



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

FACULTAD DE QUIMICA

DIMERIZACION DE PENTENOS CON ALUMINA FLUORADA

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

INGENIERIA QUIMICA - PROCESOS

P R E S E N T A :

I.Q. DIANA IRURETAGOYENA FERRER

TUTOR:

DR. MARTIN GUILLERMO HERNANDEZ LUNA

2009





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: Dr. Luis Cedeño Caero
Secretario: Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos
Vocal: Dr. Pedro Roquero Tejeda
1^{er.} Suplente: Dra. Aida Gutiérrez Alejandre
2^{do.} Suplente: Dr. Martín Guillermo Hernández Luna

Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorio 223. Conjunto E. Departamento de Ingeniería
Química. Facultad de Química. UNAM.

Tutor de tesis:

Dr. Martín Guillermo Hernández Luna

Sustentante:

I.Q. Diana Iruretagoyena Ferrer

Agradecimientos

A mis padres, Mari y Juan Álvaro, por ser mi principal fuente de consejo, cariño y admiración. Por ser personas íntegras con una gran calidad humana. El apoyo personal y profesional que me han dado lo agradezco sinceramente.

A Raúl, por su gran y valiosa colaboración en el trabajo de tesis. Porque a su lado crezco como persona, soy feliz y es un gran apoyo en mi vida. Porque lo admiro, caminamos juntos y me ha enseñado que *la felicidad puede estar quieta y el amor puede volverse de piedra*.

A la familia Iruretagoyena y Ferrer por su apoyo y cariño.

Al Dr. Martín Hernández Luna, agradezco por todo el apoyo y asesoría que me brindó para realizar esta tesis. Ha sido un privilegio ser su alumna en licenciatura y maestría, ya que sin duda es uno de los mejores profesores que he tenido.

Al Dr. Jorge Alcaráz Cienfuegos por su asesoría y comentarios para realizar esta tesis. Agradezco el apoyo que me ha proporcionado durante mi estancia en el laboratorio, con el cual ha contribuido a mi formación dentro del campo experimental.

A todos los miembros del jurado por haber enriquecido esta tesis con sus valiosos comentarios.

A mis amigos de toda la vida, Georgina, Carmen, Emilio y Mirena. A mis amigos y compañeros de la Facultad de Química, Daniel M., Carmela, Verónica, Ximena, Mireille, Isaías, Alma, Amparo, Daniel B., César, Sarai, Luz Eugenia, Pablo, Jaime, Félix, Luis Arturo, Esmeralda y Jeremías. A Hugo. A todos gracias por su valiosa amistad.

A CONACYT por el apoyo económico que me otorgó durante la maestría.

A la Facultad de Química, agradezco el apoyo que me proporcionó para presentar este proyecto en el Congreso Internacional “Campus de Excelencia, Gran Canaria, España, 2008”.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme abierto sus puertas desde Iniciación Universitaria, brindándome la oportunidad de obtener una formación académica de calidad.



A mis padres, A Raúl

Índice

Introducción	1
Resumen	3
Objetivos	4
Capítulo 1	
Aspectos relevantes de la dimerización de isoamilenos	
1.1 Estudios previos en la dimerización de isoamilenos	5
1.2 Aplicaciones de los diisoamilenos	9
1.3 Alúmina fluorada	16
1.4 Estudios con alúmina fluorada en alquilación de olefinas ligeras	19
1.5 Química de la reacción de dimerización	21
1.6 Termodinámica de la reacción de dimerización de 2-metil-2-buteno	24
Referencias	29
Capítulo 2	
Actividades experimentales	
2.1 Preparación del Catalizador: Alúmina fluorada ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$)	33
2.2 Estudio de la actividad catalítica	
2.2.1 Descripción del sistema experimental de reacción	35
2.2.2 Carga del catalizador	39
2.2.3 Activación del catalizador	39
2.2.4 Pruebas de actividad catalítica	40
2.2.5 Método cromatográfico	41
2.2.6 Análisis cuantitativo	43
2.2.7 Parámetros de reacción estudiados	45
2.3 Pruebas de caracterización	
2.3.1 Caracterización de sólidos	46
2.3.2 Caracterización de líquidos	48
2.4 Pruebas de actividad con catalizadores distintos a la alúmina fluorada	48
Referencias	49

