendimiento de gasolina a partir de las diversas corrientes ligeras producidas en la refinería, pero actualmente su objetivo es producir una fracción cuyas características tanto técnicas (alto octano; cerca de 95) como ambientales (baja presión de vapor, no contener aromáticos ni olefinas y baja actividad fotoquímica) la hacen hoy en día, uno de los componentes más importantes de la gasolina reformulada pues permite una combustión excelente al estar formada principalmente por parafinas ramificadas de baja actividad.

La producción de gasolina reformulada se ha visto afectada por las nuevas leyes sobre contaminación atmosférica producida por los motores de explosión interna. La calidad de la gasolina se ha tenido que ajustar en países de Europa, Estados Unidos de América, Japón y México, entre otros, llevando a cabo acciones como: reducción en la volatilidad, límites en el contenido de aromáticos (especialmente benceno), reducción de olefinas, reducción de azufre y eliminación de plomo. En México la NOM-086-ECOL-1994 y la NOM-CCAT-004-ECOL/1993 [1,2] se refieren a las especificaciones relativas a las propiedades físicas y químicas de la gasolina, y se cuenta desde 1996 con valores aún menores que los fijados por la Unión Europea (UE) en cuanto a olefinas, aromáticos, benceno y presión de vapor Reid (RVP). Bajo estas normas, en principio parece que la reformulación de gasolina implica una reducción en la cantidad total de la gasolina disponible, así como un decremento en el número de octano pues se exige remover la mayoría de los componentes de alto octanaje claves en la gasolina.

Debido a todo lo anterior, resulta muy importante encontrar las condiciones que lleven a aumentar la proporción de trimetil pentanos en la producción de alquilado, entre estos trimetil pentanos (TMP) se encuentra el 2,2,3-trimetil

pentano, cuyo valor de octano es alto (RON = 100), en el proceso de alquilación de isobutano con butenos (esquema I.1); lo cual también implica encontrar un nuevo proceso de producción de alquilado que sea más sencillo, limpio y seguro en comparación a los que actualmente existen. De esta manera se podría aumentar la capacidad de producción de gasolina de alquilado, que actualmente constituye solo el 4% en volumen del total de gasolina producida en nuestro país.



Esquema I.1. Reacción de alquilación (simplificada)

En la actualidad, sólo se usan para procesos comerciales de alquilación H₂SO₄ concentrado y HF como catalizadores líquidos, lo que frena el incremento en la capacidad de producción de gasolina de alquilado por ser esos ácidos altamente corrosivos, contaminantes y, en el caso del HF, altamente tóxico.

El reemplazo de ácidos en fase líquida por sólidos ácidos como catalizadores evitaría problemas de corrosión del reactor y problemas ambientales de disposición final del catalizador usado; además, sería fácil su recuperación de la mezcla de reacción, lo que permite una operación continua, regeneración y reutilización del catalizador.

De esta manera, es que a la fecha existen numerosas investigaciones buscando mejoras al catalizador y al proceso de alquilación. El problema más común es la rápida desactivación de los catalizadores sólidos ácidos, observado en distinta medida no solo en la alúmina fluorada [22, 23, 24, 25, 26, 27, 31] sino también en otros sólidos como haluros soportados, resinas de intercambio iónico de acidez fuerte [9], zeolitas [8, 13, 17, 19, 32, 36, 37], heteropoliácidos [14, 15, 20, 28, 30, 36], zirconia sulfatada [18, 27, 41] entre otros, haciéndolos inaplicables a nivel comercial, sobre todo por razones de tipo económico. Sin embargo se sigue investigando teniendo como única meta el reemplazo de ácidos en fase

líquida por sólidos ácidos como catalizadores, que evitaría problemas tanto de corrosión del reactor como de carácter ambiental. Es obvio que también se facilitaría la separación de la mezcla de reacción y , adicionalmente, la posibilidad de regenerar el catalizador.

En el presente trabajo se retoma el dopar a la alúmina fluorada con bario [26] cambiando el porcentaje de dopaje (capítulo 3) y utilizando dos nuevos metales que no han sido utilizados; calcio y cadmio. Esto partiendo de la hipótesis de que el sitio de alquilación es diferente al sitio de dimerización, se hicieron pruebas con alúmina fluorada buscando inhibir algunos de los sitios de dimerización con sales que en disolución tuvieran intercambio de iones metálicos por H^+ . Al observar que a un TOS (time on stream) de 120 minutos para los catalizadores calcinados a $700^{\circ} C$ dopados y no dopados, se obtiene la mayor selectividad de parafinas y la mínima a olefinas se implementaron ciclos de limpieza (ciclos de regeneración =CR=) al catalizador, buscando recuperar dicha selectividad. Con anterioridad ya se habían usado ciclos de regeneración pero para otros catalizadores sólidos [3, 4, 5, 15].

Esta tesis es la continuación de varios proyectos de investigación sobre la reacción de alquilación en presencia del catalizador sólido ácido alúmina fluorada [22, 23, 24, 25, 26, 27], utilizando una mezcla de isobutano con 2 trans-buteno (10:1) balanceada con nitrógeno en un reactor tubular catalítico gas-sólido.

Objetivos

1. Evaluar el efecto de Ca, Ba y Cd, cuando son incorporados a la alúmina fluorada sobre la distribución de productos de alquilación, principalmente para determinar si con ellos se inhibe la reacción de dimerización.
2. Estudiar el comportamiento del catalizador al ser sometido a ciclos de regeneración, revisando la actividad catalítica y selectividad hacia iP8 (isoparafinas de ocho carbonos) en función del TOS (time on stream)
3. Establecer la temperatura de calcinación del catalizador, que le confiera su mayor selectividad para la reacción de alquilación.

Capítulo 1. Panorama General

1.1. *Procesos industriales para obtener gasolina.*

Al mencionar que existen procesos industriales para obtener gasolina, se concluye que la destilación de crudo no provee la cantidad suficiente y además, la calidad que se obtiene del crudo directamente ya no es útil en los automóviles modernos. La manera de resolver el problema consiste en transformar de diversas maneras los cortes del crudo, es decir reestructurando las moléculas originales en estructuras más útiles para ser quemadas en un automóvil. Al final de la primera Guerra Mundial era claro que la composición de la gasolina desempeñaba un papel vital en el buen funcionamiento de los autos, sobre todo cuando se decidió que era necesario mejorar la eficiencia mecánica de los aparatos incrementando la relación de compresión. En los laboratorios de General Motors se inició una campaña de investigación para determinar cómo los hidrocarburos se quemarían sin producir detonaciones indeseables en el motor. Se estableció que los hidrocarburos aromáticos eran los más resistentes y las parafinas las menos. Los alcoholes, como carburantes, se observó, que prevenían la detonación. Era necesario fortalecer la industria de la transformación química para obtener los productos deseados, los grandes laboratorios se pusieron a trabajar y surgieron los procesos necesarios para aumentar la calidad y cantidad de productos deseables como componentes en la gasolina.

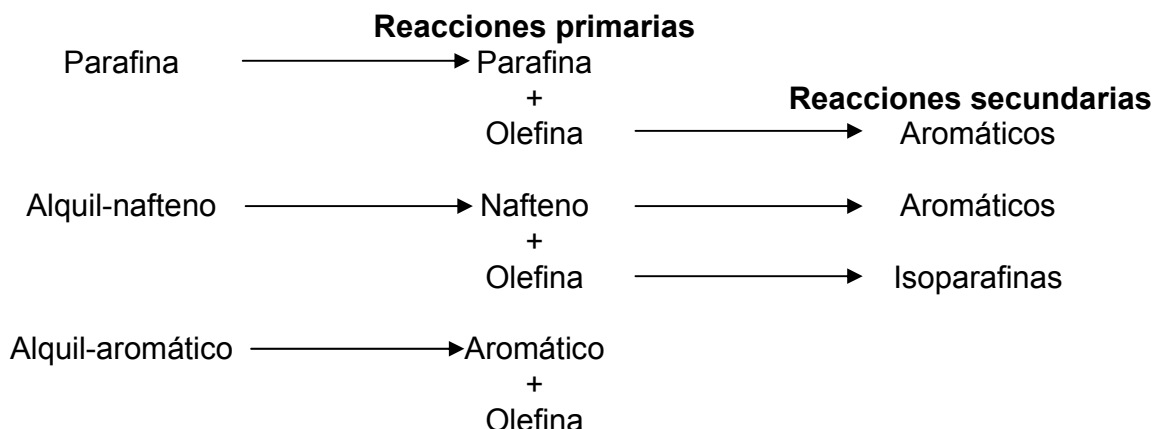
1.1.1. Desintegración catalítica. En el proceso se rompen hidrocarburos de cadena larga que componen el gasóleo pesado, generándose gasolina que contiene 30% de aromáticos y de 20% a 30% de olefinas, además de compuestos más ligeros. De todos los procesos de conversión que existen la desintegración representa 57% de la capacidad total a nivel mundial.

Ya en 1861 se sabía que calentando las fracciones pesadas del crudo, se generaban las llamadas “reacciones de desintegración” que conducían a la

formación de fracciones de hidrocarburos más ligeros. El desarrollo fundamental del proceso se debe a Eugene Houdry (1892), ingeniero francés quien se inició en la fabricación de acero, y que gustaba de competir en carreras de autos, pero pronto aprendió que las limitaciones de la máquina eran resultado de la calidad del carburante. Sus experimentos con gasóleos de Venezuela y catalizadores de tipo arcilloso condujeron a la primera planta de procesamiento en EUA a mediados de los años 30. En la Tabla 1.1 se muestran las propiedades y destino de los productos de la desintegración catalítica. Las reacciones principales que se llevan a cabo en el proceso se presentan en el esquema 1.1. La desintegración es un proceso de conversión de los productos pesados, llamados *residuales*, a otros más ligeros y de mayor valor. La alimentación a esta unidad viene directamente de la torre de la destilación y sus productos, entre ellos la gasolina, que tiene distintos destinos en la refinería.

Producto	Propiedades	Destino
Coque		Consumido en el proceso
Etano y ligeros		Gas combustible
Propileno	Olefínico	Carga de alquilación
Propano		Venta de propano, gas combustible
Butileno	Olefínico	Carga de alquilación
Isobutano		Carga de alquilación
n-Butano	93 RON, 92 MON, 51.6 RVP	Mezclado de gasolinas
Pentano y gasolinas	92-99 RON, 78-95 MON	Mezclado de gasolinas
Aceite cíclico ligero	API menor a la de la alimentación (12° a 25° API) Bajo índice de cetano	Combustible destilado
Aceite cíclico pesado	API muy baja (-5° a 10° API)	Combustóleo residual reciclado Carga de coquización

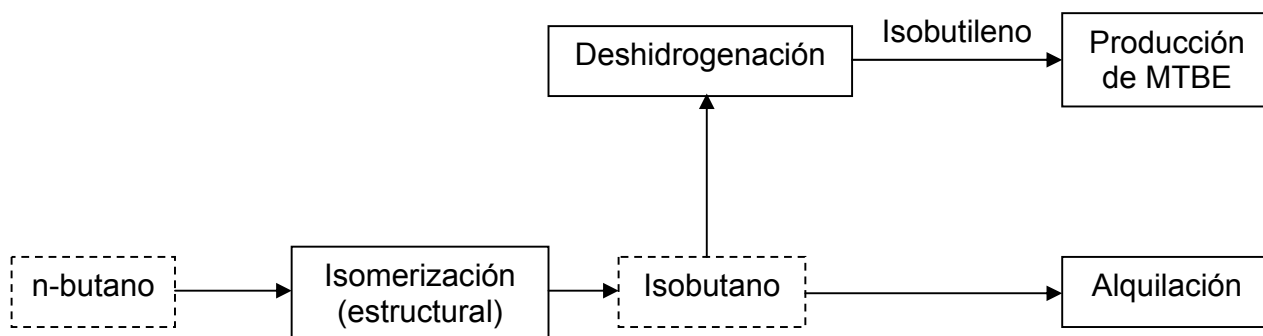
Tabla 1.1. Productos obtenidos del proceso de desintegración catalítica



Esquema 1.1. Reacciones típicas en el proceso de desintegración catalítica

1.1.2. *Isomerización.* Convierte las cadenas de moléculas lineales en hidrocarburos isómeros de cadenas ramificadas. El proceso es una fuente alterna para incrementar el octanaje de la gasolina y generalmente su materia prima es la gasolina natural que se separa del crudo por destilación. En el esquema 1.2 se muestran algunos objetivos que tiene el proceso.

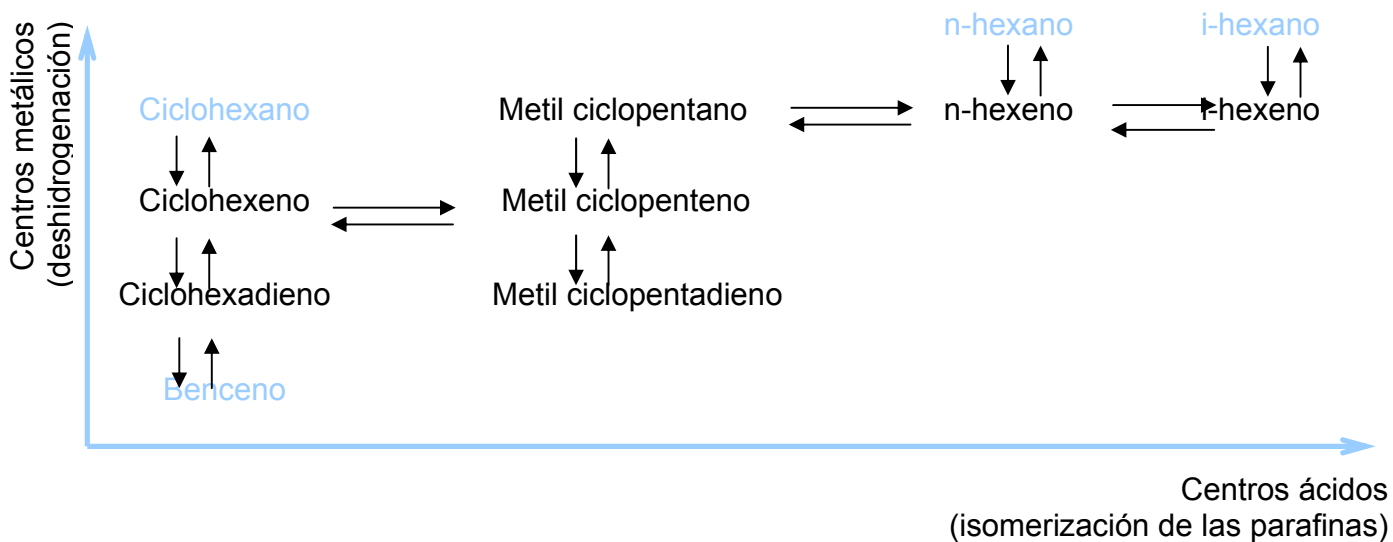
La reacción para el caso de la transformación del n-butano a isobutano fue descubierta por Herman Pines y Vladimir Ipatieff, éste último, fue inventor de numerosos procesos catalíticos para la transformación de hidrocarburos.



Esquema 1.2. Objetivos del proceso de isomerización

1.1.3. *Reformación.* Se convierten los hidrocarburos saturados en aromáticos, el producto final tiene el 60% de ellos, además de generar

isoparafinas. Este proceso nació en los años 30 y la primera planta fue construida en 1940. Inicialmente el proceso no se concibió para obtener gasolina sino para producir tolueno, con el cual se genera el trinitrotolueno. La reformación es un proceso que aumenta el octanaje de una corriente y su destino es formar parte de la gasolina. A nivel industrial se lleva a cabo en presencia de un catalizador bifuncional, con centros ácidos (brindados por la alúmina) y centros metálicos (proporcionados por el Platino) de Pt-Sn/Al₂O₃. Vladimir Haensel sentó los principios básicos de este proceso. En el esquema 1.3 se describe el ciclo de reacción de la reformación



Esquema 1.3. Ciclo de reformación

1.1.4. Alquilación. Es una síntesis química por medio de la cual se unen olefinas ligeras (propileno y/o butenos producidos en el proceso FCC) con isobutano (proveniente de la fracción de gas LP recuperada en la destilación atmosférica del petróleo y complementada con corrientes equivalentes del procesamiento del gas natural). Al resultado de la síntesis se le denomina alquilado o gasolina alquilada, producto constituido por componentes isoparafínicos cuyos puntos de ebullición se ubican dentro del intervalo de la gasolina.

La alquilación es un proceso catalítico que requiere de un catalizador de naturaleza ácida fuerte, y se utilizan para este propósito ya sea ácido fluorhídrico o ácido sulfúrico. [7, 8, 38, 39, 42, 43, 53]

1.1.4.a. Proceso de alquilación con H_2SO_4

Las unidades de alquilación con H_2SO_4 están basadas en tres diseños:

Proceso de alquilación con H_2SO_4 : este sistema consiste en un intercambiador de calor, un reactor y una bomba de recirculación; donde el tiempo de residencia promedio de los hidrocarburos es de 20 a 30 min. La corriente de isobutano/olefina se mezcla con el H_2SO_4 antes de la bomba de entrada. Altas temperaturas son alcanzadas debido a la relación ácido/hidrocarburo que se alimenta. La emulsión se manda al intercambiador de calor para retirar el calor de reacción. Después la emulsión se envía a una columna vertical llamada reactor *time-tank*, donde se llevan a cabo las reacciones de alquilación. Luego el ácido es removido de la corriente de salida y recirculado hacia la bomba de entrada. La fase de hidrocarburos recibe un tratamiento cáustico y con agua para remover el ácido restante y los mezcla de productos es separada en isobutano, alquilado, n-butano y propano; el isobutano es regresado a la sección de reacción.

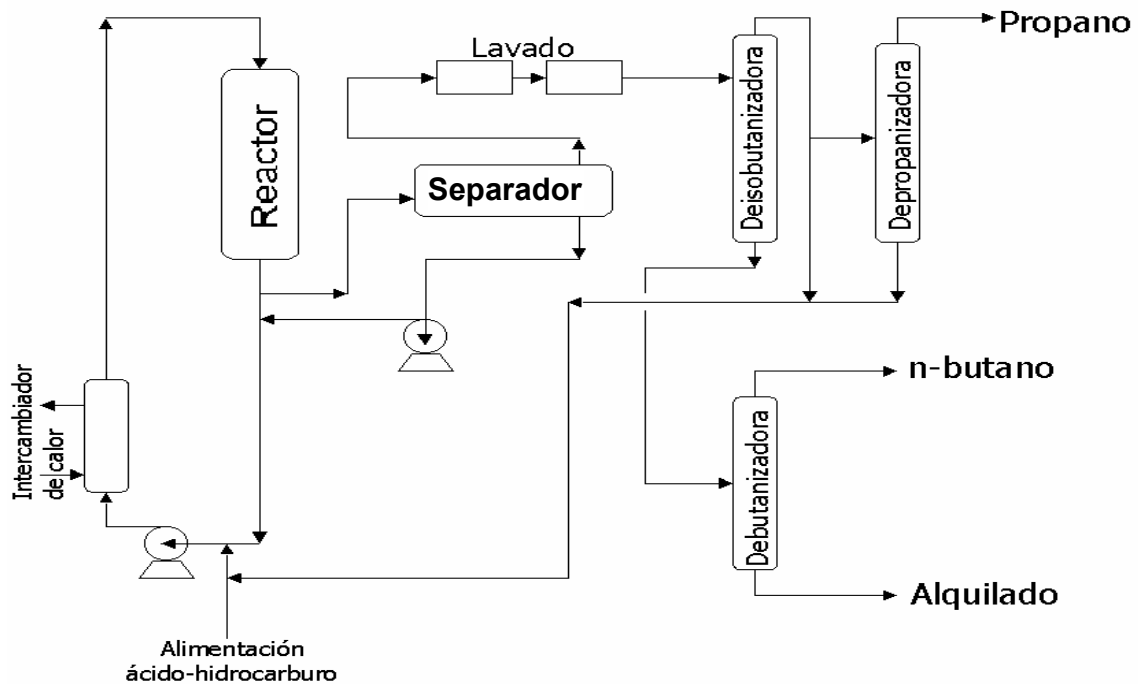


Figura 1.1. Diagrama de flujo del proceso SO_4^{2-}

Proceso del efluente de Refrigeración: más del 60% del alquilado que se obtiene usando el ácido sulfúrico como catalizador, es mediante este proceso. Consiste de un reactor de tubos, en ellos entra el refrigerante y por el lado de la coraza entra el ácido y la mezcla de hidrocarburos como muestra la figura 1.2

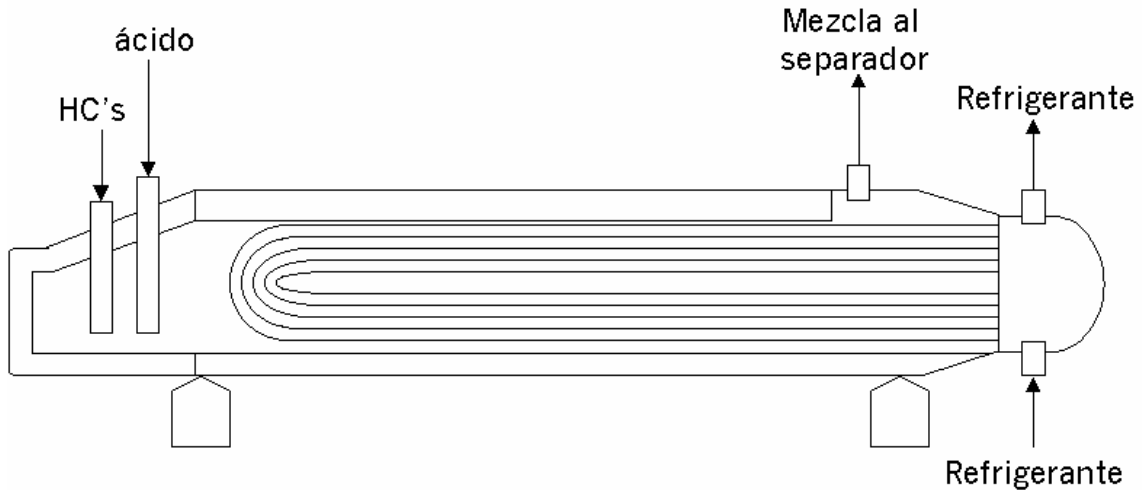


Figura 1.2. Diagrama del reactor utilizado en el proceso efluente de refrigeración

En este proceso ocurre al mismo tiempo la reacción y el enfriamiento a diferencia del proceso anterior.

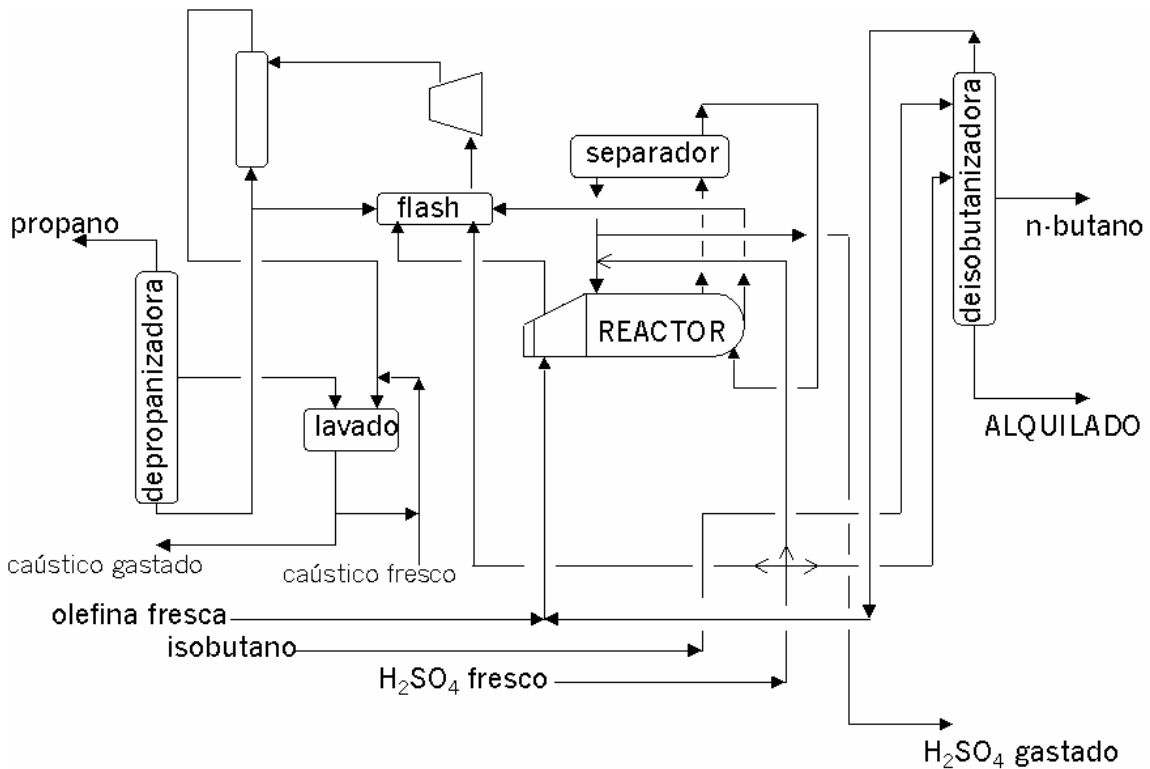


Figura 1.3. Diagrama de flujo del arreglo efluente de refrigeración

Proceso con reactor cascada: en este proceso los reactores están dentro de un tanque en el cual hay de tres a siete etapas de reacción. El ácido y el isobutano son alimentados en la primera etapa del reactor y la olefina se alimenta distribuida en todas las etapas. El isobutano que no reacciona y el ácido son recirculados. En este arreglo el enfriamiento se lleva a cabo en otro equipo, como se ve en la figura 1.4. Una ventaja de este arreglo es la alta relación isobutano/olefina que se puede manejar, en comparación al proceso del efluente de refrigeración. Sin embargo por el alto tiempo de residencia que se maneja, se permite que las reacciones indeseables ocurran obteniendo un alquilado de menor calidad.

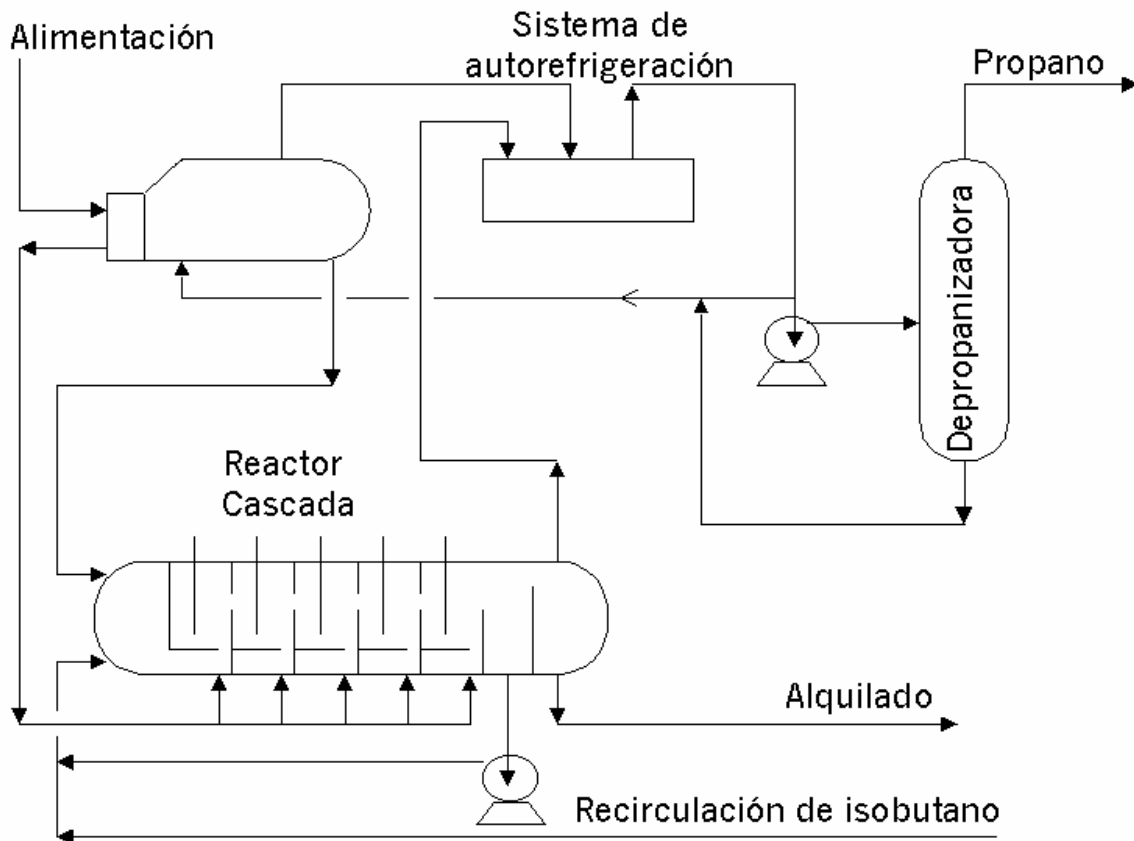


Figura 1.4. Diagrama de flujo del proceso con reactor cascada

En conclusión el proceso de time-tank, produce un mejor alquilado que en los otros dos procesos, además de que se puede separar el alquilado y el isobutano que no reaccionó por destilación, sin embargo el consumo de energía

para el proceso y para enfriar es muy alto en comparación a los otros dos. Los procesos del efluente de refrigeración y con reactor en cascada ocupan las mismas condiciones de operación y el mismo tipo de alimentación de reactivos, la diferencia es que se obtiene un mejor alquilado en el primero, pero el reactor en cascada necesita un menor consumo de ácido.

1.1.4.b. Proceso de alquilación con HF

Existen dos tipos de procesos para este catalizador

Proceso Phillips: se alimentan en contra corriente el ácido y la mezcla de reactivos, luego la corriente de reacción se envía a una columna, donde en la parte de arriba se separa el HF de la fase de hidrocarburos y esa corriente rica en HF sigue un proceso de purificación como se muestra en la figura 1.5. Usualmente son retiradas las corrientes de n-butano y propano. Además después de dejar esta unidad, las corrientes reciben un tratamiento con KOH para eliminar el ácido residual. La operación típica de este proceso es: 2° a 5° C sobre la temperatura de congelación del agua, presiones en el rango de 6 a 9 bares para así mantener todas las corrientes en fase líquida y la relación isobutano/olefina es de 10 a 15.

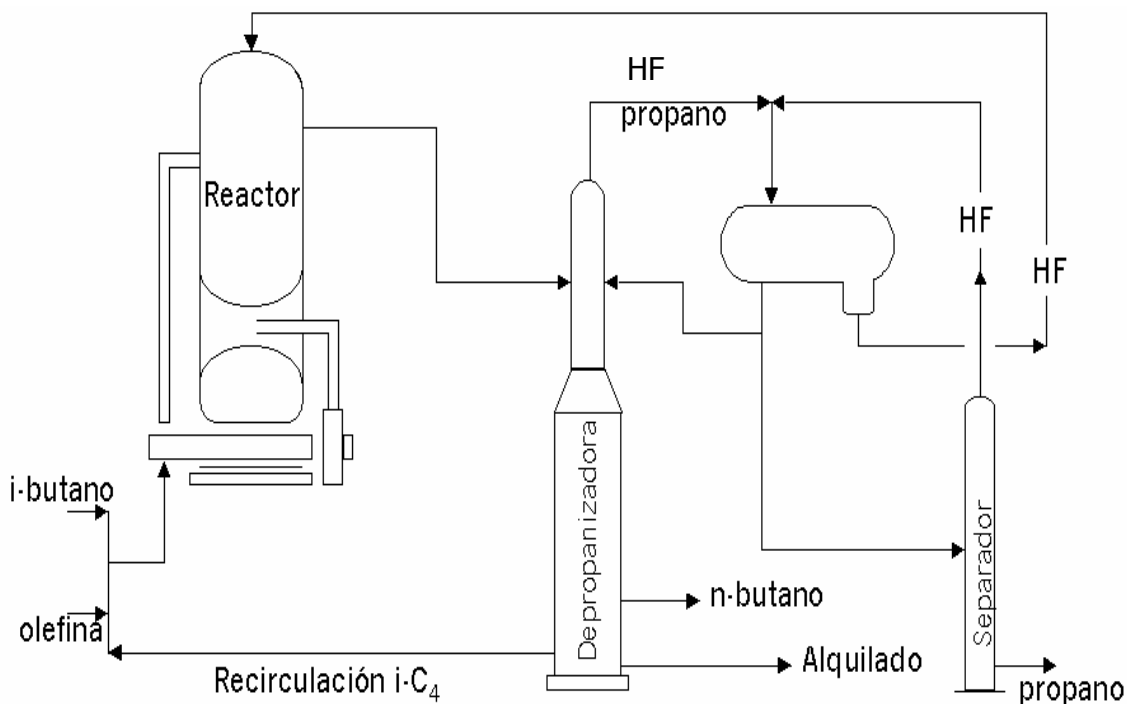


Figura 1.5. Diagrama de flujo del proceso Phillips

Proceso UOP: en este proceso la mezcla de isobutano/olefina entra en un reactor vertical que cuenta con un intercambiador de calor, manteniendo la reacción en un nivel deseable, y el HF se alimenta por el fondo del reactor como muestra la figura 1.6. La corriente de reacción es enviada a separación, donde el ácido es recuperado y recirculado al reactor, la corriente de hidrocarburos se envía a un “iso-separador”, donde el alquilado se obtiene en el fondo de la columna y de ahí es enviado a un tratamiento con KOH; la corriente del domo del iso-separador consiste en isobutano, propano y HF. En plantas de alta capacidad, se utiliza más de un reactor, los cuales son arreglados en serie. Este proceso resulta de alta efectividad en la relación isobutano/olefina que se refleja en el alquilado de alta calidad que produce.

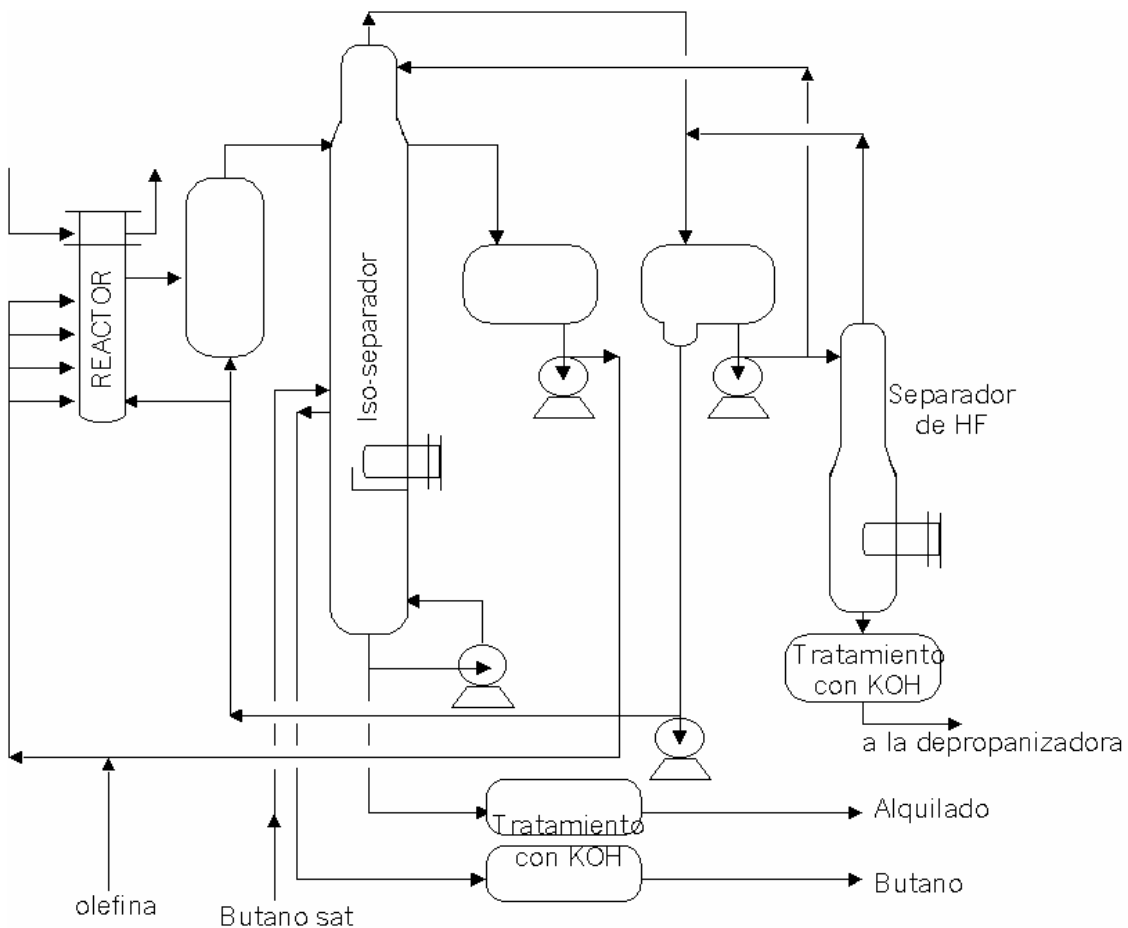


Figura 1.6. Diagrama de flujo del proceso UOP

1.1.4.c. Comparación de los alquilados obtenidos con H_2SO_4 y HF como catalizador

Compuesto	H ₂ SO ₄ (%vol)	HF (%vol)
Propano	0.05	---
Isobutano	0.04	0.13
n-butano	0.92	4.87
Isopentano	8.76	5.1
n-pentano	0.23	0.01
2,2 dimetil butano	---	---
2,3 dimetil butano	5.36	2.38
2 metil pentano	1.29	0.91
3 metil pentano	0.64	0.4
n-hexano	---	---
2,2 dimetil pentano	0.25	0.17
2,4 dimetil pentano	3.62	1.95
2,2,3 trimetil butano	0.01	---
3,3 dimetil pentano	0.01	---
2,3 dimetil pentano	2.15	1.31
2 metil hexano	0.22	0.24
3 metil hexano	0.14	0.12
3 etil pentano	0.01	0.01
2,2,4 trimetil pentano	24.2	38.02
n-heptano	---	---
2,2,3,3 tetrametil butano	---	---
2,2 dimetil hexano	0.04	---
2,4 dimetil hexano	2.89	4.19
2,5 dimetil hexano	4.94	3.57
2,2,3 trimetil pentano	1.53	1.35
3,3 dimetil hexano	---	---
2,3,4 trimetil pentano	13.15	9.63
2,3 dimetil hexano	3.41	4.9
4 metil heptano	---	---
2 metil heptano	0.08	0.09
2,3,3 trimetil pentano	11.47	8.14
3,4 dimetil hexano	0.26	0.59
3 metil heptano	0.23	0.19
2,2,5 trimetil pentano	7.2	3.2
C ₉	6.9	8.5
RON	98-99	97-98
MON	94-95	93-94

Tabla 1.2. Distribución de un alquilado con los catalizadores líquidos

La distribución de estos alquilados corresponde cuando la olefina reactiva es el 2-buteno. A continuación un resumen de las diferencias en RON y MON cuando se usan otras olefinas [8].