Capítulo 3

Análisis de resultados experimentales

3.1 Pruebas de caracterización	
3.1.1 Caracterización de Sólidos	
3.1.1.1 Evaluación de propiedades morfológicas	50
3.1.1.2 Evaluación de propiedades superficiales	56
3.1.1.3 Evaluación de propiedades del seno del sólido	61
3.1.2 Caracterización de Líquidos	
(Identificación de productos de la reacción)	65
3.2 Efecto de la concentración de reactivo	
3.2.1 Alimentación de reactivo puro	70
3.2.2 Dilución de reactivo con nitrógeno	72
3.3 Modificación del contenido de flúor en el catalizador	76
3.4 Efecto de la temperatura de reacción	
3.4.1 Comportamiento de la conversión y selectividad	79
3.4.2 Establecimiento de la temperatura de operación	87
3.5 Estudio de la variación del espacio velocidad	
3.5.1 Comportamiento de la conversión y selectividad	89
3.5.2 Establecimiento del espacio velocidad de operación	91
3.5.3 Estudio del equilibrio termodinámico de las reacciones de isomerización de isoamilenos y diisoamilenos.	94
3.5.4 Propuesta del esquema de reacción	97
3.6 Estabilidad catalítica de la alúmina fluorada	98
3.7 Evaluación del comportamiento catalítico de distintos sólidos	102
Referencias	107

Capítulo 4

Estudio simplificado de la cinética de reacción y de la simulación del proceso

4.1 Cinética de la reacción	110
4.1.1 Cinética de la reacción de dimerización a 80 °C	113
4.1.2 Cinética de la reacción de dimerización a 100 °C	115
4.2 Simulación del proceso de dimerización	117
Referencias	122

Conclusiones	123
---------------------	------------

Apéndices

Apéndice 1. Nomenclatura	126
Apéndice 2. Descripción de las técnicas de caracterización empleadas	
Apéndice 2.1 Caracterización de Sólidos	
Apéndice 2.1.1 Evaluación de propiedades morfológicas	128
Apéndice 2.1.2 Evaluación de propiedades superficiales	129
Apéndice 2.1.3 Evaluación de propiedades del seno del sólido	131
Apéndice 2.2 Caracterización de Líquidos	133
Apéndice 3. Pruebas de caracterización	
Apéndice 3.1 Difracción de rayos X	137
Apéndice 3.2 Termo-gravimetría/Análisis termo-diferencial (TG/DTA)	138
Apéndice 4. Tablas complementarias del Capítulo 3	141
Apéndice 5. Cinética de la reacción	
Apéndice 5.1 Análisis a 80 °C	144
Apéndice 5.2 Análisis a 100 °C	144
Apéndice 6. Simulación del proceso	
Apéndice 6.1 Esquema 2	145
Apéndice 6.2 Esquema 3	147
Apéndice 6.3 Esquema 4	149
Referencias	151

Introducción

La dimerización catalítica de olefinas es una ruta viable para la obtención de hidrocarburos insaturados de cadena larga y baja volatilidad. Dichos productos encuentran aplicaciones como materia prima en diversos procesos (fabricación de perfumes, saborizantes, etc) y son de suma importancia en varias etapas de la refinación del petróleo. De manera particular, el interés en el estudio de la dimerización de isoamilenos surge del deseo de aprovechar efluentes de pentano que generalmente son desperdiciados en petroquímica. La producción de diisoamilenos es entonces, una de las ramas de un proyecto global cuya parte medular es la deshidrogenación de pentano. Empleando como materia prima la mezcla de isómeros de olefinas y parafinas de cinco carbonos que resulta de la deshidrogenación, es posible obtener alcoholes, ésteres, dímeros y otros compuestos útiles industrialmente.

La dimerización de alquenos ramificados de cinco carbonos (isoamilenos), presenta gran atractivo económico, ya que permite obtener mediante reacciones químicas selectivas, compuestos de gran valor agregado.