Catalizador →	H₂SO₄		HF	
Olefina reactiva ↓	RON	MON	RON	MON
1-buteno	98-99	94-95	94-95	91-92
2-buteno	98-99	94-95	97-98	93-94
Isobuteno	90-91	88-89	94-95	90-91
Propileno	89-92	88-90	91-93	89-91
RVP	5-9 psi		4.3-6 psi	

Tabla 1.3. RON y MON de alquilados con diferente olefina reactiva y

Debido a los problemas de corrosión, toxicidad y separación del catalizador de los productos, el proceso de alquilación como actualmente ha funcionado, se ve en la necesidad de cambiar estos ácidos líquidos por nuevos catalizadores.

1.2. Alquilación de isobutanos con butenos usando catalizadores sólidos

La fabricación de componentes de alto octanaje para la obtención de gasolinas de alta calidad es particularmente atractiva cuando se efectúa conjuntamente con el aumento en valor agregado de un componente de relativamente bajo costo, como en el caso de uno de los productos subsidiarios de una refinería o una corriente de una planta de proceso. Además de esto, las conversiones gas a líquido son siempre deseables por razones de transporte y almacenamiento. Una manera de añadir valor a una corriente de gas es convertirla en una de líquido con un alto número de octano.

El término alquilado, se usa industrialmente, para designar a aquella mezcla de parafinas ramificadas (especialmente a los isómeros de 8 carbonos) producida por la adición de olefinas a parafinas; esta mezcla se caracteriza por tener un alto número de octano, principal característica para formar parte de las gasolinas reformuladas.

Desde 1970 comenzó el auge en la investigación sobre la preparación y el uso de sólidos ácidos con sitios de acidez fuerte en su superficie y de sólidos superácidos, este hecho es de importancia pues la reacción de alquilación requiere de una acidez alta. Sin embargo, el uso de catalizadores sólidos ácidos no ha alcanzado hasta ahora el uso comercial como catalizador de alquilación debido a la rápida desactivación del catalizador.

Algunos ejemplos de estas investigaciones con sólidos ácidos son (a nivel laboratorio):

1.2.1. ZEOLITAS [8, 13, 17, 19, 32, 36]

Los grupos hidroxilo con hidrógenos muy ácidos son la fuente de la actividad catalítica de las zeolitas ácidas. La acidez de estos hidrógenos son de tipo Brönsted, la cual es requerida en el proceso de alquilación. La fuerza de los sitios de Brönsted dependen de la relación Si/Al en la zeolita.

Algunas de las zeolitas utilizadas para alquilación son:

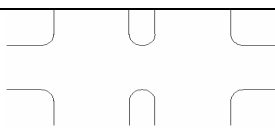
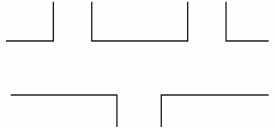
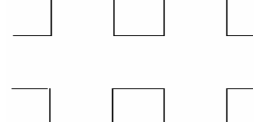

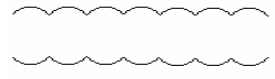
Zeolita	Esquema de la estructura del poro
USY	
Mordenita	
Beta	
LTL	
ZSM	

Tabla 1.4. Estructura de poro de algunas zeolitas utilizadas para alquilación

Encontraron que la selectividad a TMP's (trimetil pentanos) decrece en el siguiente orden: $\beta \geq \text{ZSM-12} > \text{mordenita} > \text{USY} \geq \text{LTL}$ [19]

Se continúan haciendo estudios de alquilación con zeolitas, como catalizador, debido a sus propiedades: estabilidad, estructuras con poros amplios, acidez fuerte, una alta transferencia de hidrógeno, no favorecer la oligomerización de la olefina y permiten un proceso de regeneración más sencillo.

1.2.2. Resinas de intercambio iónico [25]

AMBERLYST

Su estructura se caracteriza por la presencia de grupos ácidos sulfonilo; es decir, copolímeros de estireno divinilbenceno sulfónicos.

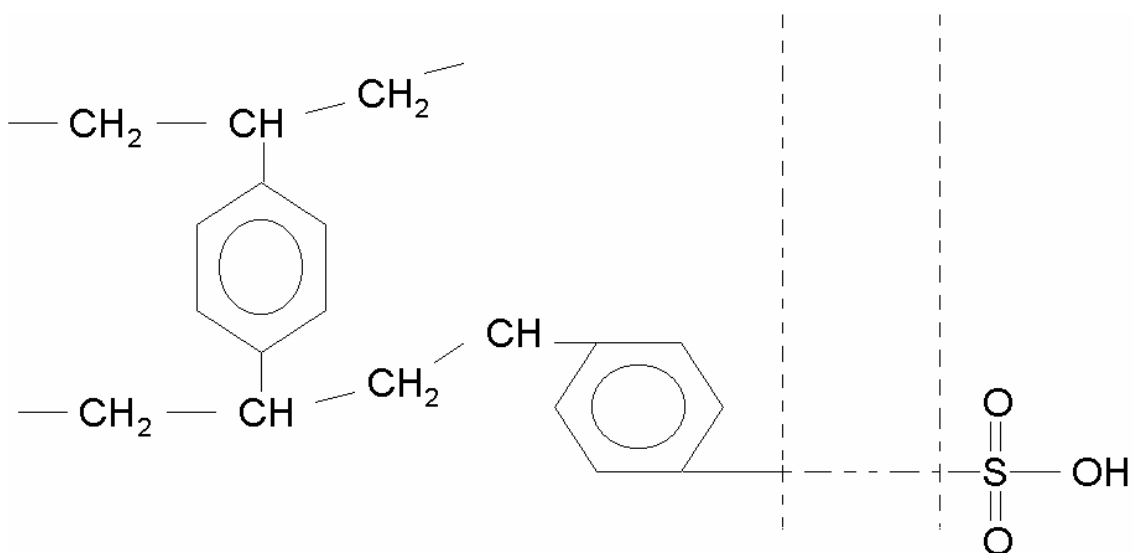


Figura 1.7. Estructura de un grupo sulfonilo

La acidez de este protón es del tipo Brønsted y se asocia a una deslocalización de la densidad electrónica hacia la parte sulfónica, figura 1.7.

Las resinas más adecuadas para el proceso de alquilación, de acuerdo a sus propiedades, son las catiónicas macro-reticulares. Sin embargo, las resinas de intercambio iónico macro-reticulares no son efectivas para la alquilación del isobutano con olefinas, debido a que tienen deficiencia para la transferencia del ion hidruro. Pero es posible incrementar la acidez de estas mediante la formación

de un complejo entre los grupos ácidos de la resina y un ácido de Lewis como el BF_3 .

NAFIÓN

Es una resina de intercambio iónico perfluorada. La acidez proviene del hidrógeno del grupo sulfónico perfluorado, figura 1.8. La función de acidez de Hammett para este catalizador se encuentra entre -11 y -15 , la capacidad de intercambio de esta resina se encuentra en el intervalo de $0.55-1.05$ meq/g.

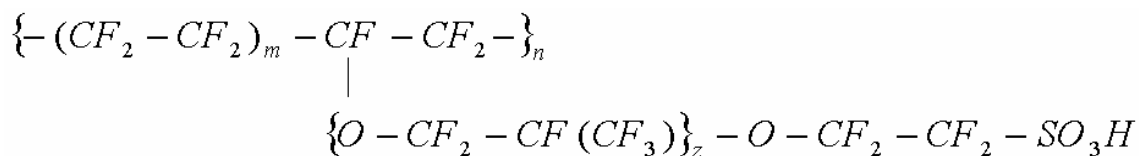


Figura 1.8. Estructura típica del Nafión

Se han reportado experimentos en fase líquida a $80^\circ C$ en un reactor semicontínuo, alimentando 2-buteno hasta alcanzar una relación isoparafina/olefina de 10:1. En la tabla 1.5, se muestra como el Nafión-H tiene una alta actividad hacia la reacción de alquilación del isobutano con butenos, pero tiene una rápida pérdida de selectividad hacia la formación de TMP's ocasionado por la desactivación del catalizador.

	2,3,4 TMP	2,2,3 TMP	2,2,4 TMP	2,3,3 TMP
Nafión-H	29.2	16.2	32.9	20.8
Zeolita (CeY-98)	37.1	38.7	15.8	6.4

Tabla 1.5. Distribución normalizada de TMP's para la alquilación de isobutano con 2-buteno después de 3 hr. Comparado con una zeolita [35]

RESINAS ACILADAS [54]

Hace 25 años se llevaron a cabo experimentos para introducir los grupos CF_3 o CF_2 dentro de resinas aromáticas para incrementar la actividad catalítica y estabilidad de estas. Para las resinas aciladas se utiliza SF_4 , figura 1.9

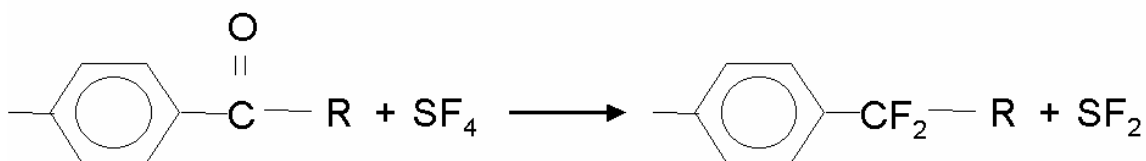


Figura 1.9. Estructura resultante de la fluoración de una resina acilada

Sin embargo, la mejora del comportamiento catalítico de la resina es moderada en comparación con el costo de síntesis de la resina.

1.2.3. Óxidos Metálicos Modificados [21, 35]

Estos consisten en modificar un catalizador sólido (que funciona como soporte) con otros compuestos: ácidos de Brönsted (HF, H₂SO₄, HSO₃F, CF₃SO₃H, etc) y también ácidos de Lewis (BF₃, SbF₅, TaF₅, etc).

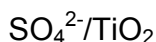
SO₄²⁻/ZrO₂

En la Tabla 1.6, se muestra el efecto de la T de calcinación y otras propiedades catalíticas para SO₄²⁻/ZrO₂, a una temperatura de reacción de 100° C, tiempo de reacción 4 h relación molar de isobutano/buteno de 4 y 4 h de calcinación.

Tcal (°C)	200	400	650	800
H ₀	>-12.7	≤-12.7	≤-16.12	≤-12.7
w liq _{prod} /g _{cat} h	0.18	0.29	0.31	0.03
Slc a C ₈ (%w)	57	74	68	49

Tabla 1.6. Efecto de la Tcal para un catalizador SO₄²⁻/ZrO₂

La selectividad a C₈ se mejora cuando la acidez fuerte decrece, esto se logra con el incremento de la temperatura de calcinación, muy cerca de 400° C. A este catalizador se le hicieron estudios de DRX, mostrando que la reacción de alquilación ocurre cuando el soporte es amorfo, motivo por el cual se obtiene la mejor selectividad a una temperatura de calcinación de 400° C (ver Tabla 1.6). Arriba de la Tcal de 400° C el soporte de ZrO₂ cambia de amorfo a cristalino, y es a partir de esta temperatura cuando la selectividad de parafinas ocho decrece.



En la Tabla 1.7, se muestra el efecto de la temperatura de calcinación pero ahora para el óxido $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ a una temperatura de reacción de 100°C , tiempo de reacción 4 h relación molar de isobutano/buteno de 2.8 y 3 h de calcinación.

Tcal ($^\circ\text{C}$)	300	500	550	800
H_0	>-12.7	≤-14.52	≤-14.52	≤-12.7
w liq _{prod} /g _{cat} h	---	0.399	0.339	---
Slc a C ₈ (%w)	---	60.6	59.5	---

Tabla 1.7. Efecto de la Tcal para un catalizador $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$

Estos resultados muestran que el $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ tiene mejor selectividad a C₈ que el $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$.

1.2.4. Superácidos a partir de óxidos metálicos modificados [12]

Un ácido que posee una acidez de Hammett menor a -12 , que corresponde a la fuerza ácida de H_2SO_4 al 100%, se conoce como superácido. Este tipo de acidez se obtiene al mezclar un ácido de Brønsted que contiene fluoruro (HF, H_2SO_4 , HSO_3F , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, etc) y un ácido de Lewis (BF_3 , SbF_5 , TaF_5 , etc).

En la década de los 80's se empezó a estudiar la síntesis de catalizadores superácidos con una fuerza ácida H_0 mayor a -16.04 sobre la superficie de los óxidos de Fe, Ti, Zr, Hf, Sn, Si y Al; mediante la formación de un fuerte enlace coordinado con metal sulfatado.

Hace una década se sintetizaron otro tipo de superácidos, los cuales no contienen materiales sulfatados, éstos consisten en óxidos metálicos y un soporte: WO_3/ZrO_2 , $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, WO_3/SnO_2 , WO_3/TiO_2 , $\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, y otras sustancias modificadas [12]. También se sintetizaron superácidos a partir de la adición de sales de Pt, Ir, Rh, Ru, Os, Pd, Fe y Mn a las zirconias sulfatadas [18, 41].

1.2.5. Catalizadores sólidos ácidos utilizados en la alquilación de isoparafinas a nivel de planta piloto

Actualmente existen 4 tecnologías para la alquilación de isobutano con olefinas, con alimentación de los reactivos en fase líquida y uso de catalizadores sólidos ácidos, que han despertado especial interés. Estas tecnologías han sido patentadas y probadas a escala de planta piloto.

En la Tabla 1.8, se hace un resumen de estas cuatro patentes.

Compañía dueña	Catalizador	Proceso	Cap. de alquilación B/d
Catalytica Inc., Neste Oy, Conoco Inc.	Alúmina/zirconia promovido por un halogenuro	Reactor con recirculación y regeneración del sólido	7
Chevron Corp., Chemical Research and Licensing (CR&L)	SbF ₅ sobre sílica	Reactor de lecho fluidizado	10
Haldor Topsoe Inc.[38] M. W. Kellog Co.	Ácido tríflico sobre un soporte poroso	Reactor lecho fijo con recirculación del sólido FBA™	0.5
UOP	Sólido regenerable	ALKYLENE™	desconocido

Tabla 1.8. Procesos de alquilación usando sólidos como catalizador en etapa de planta

ALKYLENE™ Se trata de un catalizador soportado en alúmina con cationes de un metal alcalino o alcalinotérreo (añadido por impregnación) y cierto contenido de Pt para hidrogenación de las olefinas, que después de la calcinación se trata con AlCl₃ y una fuente de halogenuros como un cloruro de alquilo o HCl

Los procesos de regeneración-reactivación del catalizador son diversos: para el catalizador de trifloruro de boro en alúmina, es el sometimiento del sólido a extracción por solventes y calcinación en aire; para el catalizador de UOP, se realiza in situ utilizando H₂ disuelto en i-C₄ y, adicionalmente, un divisor permite la reactivación por separado a alta temperatura de una parte del flujo de catalizador. Por su parte, el proceso de H. Topsoe utiliza tecnología propia ex situ sin consumo de químicos y obteniendo como único subproducto un ácido ligero en pequeña cantidad, a la vez que aprovecha la configuración de la cama catalítica para renovación continua de los sitios activos.

El flúor es ampliamente usado en la alquilación isobutano/2-buteno por su influencia en la actividad catalítica, hace pensar que, logrando un sólido ácido con buena estabilidad, y que permita a la vez una operación continua y flexibilidad de operación, sería factible la introducción de este nuevo sólido ácido como parte sustancial de un proceso alternativo que reemplace el vigente (el de H_2SO_4 o HF como catalizadores líquidos).

El nuevo catalizador sólido ácido debe de demostrar ampliamente que puede competir con los catalizadores líquidos vigentes, principalmente en dos puntos:

- igual calidad del alquilado producido vía H_2SO_4 o HF
- competitividad económica de la nueva tecnología

1.3. Plan de reformulación de la gasolina [1, 2, 8]

PEMEX, en 1989, como parte de su plan de reformulación de gasolinas, comienza a reducir en estas el contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC), aromáticos, azufre y olefinas, e inicia el uso de MTBE y TAME como aditivos oxigenantes.

En resumen los siguientes puntos, son las características que debe de cumplir la nueva gasolina:

* *Reducción de la volatilidad:* es decir, una baja presión de vapor Reid (RVP), especialmente para los meses de verano, esta medida es para reducir los niveles de ozono. Esto se puede obtener removiendo los butanos y pentanos de la gasolina.

* *Límites en el contenido de aromáticos:* especialmente de benceno. Esto se puede obtener reduciendo el reformado y/o reduciendo el corte superior de FCC en la gasolina.

* *Uso de aditivos oxigenantes:* especialmente el MTBE y TAME.

* *Reducción de olefinas:* esto se obtendría separando las olefinas de 5 carbonos ($\text{C}_5=$) de FCC. Además la eliminación de las $\text{C}_5=$ de la gasolina reduciría la RVP y estas podrían ser utilizadas para producir TAME en unidades de esterificación.

Reducción de azufre: hidrotreatando la alimentación de FCC, o hidrotreatando y removiendo parte los pesados de FCC de la gasolina.

* *Eliminación de plomo:* esta medida trajo como consecuencia un decremento en el octanaje que tuvo que ser compensado agregando otras corrientes a la gasolina.

Una de las maneras para lograr todo lo anterior es que la gasolina reformulada esté formada principalmente por alquilado, que cumple con un alto número de octano, nada de aromáticos ni olefinas y baja presión de RVP.

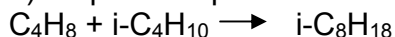
Desde hace tiempo (parte 1.2 de este capítulo) se ha investigado la posibilidad de cambiar el catalizador de alquilación que actualmente se usa por uno en fase sólida, para que una vez logrado esto, se piense en una mayor producción de gasolina por alquilación.

El presente trabajo, es la continuación de un proyecto de investigación desarrollado con anterioridad [22, 24, 25, 26, 27], en el que se prepararon, evaluaron y caracterizaron catalizadores a base de alúmina fluorada con distintos contenidos de flúor para la reacción de alquilación de isobutano con 2-buteno, con el fin de sintetizar un catalizador que promueva principalmente la reacción de alquilación.

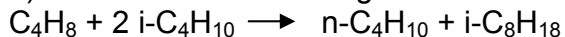
1.4. Sistema de reacciones en alquilación [8, 23, 24, 25, 26, 27]

Muchas reacciones ocurren junto con la reacción de alquilación:

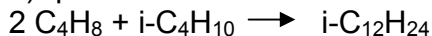
1) alquilación primaria



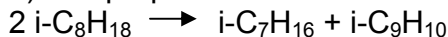
2) transferencia de hidrógeno



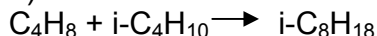
3) polimerización



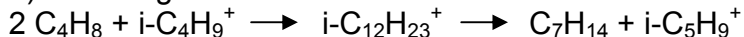
4) desproporciónación



5) dimerización

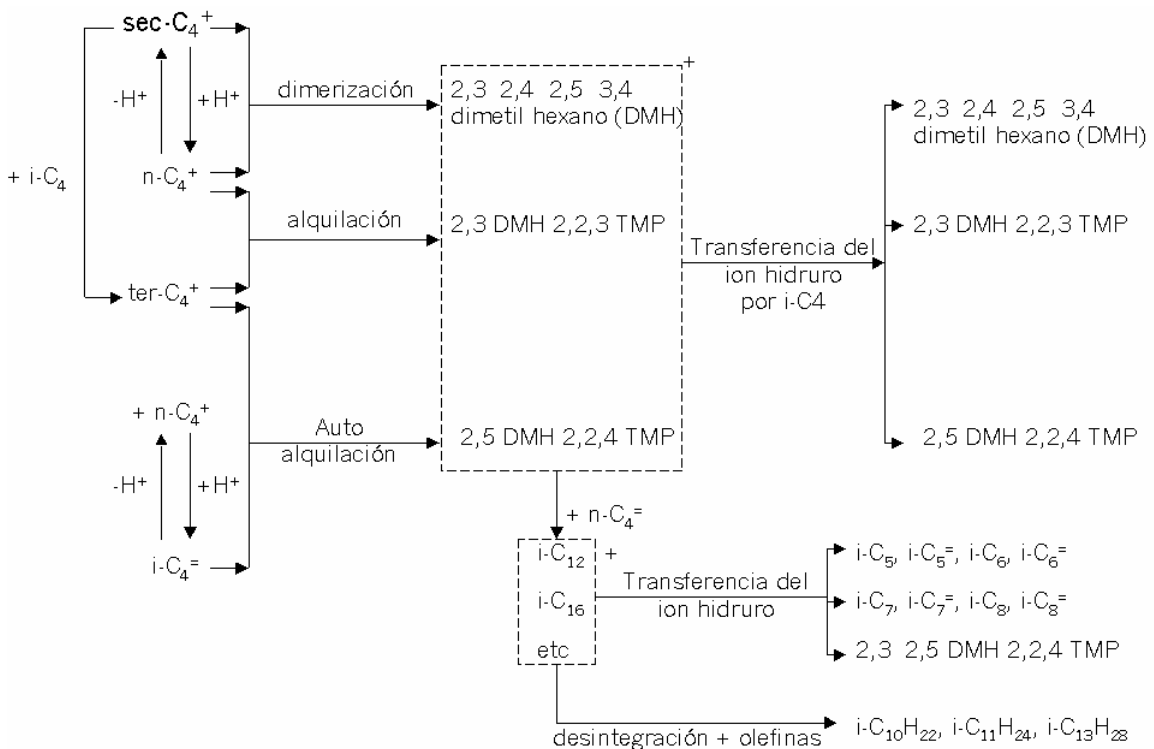


6) desintegración



Si la reacción de alquilación fuera la única que ocurriera, el alquilado producido tendría un RON cercano a 100. Sin embargo existen otras reacciones secundarias que producen otras parafinas bajando el número de octano cerca de 96.

Por el gran número de reacciones en paralelo y en serie que ocurren es complicado hacer un estudio cinético para el alquilado. No obstante A. Corma [8] presenta un esquema, resumiendo las reacciones que ocurren durante el proceso.



Esquema 1.4. Alquilación y reacciones secundarias

1.5. Mecanismo típico de alquilación

En la primera etapa el carbocatión con un carbono penta coordinado es formado:

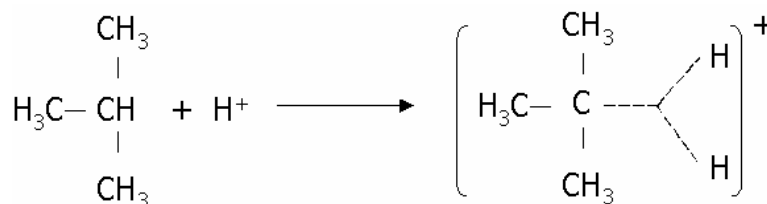


Figura 1.10. Formación del carbocatión

El ión carbenio se une a la olefina de la siguiente manera:

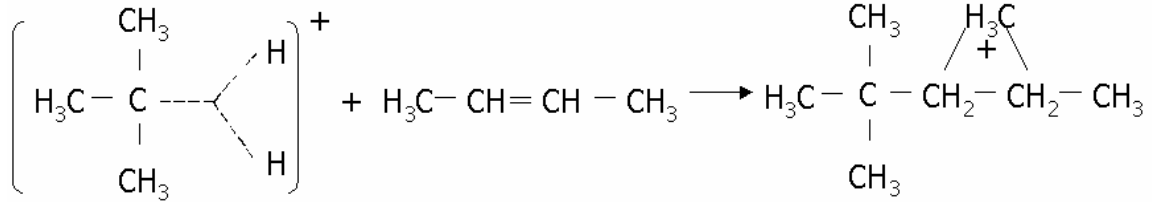


Figura 1.11. Enlace del carbocatión con la olefina

Después, depende de cómo se rompa el enlace C-C en el [anillo del ciclo propano](#), generando diferentes isómeros del trimetilpentano:

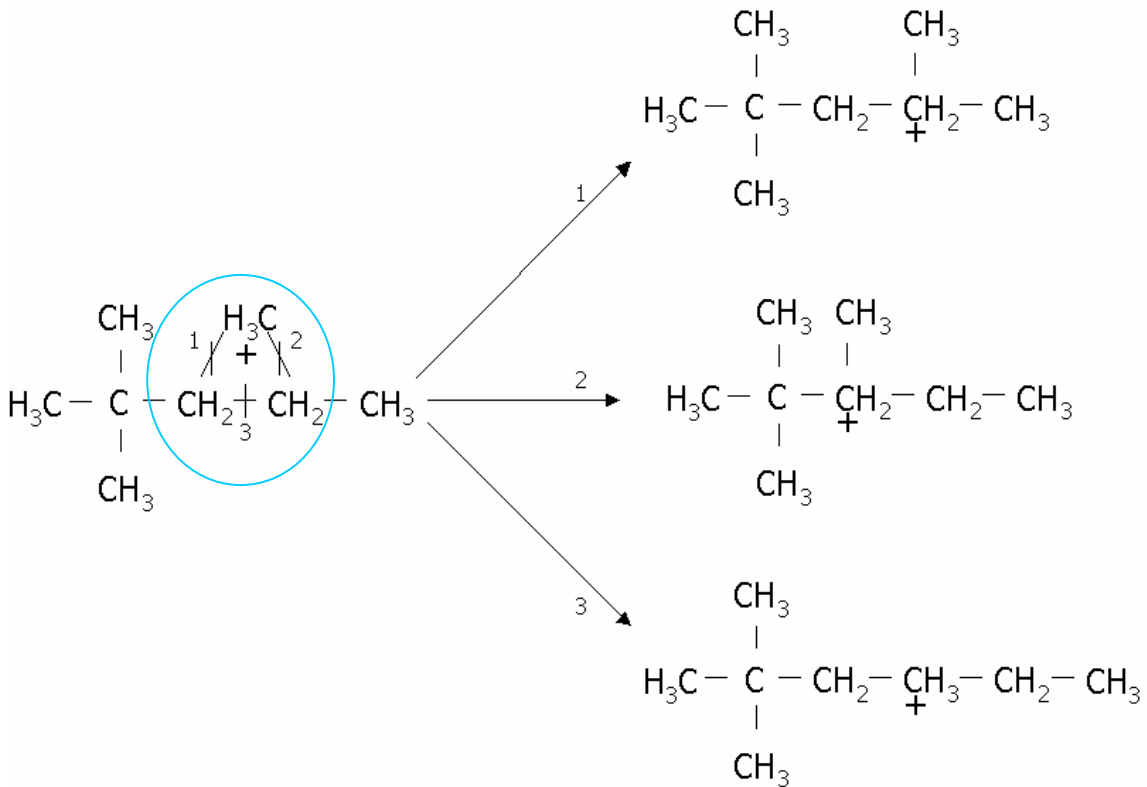


Figura 1.12. Formación de isómeros

El ión carbenio de los intermediarios, es desorbido de las parafinas por medio de la transferencia del protón a una nueva molécula de isobutano.

Capítulo 2. Desarrollo experimental

El presente trabajo inicia desde la preparación de la alúmina fluorada como catalizador sólido para la reacción de alquilación, haciendo pruebas de actividad del catalizador con isobutano y 2-buteno como reactivos, su evaluación catalítica, implementación de ciclos de regeneración (**CR**) y la caracterización de los catalizadores.

2.1. Método de preparación de catalizadores

2.1.1. Catalizadores sin dopar

En todos los experimentos se utilizó γ -alúmina comercial Gilder de un mismo lote

1. Tamizado de la alúmina con malla 40. Consiste en moler las esferas de alúmina (5-8 mm ϕ) y tamizarlas con la maya n^o 40, obteniendo partículas de 0.42 mm de ϕ como máximo.
2. Preparación de la disolución de NH_4F de acuerdo a la ecuación 2.1. Esta es para impregnar a la alúmina con flúor

$$x = \frac{y(\%N)}{(100\% - \%N)} \left(\frac{100\%}{51.29\%} \right) \frac{100\%}{99.9\%} = \frac{y(\%N)(1.95165)}{(100\% - \%N)} \dots(2.1)$$

Donde: %N: porcentaje en peso nominal de flúor deseado

x: masa de NH_4F

y: masa de alúmina

51.29%: Porcentaje másico de flúor en el NH_4F

99.9%: Pureza del NH_4F

Nota: el fluoruro de amonio utilizado es de la marca Mallinckrodt AR grado analítico, con pureza de 99.9%. Para la preparación de la disolución se usa una relación de 10 mL de agua por cada gramo de alúmina a impregnar.

3. Impregnación de la alúmina con flúor durante 5 h. Se ponen en contacto en un matraz el polvo de alúmina y la disolución del NH_4F preparada en el paso **2**

4. Filtrado y lavado de la alúmina fluorada hasta pH igual a 5. Por medio de filtrado a vacío se separa el sólido del líquido del paso 3
5. Secado de la alúmina fluorada durante 18 h a 100° C. El papel filtro que contiene el sólido húmedo se seca.
6. Calcinación durante 4 h (se probaron tres diferentes temperaturas 500, 600 y 700° C). El sólido se coloca en una celda tubular de cuarzo a la cual se le pasa una corriente de aire extra seco con un flujo de 45 mL/min durante toda la calcinación y se coloca en la mufla una vez que se ha alcanzado la temperatura deseada. Figura 2.1

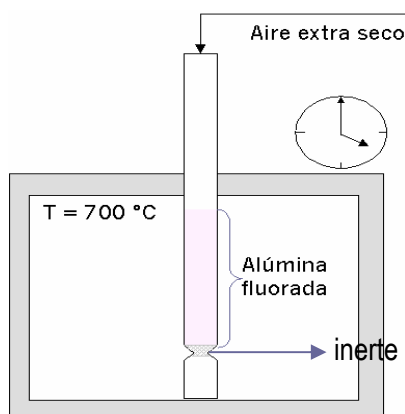


Figura 2.1. Diagrama de calcinación

2.1.2. Catalizadores dopados

En trabajos previos se utilizaron metales como sodio y bario para dopar a la alúmina fluorada, esto con el fin de mejorar la selectividad a P_8 y disminuir la dimerización; uno de los objetivos de este trabajo es evaluar el comportamiento del catalizador incorporándole ya sea calcio o bario o cadmio. Por esta razón después de llevar a cabo los pasos del 1 al 5 antes indicados, se continua con la siguiente secuencia de preparación.

6.dop. Preparación de la disolución del acetato de Ba ó Ca ó Cd según sea el caso y de acuerdo a la ecuación 2.2

$$z = \frac{1/2 (mAF)(aAF)\%dop(PMA)^2}{100\%(1000)(PMM)(Pureza)} \dots(2.2)$$

Donde: z: masa del Acetato de Ba ó Ca ó Cd

mAF: masa de la alúmina fluorada en gramos

aAF: acidez de la alúmina fluorada calcinada en mmol/g cat

%dop: porcentaje de dopado que se quiere

PMA: peso molecular del acetato de Ba ó Ca ó Cd

PMM: peso molecular del Ba ó Ca ó Cd

Pureza: pureza del acetato

7.dop. Impregnación de la alúmina fluorada con el acetato de Ba ó Ca ó Cd durante 5 hr.

8.dop. Filtrado y lavado de la alúmina fluorada dopada con la misma cantidad de agua que con la que se puso a impregnar en el paso **7.dop**

9.dop. Secado de la alúmina fluorada dopada durante 18 hr a 100° C

10.dop. Calcinación de la alúmina fluorada dopada a 700° C durante 4 hr

Las condiciones de preparación se eligieron en base a trabajos previos [24, 26, 27] seleccionando las que mejores resultados tuvieron en cuanto a la actividad y selectividad del catalizador.

- Pretratamiento de la γ -alúmina: después de tamizar la alúmina, se pone en la mufla a 400° C para eliminar el agua y CO₂ que pueda tener. Este paso no afecta en la distribución de los productos [24], así que ya no se realizó en la síntesis de los catalizadores.
- Porcentaje de flúor: en la referencia [27] se explica con mayor detalle por qué se decide impregnar al 4% peso de flúor la alúmina. De manera general es porque aún cuando se aumente la cantidad nominal de flúor, la cantidad real impregnada en la alúmina no aumenta. Con un análisis con microscopio electrónico, cuando se impregna al 4%N, el porcentaje real es de 1.9% peso.
- Tiempo de agitación: en la referencia [26] se demostró que el tiempo de agitación no influye en la distribución de productos. Los catalizadores tratados con 5 horas de agitación presentan cantidades de flúor similares a los tratados por más de 18 horas.
- Medio de agitación: en trabajos anteriores [24, 27] se utilizaron dos maneras de agitación: magnética y ultrasonido, siendo indistinto el tipo

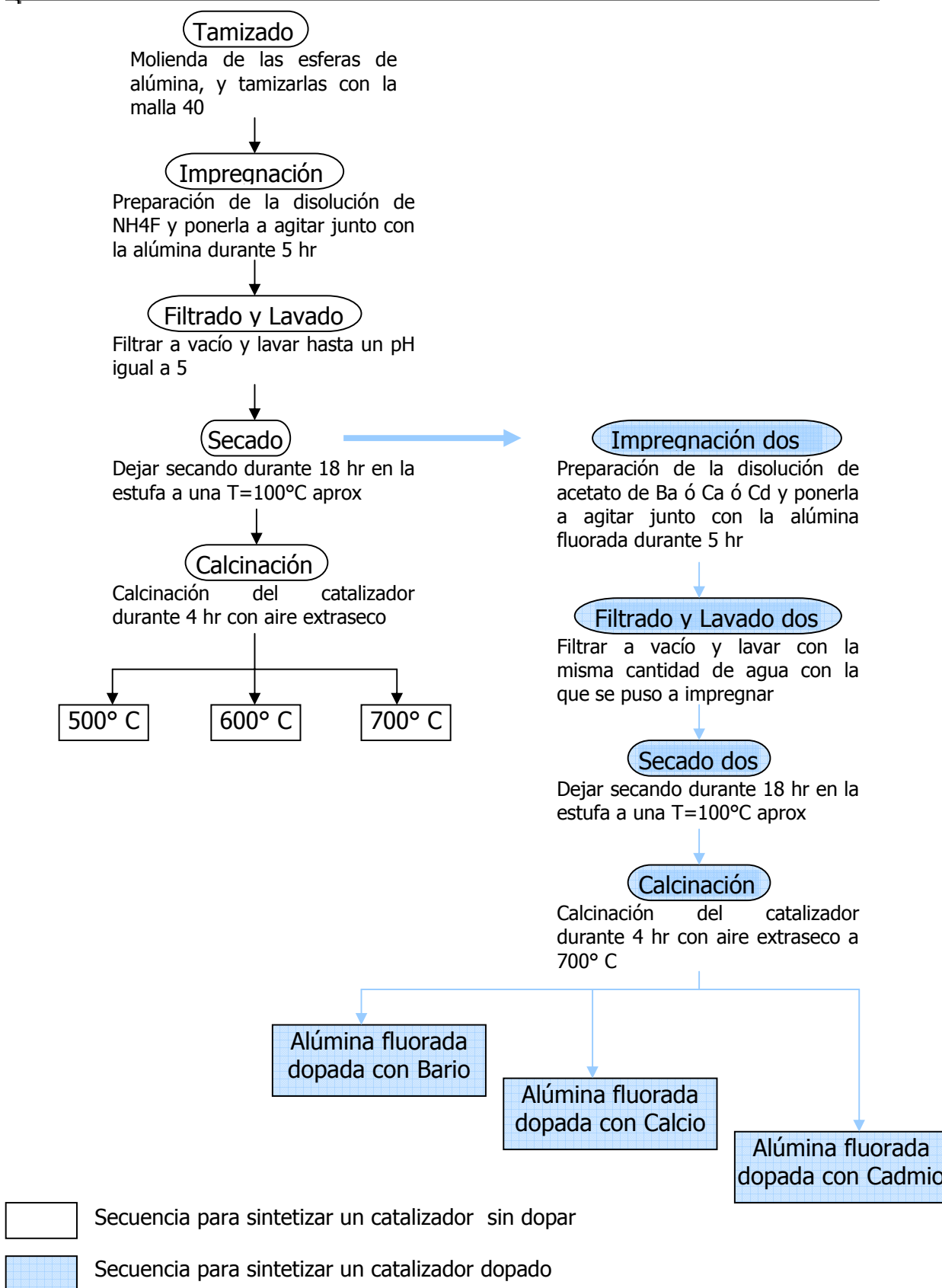
de agitación se decide utilizar la agitación magnética para la impregnación de flúor en este trabajo.

- Cantidad de H₂O para el lavado durante la filtración: se decidió trabajar con la cantidad necesaria para llegar a un pH de 5 (que es el pH del agua deionizada) y es aproximadamente igual a 400 mL para 100 mL de disolución de NH₄F con la alúmina fluorada a lavar. Para los catalizadores dopados, la cantidad de agua de lavado es la misma que con la que se puso a impregnar el metal que dopa.
- Tiempo de secado: se utiliza el mismo empleado en la referencia [26] por comodidad en los tiempos requeridos en la síntesis del catalizador.
- Calcinación: etapa determinante en la actividad catalítica del sólido [26]. El medio y el tiempo de calcinación quedaron fijas desde el principio en base a los mejores resultados obtenidos en trabajos anteriores; siendo la temperatura de calcinación la variable a manipular.
- Metal que dopa: este se fue cambiando buscando obviamente mejorar la selectividad del catalizador.

Nombre	T (°C)			P op (psia)	Secuencia de reacción	Lote	% dopado
	cal	op	Prt/40 min				
AF600D	600	80	700	90	21hr01min	4	Sin dopar
AFD2BA	700	80	700	85	22hr25min	5	6.17% Acet Ba
AF700A	700	80	700	85	5hr/N ₂ 270°C 90min/13hr/N ₂ 270°C 60min/4hr	8	Sin dopar
AF700B	700	80	700	85	2hr/N ₂ 250°C 30min/2hr/N ₂ 250°C 30min/2hr	7	Sin dopar
AF700C	700	80	700	85	2hr/N ₂ 250°C 50min/2hr/N ₂ 250°C 50min/2hr	8	Sin dopar
AF700D	700	80	700	85	2hr/N ₂ 250°C 50min/2hr/N ₂ 250°C 50min	8	Sin dopar
AF700E	700	80	700	85	18hr45min	8	Sin dopar
AD10BA	700	80	700	85	2hr/N ₂ 250°C 50min/2hr/N ₂ 250°C 50min/1hr	9	6.65% Acet Ba
AD5RBA	700	80	700	85	2hr/N ₂ 250°C 50min/2hr/N ₂ 250°C 50min	10	3.59% Acet Ba
AF500B	500	80	700	85	19hr53min	2	Sin dopar
AD1ACD	700	80	700	85	2hr/N ₂ 250°C 50min/2hr/N ₂ 250°C 50min	10/6	13.15%AcetCd
AD1ABA	700	80	700	85	2hr/N ₂ 250°C 50min	9	6.65%AcetBa
A10DCA	700	80	700	85	20hr53min	11	10% Acet Ca
A10DBA	700	80	700	85	20hr30min	11	10% Acet Ba
A10DCD	700	80	700	85	22hr	11	10% Acet Cd
AF4IBA	700	80	700	85	20hr42min	8	Sin dopar

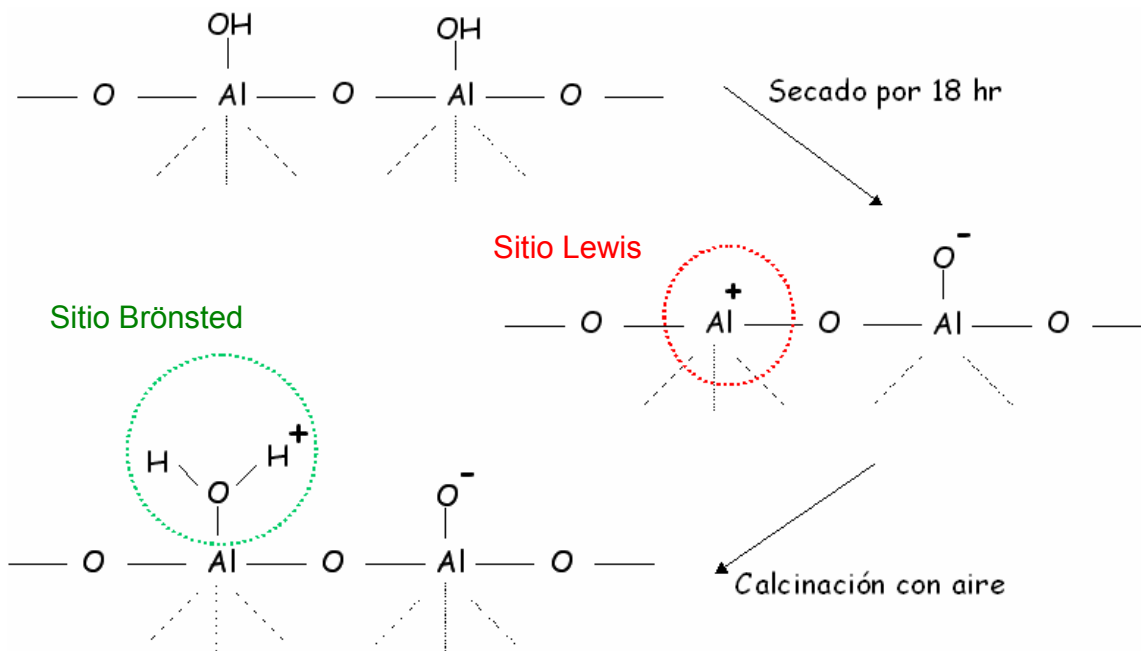
Tabla 2.1. Catalizadores preparados y utilizados en reacción

Resumiendo, la secuencia para la síntesis de catalizadores en este trabajo, es la que sigue:



Esquema 2.1. Secuencia de síntesis del catalizador

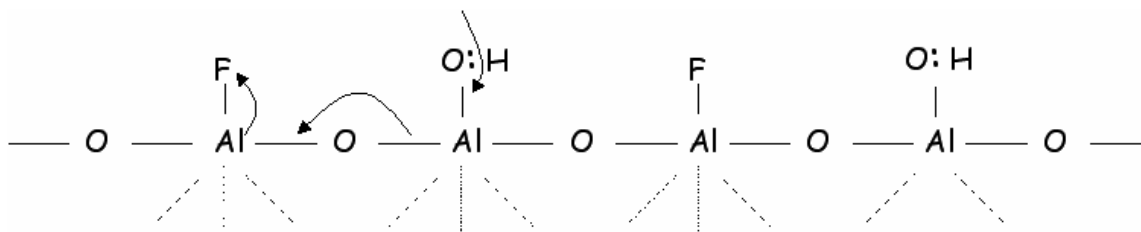
La superficie de la alúmina es modificada en cuanto a su distribución de sitios Brönsted mediante el tipo de tratamiento que se le da después de la impregnación así como su acidez a través de la adición de halógenos.



Esquema 2.2. Cambio de sitio Lewis a Brönsted

En la referencia [27] se explica ampliamente la importancia de los sitios de Brönsted en la reacción de alquilación, es decir, se encontró que los sitios Brönsted de acidez media son los responsables de promover la alquilación.

El flúor atrae hacia si las cargas, aumentando la fuerza acida a la superficie de alúmina.



Esquema 2.3. Catalizadores preparados y probados

Por último, el objetivo de incorporar un metal a la alúmina fluorada es el de disminuir la dimerización, esto presuponiendo que el sitio de dimerización es diferente al de alquilación como muestra la figura 2.2.

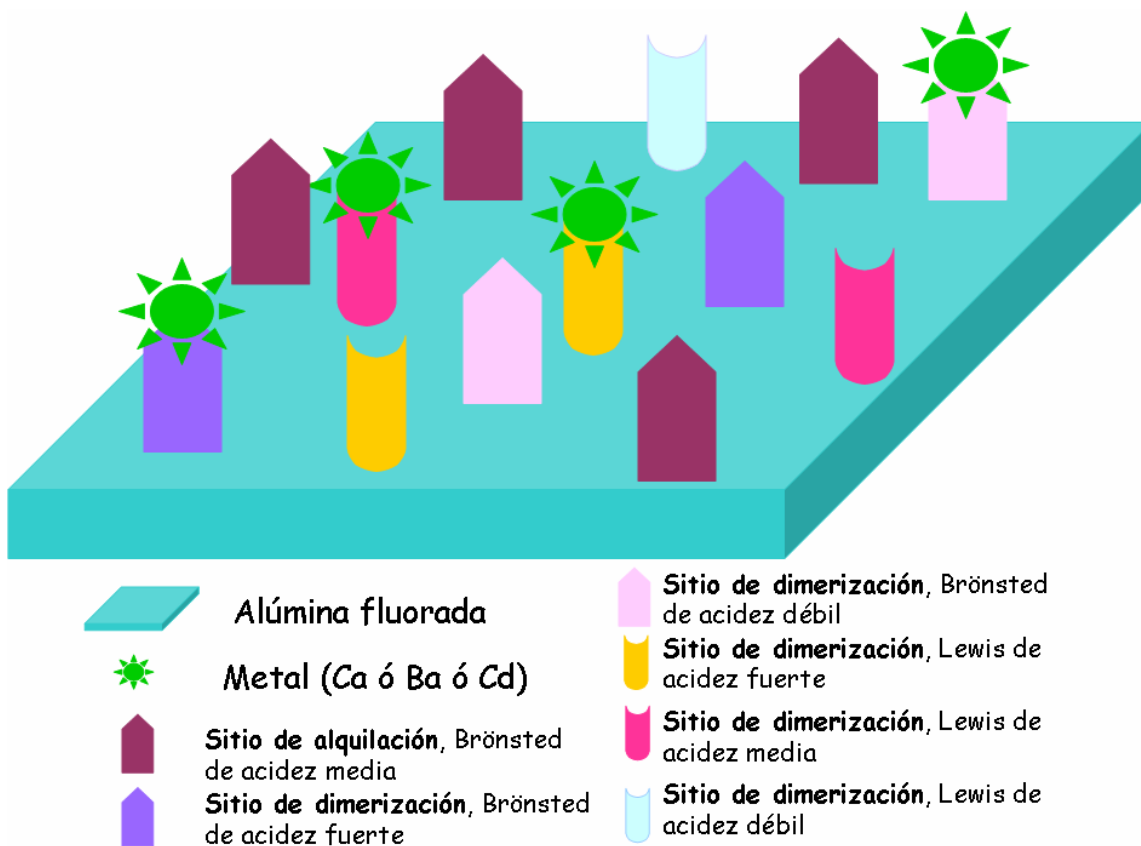


Figura 2.2. Alúmina fluorada dopada

El esquema anterior es una hipótesis de cómo se cree que se encuentra la superficie de la alúmina, la cual se confirmará o desechará después de analizar los resultados de los experimentos con catalizadores dopados (Capítulo 3, sección 3.2).

2.2. Descripción del sistema de reacción

Las pruebas de actividad se realizaron en un reactor tubular catalítico gas-sólido de acero inoxidable (ISRI –In Situ Research & Instruments) que cuenta con una malla interna, que sirve como soporte del catalizador, en este caso alúmina fluorada. Tiene un horno y mantillas de calentamiento que mantienen al reactor a las condiciones de temperatura deseadas. La presión del reactor es medida a la entrada y se controla con la presión y flujo del tanque en uso. El flujo de N₂ al reactor utilizado para la etapa de pretratamiento in situ y para las limpiezas al catalizador, así como el flujo de los reactivos al reactor fueron regulados mediante medidores de flujo los cuales se controlan con el programa HP100 del equipo ISRI, que a su vez mide la temperatura del reactor.

La temperatura se controla con el mismo reactor, y se mide por medio de un termopar que está dentro del reactor en contacto con el catalizador.

Las líneas de entrada que transportan los reactivos al reactor y la que lleva la mezcla de productos del reactor al cromatógrafo de gases, fueron mantenidas a una temperatura de aproximadamente 100° C mediante resistencias, para evitar la condensación de los hidrocarburos que fluyen a través de ellas.

Los reactivos, isobutano y 2-buteno, se obtienen en mezcla gaseosa en un tanque de marca PRAXIAR que tiene una composición en % mol de 10% isobutano, 1% trans 2-buteno en nitrógeno con grado estándar certificado.

Para la identificación y cuantificación de los productos de reacción se utilizó un cromatógrafo modelo HP 6890 plus y su base de datos.

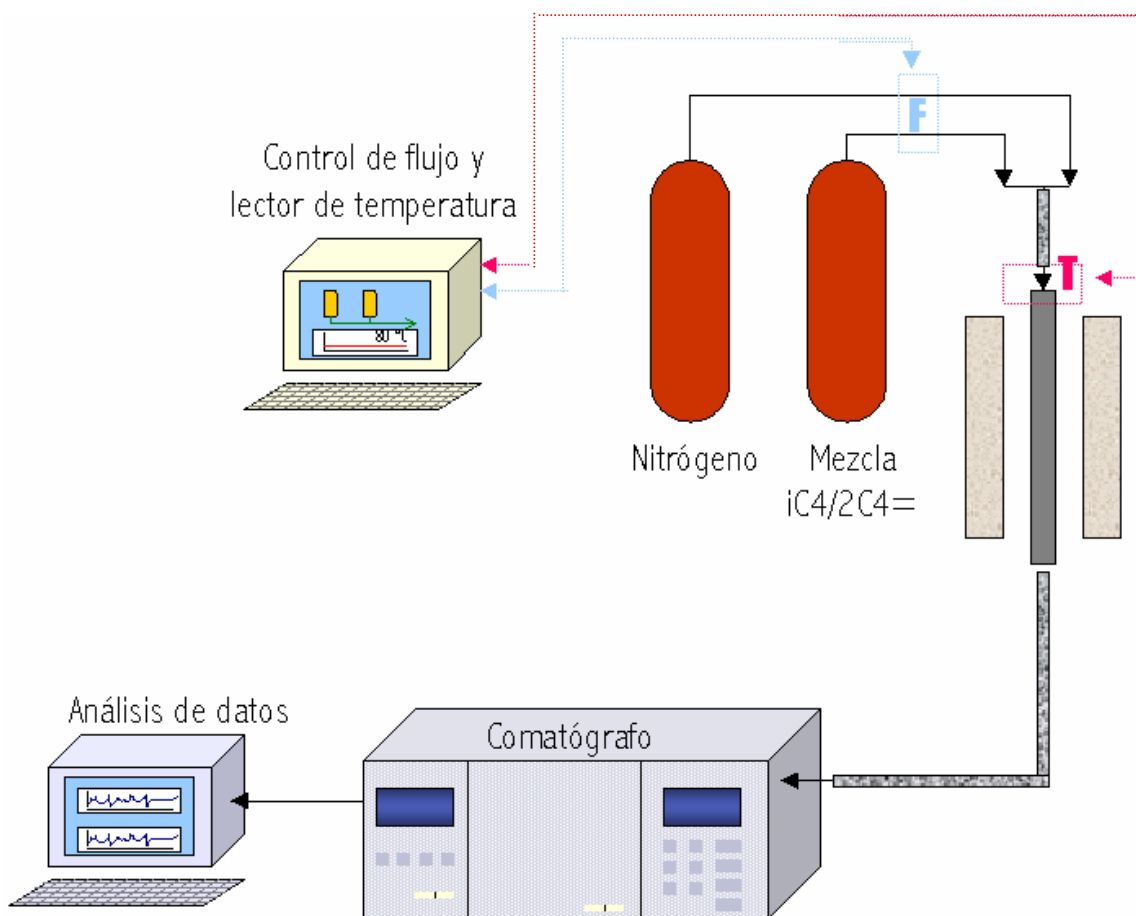


Figura 2.3. Sistema de Reacción

2.2.1. Equipo cromatográfico

Para el análisis de los productos de reacción se utilizó un equipo de Cromatografía de Gases - CG - combinando el uso de un Detector de Ionización de Flama - FID - y uno de Masas - MSD (Agilent Technologies 5973)- como medio para cuantificar e identificar, respectivamente, los componentes de mezclas complejas de reacción, como es el caso del alquilado. Es decir, mediante FID se cuantifican con precisión los compuestos cuya identidad se establece a través del MSD.

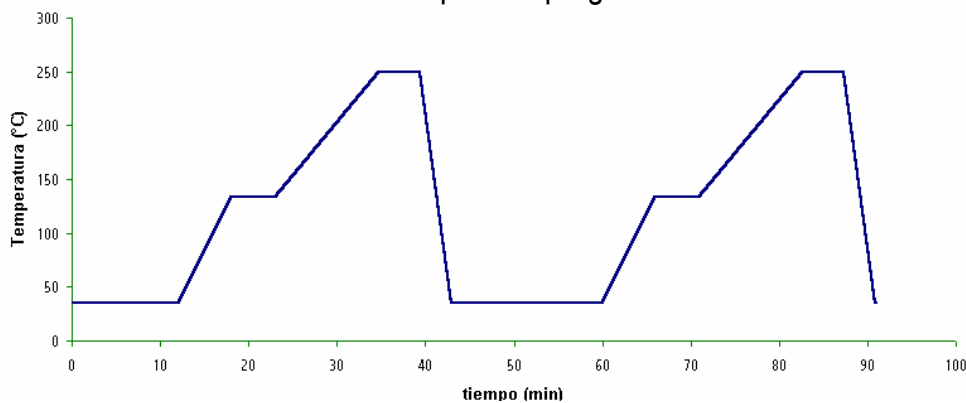
Se utilizó una columna con sílica fundida (HP-1) de 100 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno (ID) y película de 0.5 μm de espesor, trabajando en ella en modo de flujo constante.

En todos los análisis de CG se trabajó en modo “split”, variando la razón de dilución hasta encontrar la mas conveniente, cuyo valor fue de 5, es decir, toma el volumen de la muestra y lo divide en seis partes y manda a analizar una. Se mantuvieron flujos de hidrógeno y aire (a la temperatura del detector de ionización de flama - FID -) de 50 y 400 mL/min respectivamente; usando helio como gas acarreador.

Se usó una secuencia de temperaturas en el horno para obtener una mejor separación de picos; al programa se le denominó 100PTLN. Las inyecciones fueron automáticas mediante una válvula de 2 posiciones (on y off) y un volumen de lazo de 0.25 mL.

rampa	Rapidez(°C/min)	T (°C)	Tiempo (min)
inicio		35	12
rampa 1	16.5	134	5
rampa 2	10	250	4.75
rampa 3	60	35	17
rampa 4	16.5	134	5
rampa 5	10	250	4.75
rampa 6	60	35	0.2
fin		35	0

Tabla 2.2. Rampas del programa 100PTLN



Gráfica 2.1. Rampas en el horno para el programa 100PTLN

Para mejorar el análisis cromatográfico, se probaron distintas presiones de operación, y siendo ésta la única variable de operación que se ajustó.

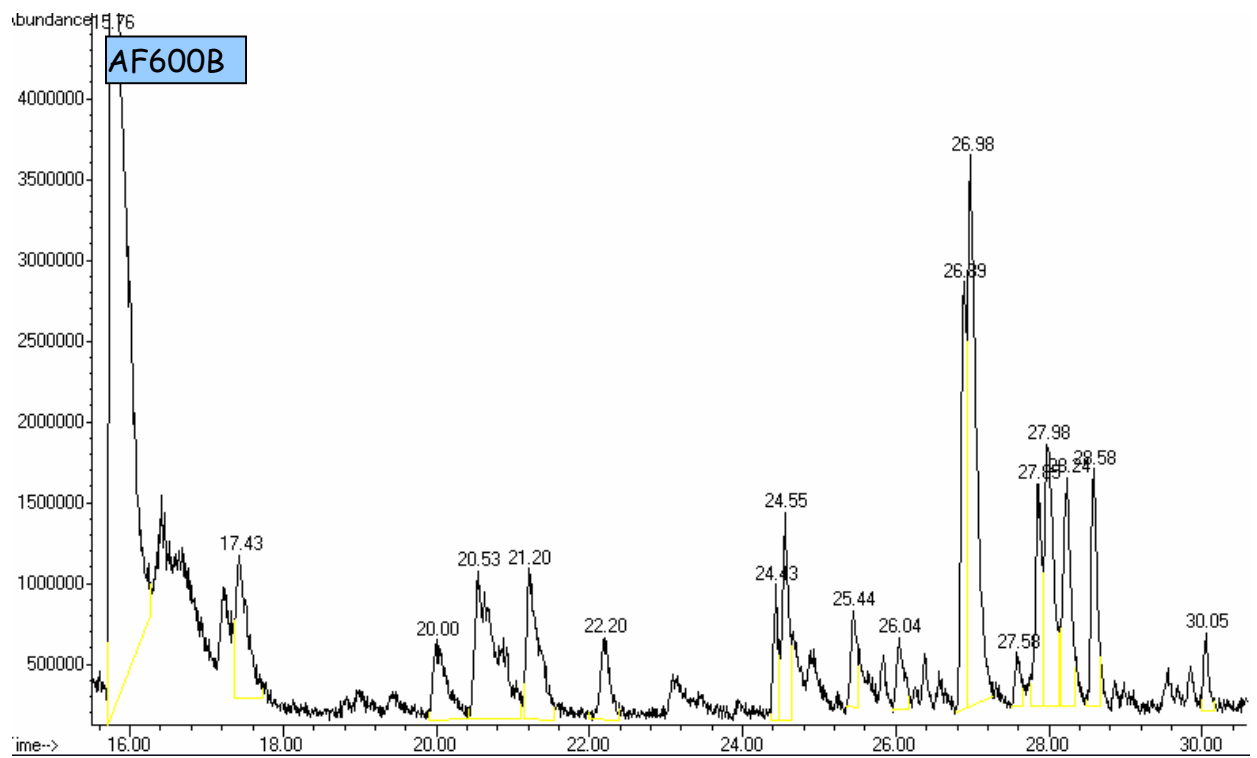
En las gráficas 2.2 y 2.3 se muestran los cromatogramas de los catalizadores AF600B y AF600D, respectivamente; ambos calcinados a una Tcal de 600° C. El catalizador AF600B se probó a una presión de 155 psi y AF600D a una presión de 90 psi. Entre estos dos catalizadores se aprecia que a la presión de 155 psi los picos son poco definidos comparados con los de la gráfica del catalizador AF600D. Haciendo otra prueba, ahora con catalizadores calcinados a 700° C, AD3HBA y AD3HBB; que corresponden a las gráficas 2.4 y 2.5 respectivamente; no hay gran diferencia entre los cromatogramas a excepción del tamaño de los picos, cuando la Pop fue de 100 psi (catalizador AD3HBA) los picos de productos alcanzan valores de 8×10^6 en el eje de Abundancia mientras que para la Pop de 80 psi (catalizador AD3HBB) los picos de productos alcanzan valores de 5.5×10^6 .

Por lo tanto, se decidió trabajar en adelante en un intervalo de presiones de 80 – 90 psi.

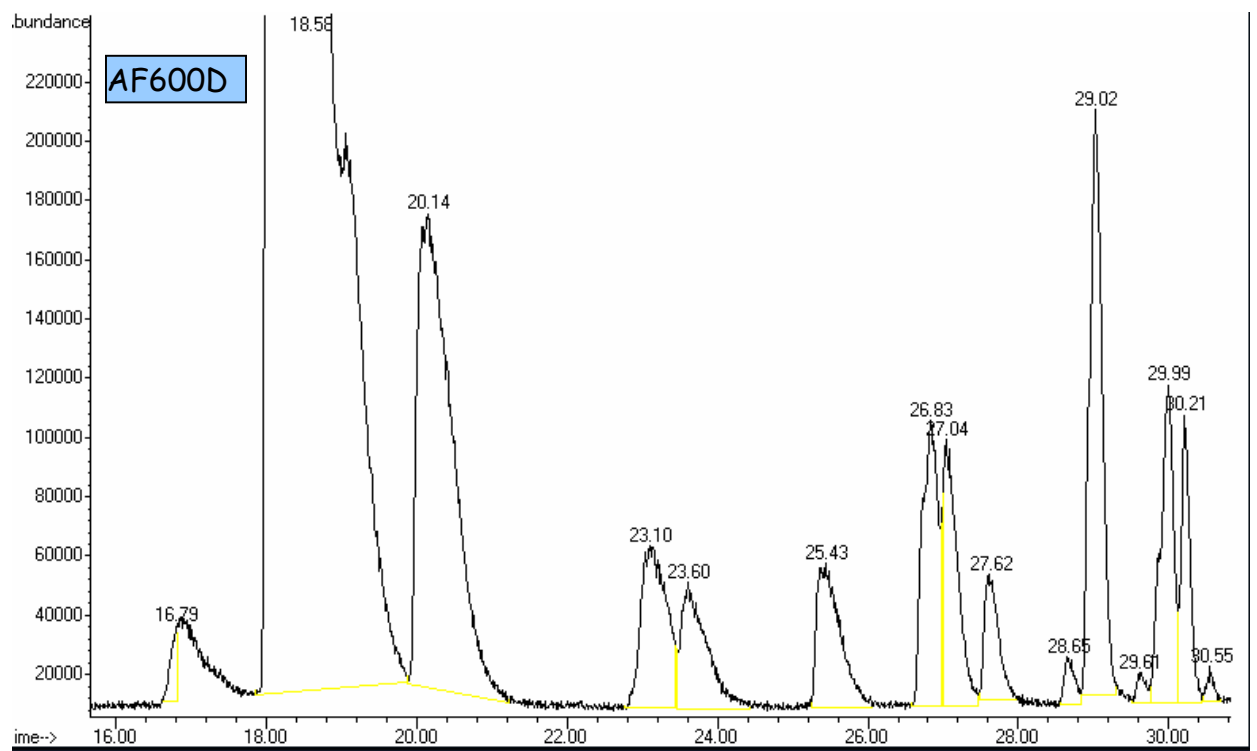
Por otra parte, la masa del catalizador, temperatura de reacción, temperatura de pretratamiento y flujo de alimentación, fueron condiciones que permanecieron constantes a lo largo de esta investigación y son las que muestra la Tabla 2.3.

Condición	Valor	
Masa del catalizador	2 g	Fija
Temperatura de pretratamiento "in situ" [24]	700° C/40 min	Fija
Temperatura de reacción	80° C	Fija
Presión	155 a 80 psi	Variable
Flujo de la mezcla de hidrocarburos reactivos	20 mL/min	Fija

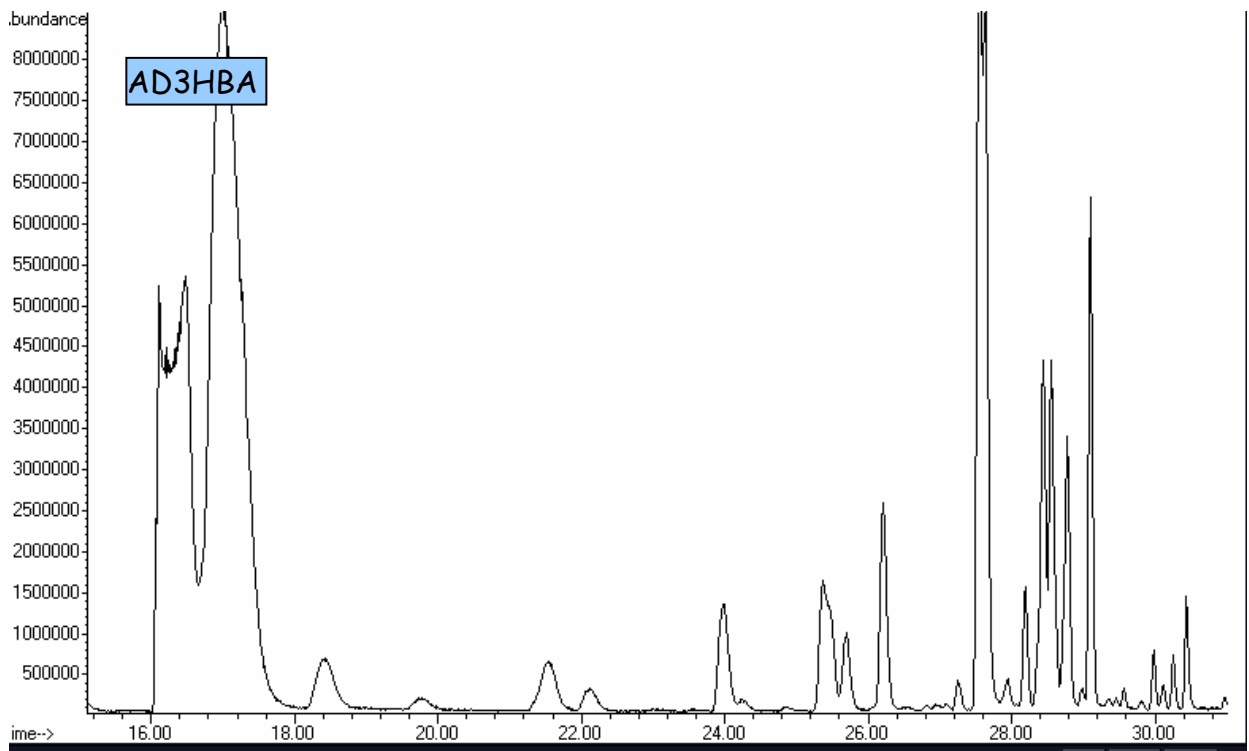
Tabla 2.3. Condiciones de operación del reactor



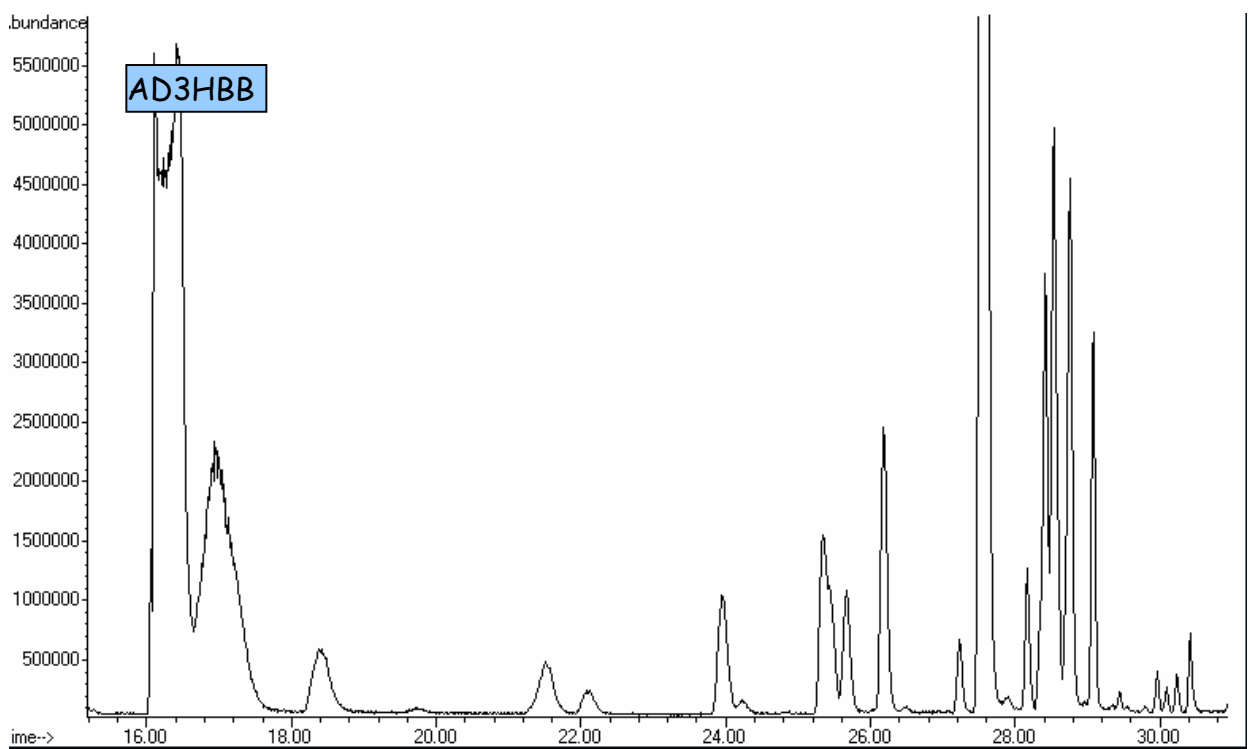
Gráfica 2.2. Señal del FID cuando la presión de operación es de 155 psi



Gráfica 2.3. Señal del FID cuando la presión de operación es de 90 psi



Gráfica 2.4. Señal del FID cuando la presión de operación es de 100 psi



Gráfica 2.5. Señal del FID cuando la presión de operación es de 80 psi

2.3. Secuencia para realizar las pruebas de actividad

- ✓ Se abren los tanques de gases del cromatógrafo (helio, nitrógeno, aire e hidrógeno).
- ✓ Se enciende el cromatógrafo y se carga el programa 100PTLN.
- ✓ Se desmonta el reactor y se le pasa (al tubo) una corriente de aire en sentido opuesto al flujo de reacción, para eliminar los residuos de sólido que pueda tener la malla.
- ✓ Se pesan 2 gramos de catalizador y se colocan dentro del reactor.
- ✓ Se vuelve a montar el reactor en el sistema de reacción.
- ✓ Se abre el tanque de nitrógeno que alimenta al reactor y se pone en funcionamiento el programa HP100 para controlar el flujo que servirá para hacer el pretratamiento al catalizador y en todos los caso fue de 50 mL/min.
- ✓ Se verifica que no existan fugas en el reactor y se empieza a subir la temperatura en etapas, esto para cuidar la resistencias del horno, hasta llegar a los 700° C
- ✓ Una vez estabilizada la temperatura se deja en pretratamiento durante 40 min. Transcurrido este tiempo, se programa ahora una temperatura de 80° C sin dejar de pasar nitrógeno.
- ✓ Después de que el reactor ha llegado a la temperatura de 80° C, se suspende el flujo de nitrógeno y se purga el sistema.
- ✓ Se cierra el tanque de nitrógeno y se abre el tanque de la mezcla de $iC_4/2C_4=$
- ✓ Se inicia la alimentación de la mezcla con el programa HP100, indicándole que pase un flujo de 20 mL/min, en este momento inicia la reacción.
- ✓ Cuando la presión de 85 psi es alcanzada, que toma un tiempo de 20 a 30 min, comienzan las inyecciones al cromatógrafo y a su vez se empiezan a generar los datos de cada inyección.
- ✓ El software de equipo cromatográfico HP6890 permite la integración de los picos en FID y la identificación de estos por MSD.

2.3.1. Interpretación de los datos generados por CG-FID/MSD

Con el detector FID se obtienen las áreas correspondientes a cada pico del cromatograma y los datos de concentración se calculan utilizando un factor de respuesta, para convertir dichas áreas reportadas por el registrador a fracciones mol.

$$FRi = (C \cdot C_N + H \cdot H_N) \left[\frac{K}{C \cdot C_N} \right] \dots (2.3)$$

Donde: FRi : factor de respuesta del compuesto i

C: masa atómica del carbono = 12.011

CN: número de carbonos que contiene la molécula del compuesto i

H: masa atómica del hidrógeno = 1.008

HN: número de hidrógenos que contiene la molécula del compuesto i

K: es una constante = 0.83905; se toma como referencia el n-heptano

$$xi = \frac{Ai \cdot FRi}{\sum_{i=1}^n Ai \cdot FRi} \dots (2.4)$$

Donde: xi: concentración molar del componente i

Ai: área del pico del compuesto i reportada por FID

FRi: factor de respuesta del compuesto i calculado por la ecuación 2.3

Gracias al software que acompaña al detector MS es posible la identificación de cada compuesto, mediante la búsqueda del espectro de masas obtenido en el análisis a través de la librería NIST, que contiene más de 130, 000 espectros.

Capítulo 3. Resultados de las diferentes pruebas hechas a la alúmina fluorada

En este capítulo se hace un resumen de todos los experimentos realizados a lo largo del trabajo de investigación, iniciando con las evaluaciones a la alúmina para determinar la temperatura de calcinación que más convenía. Más adelante se encuentran los resultados de la alúmina fluorada dopada con metales y por último las pruebas de los catalizadores sometidos a ciclos de regeneración.

A continuación, la Tabla 3.1, indica la nomenclatura usada para cada catalizador y un pequeño resumen de algunas de sus características de preparación y de condiciones de operación.