En la industria de la perfumería y fabricación de saborizantes la obtención química de diisoamilenos en cantidades considerables y pureza aceptable es altamente apreciada ya que los derivados de dichos dímeros representan una alternativa para sustituir productos que suelen encontrarse en extractos naturales en bajas proporciones, lo que los encarece notablemente. Así, epóxidos, aldehídos, alcoholes, dioxolanos y cetonas, obtenidos a partir de mezclas de diisoamilenos, son componentes fundamentales en la formulación de perfumes y saborizantes. Las composiciones resultantes son estables y no tóxicas.

En el área de la perfumería los derivados de los diisoamilenos mejoran e incrementan el aroma de colonias, detergentes sólidos o líquidos aniónicos, catiónicos y no iónicos, polvos cosméticos, preparaciones para el cabello y suavizantes. En el rubro de los saborizantes fortalecen y aumentan el sabor de productos comestibles, medicinales, pasta de dientes, goma de mascar, bebidas de cola, tabaco masticable y tabaco para fumar. Quizá el derivado más notable en las áreas mencionadas sea el 3,4,5,6,6-pentametil-2-heptanol, preparado mediante la acetilación del diisoamilo y la subsecuente reducción. Dicho compuesto tiene múltiples aplicaciones organolépticas.

Introducción

En otras ramas de la industria productos derivados del diisobuteno tienen aplicación en la manufactura de dioles, hidroxietéres, aminas, ácidos, detergentes, alcoholes, plastificantes del PVC, aceites sintéticos, lubricantes, herbicidas y plásticos.

A pesar de la importancia señalada, la dimerización de isobuteno es una reacción poco estudiada. Las escasas patentes que existen al respecto proponen procesos homogéneos de alto costo de producción, y los estudios heterogéneos que se han realizado hasta el momento emplean resinas ácidas en sistemas continuos a presiones elevadas (15 atm), lo que hace dichos procesos poco viables. Debido a esto, es necesario desarrollar un proceso continuo que emplee un catalizador económico y opere bajo condiciones que reduzcan los costos. Por lo tanto, se estudió la dimerización en fase gas, a presión atmosférica y baja temperatura (inferior a 150 °C) utilizando alúmina fluorada ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$) como catalizador sólido ácido.

Es ampliamente aceptado que la reacción de dimerización de olefinas ocurre en catalizadores ácidos (mediante un mecanismo de carbocationes intermediarios que son formados y estabilizados en sitios superficiales ácidos). La eficiencia de la alúmina fluorada en este tipo de reacciones había sido probada con anterioridad en estudios de dimerización de isobuteno, mostrando gran estabilidad y alta actividad catalítica. Debido a esto, se decidió realizar el estudio empleando este sólido, si bien otros catalizadores ácidos (resinas y zeolitas) fueron también probados. Los resultados alcanzados con la alúmina se encuentran entre los mejores de los obtenidos con los diferentes sólidos y fue el elegido por ser el de menor costo.

Resumen

Actualmente grandes efluentes de pentano (con iso-pentano) son desperdiciados en la industria petroquímica. Con la finalidad de dar valor agregado a dichas corrientes de hidrocarburos se decidió desarrollar un proceso de aprovechamiento del alcano mencionado. La dimerización de isoamilenos provenientes de la deshidrogenación catalítica de pentano constituye una rama del proceso global, al ser una alternativa para transformar dichas olefinas ramificadas en hidrocarburos instaurados de diez carbonos (diisoamilenos) cuyos derivados tienen gran aplicación a nivel industrial. El presente trabajo sentó las bases del desarrollo de un proceso factible para llevar a cabo la dimerización de pentenos ramificados empleando como catalizador alúmina fluorada.

Las pruebas experimentales fueron realizadas en un reactor tubular empacado de lecho fijo. Como reactivo modelo se empleó 2-metil-2-buteno y se exploraron los efectos de: concentración de flúor, composición de alimentación (dilución con N_2), temperatura de operación y espacio tiempo. La cuantificación y distribución de los productos fue monitoreada por medio de un cromatógrafo GC-FID/MSD acoplado a la salida del reactor a fin de evaluar la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador. Los sólidos fueron caracterizados por medio de área superficial BET, acidez total, análisis elemental (EDS), termogravimetría (TGA), entre otros.