Resumen de las pruebas hechas a los catalizadores preparados y utilizados en reacción. (Nomenclatura página X)

Nombre	T (°C)			P op (psia)	Comentario	% dopado	Págs. en las que se menciona
	cal	rc	Prt/40 min				
3.1. Temperatura de calcinación							
AF500B	500	80	700	85	Alúmina fluorada al 4%N, calcinada a distintas temperaturas	Sin dopar	42 – 44
AF600D	600	80	700	90		Sin dopar	42 – 44
AF700E	700	80	700	85		Sin dopar	42 – 83
3.2. Dopado de la alúmina fluorada							
A10DCA	700	80	700	85	Alúmina fluorada al 4%N, calcinada a 700° C y dopada a diferentes porcentajes y con distintos metales (Ca ó Ba ó Cd)	10% Acet Ca	45 – 56
A10DBA	700	80	700	85		10% Acet Ba	45 – 56
AFD2BA	700	80	700	85		6.17% Acet Ba	45 – 56
AD5RBA	700	80	700	85		3.59% Acet Ba	45 – 56
A10DCD	700	80	700	85		10% Acet Cd	45 – 56
3.3. Catalizadores calcinados a 700° C							
AF700E	700	80	700	85	Alúmina fluorada al 4%N calcinada a 700° C	Sin dopar	42 – 83
A10DBA	700	80	700	85	Alúmina fluorada al 4%N calcinada a 700° C dopada	10% Acet Ba	57 – 68
A10DCD	700	80	700	85		10% Acet Cd	57 – 68
3.4. Ciclos de regeneración							
AF700A	700	80	700	85	Alúmina fluorada al 4%N calcinada a 700° C sometida a ciclos de regeneración (CR) con N ₂ a distintas temperaturas y tiempos de limpieza	Sin dopar	69 – 78
AF700B	700	80	700	85		Sin dopar	69 – 78
AF700C	700	80	700	85		Sin dopar	69 – 78
AF700D	700	80	700	85		Sin dopar	69 – 78
AD10BA	700	80	700	85		6.65% Acet Ba	69 – 78
AD1ACD	700	80	700	85		13.15%AcetCd	69 – 78
AD1ABA	700	80	700	85		6.65%AcetBa	89 – 91
3.5. Efecto de la olefina reactivo en la distribución de productos							
AF700E	700	80	700	85	Alúmina fluorada al 4%N calcinada a 700° C	Sin dopar	42 – 83
AF4IBA	700	80	700	85		Sin dopar	79 – 83

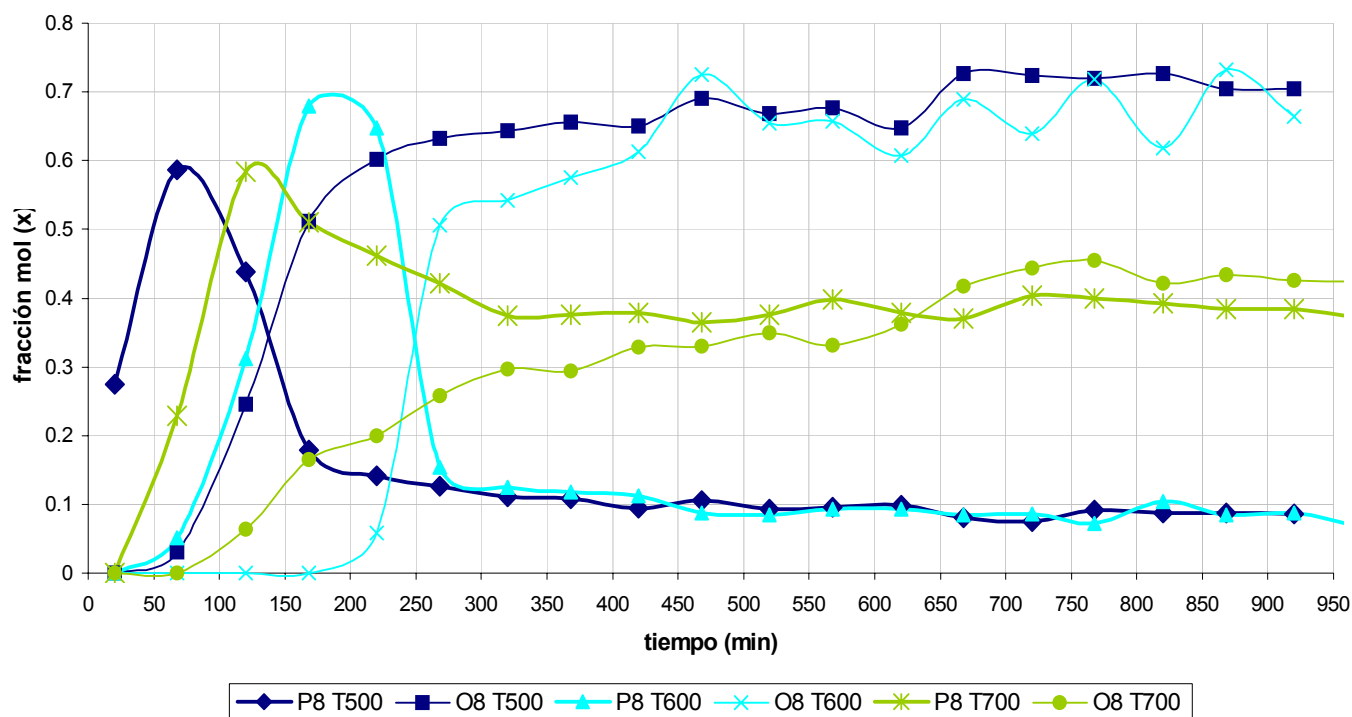
Tabla 3.1. Resumen de catalizadores utilizados y condiciones de operación durante la alquilación de iP_4/O_4

3.1. Temperatura de calcinación

Se probaron tres series de catalizadores, sintetizados a temperaturas de calcinación diferentes:

- ✓ AF500B (calcinado a 500° C durante 4 horas)
- ✓ AF600D (calcinado a 600° C durante 4 horas)
- ✓ AF700E (calcinado a 700° C durante 4 horas)

Obteniendo el siguiente resultado



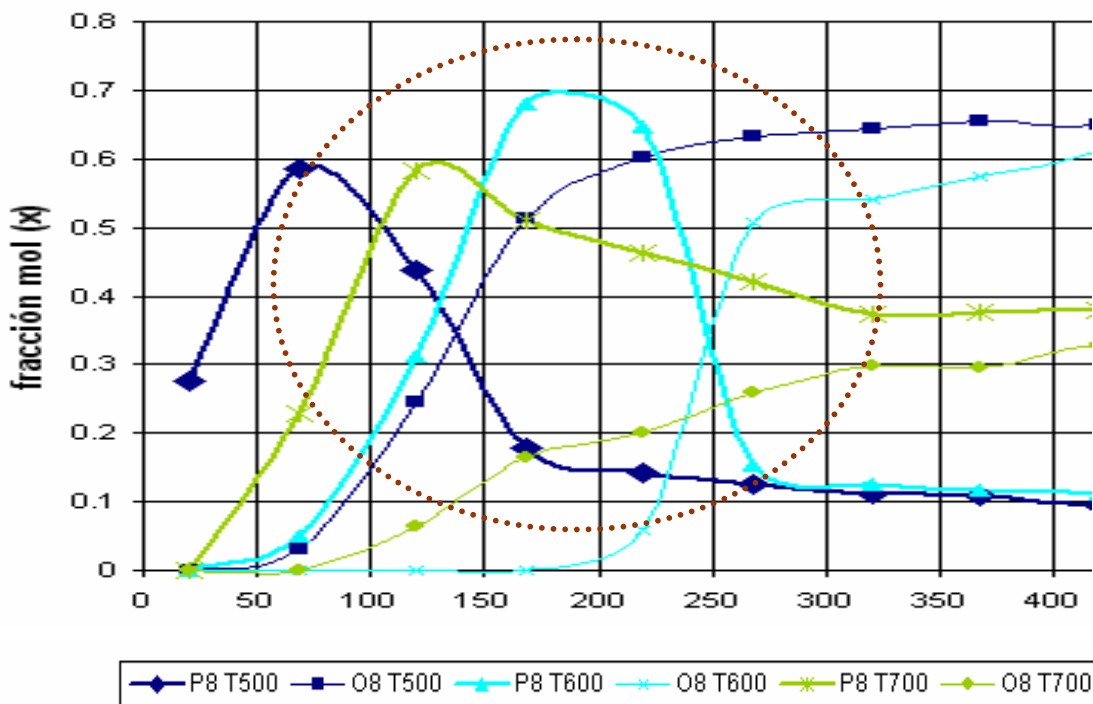
Gráfica 3.1. Comportamiento catalítico de la alúmina fluorada por cambio de la temperatura de calcinación

Las curvas en color azul marino muestran la distribución de productos para las parafinas de 8 carbonos (P₈ T500) y de las olefinas de 8 carbonos (O₈ T500) en fracción mol a lo largo de 16 horas de reacción cuando el catalizador fue previamente sometido a una temperatura de calcinación de 500 ° C.

Las curvas en color turquesa muestran la distribución de productos para las parafinas de 8 carbonos (P₈ T600) y de las olefinas de 8 carbonos (O₈ T600) en fracción mol a lo largo de 16 horas de reacción cuando el catalizador fue previamente sometido a una temperatura de calcinación de 600 ° C.

Las curvas en color verde muestran la distribución de productos para las parafinas de 8 carbonos (P₈ T700) y de las olefinas de 8 carbonos (O₈ T700) en fracción mol a lo largo de 16 horas de reacción cuando el catalizador fue previamente sometido a una temperatura de calcinación de 700 ° C.

Comparando las curvas, por el lado de P₈ (parafinas de 8 carbonos), se tiene que la mayor fracción mol la da el catalizador calcinado a 600° C (AF600D) sin embargo se muestra mas inestable que el catalizador de AF700E (catalizador calcinado a 700° C).

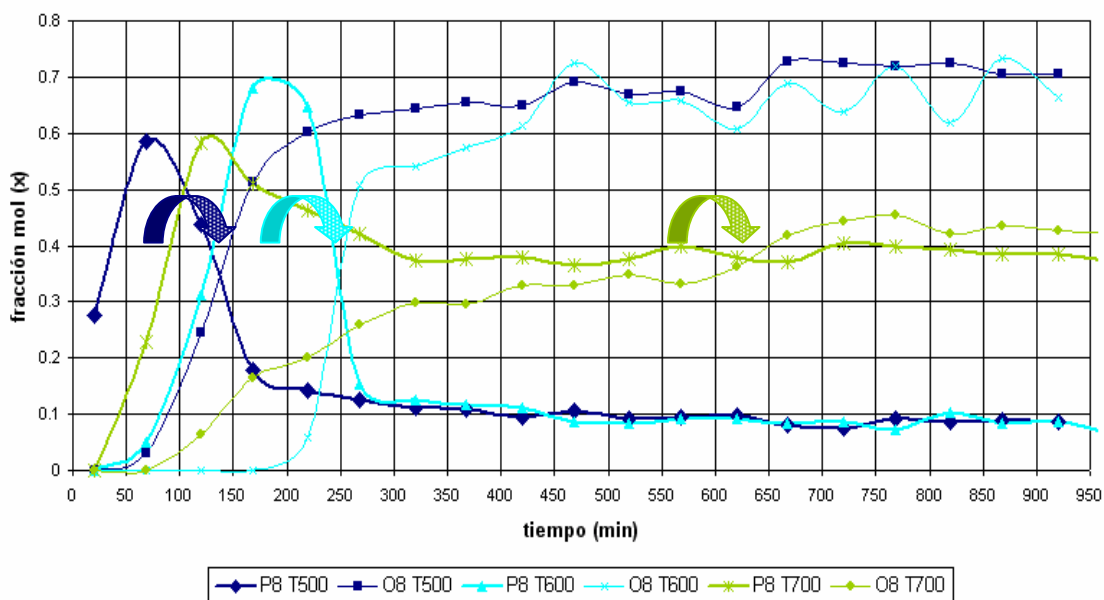


Gráfica 3.2. Zona de alta selectividad de P₈

Es decir, en 48 minutos el catalizador AF600D, de estar en una fracción mol de 0.7 para las P₈'s baja hasta 0.12; en ese mismo tiempo, el catalizador AF700E después de alcanzar su máxima selectividad 0.6 solo baja a 0.5.

Otra observación es que AF600D tarda más para alcanzar la mayor selectividad de P₈/O₈ que AF700E (3 horas para AF600D contra 2 horas para AF700E)

En cuanto a las O₈ (olefinas de 8 carbonos), el aumento en la fracción mol de O₈ ocurre más lento y menos brusco para el catalizador AF700E que en los otros dos (AF500B y AF600D)



Gráfica 3.3. Cambio de selectividad de P₈ y de O₈

Por estas dos diferencias en la distribución de productos que se resumen en mayor estabilidad a la reacción de alquilación, se decidió seguir el trabajo de investigación con catalizadores calcinados a 700° C

Después de haber establecido la temperatura de calcinación, se incorporaron metales a la alúmina fluorada, buscando mejorar la selectividad del catalizador a parafinas de ocho carbonos y disminuir la producción de olefinas de ocho carbonos. Empezando con calcio

3.2. Dopado de la alúmina fluorada

Partiendo de la suposición de que el sitio de alquilación es diferente al sitio de dimerización, se hicieron pruebas con la alúmina fluorada buscando inhibir algunos de los sitios de dimerización con sales que en disolución tuvieran intercambio de iones metálicos por H⁺, se partió del ión Na⁺, ya que en un trabajo previo [22] se probó dopar con sosa obteniendo la desactivación total del catalizador. Tomando en cuenta que ya se habían hecho pruebas con el acetato de bario [26] (utilizado en mayores porcentajes 20 y 40%) se continuó con los experimentos, esperando obtener mejores resultados de los iones de pK's más bajos.

	pK
Na⁺	14.77
Ba²⁺	13.36
Ca²⁺	12.8
Cd²⁺	9.0

Tabla 3.2. pK's del sodio, bario, calcio y cadmio

3.2.1. Con acetato de calcio

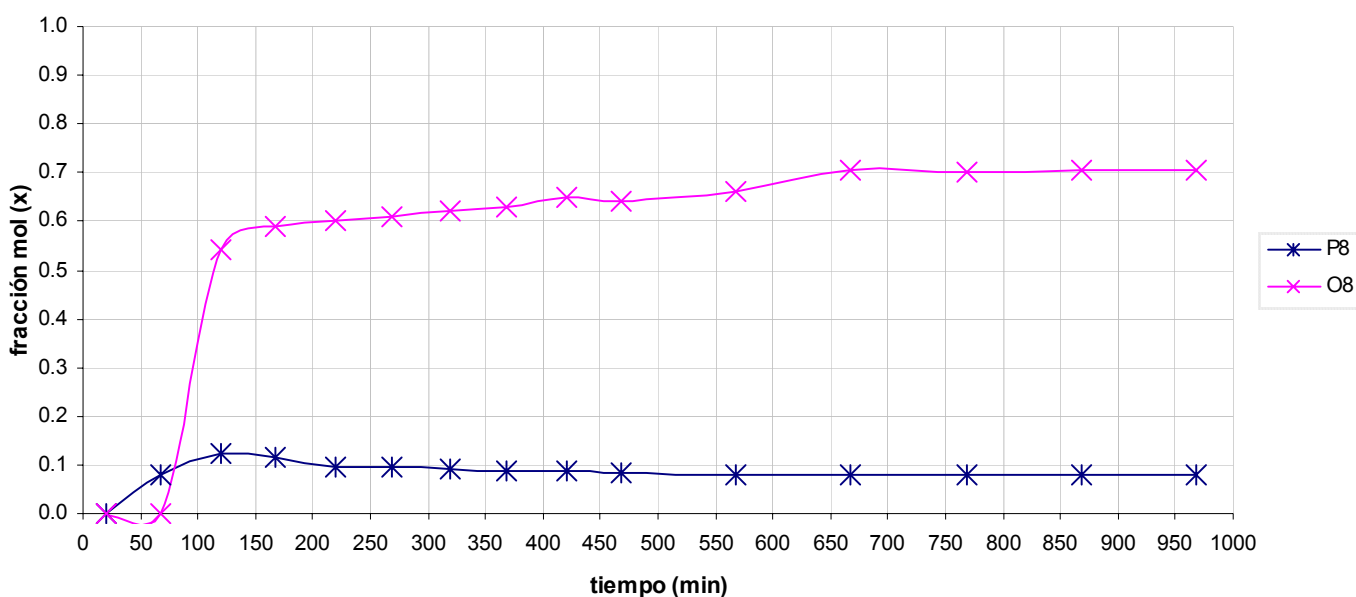
El catalizador dopado con calcio A10DCA fue probado a las mismas condiciones de operación que el catalizador AF700E, para así poder evaluar solo el efecto del calcio sobre la distribución de productos en la reacción de alquilación.

tiempo HC	20	68	120	168	220	268	320	368	420	468	568	668	768	868	968
	(min)														
P5	1.0000	0.3142	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O5	0.0000	0.0000	0.0290	0.0303	0.0302	0.0289	0.0303	0.0427	0.0303	0.0384	0.0289	0.0284	0.0288	0.0416	0.0395
P6	0.0000	0.2279	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O6	0.0000	0.0000	0.0212	0.0243	0.0206	0.0258	0.0241	0.0225	0.0199	0.0240	0.0256	0.0204	0.0209	0.0180	0.0190
P7	0.0000	0.3776	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O7	0.0000	0.0000	0.0154	0.0095	0.0162	0.0207	0.0152	0.0200	0.0191	0.0192	0.0211	0.0179	0.0173	0.0165	0.0165
P8	0.0000	0.0803	0.1236	0.1162	0.0972	0.0947	0.0908	0.0884	0.0869	0.0844	0.0801	0.0803	0.0813	0.0788	0.0809
O8	0.0000	0.0000	0.5413	0.5911	0.6026	0.6099	0.6219	0.6294	0.6511	0.6434	0.6614	0.7037	0.7023	0.7057	0.7033
P9	0.0000	0.0000	0.0883	0.0593	0.0369	0.0354	0.0257	0.0248	0.0221	0.0202	0.0180	0.0126	0.0239	0.0221	0.0198
O9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0128	0.0234	0.0270	0.0227	0.0225	0.0223	0.0131	0.0129	0.0121	0.0177
P10	0.0000	0.0000	0.1388	0.1215	0.1211	0.0819	0.0831	0.0551	0.0614	0.0598	0.0481	0.0427	0.0346	0.0216	0.0266
P11	0.0000	0.0000	0.0303	0.0334	0.0385	0.0505	0.0409	0.0445	0.0360	0.0333	0.0254	0.0241	0.0224	0.0189	0.0181
P12	0.0000	0.0000	0.0121	0.0145	0.0367	0.0394	0.0446	0.0456	0.0505	0.0548	0.0691	0.0567	0.0555	0.0646	0.0586

Tabla 3.3. Distribución de productos obtenida para el catalizador A10DCA

Se observa en la Tabla 3.3, que el catalizador A10DCA, es decir, la incorporación de Ca a la alúmina es perjudicial pues baja la relación P_8/O_8_{MAX} de 9.15 que se obtuvo con el catalizador AF700E a una P_8/O_8_{MAX} de 0.22; cabe mencionar que la selectividad máxima de P_8 ocurre en el mismo TOS para ambos catalizadores y es de 120 min. A partir de este TOS el catalizador A10DCA se empieza a estabilizar produciendo un 60% de O_8 y solo un 9% de P_8 en promedio.

Catalizador dopado con Calcio al 10%

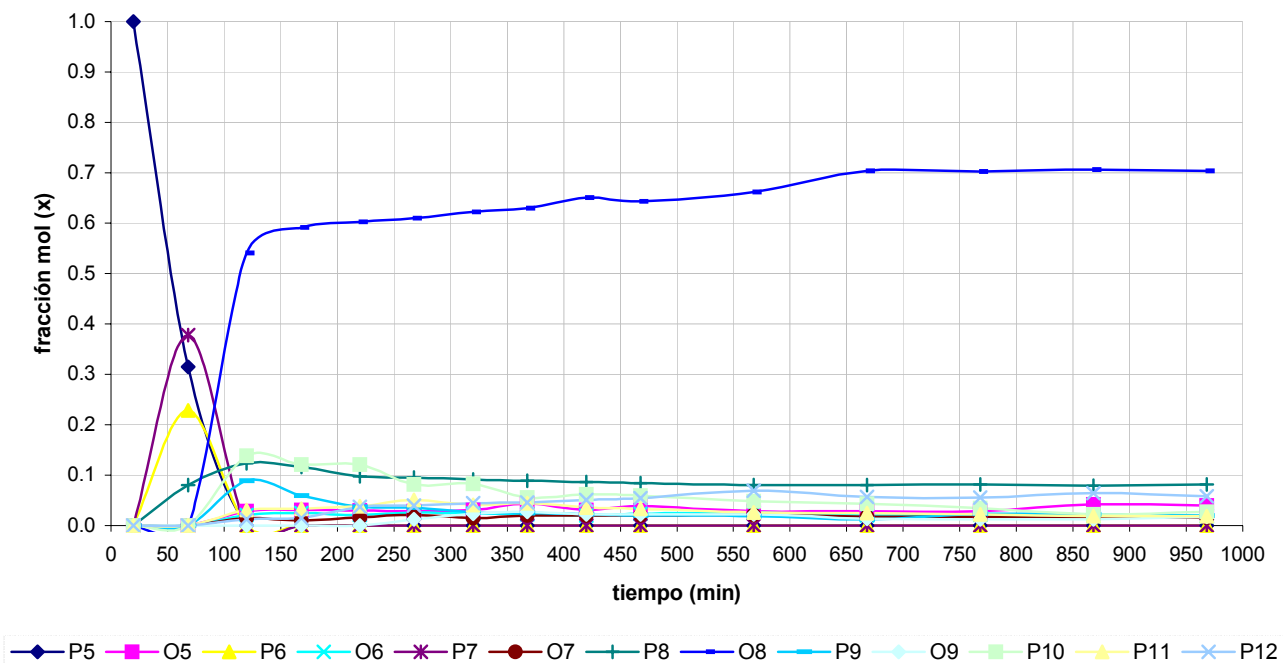


Gráfica 3.4. Distribución de P_8 y O_8 en fracción mol con A10DCA como catalizador

La adición del calcio a la alúmina fluorada, no mejoró la selectividad de P_8 como se esperaba, ya que la reacción que predomina es la dimerización ya que se obtuvo mas olefinas durante toda la corrida que la obtenidas con el catalizador AF700E, concluyendo que el calcio no dopo los sitios de dimerización como se esperaba, de hecho dopo a los sitios de alquilación, por tal motivo se regresó a tratar de mejorar los resultados añadiendo bario, pues con el bario ya se habían conseguido aumentar la relación P_8/O_8 [26].

Para finalizar con el calcio, a continuación se presenta gráficamente la distribución de productos obtenida a lo largo de 16 horas de reacción.

Alúmina fluorada dopada al 10% con Ca



Gráfica 3.5. Catalizador dopado al 10% de NTSA con calcio

En la gráfica 3.5, se observa que de todas las reacciones que se llevan a cabo en este catalizador la reacción que predomina con A10DCA, es decir, la incorporación de calcio, es la de dimerización.

3.2.2. Acetato de bario

Se retomó el dopaje de alúmina fluorada con bario y decidió probar con porcentajes menores a los reportados en la referencia [26], en la cual se dopo por arriba del 20%.

Los catalizadores dopados con bario A10DBA, AFD2BA y AD5RBA fueron probados a las mismas condiciones de operación que el catalizador AF700E, para así poder evaluar solo el efecto del bario sobre la distribución de productos en la reacción de alquilación.

tiempo HC	20	68	120	168	220	268	320	368	420	468
	(min)									
P5	1.0000	0.2438	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O5	0.0000	0.0000	0.0233	0.0215	0.0279	0.0322	0.0297	0.0286	0.0306	0.0293
P6	0.0000	0.2028	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O6	0.0000	0.0000	0.0118	0.0096	0.0207	0.0212	0.0205	0.0104	0.0203	0.0299
P7	0.0000	0.3370	0.1921	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O7	0.0000	0.0000	0.0078	0.0100	0.0160	0.0165	0.0165	0.0161	0.0174	0.0107
P8	0.0000	0.2163	0.4256	0.4081	0.2081	0.2161	0.2127	0.1020	0.0750	0.0746
O8	0.0000	0.0000	0.0200	0.1486	0.4797	0.4802	0.5149	0.6472	0.7104	0.6892
P9	0.0000	0.0000	0.1864	0.1131	0.0489	0.0366	0.0449	0.0251	0.0338	0.0246
O9	0.0000	0.0000	0.0055	0.0265	0.0284	0.0207	0.0206	0.0160	0.0191	0.0149
P10	0.0000	0.0000	0.0964	0.1520	0.0858	0.0921	0.0596	0.0575	0.0414	0.0454
P11	0.0000	0.0000	0.0184	0.0377	0.0366	0.0425	0.0290	0.0362	0.0267	0.0279
P12	0.0000	0.0000	0.0126	0.0828	0.0480	0.0421	0.0515	0.0608	0.0254	0.0537

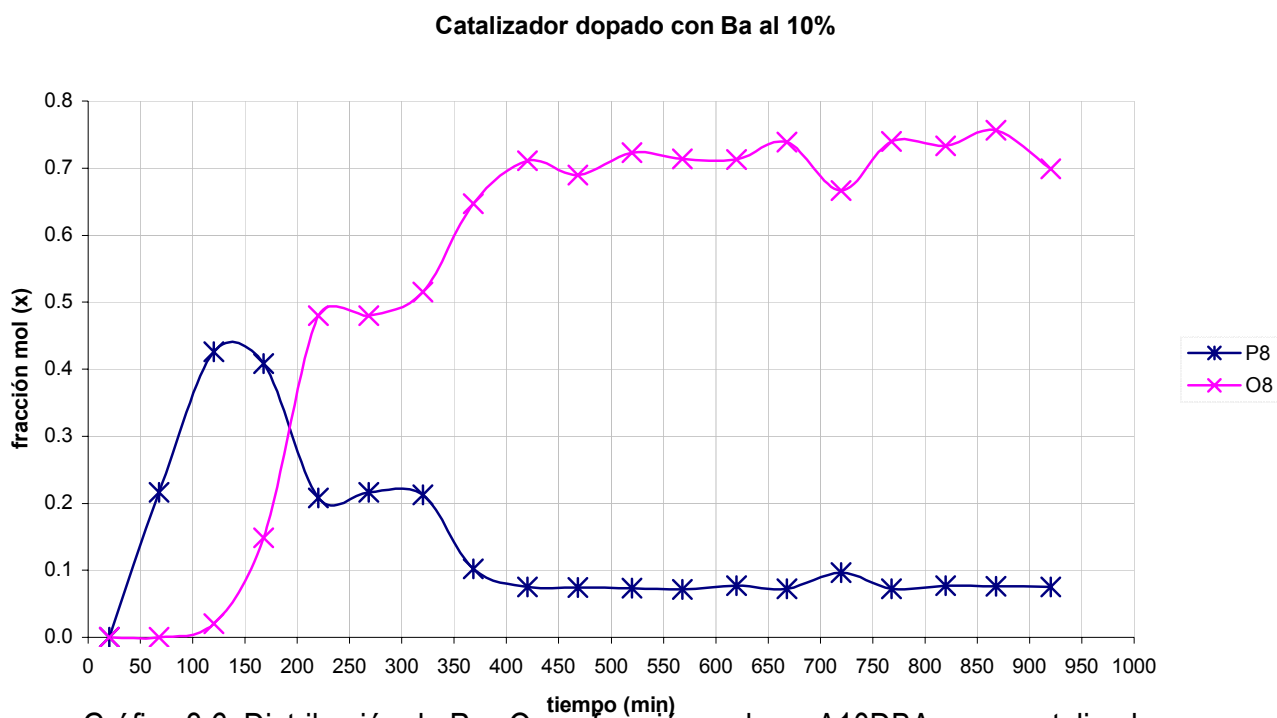
tiempo HC	520	568	620	668	720	768	820	868	920
	(min)								
P5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O5	0.0307	0.0284	0.0309	0.0278	0.0376	0.0279	0.0291	0.0285	0.0297
P6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O6	0.0196	0.0186	0.0216	0.0269	0.0138	0.0246	0.0100	0.0222	0.0235
P7	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O7	0.0178	0.0114	0.0155	0.0110	0.0229	0.0186	0.0159	0.0303	0.0356
P8	0.0731	0.0713	0.0766	0.0720	0.0968	0.0720	0.0768	0.0758	0.0756
O8	0.7234	0.7134	0.7127	0.7386	0.6660	0.7396	0.7335	0.7566	0.6988
P9	0.0361	0.0168	0.0302	0.0126	0.0307	0.0130	0.0323	0.0130	0.0283
O9	0.0164	0.0120	0.0143	0.0184	0.0275	0.0178	0.0213	0.0203	0.0226
P10	0.0343	0.0435	0.0319	0.0336	0.0269	0.0273	0.0196	0.0197	0.0221
P11	0.0226	0.0262	0.0162	0.0175	0.0206	0.0165	0.0103	0.0111	0.0200
P12	0.0260	0.0584	0.0501	0.0417	0.0572	0.0428	0.0512	0.0226	0.0438

Tabla 3.4. Distribución de productos obtenida para el catalizador A10DBA

Con la incorporación del bario, en el catalizador A10DBA se observa en la Tabla 3.4, que mejora la fracción mol de las P₈ en comparación con el resultado obtenido con el catalizador con calcio A10DCA de 0.43 para el primero y de 0.12 para el segundo; pero es más baja que la obtenida con el catalizador sin dopar (fracción mol de P₈ a 120 min igual 0.6).

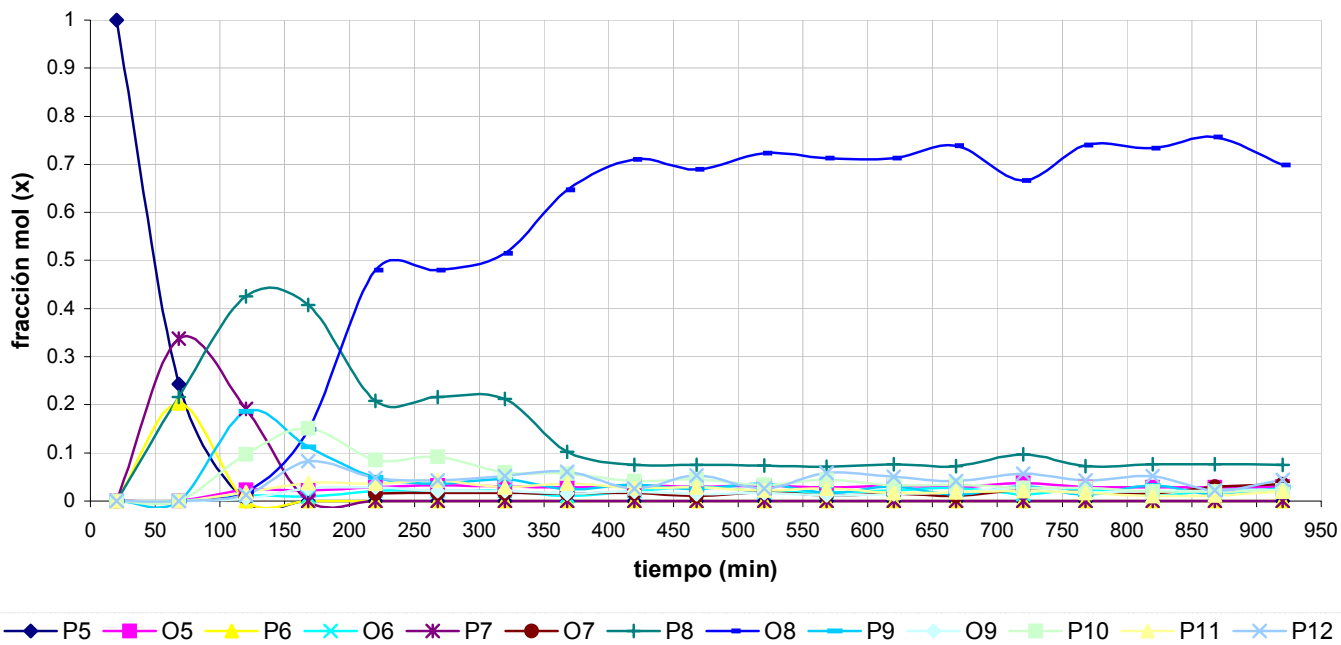
La relación P₈/O₈ MAX tiene un valor de 21.28, mayor a la obtenida con AF700E, pero es más inestable; en este catalizador también ocurre que la P₈/O₈ MAX se obtiene al TOS de 120 minutos y se mantiene más tiempo la selectividad a P₈ que en el catalizador A10DCA.

En el intervalo de 200 a 350 minutos, ocurre una aparente estabilización del catalizador, además de una disminución brusca de la relación P₈/O₈; de estar en 21.28 baja hasta 0.45. Por último la reacción se estabiliza con una P₈/O₈ igual a 0.1.



Gráfica 3.6. Distribución de P₈ y O₈ en fracción mol con A10DBA como catalizador

Alúmina fluorada dopada al 10% con Ba



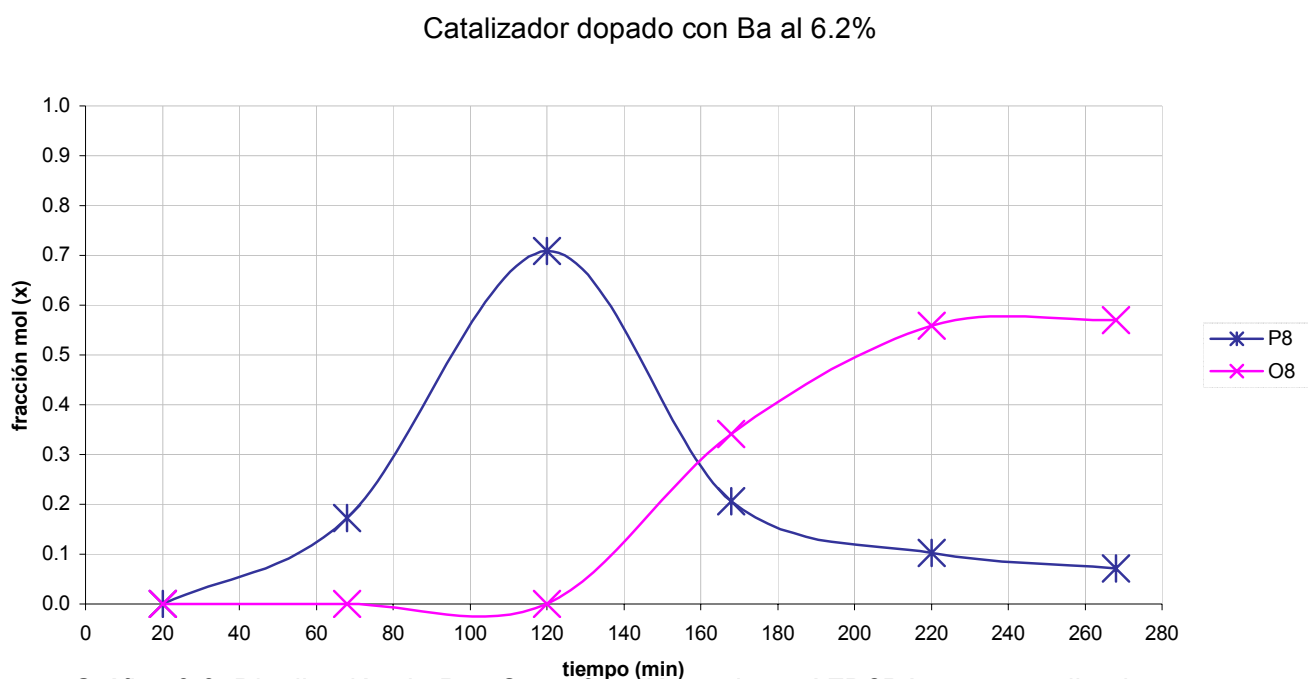
Gráfica 3.7. Catalizador dopado al 10% de NTSA con bario

Se probó otro catalizador, nombrado AFD2BA, que contiene solo un 6% de bario, obteniendo los siguientes resultados:

tiempo \ HC	20	68	120	168	220	268
	(min)					
P5	0.0000	0.0000	0.0530	0.0361	0.0000	0.0000
O5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0324	0.0412
P6	0.0000	0.6329	0.0426	0.0000	0.0000	0.0000
O6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0135	0.0205	0.0211
P7	0.0000	0.1941	0.0953	0.0096	0.0000	0.0000
O7	0.0000	0.0000	0.0000	0.0050	0.0072	0.0124
P8	0.0000	0.1730	0.7086	0.2066	0.1020	0.0710
O8	0.0000	0.0000	0.0000	0.3418	0.5593	0.5700
P9	0.0000	0.0000	0.0964	0.2532	0.1028	0.0800
O9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0169	0.0365
P10	0.0000	0.0000	0.0041	0.1285	0.1215	0.1257
P11	0.0000	0.0000	0.0000	0.0018	0.0255	0.0295
P12	0.0000	0.0000	0.0000	0.0039	0.0120	0.0126

Tabla 3.5. Distribución de productos obtenida para el catalizador AFD2BA

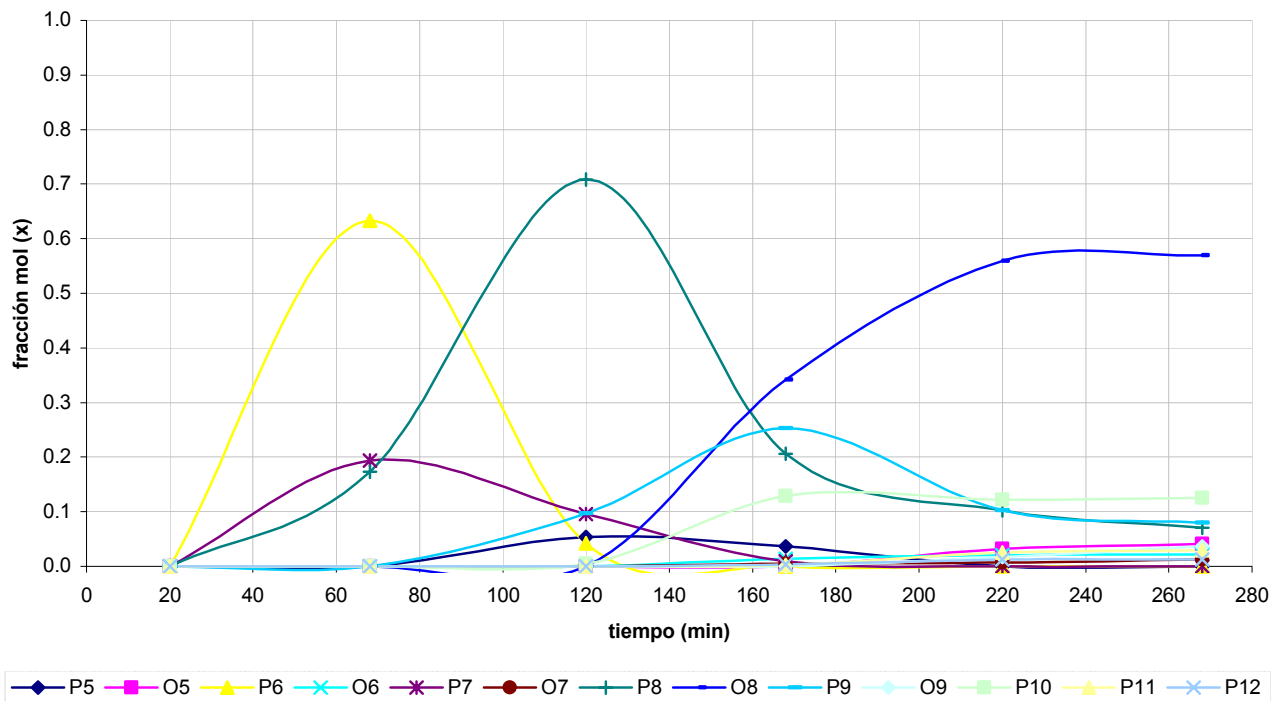
Al disminuir la cantidad de bario en la alúmina fluorada, que es el caso del catalizador AFD2BA, se observa en la tabla 3.5, un aumento de la fracción mol de la P₈ muy interesante, de 0.4 obtenida con A10DBA hasta 0.7 con AFD2BA y además se inhibe la producción de O₈, en este lapso. Otro punto, es que, como en los experimentos anteriores, la producción máxima de P₈ ocurre al TOS de 120 minutos (gráfica 3.8).



Gráfica 3.8. Distribución de P₈ y O₈ en fracción mol con AFD2BA como catalizador

Como se ve en la gráfica 3.9, la producción de P₉ aumenta considerablemente en comparación a los resultados obtenidos hasta ahora en los experimentos anteriores, punto que es interesante ya que las parafinas 9 tienen valores de RON altos. El inconveniente es que no ocurre al TOS de 120 minutos, que es cuando se obtiene la mayor producción de P₈.

Alúmina fluorada al 6.2% con Ba



Gráfica 3.9. Catalizador dopado al 6.2% de NTSA con bario

En vista al resultado anterior se preparó y probó otro catalizador, esta vez con un 3.5% de NTSA dopados, obteniendo la siguiente distribución de productos:

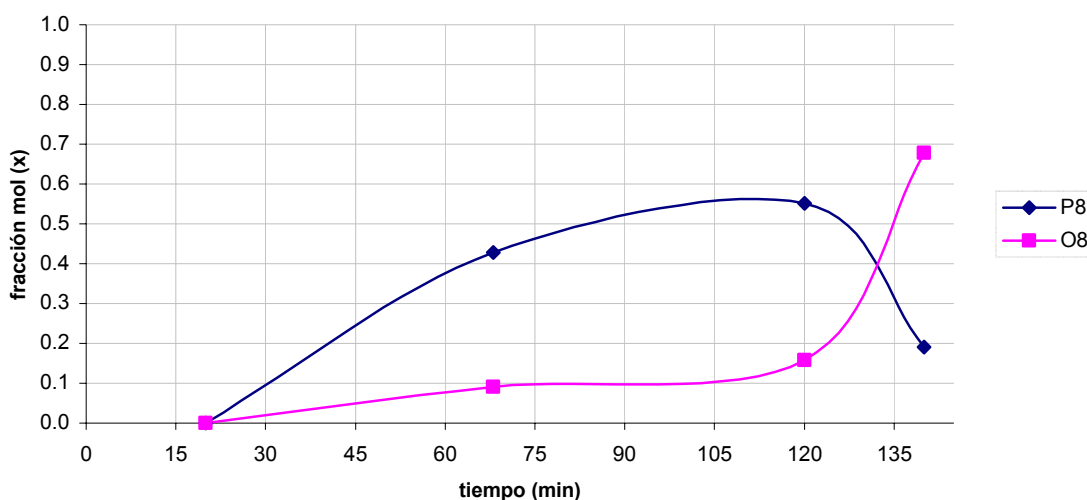
tiempo \ HC	20	68	120	140
	(min)			
P5	0.9141	0.1272	0.0350	0.0000
O5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0380
P6	0.0859	0.1037	0.0000	0.0000
O6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0230
P7	0.0000	0.2177	0.0143	0.0000
O7	0.0000	0.0000	0.0000	0.0168
P8	0.0000	0.4283	0.5508	0.1911
O8	0.0000	0.0909	0.1585	0.6786
P9	0.0000	0.0322	0.1878	0.0525
P10	0.0000	0.0000	0.0536	0.0000

Tabla 3.6. Distribución de productos obtenida para el catalizador AD5RBA

Se observa en la Tabla 3.5, que al TOS de 120 minutos no aumenta la producción de P₈ como se esperaba; en cambio se produce un 15.85% de O₈, de estas observaciones se dice que existe un % de bario óptimo, el cual es de 6.2%.

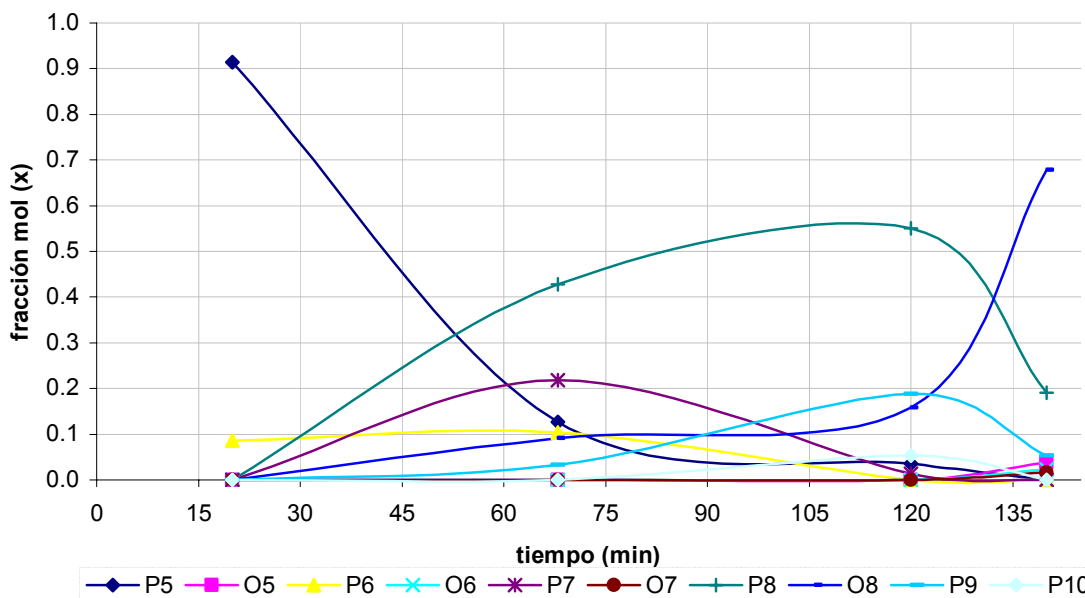
Por último se presenta gráficamente la distribución de productos para el catalizador AD5RBA.

Catalizador dopado con Ba al 3.5%



Gráfica 3.10. Distribución de P₈ y O₈ en fracción mol con AD5RBA como catalizador

Alúmina fluorada al 3.5% con Ba



Gráfica 3.11. Catalizador dopado al 3.5% de NTSA con bario

3.2.3. Acetato de cadmio

Después de los resultados obtenidos con el bario, se pensó en sustituirlo por otro metal que aumentara la fracción mol de P₈ en la corriente de productos.

Por eso se buscaron otros acetatos que fueran solubles en agua y que tuvieran acidez más débil a la proporcionada por el ión Ba²⁺. De esta búsqueda se decidió continuar la investigación con el acetato de cadmio, que cumplía con los dos puntos anteriores.

tiempo	20	68	120	168	220	268	320	368	420	468
HC	(min)									
P5	1.0000	0.0280	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O5	0.0000	0.0254	0.0275	0.0315	0.0370	0.0331	0.0322	0.0317	0.0316	0.0314
P6	0.0000	0.0313	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0096	0.0242	0.0096	0.0201	0.0093	0.0179	0.0090
P7	0.0000	0.0868	0.0319	0.0138	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O7	0.0000	0.0064	0.0067	0.0113	0.0184	0.0227	0.0166	0.0233	0.0167	0.0207
P8	0.0000	0.5153	0.5312	0.4321	0.3447	0.2854	0.2726	0.2021	0.2008	0.0090
O8	0.0000	0.0295	0.1135	0.3168	0.4088	0.4972	0.5209	0.5968	0.5936	0.7729
P9	0.0000	0.2320	0.1644	0.0492	0.0158	0.0250	0.0143	0.0218	0.0131	0.0155
O9	0.0000	0.0000	0.0065	0.0165	0.0168	0.0137	0.0155	0.0149	0.0228	0.0218
P10	0.0000	0.0453	0.1103	0.0892	0.1009	0.0744	0.0691	0.0596	0.0538	0.0522
P11	0.0000	0.0000	0.0000	0.0160	0.0177	0.0176	0.0179	0.0157	0.0146	0.0126
P12	0.0000	0.0000	0.0079	0.0140	0.0157	0.0213	0.0208	0.0248	0.0351	0.0550

tiempo	520	568	620	668	720	768	820	868	920
HC	(min)								
P5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O5	0.0354	0.0319	0.0291	0.0322	0.0395	0.0312	0.0297	0.0310	0.0363
P6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O6	0.0210	0.0095	0.0370	0.0093	0.0204	0.0072	0.0203	0.0193	0.0231
P7	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O7	0.0111	0.0247	0.0126	0.0204	0.0111	0.0207	0.0116	0.0112	0.0130
P8	0.0101	0.0110	0.0086	0.0072	0.0087	0.0070	0.0114	0.0071	0.0107
O8	0.7843	0.8011	0.7924	0.8061	0.7919	0.7930	0.8215	0.8135	0.8268
P9	0.0140	0.0095	0.0083	0.0125	0.0109	0.0134	0.0123	0.0105	0.0100
O9	0.0220	0.0233	0.0208	0.0233	0.0224	0.0216	0.0251	0.0218	0.0204
P10	0.0463	0.0414	0.0432	0.0420	0.0454	0.0431	0.0217	0.0361	0.0206
P11	0.0136	0.0121	0.0119	0.0136	0.0100	0.0123	0.0105	0.0091	0.0077
P12	0.0423	0.0354	0.0361	0.0334	0.0398	0.0505	0.0360	0.0402	0.0314

Tabla 3.7. Distribución de productos obtenida para el catalizador A10DCD

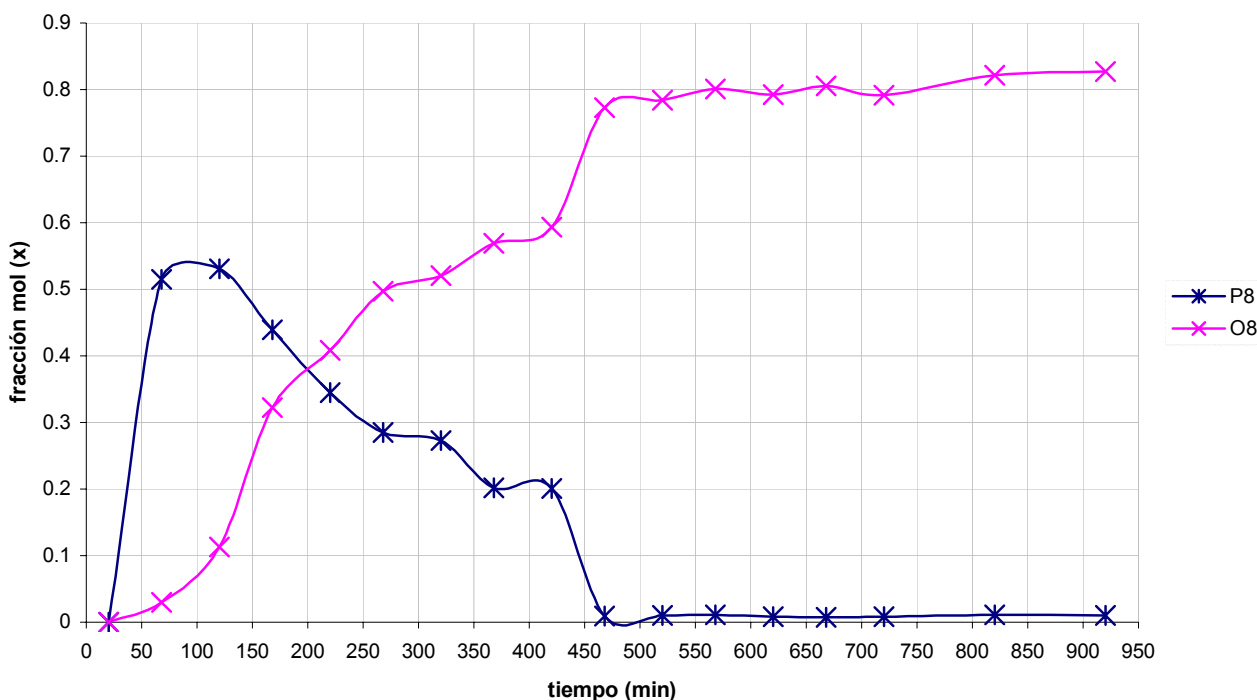
Se observa que el cambio de metal en el catalizador de alúmina fluorada provoca una disminución en la relación P_8/O_8_{MAX} de 21.28 (para el catalizador A10DBA) a 4.68 con el catalizador A10DCD.

Nuevamente la relación P_8/O_8_{MAX} ocurre al TOS de 120 minutos, gráfica 3.12.

El perfil de la selectividad de P_8 con el catalizador A10DCD es similar al obtenido por A10DBA, las diferencias están en que con A10DCD le toma más tiempo alcanzar el régimen permanente que con A10DBA, también la fracción mol de las O_8 en el régimen permanente es menor con A10DBA (0.73) que con A10DCD (sube a 0.8 de fracción mol) y la fracción mol de las P_8 en el mismo intervalo de la reacción, es mayor con A10DBA (0.074) que con A10DCD (0.01).

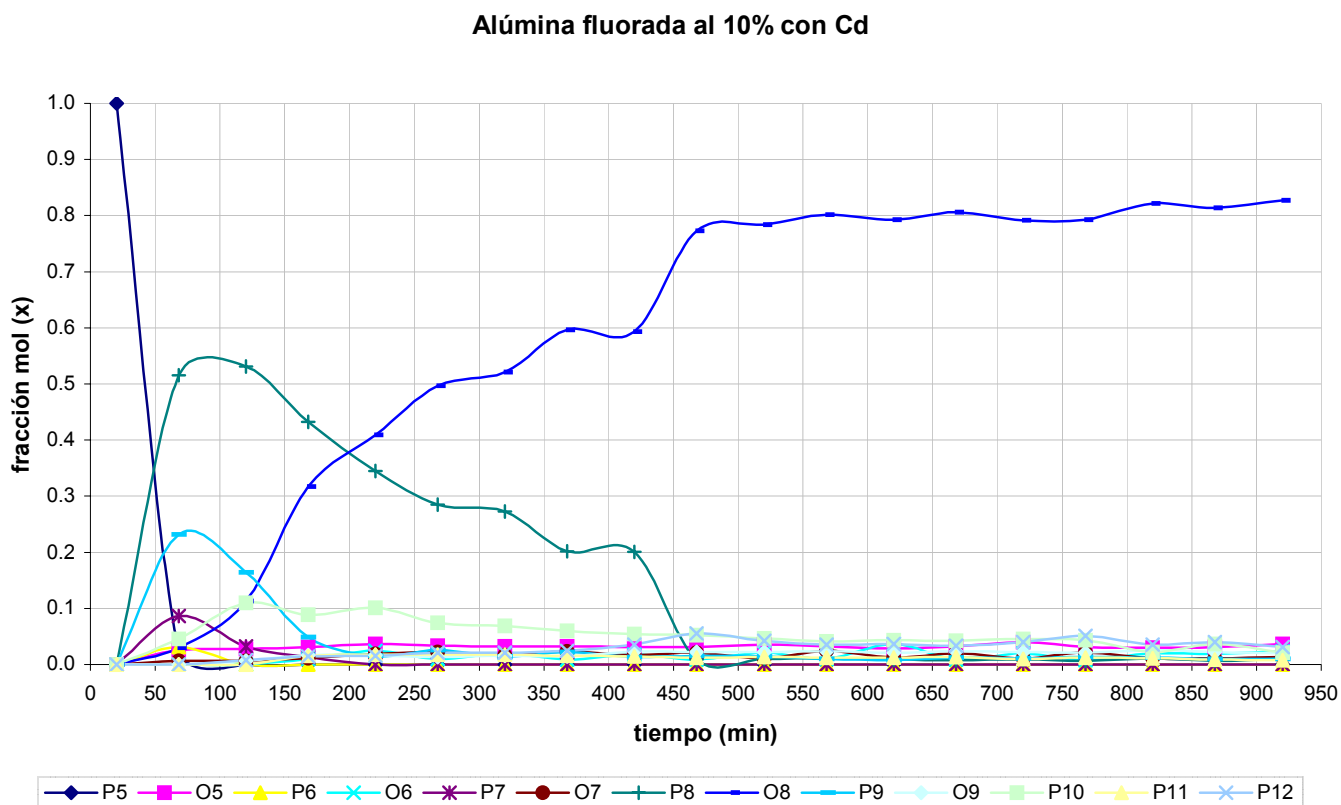
Resumiendo, en las primeras horas de la reacción (cuando ocurre la P_8/O_8_{MAX}) A10DBA da mejor resultado que A10DCD es decir aumenta la relación parafinas/olefinas, también cuando la reacción alcanza el régimen permanente el catalizador A10DBA es quien mejor relación P_8/O_8 da.

Catalizador dopado con Cd al 10%



Gráfica 3.12. Distribución de P_8 y O_8 en fracción mol con A10DCD como catalizador

Por último, para el catalizador A10DCD, en la gráfica 3.13, se ve que la fracción mol máxima de las P₉ aumenta en comparación a la fracción mol obtenida con el catalizador con bario, de 0.19 a 0.23, el inconveniente es que ocurre a distintos tiempos.



Gráfica 3.13. Catalizador dopado al 10% de NTSA con cadmio

De los resultados obtenidos con los catalizadores dopados, se concluye dos cosas: 1. Los sitios de dimerización y alquilación son diferentes; 2. Solo es conveniente dopar, en el caso que sean regenerables las altas relaciones de P₈/O₈ obtenidas para el bario y cadmio al TOS de 120 minutos.

3.3. Catalizadores calcinados a 700° C

Como se mencionó con anterioridad, los catalizadores calcinados a 700° C, no dopados y dopados, presentan una máxima selectividad a P₈ en un TOS de 120 minutos, motivo por el cual en este apartado y en el siguiente se analizará con mayor detalle que ocurre con la distribución de productos en este punto.

Catalizador AF700E

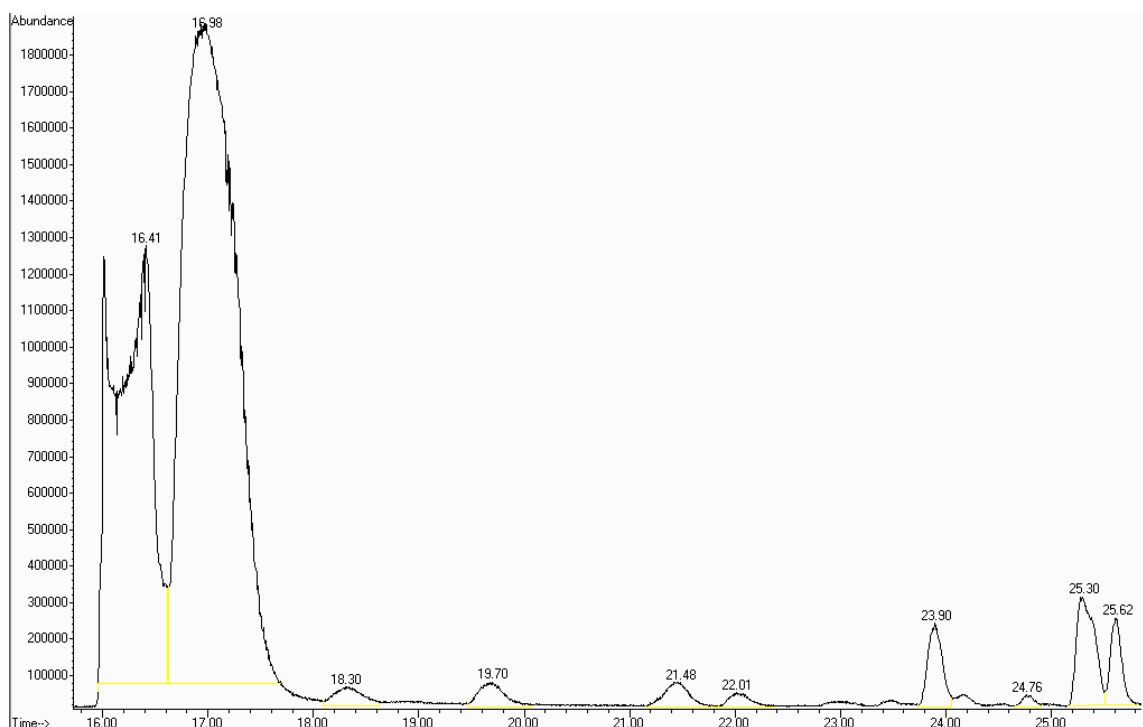
A continuación los compuestos que aparecen al TOS de 120 minutos para el catalizador AF700E.

Compuesto	Tiempo de retención	Tipo de HC
isobutano	16.418	P4
2 buteno	16.979	O4
2 butano	18.301	P5
1 penteno	19.695	O5
2 metil pentano	21.478	P6
3 metil pentano	22.01	P6
2,4 dimetil pentano	23.897	P7
4,4 dimetil 2 penteno	24.764	O7
2 metil hexano	25.295	P7
3 metil hexano	25.615	P7
2,2,4 trimetil pentano	26.13	P8
5,5 dimetil 2 hexeno	27.011	O8
2,2 dimetil hexano	27.18	P8
2,5 dimetil hexano	27.476	P8
2,4 dimetil hexano	27.554	P8
2,4 dimetil 2 hexeno	27.871	P8
2,3,4 trimetil pentano	28.117	P8
2,3 dimetil hexano	28.369	P8
2 metil heptano	28.482	P8
3 metil heptano	28.708	P8
3,4,4 trimetil 2 penteno	28.911	O8
2,2,4 trimetil hexano	29.031	P9
3 etil 2 metil 2 penteno	29.278	O8
4 octeno	29.395	O8
2,2 dimetil 3 hexeno	29.499	O8
2,2,3,3 tetrametil pentano	29.737	P9
2,3,5 trimetil hexano	29.916	P9
2,4 dimetil heptano	30.048	P9

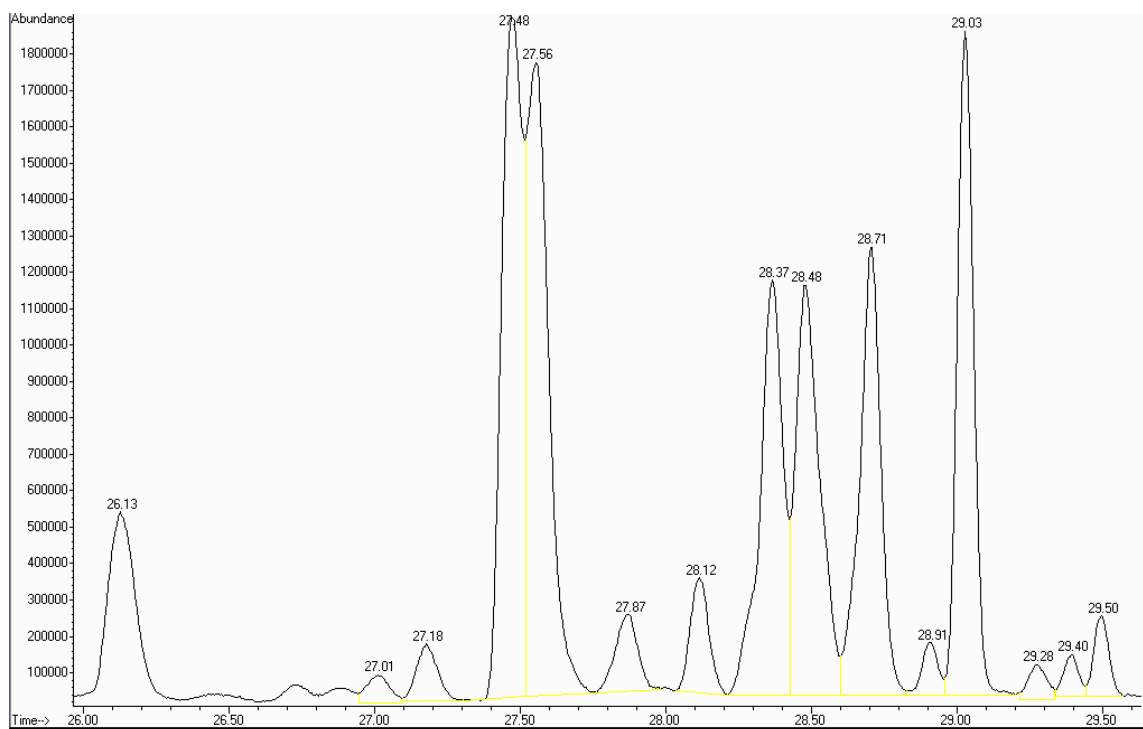
2,6 dimetil heptano	30.191	P9
2,5 dimetil heptano	30.375	P9
2,3 dimetil heptano	30.913	P9
2 metil octano	31.038	P9
3 metil octano	31.221	P9
2,4,6 trimetil heptano	31.353	P10
2,2 dimetil octano	31.438	P10
2,2,4 trimetil heptano	31.615	P10
3,3 dimetil octano	31.947	P10
3 etil 2 metil heptano	32.301	P10

Tabla 3.8. Compuestos obtenidos al TOS de 120 minutos para el catalizador AF700E

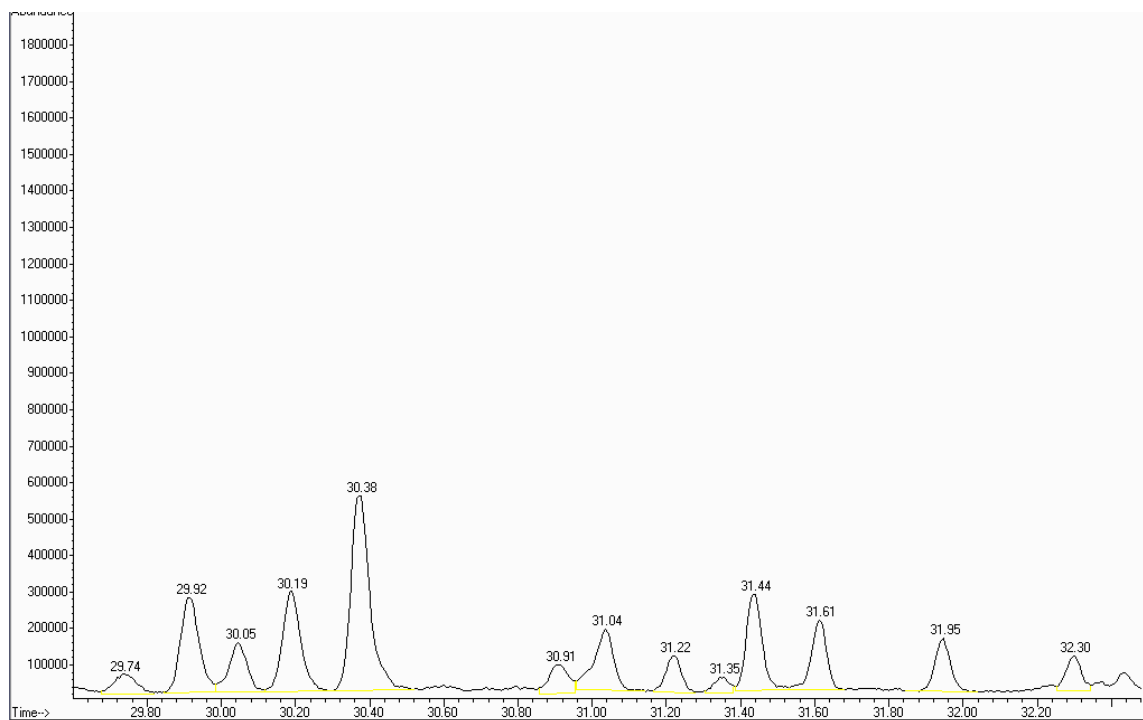
Las gráficas 3.14, 3.15 y 3.16 muestran la señal del FID obtenida para el TOS de 120 minutos. En la gráfica 3.14, se observan los reactivos, parafinas y olefinas de 5, 6 y 7 carbonos; por otro lado en la gráfica 3.15 se encuentran las P₈ y O₈, y por último, en la gráfica 3.16 están las parafinas y olefinas 9 y 10.



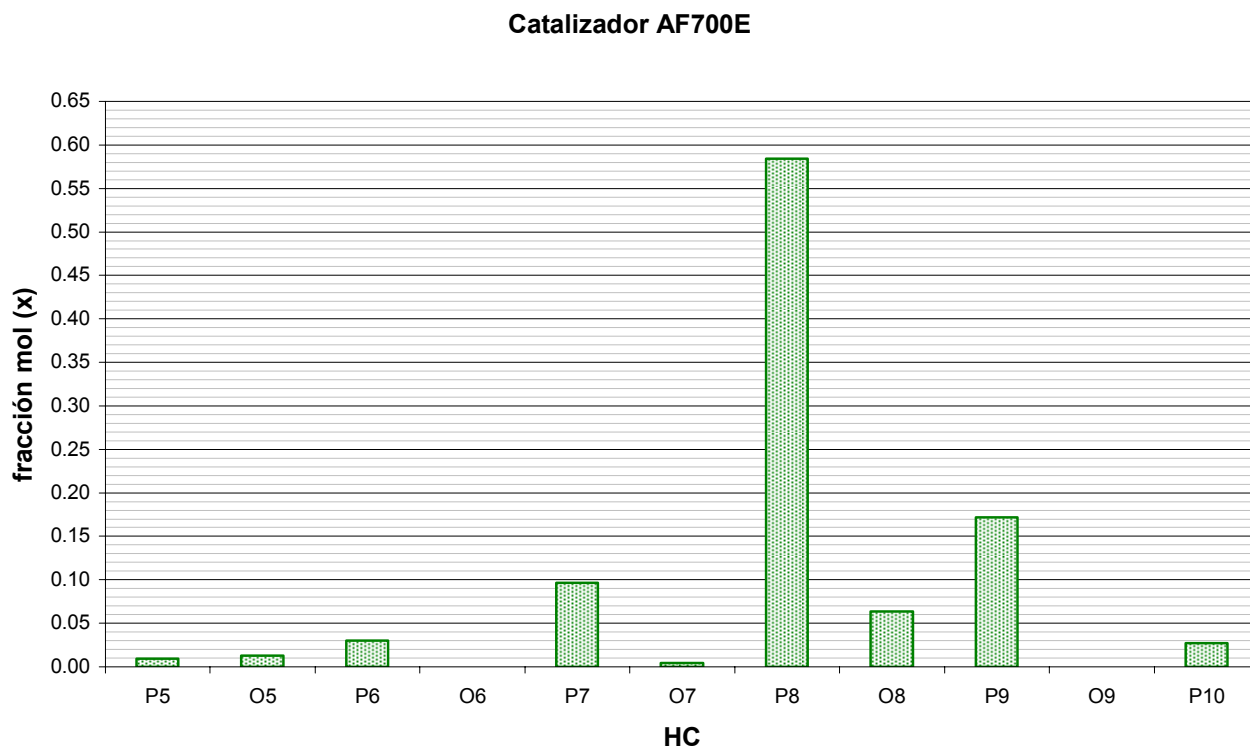
Gráfica 3.14. Señal del FID para el catalizador AF700E al TOS de 120 minutos (1ª parte)



Gráfica 3.15. Señal del FID para el catalizador AF700E al TOS de 120 minutos (2ª parte)



Gráfica 3.16. Señal del FID para el catalizador AF700E al TOS de 120 minutos (3ª parte)



Gráfica 3.17. Distribución de productos al TOS de 120 minutos para AF700E

Nota: Para AF700E, se obtiene una P_8/O_8 igual a 9.16

En este punto, para el catalizador AF700E el RON calculado es de 71 y la conversión igual a 0.41.

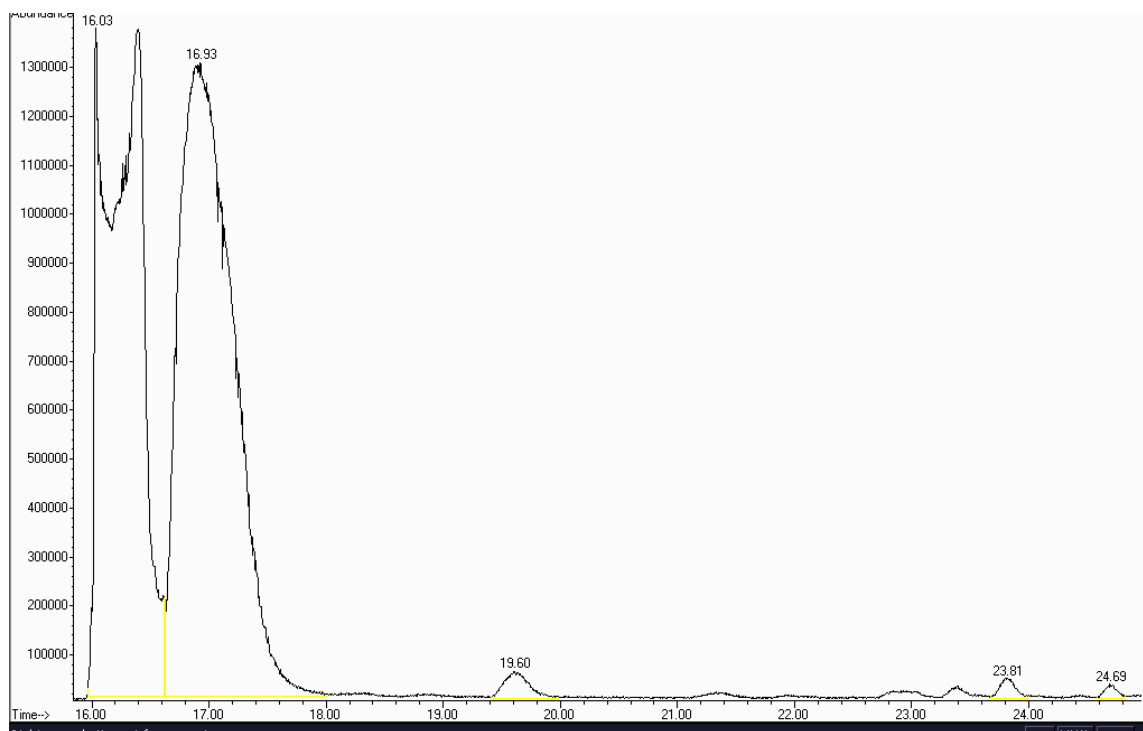
Del total de parafinas producidas el 32% tienen valores de índice de octano superior a 90.

Catalizador A10DBA

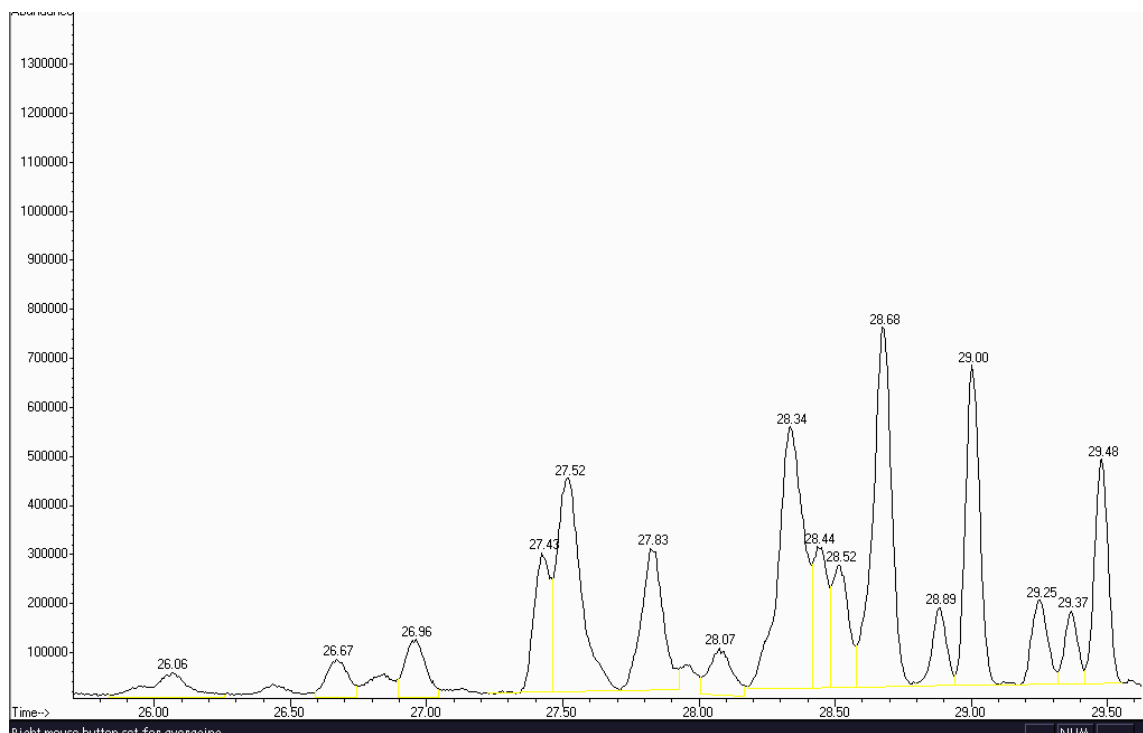
De igual manera que con AF700E, se presenta a continuación los productos que aparecen al TOS de 120 minutos, pero ahora para A10DBA

Compuesto	Tiempo de retención	Tipo de HC
isobutano	16,034	P4
2 buteno	16,909	O4
3 metil 1 buteno	19,621	O5
3,3 dimetil 1 buteno	23,818	O6
2,3,3 trimetil 1 buteno	24,703	O7
2,2,4 trimetil pentano	26,066	P8
2,3 dimetil 3 hexeno	26,676	O8
5,5 dimetil 2 hexeno	26,958	O8
2,5 dimetil hexano	27,424	P8
2,4 dimetil hexano	27,519	P8
2,3 dimetil 2 hexeno	27,831	O8
2,3,4 trimetil pentano	28,078	P8
2,3 dimetil hexano	28,336	P8
2,3 dimetil hexano	28,436	P8
3 etil 3 hexeno	28,514	O8
3 metil heptano	28,676	P8
3,4,4 trimetil 2 penteno	28,884	O8
2,2 dimetil heptano	29,007	P9
3 etil 4 metil 2 penteno	29,250	O8
3 etil 2 metil 2 penteno	29,366	O8
2,3 dimetil 2 hexeno	29,478	O8
3,5,5 trimetil 1 hexeno	29,720	O9
2,3,5 trimetil hexano	29,907	P9
2,4 dimetil heptano	30,039	P9
2,6 dimetil heptano	30,184	P9
2,5 dimetil heptano	30,372	P9
2 metil octano	31,022	P9
2,2,4 trimetil heptano	31,448	P10
2,2,4 trimetil heptano	31,624	P10
3,3 dimetil octano	31,960	P10
2,5 dimetil octano	32,314	P10
2,2,3,5 tetrametil heptano	33,384	P11
decano	33,620	P10
2,4,6 trimetil octano	33,718	P11
2,2,3 trimetil 5 etil heptano	34,669	P12

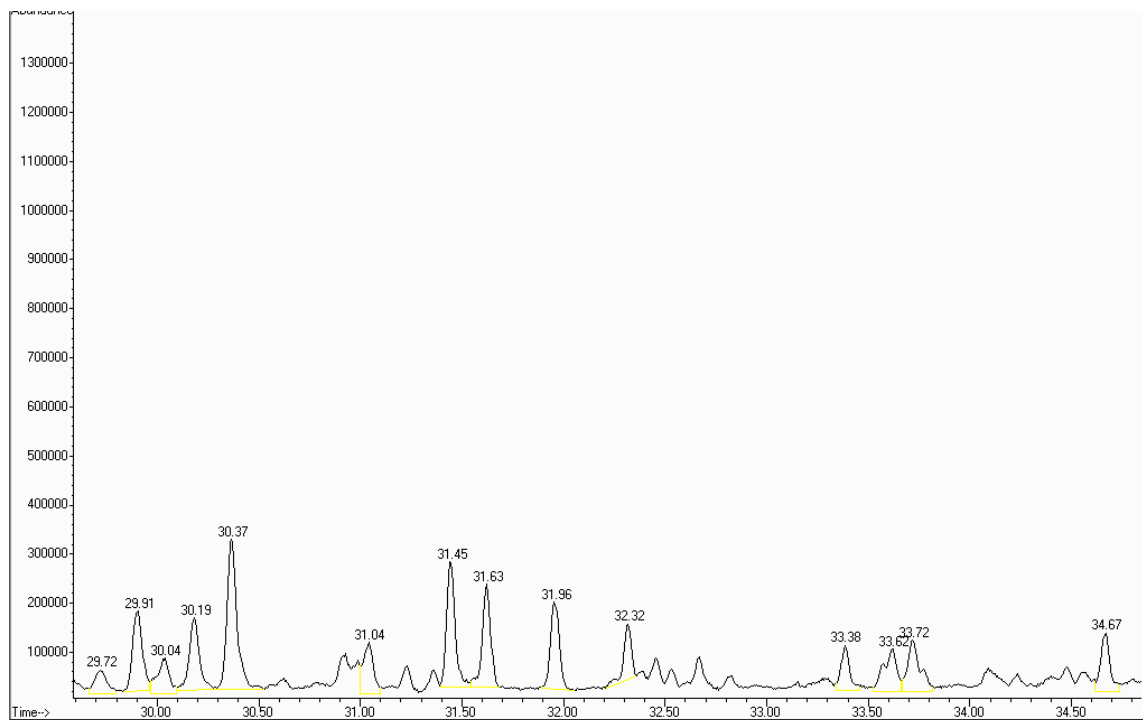
Tabla 3.9. Compuestos obtenidos al TOS de 120 minutos para el catalizador A10DBA



Gráfica 3.18. Señal del FID para el catalizador A10DBA al TOS de 120 minutos (1ª parte)

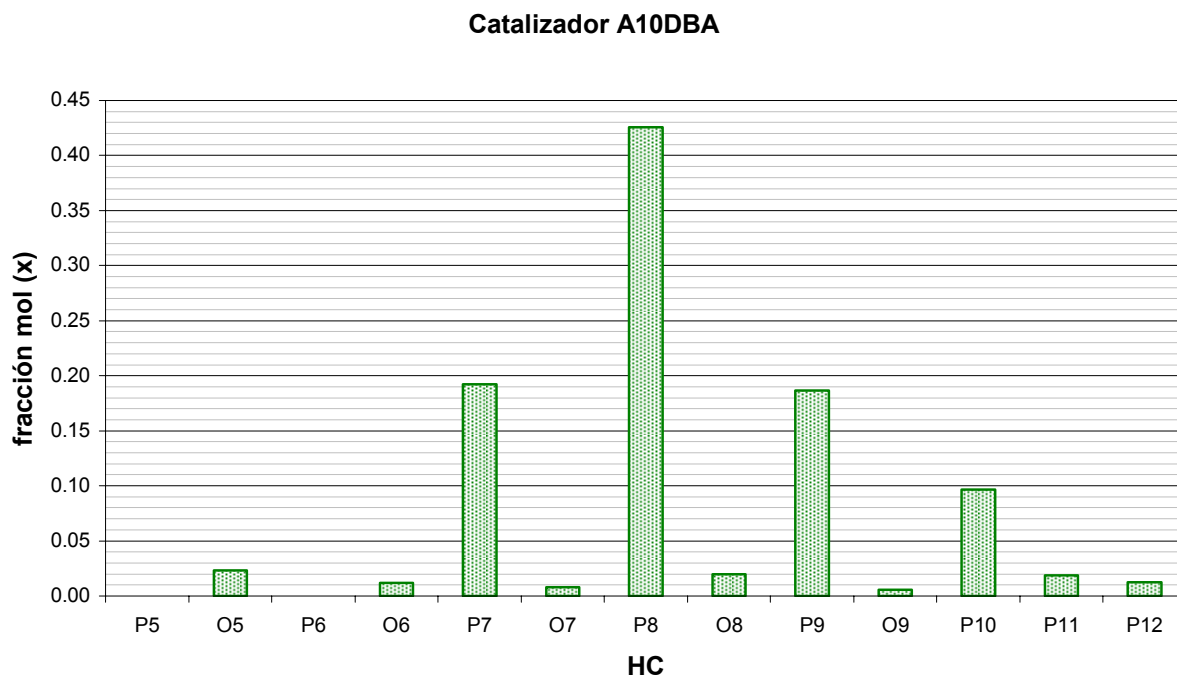


Gráfica 3.19. Señal del FID para el catalizador A10DBA al TOS de 120 minutos (2ª parte)



Gráfica 3.20. Señal del FID para el catalizador A10DBA al TOS de 120 minutos (3ª parte)

Las gráficas 3.18, 3.19 y 3.20, muestran el cromatograma de la muestra que se produce para el TOS de 120 minutos para el catalizador dopado con bario A10DBA en tres, primero (gráfica 3.18) los reactivos así como las parafinas y olefinas 5, 6 y 7; en la siguiente gráfica (3.19) se encuentran las P8 y O8 y por último (gráfica 3.20) las parafinas 9, 10, 11 y 12 así como también las olefinas 9.



Gráfica 3.21. Distribución de productos al TOS de 120 minutos para A10DBA

Nota: Para A10DBA, se obtiene una P_8/O_8 igual a 1.68

En este punto, para el catalizador A10DBA el RON calculado es de 78 y la conversión igual a 0.64.

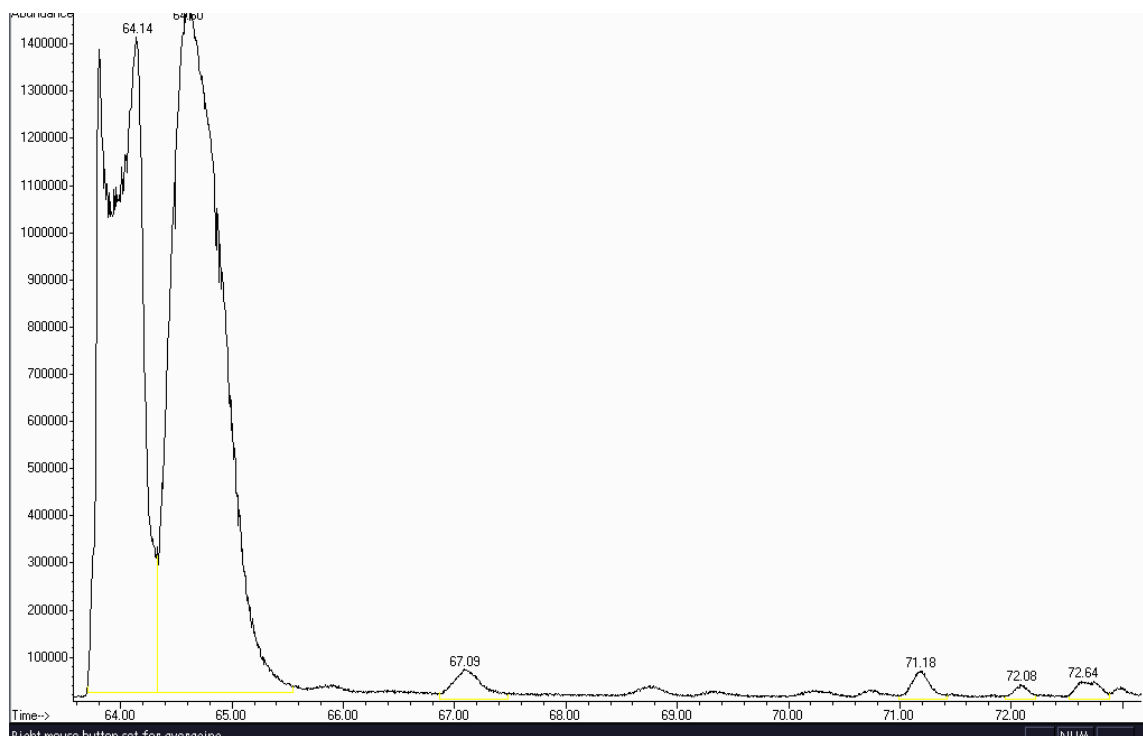
Del total de parafinas producidas el 52% tienen valores de índice de octano superior a 90.

Catalizador A10DCD

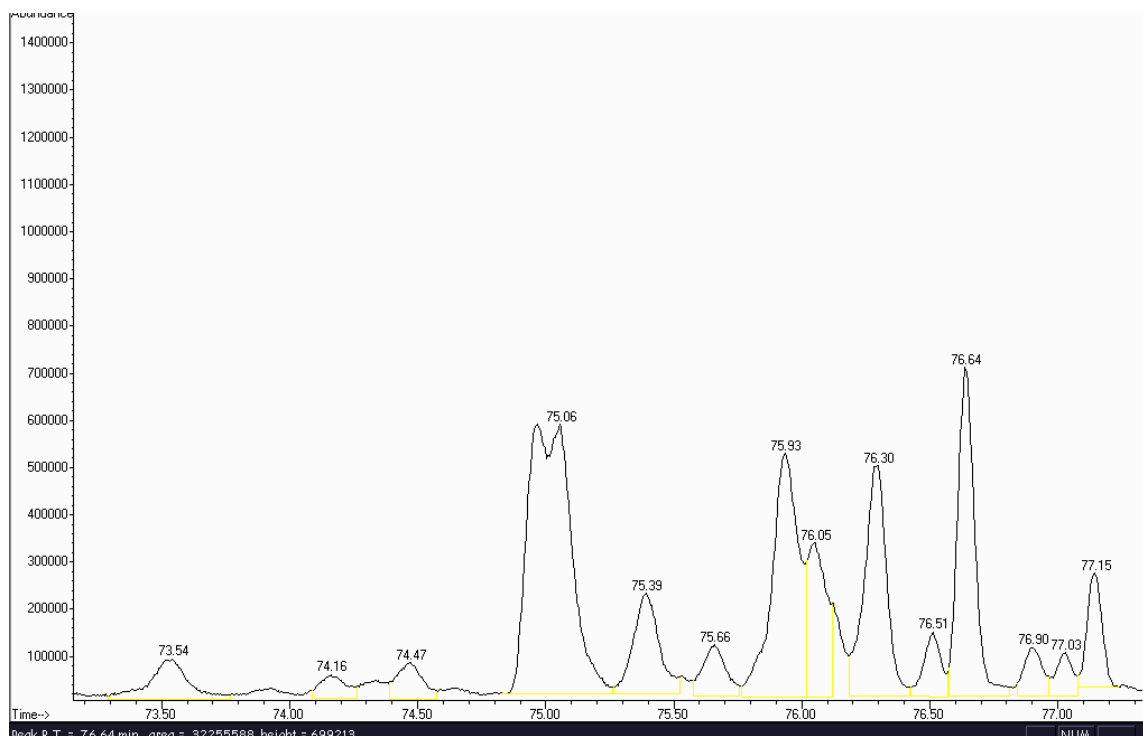
Por otro lado estos son los resultados obtenidos con el catalizador dopado con cadmio en el tiempo de reacción igual a 120 minutos.

Compuesto	Tiempo de retención	Tipo de HC
isobutano	64,126	P4
2 buteno	64,615	O4
2 metil 2 buteno	67,085	O5
2,7 dimetil pentano	71,187	P7
2,3,3 trimetil 1 buteno	72,084	O7
2 metil hexano	72,638	P7
2,2,4 trimetil pentano	73,541	P8
3 etil 4 metil 2 penteno	74,169	O8
5,5 dimetil 2 hexeno	74,466	O8
2,5 dimetil hexano	74,920	P8
2,4 dimetil hexano	75,009	P8
3 etil 2 metil 2 penteno	75,394	O8
2,3,4 trimetil pentano	75,659	P8
2,3 dimetil hexano	75,934	P8
3,5 dimetil hexano	76,051	P8
3,4 dimetil 3 hexeno	76,296	O8
3,4,4 trimetil 2 penteno	76,511	O8
2,2,4 trimetil hexano	76,639	P9
2,2 dimetil 3 hexeno	76,899	O8
3 etil 2 metil 2 penteno	77,029	O8
2,3 dimetil 2 hexeno	77,144	O8
3,5,5 trimetil 1 hexeno	77,408	O9
2,3,5 trimetil hexano	77,588	P9
2,4 dimetil heptano	77,740	P9
2,6 dimetil heptano	77,896	P9
2,5 dimetil heptano	78,095	P9
decano	78,794	P10
2,2,4 trimetil heptano	79,224	P10
2,2,4 trimetil heptano	79,410	P10
2,3 dimetil octano	79,760	P10
3 etil 2 metil heptano	80,131	P10
2,6 dimetil octano	80,498	P10
2,3,5 trimetil heptano	81,237	P10
undecano	81,475	P11

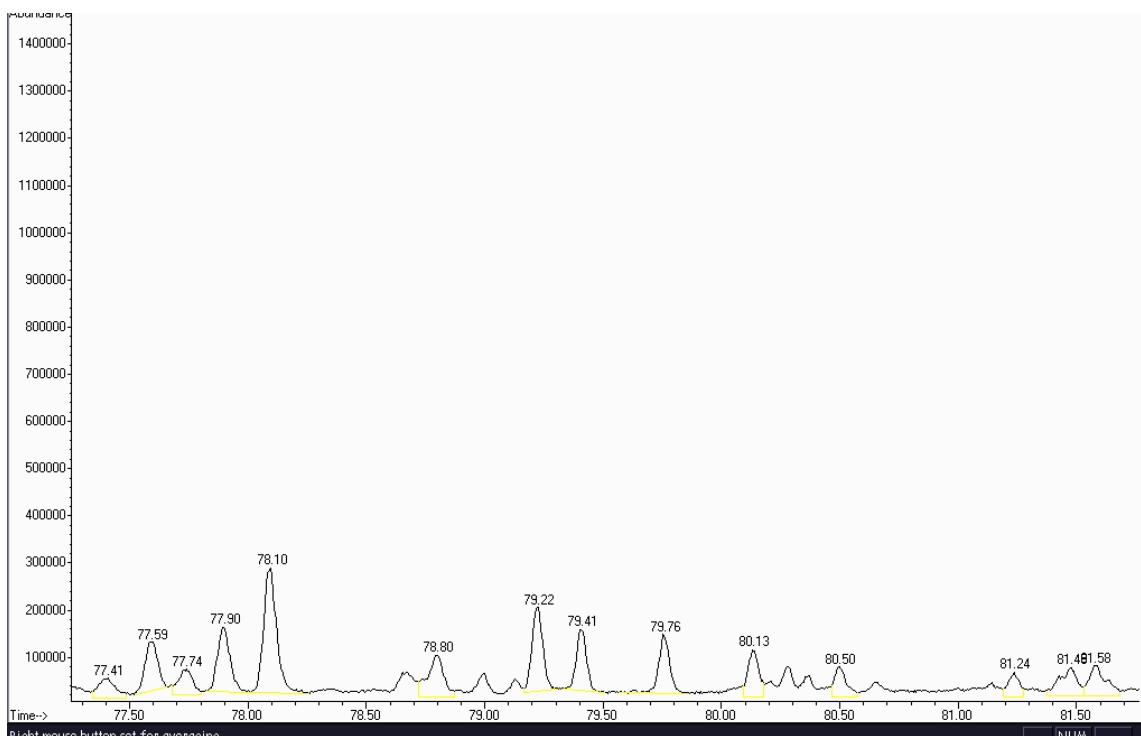
Tabla 3.10. Compuestos obtenidos al TOS de 120 minutos para el catalizador A10DCD



Gráfica 3.22. Señal del FID para el catalizador A10DCD al TOS de 120 minutos (1ª parte)



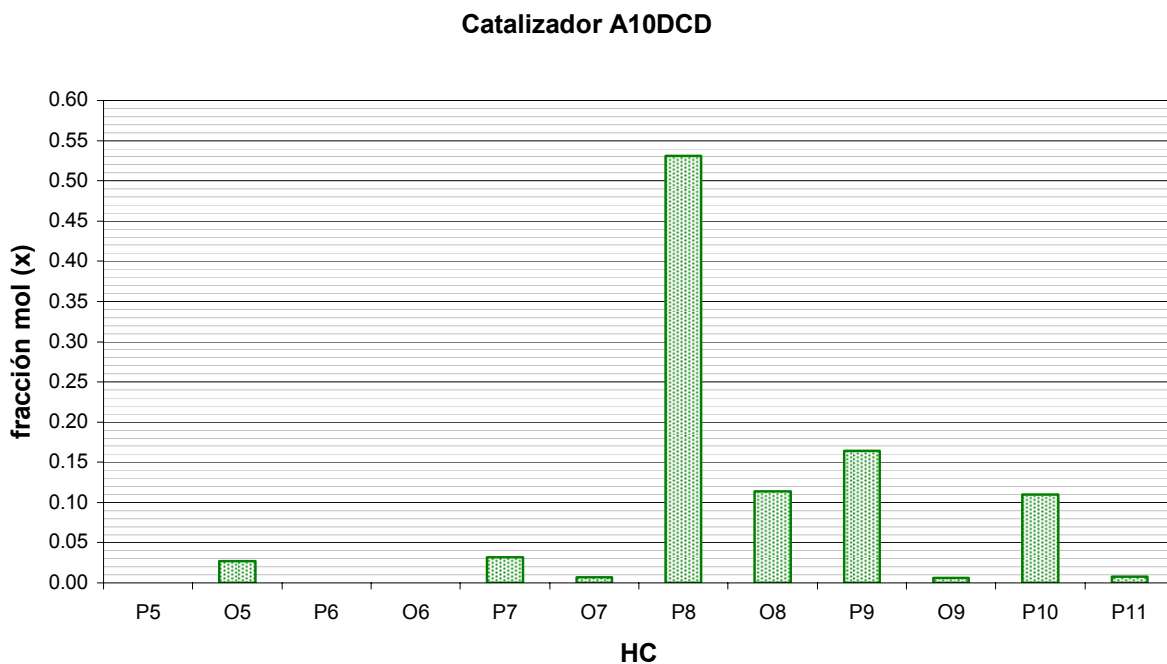
Gráfica 3.23. Señal del FID para el catalizador A10DCD al TOS de 120 minutos (2ª parte)



Gráfica 3.24. Señal del FID para el catalizador A10DCD al TOS de 120 minutos (3ª parte)

De igual forma como con AF700E y A10DBA, se muestran en las gráficas 3.22, 3.23 y 3.24, el cromatograma producido en el TOS de 120 minutos ahora con alúmina fluorada con cadmio. La primer gráfica (3.22) son los HC de 4, 5, 6 y 7 carbonos, en la gráfica 3.23 se muestran las P8 y las O8 y por último (gráfica 3.24) las parafinas de 9, 10 y 11 carbonos así como las olefinas 9.

Por último la gráfica 3.25, representa la distribución de productos que se encontró al TOS de 120 minutos para el catalizador A10DCD



Gráfica 3.25. Distribución de productos al TOS de 120 minutos para A10DCD

Nota: Para A10DCD, se obtiene una P_8/O_8 igual a 4.68

En este punto, para el catalizador A10DCD el RON calculado es de 84 y la conversión igual a 0.46.

Del total de parafinas producidas el 49% tienen valores de índice de octano superior a 90.

En base a los resultados obtenidos para estos tres catalizadores en las primeras horas de reacción, se continuó la investigación buscando recuperar la selectividad obtenida al TOS de 120 minutos por medio de ciclos de limpieza al catalizador.

A continuación los resultados obtenidos.

3.4. Ciclos de regeneración

Debido que para todos los catalizadores previamente calcinados a 700° C, dopados y no dopados, puestos a reacción, se observa que al TOS de 120 minutos se obtenía la máxima relación P_8/O_8 , se buscó la manera de recuperar dicha selectividad. Partiendo de la hipótesis, que después de 120 min de reacción se empiezan a formar parafinas u olefinas que condensan sobre el catalizador, provocando la disminución de la actividad catalítica de éste, se ideó una secuencia de limpieza in situ al catalizador.

El gas que se seleccionó para la limpieza fue el N_2 , debido a que es inerte, además de ser con el que se realizó el pretratamiento.

Las temperaturas escogidas fueron de 270° C y 250° C para asegurarse de que todo lo adsorbido fuera retirado.

Se probaron varios tiempos de limpieza buscando encontrar el óptimo.

Para realizar los ciclos de regeneración al catalizador, se adicionó a la secuencia original para realizar las pruebas de actividad, descrita en la página 39 del presente trabajo, los siguientes pasos:

- Después de obtener la relación P_8/O_8_{MAX} ,
- 1. Detener la alimentación de reactivos y purgar la línea
- 2. Pasar N_2 y empezar a calentar hasta llegar a T_{lim} (temperatura de limpieza =variable=), cuando la temperatura se haya estabilizado dejarlo en limpieza durante t_m (tiempo de limpieza =variable=). Después de este tiempo enfriar a 80° C sin dejar de pasar N_2
- 3. Cuando se estabilice en 80° C, suspender flujo de N_2 y purgar
- 4. Volver a pasar la mezcla de reactivos, llevar nuevamente a la presión de operación y dejarlo reaccionar t_h (tiempo de reacción =variable=), haciendo las inyecciones que el programa de análisis permita durante este tiempo.
- 5. Detener la alimentación de reactivos y repetir la secuencia desde el paso 1

Variables				
T_{lim} (° C)	270	270	250	250
t_m (min)	90	60	30	50
t_h (horas)	4	13	2	2

Tabla 3.11. Variables en la secuencia de limpieza para los ciclos de regeneración

Encontrando los siguientes resultados:

3.4.1. Catalizadores con ciclos de regeneración sin dopar

Catalizador AF700A

Este catalizador fue sometido a dos ciclos de regeneración, el primero después de 4 horas de reacción a una temperatura de limpieza de 270° C durante 90 minutos, y el segundo ciclo de regeneración fue después de 13 horas de reacción a una temperatura de limpieza de 270° C durante 60 minutos; de esta prueba se obtuvieron las siguientes distribuciones de productos.

tiempo	20	120	220		240	340	440	540	640
HC	(min)					(min)			
P5	0.5928	0.0918	0.0000	L	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O5	0.0000	0.0000	0.0262	I	0.0000	0.0394	0.0392	0.0379	0.0358
P6	0.2438	0.0823	0.0000	M	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0095
P7	0.1229	0.2051	0.0131	P	0.0000	0.0141	0.0111	0.0000	0.0177
O7	0.0000	0.0000	0.0000	I	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0066
P8	0.0405	0.5481	0.5426	E	0.5547	0.6101	0.5251	0.4992	0.4696
O8	0.0000	0.0000	0.1720	Z	0.0000	0.3124	0.3985	0.4469	0.4484
P9	0.0000	0.0726	0.1676	A	0.4453	0.0239	0.0262	0.0159	0.0124
P10	0.0000	0.0000	0.0785		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

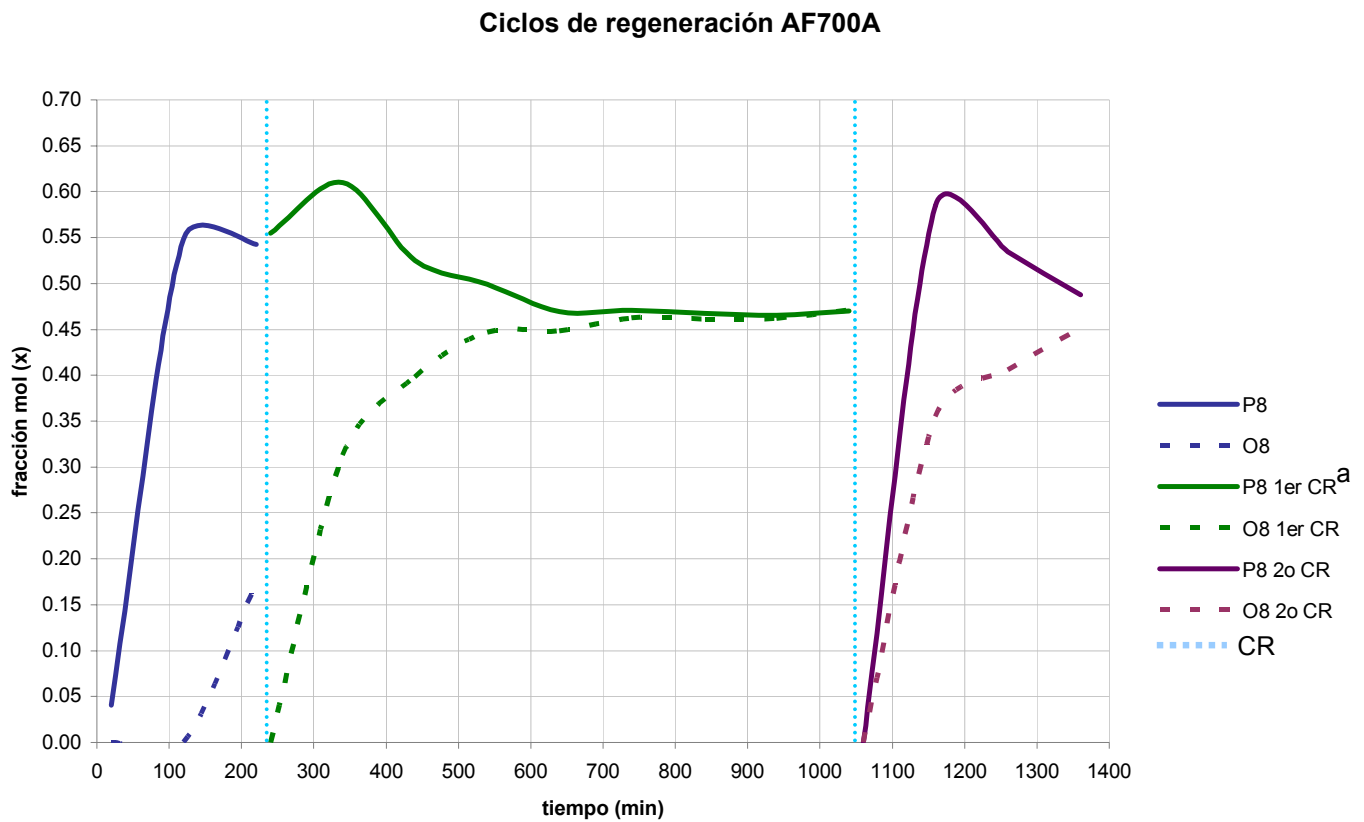
tiempo	740	840	940	1040		1060	1160	1260	1360
HC	(min)					(min)			
P5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	L	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O5	0.0347	0.0367	0.0389	0.0333	I	0.0000	0.0447	0.0425	0.0312
P6	0.0091	0.0108	0.0098	0.0000	M	0.0000	0.0000	0.0000	0.0111
P7	0.0165	0.0167	0.0175	0.0191	P	1.0000	0.0000	0.0000	0.0074
O7	0.0061	0.0070	0.0070	0.0067	I	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
P8	0.4708	0.4673	0.4650	0.4697	E	0.0000	0.5848	0.5343	0.4877
O8	0.4628	0.4615	0.4618	0.4711	Z	0.0000	0.3548	0.4058	0.4510
P9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	A	0.0000	0.0157	0.0174	0.0117
P10	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Tabla 3.12. Distribución de productos para el catalizador AF700A (CR)

Las primeras cuatro horas transcurren igual que en la prueba del catalizador AF700E. Lo interesante ocurre después del primer ciclo de regeneración (CR) (gráfica 3.26) ya que después de 20 minutos de haber puesto nuevamente a reaccionar el catalizador se alcanza una fracción mol de P₈ de 0.55 y las O₈

vuelven a cero, lo indeseable es que aunque la fracción de las P₈ se mantiene por arriba del 0.44, las O₈ también crecen de manera más rápida que en una corrida sin limpieza.

Después del segundo **CR** la tendencia de las parafinas es igual que como en una corrida común, es decir, alcanza la P₈/O₈ MAX al TOS de 120 minutos, pero ahora esta P₈/O₈ MAX es menor a la obtenida en AF700E porque ahora las O₈ al tiempo de 120 minutos han crecido mas rápidamente que en una corrida sin **CR**; gráfica 3.26.



Gráfica 3.26. Tendencia de las P₈ y O₈ en fracción mol con el catalizador AF700A (CR)

^a P8 1er CR
 ↓
 Hidrocarburo al que se refiere la curva, ya sea parafinas u olefinas 8

→ Número de ciclos de regeneración *in situ* a los que se ha sometido el catalizador previamente

Catalizador AF700B

Este catalizador fue sometido, igual que el anterior, a dos **CR**, los cuales fueron idénticos; después de 2 horas de reacción se hizo la limpieza a 250° C durante 30 minutos.

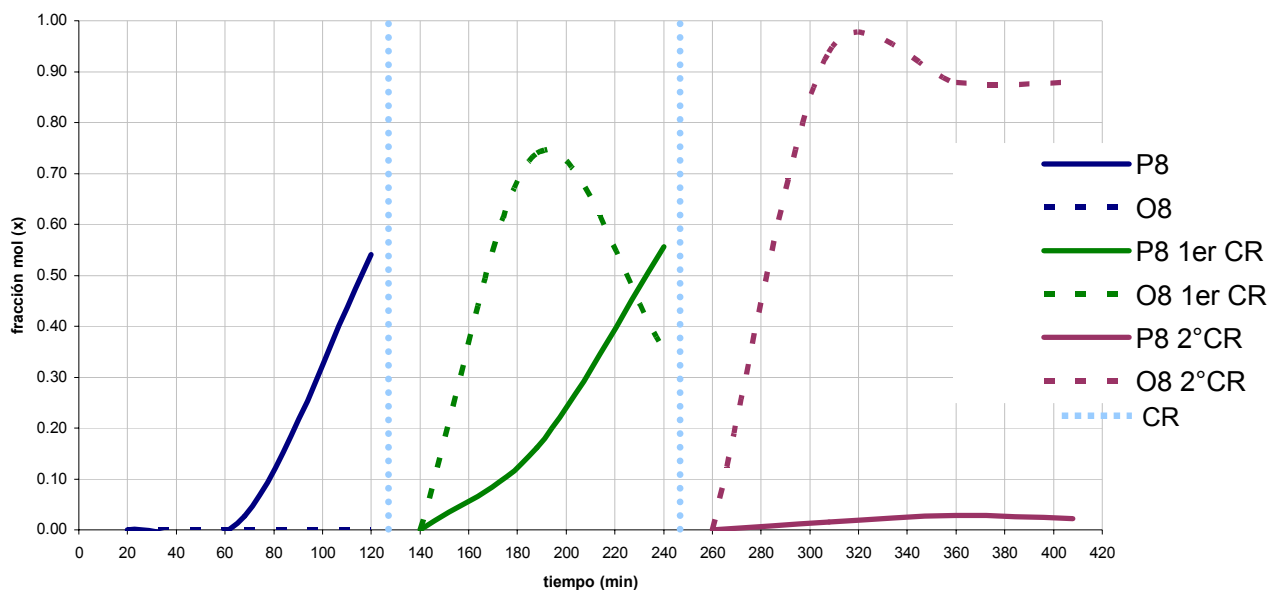
Con estas nuevas variables se obtuvieron los siguientes resultados.

HC \ tiempo	20	68	120		140	188	240		260	308	360	408
	(min)				(min)				(min)			
P5	1.0000	0.4870	0.1501	L	0.0000	0.0000	0.0000	L	0.5851	0.0000	0.0000	0.0000
O5	0.0000	0.0000	0.0000	I	0.0000	0.0989	0.0414	I	0.0000	0.0471	0.0420	0.0433
P6	0.0000	0.2786	0.0892	M	0.2656	0.0000	0.0000	M	0.4149	0.0000	0.0000	0.0000
O6	0.0000	0.0000	0.0000	P	0.0000	0.0000	0.0241	P	0.0000	0.0000	0.0244	0.0472
P7	0.0000	0.2077	0.2076	I	0.7344	0.0000	0.0000	I	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O7	0.0000	0.0000	0.0000	E	0.0000	0.0000	0.0182	E	0.0000	0.0000	0.0268	0.0087
P8	0.0000	0.0266	0.5402	Z	0.0000	0.1612	0.5560	Z	0.0000	0.0149	0.0278	0.0223
O8	0.0000	0.0000	0.0000	A	0.0000	0.7399	0.3534	A	0.0000	0.9380	0.8791	0.8784
P9	0.0000	0.0000	0.0130		0.0000	0.0000	0.0069		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Tabla 3.13. Distribución de productos para el catalizador AF700B (CR)

Como se ve en la gráfica 3.27, el tiempo de limpieza en esta prueba no fue suficiente para regenerar los sitios de alquilación, causando que las P₈ bajen hasta una fracción mol de 0.02 después del segundo **CR**.

Ciclos de regeneración AF700B



Gráfica 3.27. Tendencia de las P₈ y O₈ en fracción mol con el catalizador AF700B (CR)

Catalizador AF700D

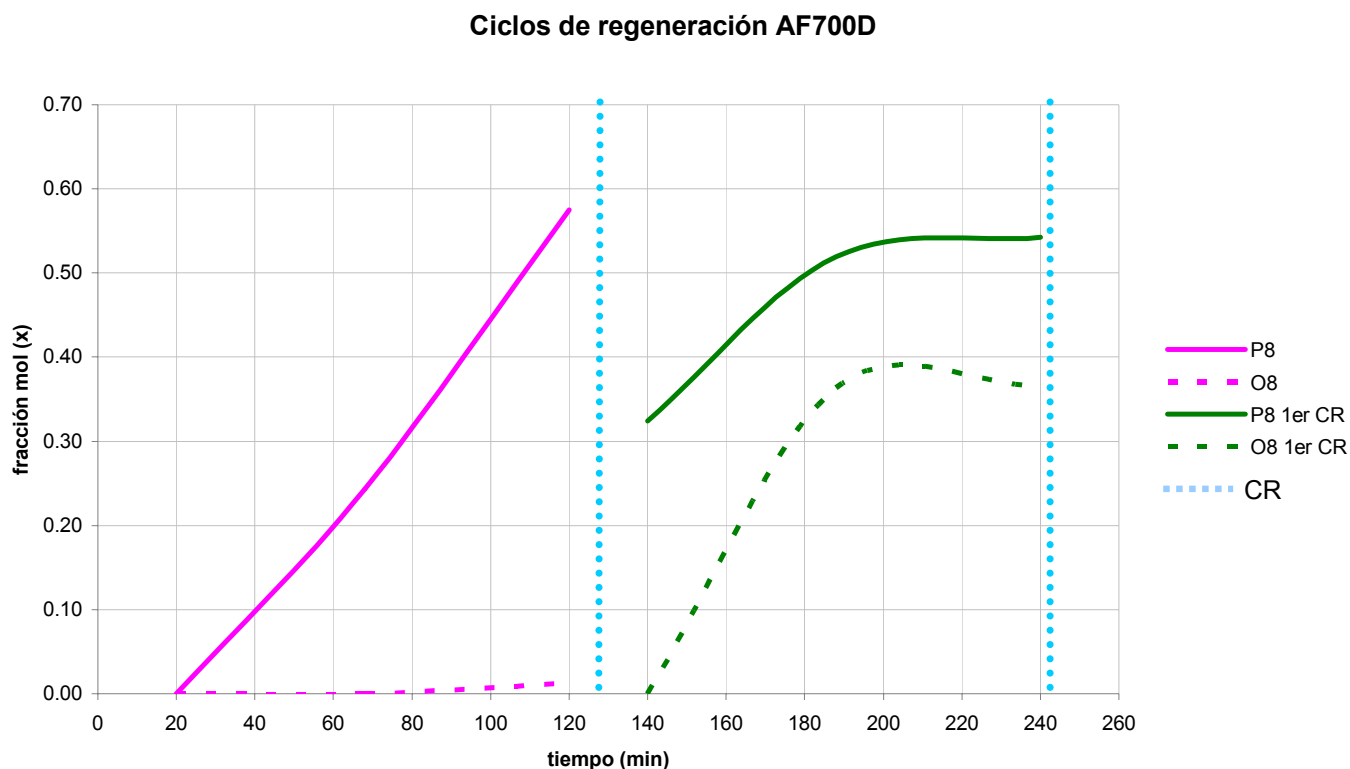
Para este catalizador, los **CR** fueron durante de 50 minutos y a una temperatura de 250° C y después de cada 2 horas de reacción. Encontrando la siguiente distribución de productos.

tiempo	20	68	120		140	188	240
HC	(min)				(min)		
P5	0.7641	0.2939	0.0367	L	0.0000	0.0000	0.0000
O5	0.0000	0.0000	0.0151	I	0.0000	0.0491	0.0364
P6	0.2359	0.2061	0.0591	M	0.0000	0.0293	0.0000
O6	0.0000	0.0000	0.0000	P	0.0000	0.0000	0.0250
P7	0.0000	0.2521	0.1724	I	0.2870	0.0000	0.0000
O7	0.0000	0.0000	0.0000	E	0.0000	0.0000	0.0090
P8	0.0000	0.2436	0.5750	Z	0.3240	0.5192	0.5424
O8	0.0000	0.0000	0.0126	A	0.0000	0.3630	0.3655
P9	0.0000	0.0043	0.1291		0.3890	0.0394	0.0218

Tabla 3.14. Distribución de productos para el catalizador AF700D (CR)

Con esta prueba concluimos que con 50 minutos en el ciclo de regeneración (**CR**) se recupera la selectividad a parafinas ocho, pero vuelve a ocurrir como en AF700A, que en la reacción, después del primer **CR**, las olefinas ocho se incrementan con mayor rapidez a diferencia de la primera etapa de reacción cuando no ha habido un **CR** previo.

Lo anterior, se aprecia mejor en la gráfica 3.28, que corresponde al catalizador AF700D.



Gráfica 3.28. Tendencia de las P₈ y O₈ en fracción mol con el catalizador AF700D (CR)

3.4.2. Catalizadores dopados con ciclos de regeneración

Catalizador AD10BA

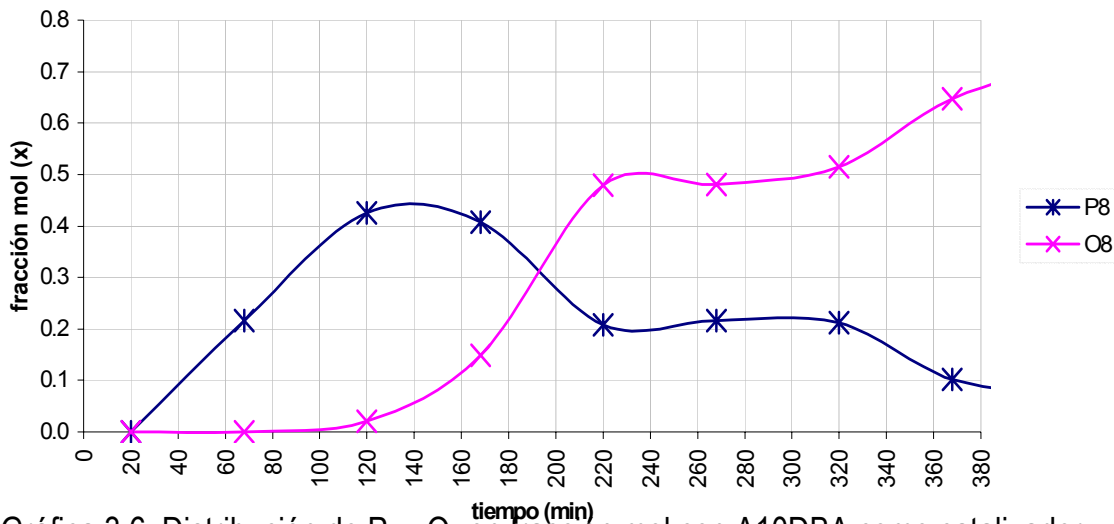
Este catalizador, corresponde a alúmina fluorada dopada al 6.65% de NTSA con bario y sometida a CR de 50 minutos a una temperatura de 250° C cada dos horas de reacción.

La Tabla 3.14, muestra la distribución de productos obtenida en este caso.

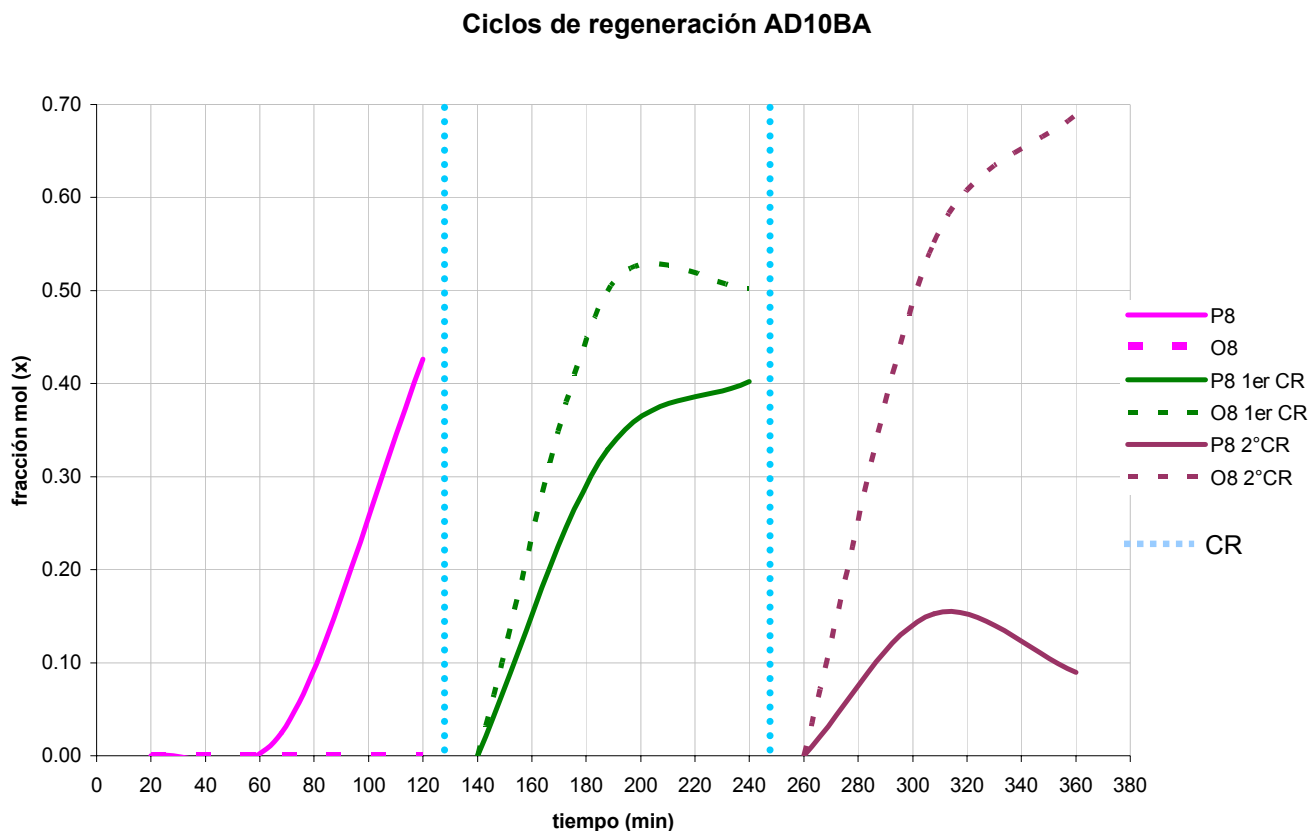
tiempo	20	68	120		140	188	240		260	308	360
HC	(min)				(min)				(min)		
P5	1.0000	0.4214	0.1650		0.0000	0.0000	0.0000		0.0000	0.0000	0.0000
O5	0.0000	0.0000	0.0000	L	0.0000	0.0436	0.0413	L	0.0000	0.0325	0.0024
P6	0.0000	0.2958	0.1361	I	0.0000	0.0000	0.0000	I	0.0000	0.0000	0.0000
O6	0.0000	0.0000	0.0000	M	0.0000	0.0000	0.0165	M	0.0000	0.0789	0.0000
P7	0.0000	0.2578	0.2726	P	0.0000	0.0957	0.0000	P	0.0000	0.0000	0.0000
O7	0.0000	0.0000	0.0000	I	0.0000	0.0000	0.0000	I	0.0000	0.1849	0.1932
P8	0.0000	0.0250	0.4262	E	0.0000	0.3293	0.4021	E	0.0000	0.1526	0.0895
O8	0.0000	0.0000	0.0000	Z	0.0000	0.4993	0.5028	Z	0.0000	0.5511	0.6891
P9	0.0000	0.0000	0.0000	A	0.0000	0.0322	0.0374	A	0.0000	0.0000	0.0000
O9	0.0000	0.0000	0.0000		0.0000	0.0000	0.0000		0.0000	0.0000	0.0258

Tabla 3.15. Distribución de productos para el catalizador AD10BA (CR)

Al ser sometido el catalizador dopado con Ba a los CR provoca una mayor selectividad a olefinas ocho que a parafinas ocho, sobre todo después del segundo **CR**, recordando la gráfica 3.6, donde se presenta una corrida con alúmina fluorada dopada con bario sin ciclos de regeneración, presenta la misma tendencia de olefinas y parafinas que la mostrada en la gráfica 3.29, pudiendo decir que bajo estas condiciones de temperatura y tiempo en los **CR**, no afecta el transcurso de la reacción, es decir, no se puede regresar a la selectividad a P₈ obtenida al inicio de la reacción con este tipo de catalizadores.



Gráfica 3.6. Distribución de P₈ y O₈ en fracción mol con A10DBA como catalizador



Gráfica 3.29. Tendencia de las P₈ y O₈ en fracción mol con el catalizador AD10BA (CR)

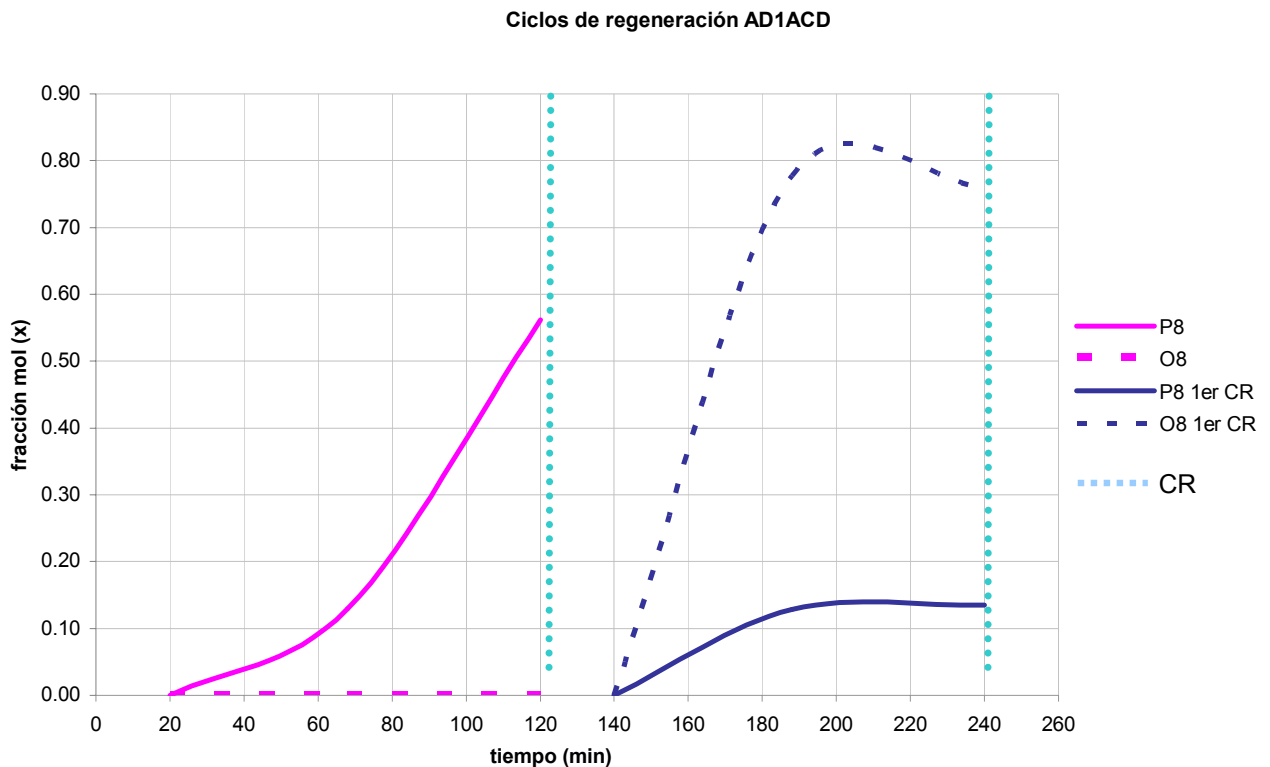
Catalizador AD1ACD

Este catalizador es alúmina fluorada dopada 13.15% de NTSA con cadmio y sometido a **CR**, a una temperatura de 250° C durante 50 minutos después de dos horas de reacción. Para este catalizador y bajo las condiciones de limpieza anteriores se obtuvieron los siguientes resultados.

HC	tiempo	20	68	120		140	188	240
		(min)				(min)		
P5		1.0000	0.3079	0.0778		0.0000	0.0000	0.0000
O5		0.0000	0.0000	0.0000	L	0.0000	0.0333	0.0389
P6		0.0000	0.2692	0.0754	I	0.0000	0.0000	0.0000
O6		0.0000	0.0000	0.0000	M	0.0000	0.0409	0.0546
P7		0.0000	0.2932	0.1986	P	0.0000	0.0000	0.0000
O7		0.0000	0.0000	0.0000	I	0.0000	0.0196	0.0120
P8		0.0000	0.1297	0.5614	E	0.0000	0.1289	0.1348
O8		0.0000	0.0000	0.0000	Z	0.0000	0.7773	0.7597
P9		0.0000	0.0000	0.0842	A	0.0000	0.0000	0.0000
O9		0.0000	0.0000	0.0000		0.0000	0.0000	0.0000
P10		0.0000	0.0000	0.0025		0.0000	0.0000	0.0000
O10		0.0000	0.0000	0.0000		0.0000	0.0000	0.0000

Tabla 3.16. Distribución de productos para el catalizador AD1ACD (CR)

Para este caso, el realizar un **CR** al catalizador, provoca una disminución rápida e indeseable de selectividad de P₈. Como se aprecia en la gráfica 3.30, al hacer el CR al catalizador AD1ACD ocurre una drástica caída en fracción mol de las P₈ y un aumento acelerado en la fracción de las O₈.



Gráfica 3.30. Tendencia de las P₈ y O₈ en fracción mol con el catalizador AD1ACD (CR)

Por lo tanto, en base a los resultados obtenidos con los catalizadores dopados y con **CR**, la limpieza con nitrógeno a las condiciones que fueron estudiadas en esta investigación no ayuda a recuperar la selectividad obtenida a principios de la reacción (TOS de 120 minutos).

En el caso del bario, un **CR** no le afecta, pues el transcurso de la reacción es muy parecido, uno con ciclos de regeneración que una corrida sin ellos.

Por otro lado, para el caso del cadmio, en lugar de ayudar a recuperar la alta selectividad a P8 a principios de reacción, el aplicar un **CR** provoca que la mayor parte de los productos de reacción sean olefinas de ocho carbonos.

AF700A									
TOS (min)	20	120	220	C	240	340	440	540	640
conversión	0.9460	0.4071	0.3205	R	0.9748	0.4766	0.3410	0.2939	0.2577
TOS (min)	740	840	940	1040	C	1060	1160	1260	1360
conversión	0.2401	0.2341	0.2254	0.2030	R	0.6369	0.2436	0.1211	0.0615
AF700B									
TOS (min)	20	68	120	C	140	188	240	C	
conversión	0.9876	0.9839	0.4850	R	0.9832	0.8249	0.4154	R	
TOS (min)	260	308	360	408					
conversión	0.9779	0.8184	0.4146	0.4059					
AF700D									
TOS (min)	20	68	120	C	140	188	240		
conversión	0.9466	0.9382	0.4983	R	0.9462	0.4203	0.3729		
AD10BA									
TOS (min)	20	68	120	C	140	188	240	C	
conversión	0.9652	0.9493	0.9596	R	0.9268	0.6138	0.4622	R	
TOS (min)	260	208	360						
conversión	0.9428	0.6219	0.4756						
AD1ACD									
TOS (min)	20	68	120	C	140	188	240		
conversión	0.9707	0.9758	0.9476	R	0.9837	0.7344	0.6939		

Tabla 3.17. Conversión calculada usando el 2-trans buteno como reactivo limitante

La conversión en el catalizador AF700B mantiene la tendencia de un catalizador sin ciclos de regeneración, pero el producto principal son las olefinas de ocho carbonos, motivo por el cual se descartó esta secuencia de ciclos de regeneración, es decir, limpiar el catalizador por 30 minutos y se cambio por limpiarlo durante 50 minutos (catalizadores AF700D, AD10BA y AD1ACD).

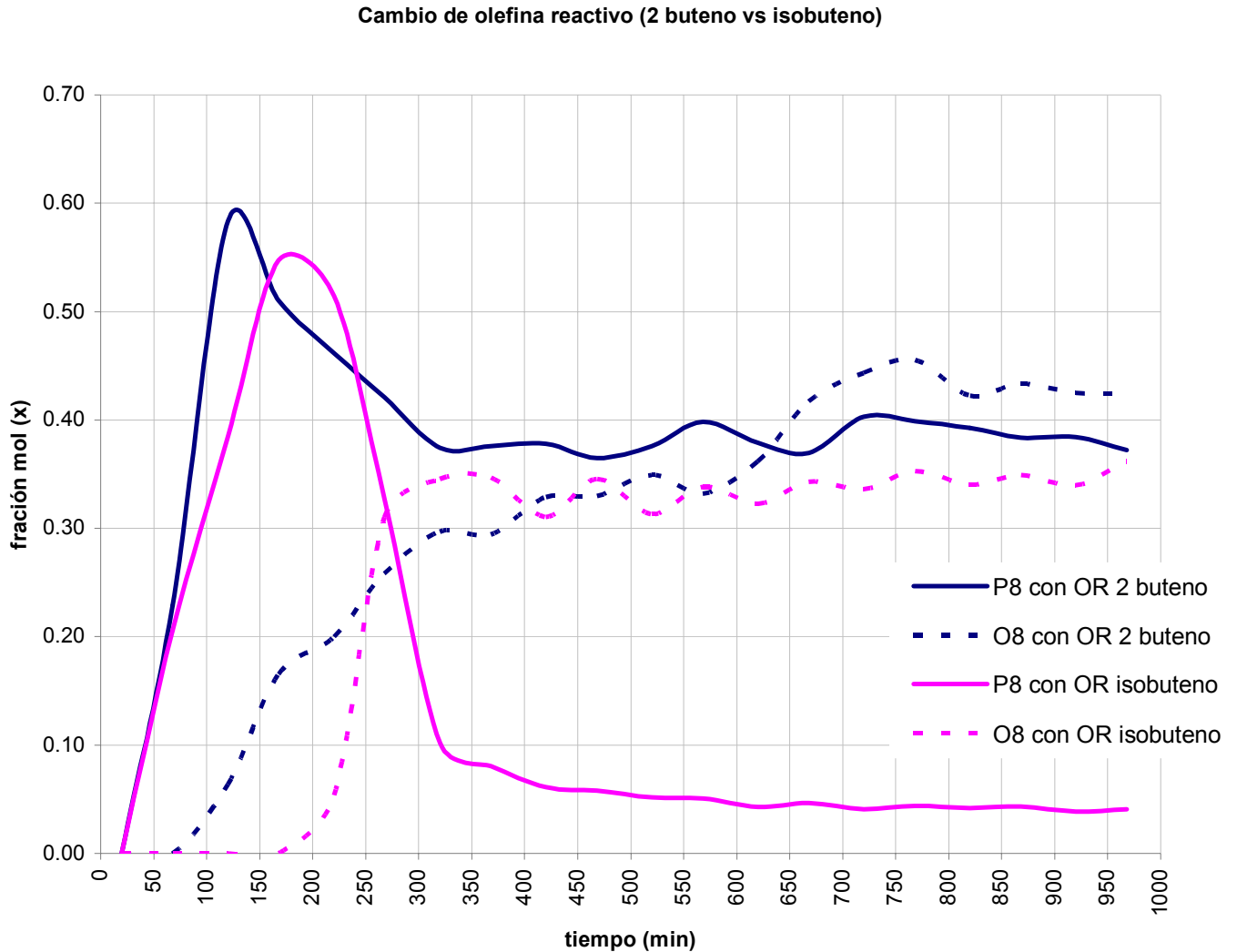
3.5. Efecto del tipo de olefina reactivo en la distribución de productos

Con el fin de observar la diferencia en la distribución de productos que se tuvo cambiando la olefina reactivo, se sustituyó el 2 buteno por el isobuteno, dejando igual la parafina reactivo, encontrando estos resultados.

tiempo HC	20	68	120	168	220	268	320	368	420	468
	(min)									
P5	1.0000	0.3247	0.2089	0.1252	0.0410	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0269	0.0561	0.0451	0.0357	0.0300	0.0255
P6	0.0000	0.2394	0.1692	0.1064	0.0374	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0552	0.0291	0.0428	0.0287	0.0338
P7	0.0000	0.2298	0.2364	0.2022	0.0900	0.0093	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O7	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0074	0.0168	0.0140	0.0145	0.0220	0.0188
P8	0.0000	0.2061	0.3855	0.5476	0.5144	0.3267	0.1020	0.0807	0.0612	0.0580
O8	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0538	0.3101	0.3454	0.3468	0.3103	0.3456
P9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0186	0.1800	0.0367	0.0182	0.0104	0.0069	0.0058
O9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0265	0.0869	0.0737	0.0700	0.0745
P10	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0491	0.0727	0.0440	0.0113	0.0216	0.0044
O10	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0241	0.0551	0.0699	0.0589	0.0831
P11	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0247	0.0036	0.0072	0.0000	0.0000
O11	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0037	0.0046	0.0047
P12	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0170	0.0465	0.0473	0.0458	0.0180
O12	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0241	0.2100	0.2559	0.3401	0.3280

tiempo HC	520	568	620	668	720	768	820	868	920	968
	(min)									
P5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O5	0.0223	0.0239	0.0204	0.0190	0.0197	0.0190	0.0181	0.0192	0.0183	0.0174
P6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O6	0.0251	0.0272	0.0241	0.0288	0.0239	0.0268	0.0268	0.0244	0.0271	0.0248
P7	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O7	0.0196	0.0145	0.0224	0.0148	0.0216	0.0154	0.0142	0.0122	0.0190	0.0130
P8	0.0516	0.0508	0.0428	0.0466	0.0408	0.0437	0.0421	0.0433	0.0388	0.0409
O8	0.3134	0.3384	0.3228	0.3429	0.3362	0.3531	0.3401	0.3495	0.3398	0.3617
P9	0.0051	0.0045	0.0041	0.0038	0.0035	0.0033	0.0032	0.0000	0.0000	0.0029
O9	0.0717	0.0661	0.0666	0.0636	0.0580	0.0631	0.0611	0.0631	0.0522	0.0606
P10	0.0201	0.0000	0.0157	0.0000	0.0160	0.0000	0.0143	0.0000	0.0100	0.0000
O10	0.0565	0.0640	0.0517	0.0653	0.0505	0.0644	0.0483	0.0628	0.0476	0.0591
P11	0.0020	0.0053	0.0000	0.0048	0.0000	0.0043	0.0000	0.0042	0.0000	0.0040
O11	0.0035	0.0047	0.0036	0.0037	0.0045	0.0035	0.0043	0.0036	0.0034	0.0036
P12	0.0396	0.0146	0.0372	0.0125	0.0339	0.0108	0.0318	0.0104	0.0307	0.0091
O12	0.3695	0.3860	0.3889	0.3942	0.3914	0.3927	0.3958	0.4071	0.4129	0.4030

Tabla 3.18. Distribución de productos cuando la olefina reactivo es isobuteno (catalizador AF4IBA)



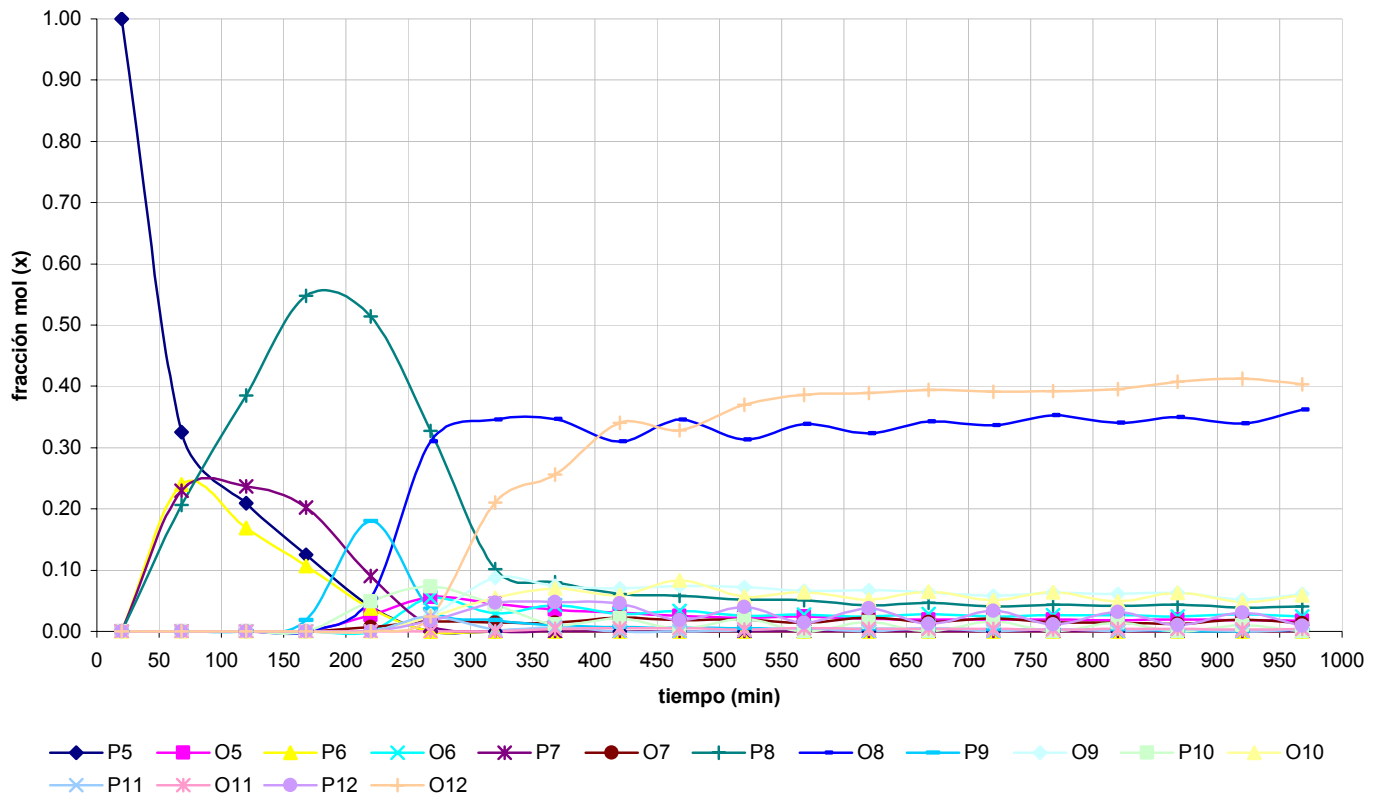
Gráfica 3.31. Influencia de la olefina reactivo (OR) en el perfil de las parafinas y olefinas ocho

A continuación una lista de las diferencias grosso modo entre los resultados obtenidos con 2-buteno usando el catalizador AF700E y con isobutileno usando el catalizador AF4IBA, cabe mencionar que ambos catalizadores corresponden al mismo lote de catalizador preparado (ver Tabla 2.1), lo único que cambia es la olefina con la que se pusieron en reacción.

AF700E	AF4IBA
+ 120 minutos TOS de P ₈ /O ₈ max	+ 168 minutos TOS de P ₈ /O ₈ max
+ 0.35 fracción mol de P ₈ en régimen permanente	+ 0.05 fracción mol de P ₈ en régimen permanente
+ 0.45 fracción mol de O ₈ en régimen	+ 0.35 fracción mol de O ₈ en régimen

permanente	permanente
+ tiempo en el que se cruzan la curva de P ₈ con la de O ₈ 668 minutos	+ tiempo en el que se cruzan la curva de P ₈ con la de O ₈ 268 minutos
+ no hay olefinas 10	+ las olefinas 10 alcanzan una fracción mol de 0.06
+ no hay olefinas 11	+ las olefinas 11 alcanzan una fracción mol de 0.004
+ no hay olefinas 12	+ las olefinas 12 alcanzan una fracción mol de 0.4
+ hay producción de P ₇ las primeras 2 horas	+ hay producción de P ₇ las primeras 4 horas
+ hay producción de P ₉ durante 3 horas	+ hay producción de P ₉ durante 30 minutos

Isobuteno como olefina reactivo



Gráfica 3.32. Distribución de productos cuando la olefina reactivo es isobuteno (catalizador AF4IBA)

La siguiente tabla muestra los datos obtenidos con 2 buteno como olefina reactivo (OR) y bajo las mismas condiciones de operación que el experimento hecho con isobuteno como olefina reactivo (OR).

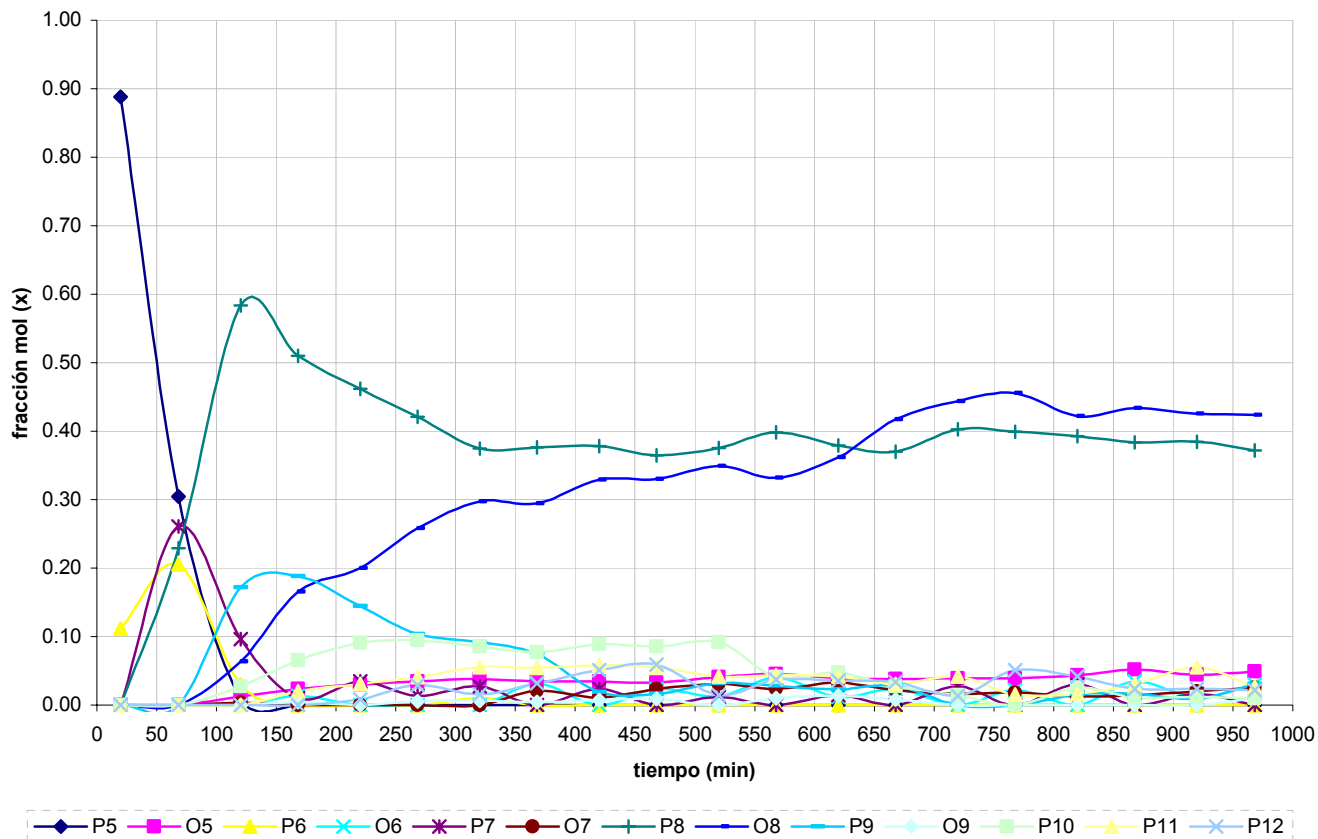
tiempo	20	68	120	168	220	268	320	368	420	468
HC	(min)									
P5	0.8885	0.3044	0.0094	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O5	0.0000	0.0000	0.0127	0.0232	0.0298	0.0349	0.0383	0.0350	0.0341	0.0326
P6	0.1115	0.2058	0.0302	0.0000	0.0000	0.0000	0.0100	0.0000	0.0000	0.0000
O6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0133	0.0000	0.0000	0.0000	0.0313	0.0000	0.0239
P7	0.0000	0.2607	0.0968	0.0097	0.0343	0.0132	0.0274	0.0000	0.0232	0.0000
O7	0.0000	0.0000	0.0040	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0207	0.0114	0.0235
P8	0.0000	0.2291	0.5840	0.5104	0.4617	0.4209	0.3741	0.3760	0.3781	0.3649
O8	0.0000	0.0000	0.0638	0.1653	0.1999	0.2580	0.2970	0.2943	0.3290	0.3300
P9	0.0000	0.0000	0.1717	0.1882	0.1443	0.1033	0.0915	0.0744	0.0193	0.0168
O9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0046	0.0000	0.0052	0.0062	0.0050	0.0070	0.0090
P10	0.0000	0.0000	0.0274	0.0657	0.0909	0.0942	0.0851	0.0770	0.0890	0.0850
P11	0.0000	0.0000	0.0000	0.0196	0.0312	0.0408	0.0552	0.0546	0.0580	0.0554
P12	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0078	0.0295	0.0153	0.0318	0.0509	0.0589

tiempo	520	568	620	668	720	768	820	868	920	968
HC	(min)									
P5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O5	0.0408	0.0459	0.0392	0.0382	0.0392	0.0388	0.0436	0.0520	0.0441	0.0487
P6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O6	0.0126	0.0398	0.0120	0.0237	0.0000	0.0221	0.0000	0.0343	0.0108	0.0298
P7	0.0119	0.0000	0.0148	0.0000	0.0274	0.0000	0.0298	0.0000	0.0165	0.0000
O7	0.0306	0.0239	0.0330	0.0215	0.0160	0.0184	0.0127	0.0144	0.0197	0.0258
P8	0.3757	0.3986	0.3789	0.3697	0.4032	0.3988	0.3928	0.3838	0.3843	0.3722
O8	0.3491	0.3320	0.3619	0.4173	0.4436	0.4552	0.4221	0.4336	0.4251	0.4240
P9	0.0316	0.0278	0.0224	0.0281	0.0000	0.0000	0.0154	0.0168	0.0091	0.0311
O9	0.0000	0.0104	0.0136	0.0086	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0099
P10	0.0916	0.0407	0.0476	0.0275	0.0149	0.0000	0.0252	0.0111	0.0115	0.0103
P11	0.0415	0.0438	0.0414	0.0313	0.0421	0.0159	0.0164	0.0308	0.0553	0.0260
P12	0.0147	0.0371	0.0352	0.0341	0.0136	0.0508	0.0419	0.0233	0.0235	0.0222

Tabla 3.19. Distribución de productos cuando la olefina reactivo (OR) es 2 buteno

Al principio de la reacción, cuando se tiene una mejor selectividad de P₈, el isobuteno resulta ser más conveniente que el 2 buteno; sin embargo en el régimen permanente el 2 buteno se comporta mejor que el isobuteno, además de que con isobuteno, en esta condición, se producen olefinas de 12 carbonos, cosa que no ocurre con el 2 buteno.

2 buteno como olefina reactivo



Gráfica 3.33. Distribución de productos cuando la olefina reactivo es 2 buteno (catalizador AF700E)

Por último es muy interesante mencionar que con el isobuteno se mantiene a lo largo de toda la reacción el pico de 2,2,4 trimetil pentano, hecho que no ocurre con el 2 buteno, pero como ya se mencionó y como se observa en las gráficas 3.31 y 3.32 hay una gran producción de olefinas tanto 8 como 12 con el isobuteno, cuestión que lo demerita, sin embargo en estudios posteriores se debe de investigar que ocurre si a esta reacción (con isobuteno como olefina reactivo) se le hacen ciclos de regeneración.

Capítulo 4. Caracterización de catalizadores

4.1. Contenido de flúor

En la tabla 4.1 se reportan los contenidos nominales y reales de flúor medido por análisis elemental mediante la técnica EDS-X realizada en microscopio de barrido electrónico, para dos catalizadores preparados en distintos lotes (tabla 2.1) obteniendo que el método de síntesis es reproducible pues se tienen contenidos reales de flúor similares. Los otros dos datos fueron copiados de las referencias que se indican.

En todos los catalizadores, el contenido de flúor fue medido antes de haberlos puesto a reacción.

Alúmina Fluorada	Contenido de flúor (% peso)	
	Nominal	Experimental
No de lote		
8	4	1.959
10	4	1.948
Referencia		
[26]	4	1.909
[27]	4	1.4

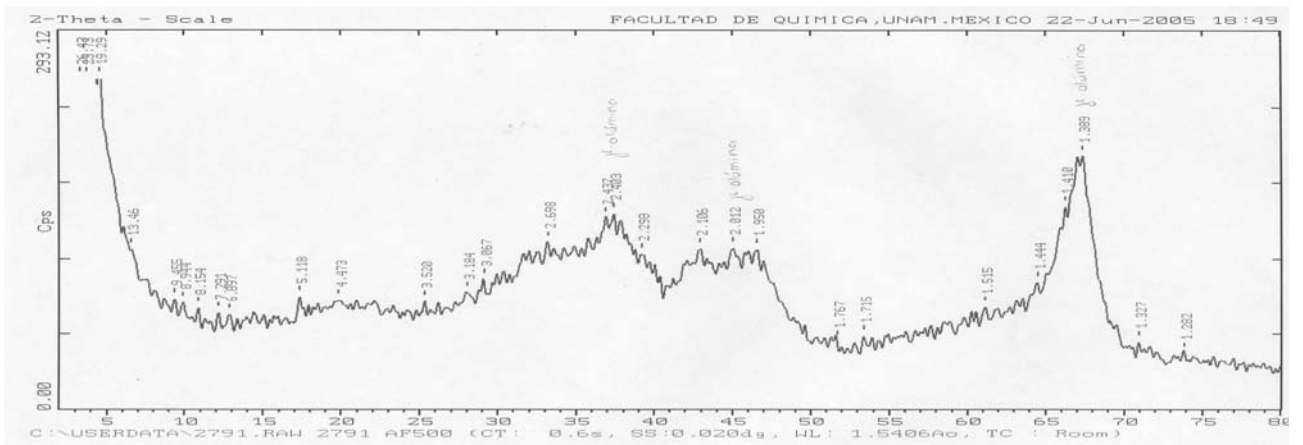
Tabla 4.1. Contenido de flúor Nominal y Experimental determinado por EDS-X

La diferencia encontrada del contenido experimental, entre los resultados de los catalizadores evaluados en este trabajo y de la referencia [27], es debido a que se utilizaron distintos tipos de agitación, en esta tesis se utilizó agitación magnética y el resultado de la referencia [27] se utilizó agitación por ultrasonido, lo cual como se ve en el resultado de la Tabla 4.1, provoca una menor impregnación de flúor. Esto porque, mediante la agitación magnética la impregnación es más homogénea que en la agitación por ultrasonido.

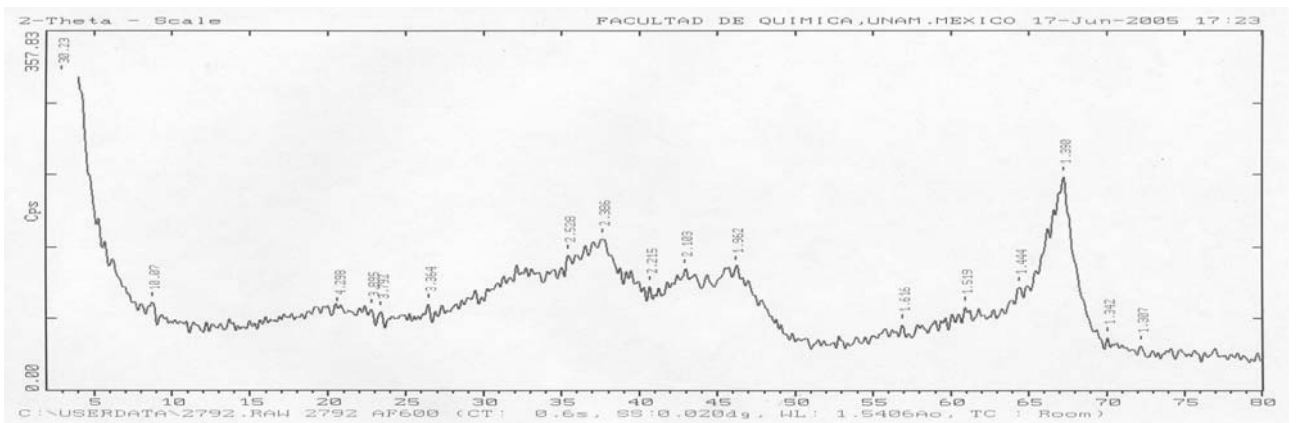
4.2. DRX (Difracción de rayos X)

El análisis de la estructura de la alúmina fluorada al 4% nominal se realizó con un difractómetro Siemens D500 que contiene un ánodo de $CuK\alpha$ y utiliza una potencia de 35 kV y 30 mA. Los espectros obtenidos son comparados con la base de datos disponible en el equipo para identificar las fases de los sólidos.

Este estudio se realizó a los catalizadores AF500B, AF600D y AF700E, que son alúmina fluorada calcinada a 500°, 600° y 700° C respectivamente.



Gráfica 4.1. Análisis DRX a alúmina fluorada 4%N calcinada a 500° C



Gráfica 4.2. Análisis DRX a alúmina fluorada 4%N calcinada a 600° C



Gráfica 4.3. Análisis DRX a alúmina fluorada 4%N calcinada a 700° C

En las gráficas 4.1, 4.2 y 4.3 se muestra la presencia de alúmina en fase gamma en $2\theta=37.5^\circ$, 46° y 67° y estos picos son más definidos conforme aumenta la temperatura de calcinación. También como se menciona en la referencia [27], las alúminas presentan una estructura definida, pues se obtienen espectros casi idénticos a las 3 temperaturas de calcinación a partir de una temperatura de calcinación de 500° , como menciona dicha referencia.

Con estos

4.3. Acidez total

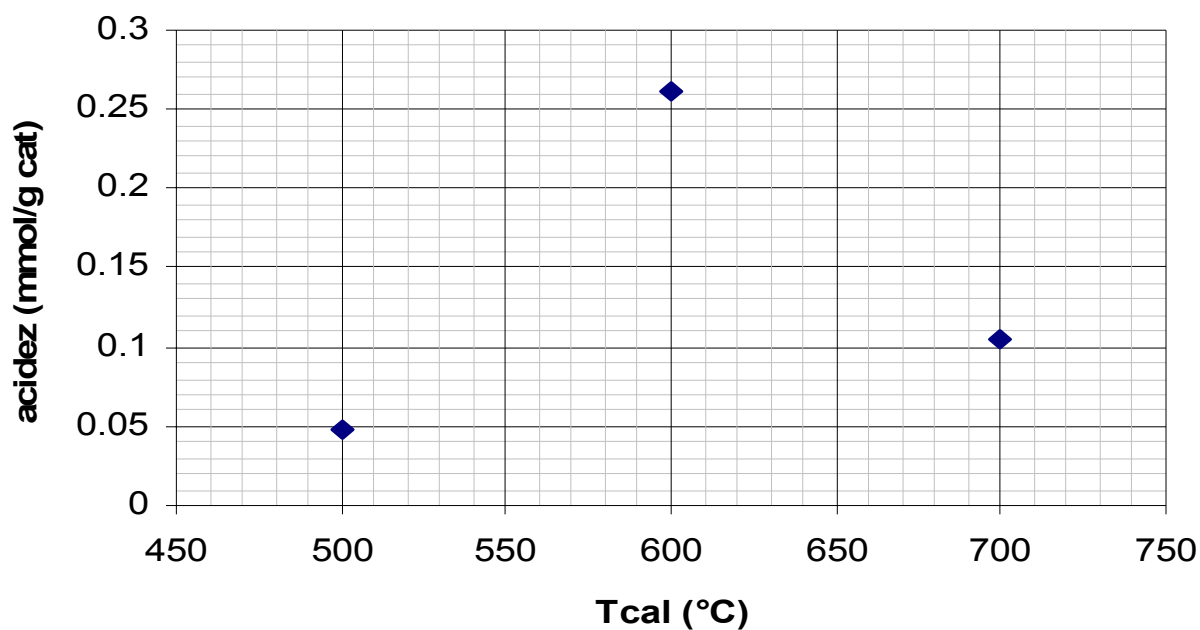
Para hacer esta medición se utilizó un equipo Autosorb-1 de Quantachrome Corp.; mediante la técnica de quimisorción de amoníaco (99.5% de pureza a 40° C), generando una curva de milimoles de gas adsorbido por gramo de catalizador contra la presión del gas en equilibrio con el sólido. De la curva se localiza la isoterma de adsorción irreversible y por extrapolación se obtiene el número total de sitios ácidos (NTSA) presentes.

Catalizador	mmol/g cat
Alúmina fluorada Tcal 700 nueva	
AFTC700	0.125
Catalizadores usados	
Sin dopar con diferente Tcal	
AF500B	0.047
AF600D	0.261
AF700E	0.105
Sometidos a CR	
AF700C	0.103
AD10BA	0.022
AD1ACD	0.055
Sin CR y dopados	
AFD2BA	0.049
AD10CA	0.080

Tabla 4.2. Acidez total

El NTSA para el catalizador AFTC700 fue el valor que se utilizó para hacer los cálculos para saber que cantidad de acetato de calcio, bario o cadmio se tenía que poner en contacto con la alúmina fluorada según la ecuación 2.2 del capítulo 2.

Como se esperaba, los catalizadores dopados tienen un valor mucho más bajo de NTSA que los catalizadores que no fueron dopados.



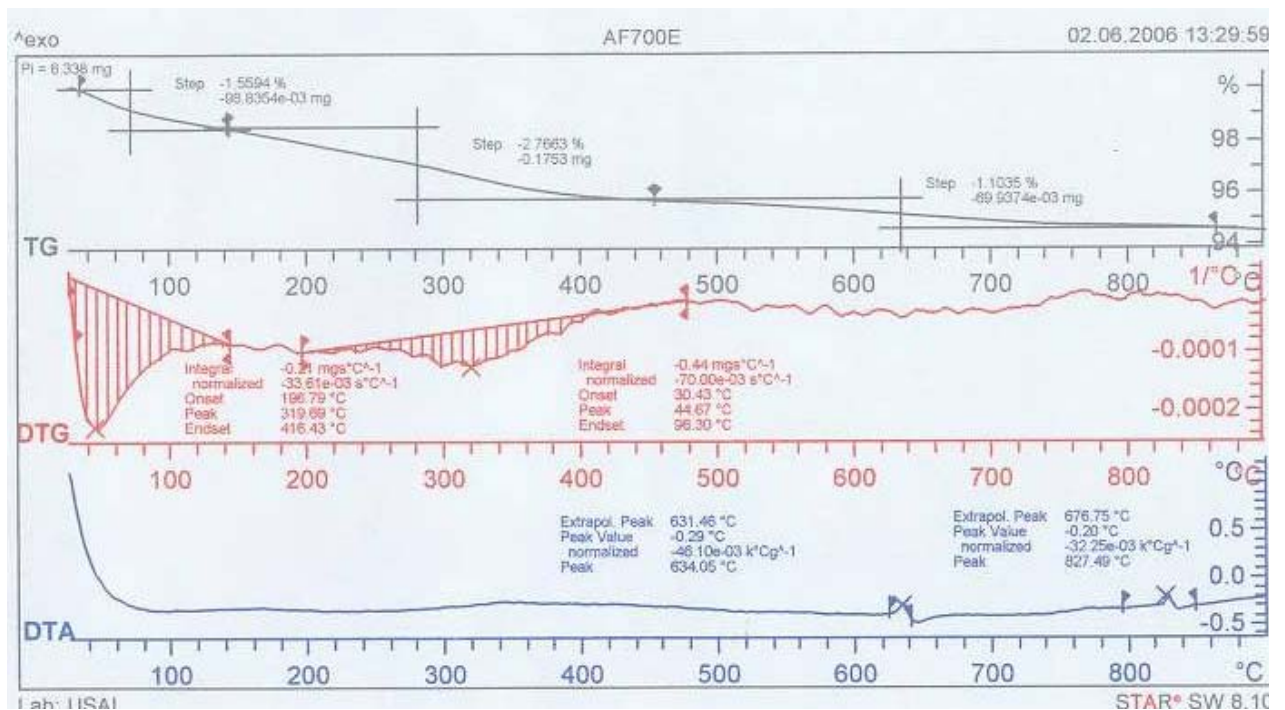
Gráfica 4.4. Efecto de la Tcal en la acidez total

Se observó que el catalizador calcinado a 600° C presentó una mayor acidez que uno calcinado a 700° C, esta medición se hizo para catalizadores después de haber sido sometidos a reacción.

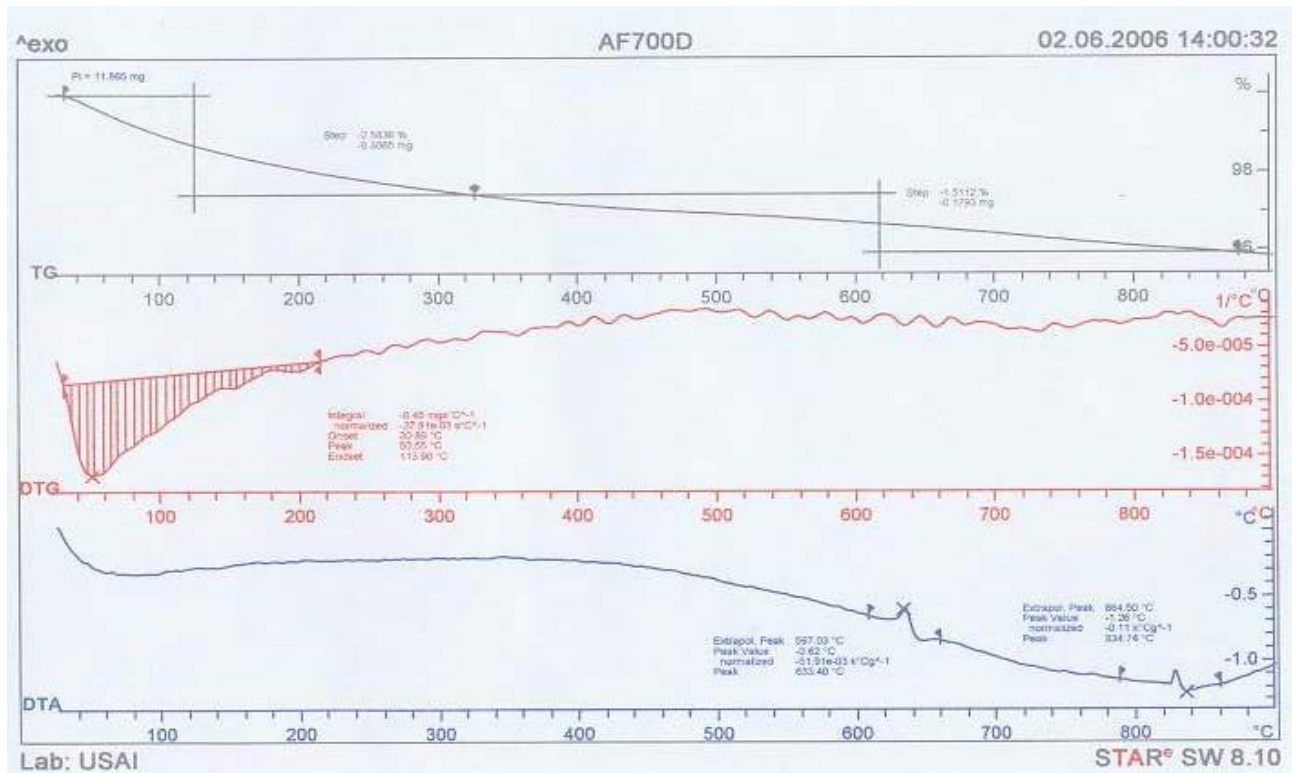
4.4. TG (Análisis termogravimétrico)

La técnica fue empleada para investigar acerca del comportamiento térmico de los sólidos. Se empleó el equipo STAR System de Mettler Toledo. Las muestras fueron tratadas con Helio con una rampa de calentamiento de 10° C/min de temperatura ambiente hasta 900° C.

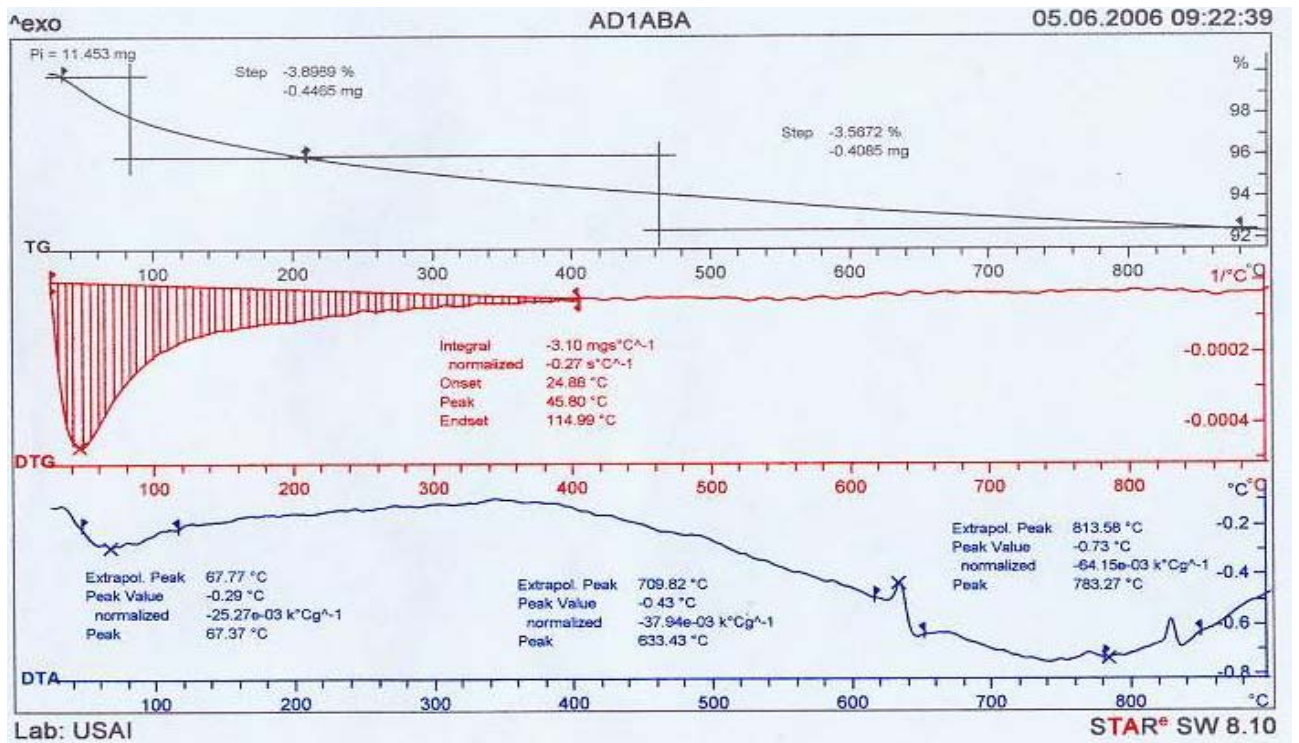
Los tres catalizadores que fueron sometidos a esta prueba, son catalizadores usados, cuyas características se enuncian en la Tabla 3.1.



Gráfica 4.5. Análisis termogravimétrico/térmico diferencial (TG/DTA) del catalizador AF700E



Gráfica 4.6. Análisis termogravimétrico/térmico diferencial (TG/DTA) del catalizador AF700D



Gráfica 4.7. Análisis termogravimétrico/térmico diferencial (TG/DTA) del catalizador AD1ABA

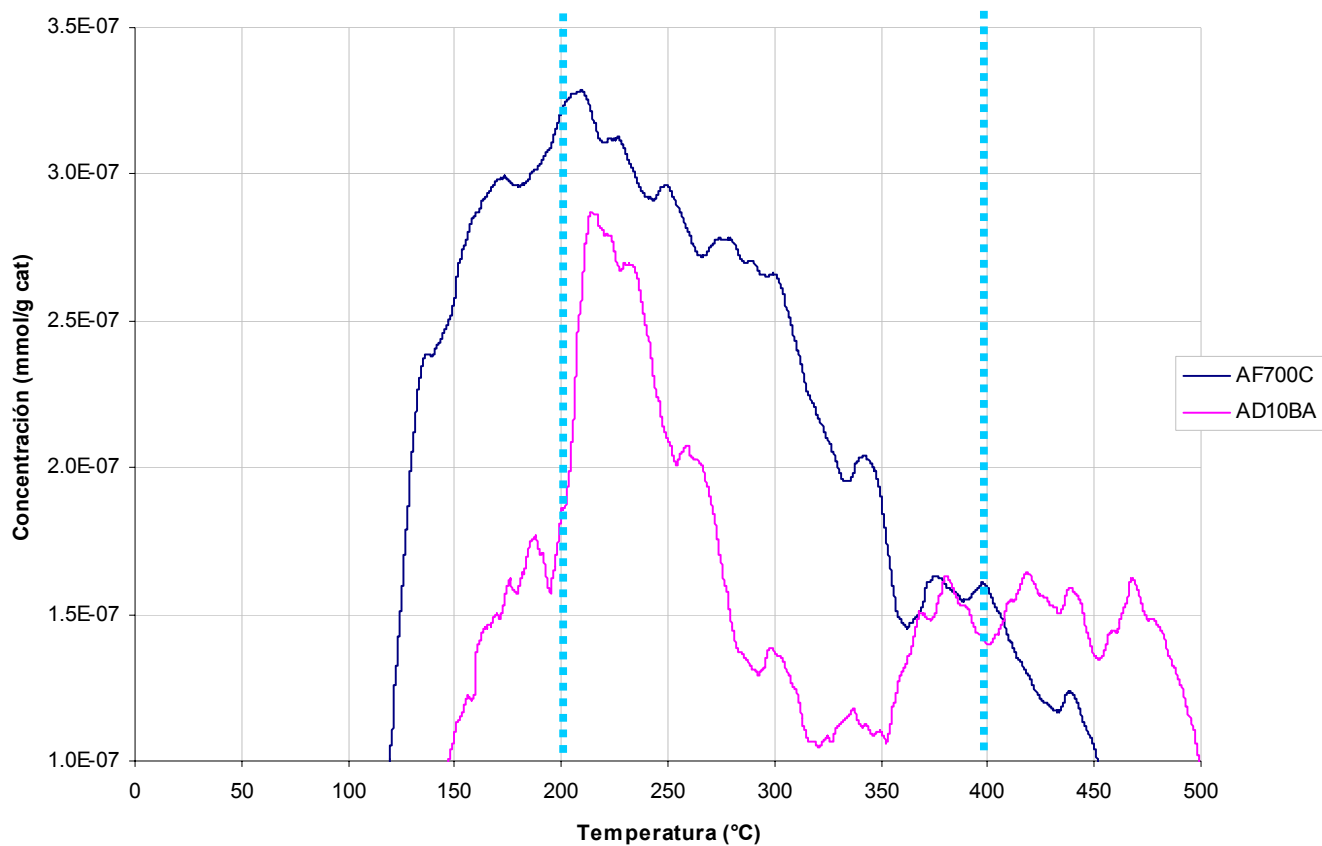
En las tres gráficas anteriores de TG/DTA, se observa una primera pérdida de peso al principio de cada análisis en los catalizadores, lo cual se relaciona con la pérdida de agua molecular [27]. Para los catalizadores AF700D y AF700E, la pérdida es del 2%; mientras que para el catalizador AD1ABA es del doble, es decir, del 4%.

En el intervalo de 600° C a 800° C se observa otra pérdida de peso importante, esta se atribuye a una fuerte deshidratación a nivel estructural, que resulta en un cambio de la acidez del sólido [24].

En los tres análisis de TG/DTA la pérdida de peso es continua; para los catalizadores que no fueron dopados, AF700D y AF700E, el porcentaje perdido es de 4% y de 5.5% respectivamente, mientras que para el catalizador dopado con bario la pérdida de peso alcanza un valor del 8%.

4.5. TPD (Desorción por temperatura programada) NH_3 -TPD

Las pruebas de TPD de amoniaco fueron realizadas en un equipo que consiste en un detector de conductividad térmica (TCD). Las muestras de la alúmina fluorada fueron sometidas a un pretratamiento a 650° C con un flujo de helio durante 90 min. Después se hizo pasar un flujo de amoniaco de 100 mL/min durante 30 min a temperatura ambiente, luego se removió el amoniaco adsorbido físicamente con un flujo de helio de 100 mL/min durante 90 min a temperatura ambiente. Para el análisis de TPD se utilizó una rampa de 10° C/min desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 650° C.



Gráfica 4.8. Análisis TPD de los catalizadores AF700C y AD10BA después de reacción

Acidez Débil	25° a 200° C
Acidez Media	200° a 400° C
Acidez Fuerte	Mayor a 400° C

Catalizador	Distribución de fuerza ácida (% sitios)		
	Débil	Media	Fuerte
AF700C	28.22	63.33	8.45
AD10BA	14.23	59.76	26.01

Tabla 4.3. Distribución de fuerza ácida de los catalizadores AF700C y AD10BA

Esta distribución de fuerza ácida explica por que el catalizador AF700C alquila más y por más tiempo que el AD10BA, es decir, un catalizador con mayor fuerza ácida media favorece la reacción de alquilación [27], mientras que los catalizadores con fuerza ácida fuerte no.

Capítulo 5. Conclusiones

De las pruebas hechas a diferentes presiones de operación se decidió trabajar en un intervalo de 80 a 90 psi; esto con el único objetivo de facilitar el análisis cromatográfico.

Los catalizadores calcinados a 700° C tienen una mayor estabilidad que los catalizadores calcinados a 500° o 600° C, es decir, no cambian súbitamente su selectividad de P₈ ni de O₈. Además mantienen por más tiempo la reacción de alquilación que los calcinados a temperaturas de 500° o 600° C.

Por estas razones se concluye que de las tres temperaturas de calcinación probadas la mejor es la de 700° C (ver gráfica 3.3). El análisis DRX no arroja evidencia de que esta característica tenga que ver con la estructura de la alúmina, ya que los espectros son casi idénticos a las tres temperaturas.

Entonces, aunque los catalizadores calcinados a 500° y 600° C alcanzan más rápido el régimen permanente; el catalizador calcinado a 700° C favorece por más tiempo la reacción de alquilación; es decir, que a la temperatura de calcinación de 700° C aseguramos la formación de sitios de alquilación más estables que en los otros dos casos.

Al incorporar calcio a la alúmina fluorada se obtuvo una distribución de productos en la cual la dimerización es la reacción más favorecida; distribución que es opuesta a la que se obtiene cuando la alúmina fluorada no ha sido dopada, es decir, que un catalizador de alúmina fluorada sin calcio promueve más la alquilación. Esto prueba que los sitios de alquilación son diferentes a los sitios de dimerización y que el calcio dopa a los sitios de alquilación y no a los sitios de dimerización como se esperaba.

Por otro lado, la incorporación de bario y cadmio también favorecen la reacción de dimerización solo que, a diferencia del calcio, su efecto en la

superficie del catalizador es menos nocivo a los sitios de alquilación, pues se puede ver en las primeras horas de reacción que los catalizadores dopados con bario o cadmio permiten la alquilación a diferencia de alúmina fluorada dopada con calcio.

Las pruebas de caracterización de TG y NH₃-TPD, fueron hechas para tratar de definir cuales son los pasos determinantes durante la preparación que favorecen al catalizador para dar una mejor distribución de productos, encontrando que en los tres análisis de TG/DTA la pérdida de peso es continua; para los catalizadores que no fueron dopados, AF700D y AF700E, el porcentaje perdido es de 4% y de 5.5% respectivamente, mientras que para el catalizador dopado con bario la pérdida de peso alcanza un valor del 8%, lo cual se atribuye a que el bario se esta perdiendo. En el TPD presentado en el capítulo anterior, se ve que para el catalizador con bario hay una disminución en los sitios de acidez media, comparado con el catalizador sin bario; los sitios de acidez media son los identificados en la referencia [27] como los sitios de alquilación. Esto aunado a las pruebas de los catalizadores puestos en reacción, se concluye que la incorporación de estos tres metales no favorece la reacción de alquilación.

Se observó en todos los experimentos hechos con catalizadores calcinados a 700° C, dopados o no dopados, ocurre que al TOS de 120 minutos la selectividad a P₈ alcanza un máximo, por este motivo se ideó una secuencia de limpieza al catalizador para ver si esta selectividad era recuperable; encontrando que solo los catalizadores que no fueron dopados recuperaban una alta selectividad a P₈.

Los catalizadores no dopados recuperan su selectividad a P₈ MAX por medio de un ciclo de regeneración, mientras que los catalizadores dopados con bario al ser sometidos al mismo ciclo de regeneración no recuperan dicha selectividad.

Cuando el metal que dopa es cadmio, el **CR**, provoca una disminución de selectividad de P₈ en comparación a la selectividad obtenida cuando el catalizador no ha sido sometido a limpiezas.

Otro punto que se trató en este trabajo de investigación, fue el de comparar una corrida usando isobuteno en lugar de 2 buteno como olefina reactivo, observando varios contrastes

2 buteno	isobuteno
+ 120 minutos TOS de $P_8/O_{8 \text{ max}}$	+ 168 minutos TOS de $P_8/O_{8 \text{ max}}$
+ 0.35 fracción mol de P_8 en régimen permanente	+ 0.05 fracción mol de P_8 en régimen permanente
+ no hay olefinas 12	+ las olefinas 12 alcanzan una fracción mol de 0.4

Sólo en el caso en el que el catalizador también se pueda regenerar cuando se usa isobuteno como olefina reactivo, es conveniente usarla, pues se tiene una mayor producción de 2, 2, 4 trimetil pentano que con la olefina reactivo es 2 buteno. De no ser regenerable el catalizador es mejor trabajar con 2 buteno como olefina reactivo debido a que en el régimen permanente, con la otra olefina reactivo (isobuteno) predomina la formación de olefinas de doce carbonos y la producción de parafinas de ocho carbonos decae más del 85%.

Ahora bien, en trabajos futuros se podría ver cómo afectan las siguientes variables, con el fin de sintetizar un mejor catalizador de alquilación y tener una mejor secuencia de operación:

- Someter a ciclos de regeneración a la alúmina fluorada cuando la olefina reactivo es isobuteno
- Elevar la temperatura en los ciclos de limpieza y disminuir el tiempo de limpieza

Referencias bibliográficas

[1] NOM-086-ECOL-1994. Contaminación atmosférica-Especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles

[2] NOM-CCAT-004-ECOL/1993. Establece los niveles máximos permisibles de emisión de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno provenientes del escape de vehículos automotores nuevos en planta, así como de hidrocarburos evaporados provenientes del sistema de combustible que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y otros combustibles alternos, con peso bruto vehicular de 400 a 3,857 kilogramos.

Sobre regeneración del catalizador

[3] D. M. GINOSAR, D. N. THOMPSON and K. C. BURCH. Applied Catalysis, A General 262 (2004) 223

[4] C. A. QUERINI. Isobutane/butene alkylation on solid acid catalysis. Catalysis Today 62 (2000) 135

[5] NICHOLAS KOB, RUSSELL S. DRAGO, VANEICA YOUNG and JOHN OSEGOVIC. Regeneration studies on solid acids for batch reactor, alkylation of isobutane with 2-butene.

Sobre el mecanismo de reacción

[6] LYLE F. ALBRIGHT. Mechanism for Alkylation of Isobutane with Light Olefins. School of Chemical Engineering

[7] T. HUTSON and G. E. HAYS. Reaction Mechanisms for Hydrofluoric Acid Alkylation. Phillips Petroleum Company

[8] AVELINO CORMA and AGUSTIN MARTÍNEZ. Chemistry, catalysts and processes for isoparaffin-olefin alkylation: actual situation and future trends. Universidad Politécnica de Valencia. Catal. Rev.-Sci. Eng., 35 (4), 483-570 (1993)

[9] SVEN I. HOMMELTOFT, OLE EKELUND and JOHN ZAVILLA. Role of ester intermediates in isobutane alkylation and its consequence for the choice of catalyst system. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 36. no. 9 (1997)

[10] J. SOMMER and R. JOST. Carbenium and carbonium ions in liquid and solid superacid catalyzed activation of small alkanes. Pure Appl. Chem., vol. 72, no. 12 (2000) 2309-2318

[11]] A. FELLER, J. BARTH, A. GUZMAN, IKER ZUAZO and J. LERCHER. Common mechanistic aspects of liquid and solid acid catalyzed alkylation of isobutane with n-butene. Journal of Catalysis 216 (2003) 313-323

Sobre otros sólidos ácidos como catalizadores

[12] CANXIONG GUO, SHIJUN LIAO, ZAIHU QIAN and KOZO TANABE. Alkylation of isobutene with butanes over solid acid catalysts. Applied Catalysis A: General, 107 (1994)

[13] FREDDY A. DIAZ MENDOZA, LEDA PERNETT-BOLAÑO, NELSON CARDONA-MARTINEZ. Effect of catalyst deactivation on the acid properties of zeolitas used for isobutane/butene alkylation. Thermochimica Acta, vol. 212, issue6 1-2, (Mar 1998) 47-61

[14] A. DE ANGELIS, C. FLEGO, P. INGALLINA. Studies on supported triflic acid in alkylation. Catalysis today 65 (2001)

[15] GEORGE A. OLAH, PATRICE BATAMACK, BÉLA TÖRÖK. Acidity dependence of the trifluoromethanesulfonic acid catalyzed isobutane-isobutylene alkylation modified with trifluoroacetic acid or water. Applied Catalysis A: General 146 (1996)

[16] A. DE ANGELIS, P. INGALLINA, D. BERTI, L. MONTANARI and M. G. CLERICI. Solid acid catalysts for alkylation of hydrocarbons. Catalysis Letters 61 (1999) 45-49

- [17] GAUTAM S. NICARTHY, ANDREAS FELLER and KULATHUIYER SESHAN. Alkylation of isobutane with light olefins catalyzed by zeolite beta. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 35-36, (Apr 2000) 75-87
- [18] R. B. GORE, W. J. THOMSON. Pulsed gas-phase alkylation of isobutane/2-butene over sulfated zirconia. *Applied Catalysis A: General*, vol. 168, issue 1,13 (Mar 1998) 23-32
- [19] KYESANG YOO, ERIC C. BURCKLE and PANAGIOTIS SMIRNIOTIS. Isobutane/2-butene alkylation using large-pore zeolites: influence of pore structure on activity and selectivity. *Journal of Catalysis* 211 (2002)
- [20] GEORGE A. ALOH, G. K. SURYA PRAKASH, BÉLA TÖRÖK and MARIANNA TÖRÖK. Effect of acid/hydrocarbon ratio, temperature and contact time on the isobutane-isobutylene alkylation with trifluoromethanesulfonic acid. *Catalysis letters* 40 (1996)
- [21] CANXIONG GUO, SHENG YAO, JIANHUA CAO and ZAIHU QIAN. Alkylation of isobutane with butenes over solid superacids, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$. *Applied Catalysis A: General*, 107 (1994)
- [22] MARTHA MORENO, ALBERTO ROSAS, JORGE ALCARAZ, MARTIN HERNÁNDEZ STÉPHANIE TOPPI and PATRICK DA COSTA. Identification of the active acid sites of fluorinated alumina catalysts dedicated to n-butene/isobutane alkylation. *Applied Catalysis A: General*, vol. 251, issue 2 (sep 2003) 369-383
- [23] FILIPPINI MOYA ALEJANDRA, DR. MARTIN HERNANDEZ LUNA, DR. JORGE ALCARAZ CIENFUEGOS. Modificación de la acidez superficial de catalizadores de alúmina fluorada para el estudio cinético de la alquilación de isobutano con butenos. Facultad de Química UNAM. (2005)
- [24] FILIPPINI MOYA ALEJANDRA. **TESIS**. Catalizadores de alúmina fluorada para la producción de alquilado mediante la reacción de isobutano con butenos, con especificaciones para su uso en gasolinas reformuladas. Facultad de Química UNAM. México D. F. 2004.
- [25] HERNÁNDEZ MELÉNDEZ OSCAR. **TESIS**. Estudio de la reacción de alquilación de isobutano con butenos en presencia de trifluoruro de boro como catalizador. Facultad de Química UNAM. México D. F. 2001.
- [26] CALLEJAS GUTIERREZ LAURA EDITH. **TESIS**. Estudio de la selectividad de un catalizador de alúmina fluorada para la alquilación de Isobuteno. Facultad de Química UNAM. México D. F. 2005.
- [27] MORENO BRAVO MARTHA IMELDA. **TESIS**. Desarrollo de catalizadores sólidos ácidos para la alquilación del isobutano con butenos. Facultad de Química UNAM. México D. F. 2004.
- [28] ROBERT A. INNES. Fluorosulfonic acid promoters in HF Alkylation. *Industrial and laboratory alkylations*.
- [29] GABRIEL M. SANTANA and AYDIN AKGERMAN. Alkylation of isobutane with 1-butene on a solid acid catalyst in supercritical reaction media. (2001)
- [30] C. E. RAMOS-GALVAN, J. M. DOMÍNGUEZ, G. SANDOVAL-ROBLES, A. MANTILLA and G. FERRAT. Isobutane alkylation with C4 olefins on a sulfonic solid acid catalyst system based on laminar clays. *Catalysis today* 65 (2001) 391-395
- [31] JOZSEF ENGELHARDT, GYÖRGY ONYESTYÁK and W. KEITH HALL. Induced catalytic activity of fluorided alumina in the reactions de isobutane. *Journal of Catalysis* 157, 721-729 (1995)
- [32] KYESANG YOO, ERIC C. BURCKLE and PANAGIOTIS G. SMIRNIOTIS. Comparison of protonated zeolites with various dimensionalities for the liquid phase alkylation of i-butane with 2-butene. *Catalysis Letters* vol. 74, no. 1-2. 2001
- [33] YIGONG HE and YUFENG HE. The effect of trace amounts of promoter on the selectivity of catalyst in the solid acid alkylation. *Applied Catalysis A: General* (2004)
- [34] JEAN-MICHEL GOUPIL, JEAN-LUC POIRIER and DANIEL CORNET. alkylation of isobutane by ethylene using a solid Friedel-Crafts catalyst. *Catalysis Letters* vol. 31 (1995)

- [35] KUNIHICO SATOH, HIROMI MATSAHASHI and KAZUSHI ARATA. Alkylation to form trimethylpentanes from isobutane and 1-butene catalyzed by solid superacids of sulfated metal oxides. *Applied Catalysis A: General* 189 (2004) 35-43
- [36] A. FELLER, J. BARTH, A. GUZMAN, IKER ZUAZO and J. LERCHER. Deactivation pathways in zeolite-catalyzed isobutane/butene alkylation. *Journal of Catalysis* 220 (2003) 192-206
- [37] RORVIK T., DAHL I. M., MOSTAD H.B. and ELLESTAD O. H. Nafion-H as catalyst for isobutane/2-butene alkylation compared with a cerium exchanged Y zeolite. *Catalysis Letters* 33 (1995) 127-134

Sobre temas relacionados

- [38] J. M. MEISTER, S. M. BLACK, B. S. MULDOON, D. H. WEI and C. M. ROESELER. Optimize alkylate production for clean fuels. *Hydrocarbon processing* (may 2000)
- [39] G. CHAPUT and J. LAURENT. Pretreat alkylation feed. New trends in the gasoline market will force refiners to increase octane numbers. *Hydrocarbon processing* (1992)
- [40] HALDOR TOPSOE'S. Pilot-plant results in on fixed-bed alkylation process. *Oil and Gas Journal* (Apr 1996)
- [41] DAVID J. ZALEWSKI, SAEED ALERASOOL and PATRICIA K. DOOLIN. Characterization of catalytically active sulfated zirconia. *Catalysis today* 53 (1999)
- [42] Refiners discuss HF alkylation process and issues. *Oil and Gas Journal* (apr 1992)
- [43] ENRIQUE AGUILAR, RUBEN NARES, FEDERICO WULBORG, ALEJANDRO SUAREZ and ESEQUIEL HERNANDEZ. Troubleshooting HF alkylation units. *Chem. Eng. Technol.* 23 (2000)
- [44] E. J. GHANG and S. M. LEIBY. Ethers help gasoline quality. *Hydrocarbon processing* (Feb 1992)
- [45] BEUCE SCOTT. Identify alkylation hazards, does it matter which acid you use?. *Hydrocarbon processing* (Oct 1992)
- [46] J. B. PERI. A model for the surface of γ -alumina. *The Journal of Physical Chemistry* (1964)
- [47] A. CORMA, V. FORNÉS and E. ORTEGA. The nature of acid sites on fluorinated γ -alumina. *Journal of Catalysis* 92,284-290 (1985)
- [48] J. B. PERI. Infrared and Gravimetric study of the surface hydration of γ -alumina. *The Journal of Physical Chemistry* (1965)
- [49] J. J. FRIPIAT, A. LÉONARD and J.B. UYTTERHOEVEN. Structure and properties of amorphous silicoaluminas. Lewis and Bronsted acid sites. *The Journal of Physical Chemistry* (1965)
- [50] LYLE F. ALBRIGHT. Alkylation of isobutane with C3-C5 olefins: feedstock consumption, acid usage, and alkylate quality for different processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 41, no. 23, 2002
- [51] D. R. BROWN and C. N. RHODES. A new technique for measuring surface acidity by ammonia adsorption. *Thermochimica Acta*, vol. 294, issue 1,12 (Jun 1997) 33-37
- [52] H. LENNER and V. A. CITARELLA. Improve alkylation efficiency. *Hydrocarbon Processing* (nov 1991)
- [53] LYLE F. ALBRIGHT. H₂SO₄, HF processes compared, and new technologies revealed. *Oil and Gas Journal* (nov 1990)
- [54] LYLE F. ALBRIGHT and I. J. JAKOVAC. Catalysis by functionalized porous organic polymers. *Catalyst Supports and Supported Catalysts*. 1980
- Patentes
- [55] MICHAEL D. COOPER, DAVID KING and MILLIAM SANDERSON. Isoparaffin alkylation using a Lewis acid promoted transition alumina catalyst. (1991)
- [56] S. M. BLACK, C. D. GOSLING, K. Z. STEIGLEDER and D. J. SHIELDS. Meeting growing alkylate demand with alkylene™ technology. (2000)