A partir de los resultados obtenidos se propuso que el esquema de reacción corresponde a una oligomerización consecutiva y la cinética se modeló a través de una ecuación reversible de ley de potencias (primer orden). La reversibilidad de la reacción fue corroborada mediante cálculos teóricos. Así, fue posible encontrar las condiciones óptimas de operación con un 2.5% de fluoración de la alúmina, temperatura de 100°C, 50% de isoamileno en la alimentación y un WHSV de 2.17 h^{-1} . La temperatura de operación se fijó en 100°C, temperaturas menores provocan la condensación de productos en el sólido dando lugar a la desactivación del catalizador. Bajo estas condiciones la selectividad hacia dímeros es de 93% con una conversión de 23%. Este valor de conversión corresponde al máximo alcanzable de acuerdo con los límites termodinámicos de la reacción exotérmica (a 100 °C).

Por medio de la simulación de procesos de etapas múltiples de reacción con la separación intermedia de los productos fue posible tener una idea preliminar de la conversión, selectividad y producción alcanzables. Los resultados obtenidos son aceptables para sistemas de tres y cuatro etapas de reacción-separación lo que permite estimar que, aunque perfectible, el proceso es viable a nivel industrial.

Objetivos

Objetivo general

Este proyecto tiene como finalidad sentar las bases de una línea de investigación encaminada a desarrollar un proceso viable y económico para llevar a cabo la dimerización de pentenos. Se busca establecer las condiciones de operación del proceso catalítico de dimerización de 2-metil-2-buteno (isoamileno *beta*) en fase gas empleando como catalizador alúmina fluorada, que permitan obtener selectividades hacia dímeros superiores al 90%.

Objetivos particulares

Primarios:

- Establecer las condiciones de proceso considerando el efecto sobre la actividad catalítica y selectividad hacia dímeros, de parámetros de reacción tales como: Contenido de flúor en la alúmina, temperatura de reacción, espacio velocidad, concentración de alimentación de reactivo y estabilidad catalítica.
- Proponer el esquema general de reacción.
- Estudio simplificado de la cinética de dimerización.
- Simulación preliminar del proceso.

Secundarios:

- Caracterizar los catalizadores empleados, en sus propiedades físicas y químicas y relacionar estos resultados con los obtenidos en la evaluación catalítica.
- Llevar a cabo la identificación preliminar de la mezcla de productos.
- Explorar el desempeño de diferentes catalizadores en la reacción de dimerización.

Capítulo 1. Aspectos relevantes de la dimerización de isoamilenos

1.1 Estudios previos en la dimerización de isoamilenos

La dimerización de olefinas ligeras ha sido ampliamente estudiada en el caso de etileno, propileno e isobutileno, y por ende hay una importante cantidad de publicaciones al respecto. En contraste, existen pocos estudios acerca de la dimerización de isoamilenos y como consecuencia la información disponible en la literatura es escasa. En este capítulo se intenta plasmar de manera condensada y cronológica los estudios más relevantes en reacciones de oligomerización de isoamilenos que se han realizado hasta el momento.

La dimerización de isoamilenos fue por primera vez reportada en presencia de ácido sulfúrico a finales del siglo XIX y principios del siglo XX.¹ En los estudios realizados tanto el 2-metil-1-buteno como el 2-metil-2-buteno dimerizaron para producir isómeros C₁₀H₂₀.

El mecanismo de la dimerización de isoamilenos ha sido poco estudiado. Whitmore y Mosher² propusieron un mecanismo estableciendo que la reacción resulta de la adición de un carbocatión tert-amil a los reactivos isoamileno. Innes y Swift³ por su parte, sugirieron un mecanismo similar por medio del estudio de la reacción de desintegración de los diisoamilenos formados en la extracción de isoamilenos con H₂SO₄ de una corriente de refinación C₅.

Murphy y Lane⁴ investigaron la rapidez de oligomerización del 2 metil-2-buteno en presencia de mezclas de H₂SO₄ y H₂SO₄-H₃PO₄. Concluyeron que el isoamileno es primero hidratado para formar el tert-amil-alcohol (TAA) a baja temperatura con H₂SO₄ como catalizador. Posteriormente dicho alcohol se deshidrata dando lugar a muchas reacciones secundarias, la principal de ellas es la formación de diisoamilenos. Murphy y Lane sugirieron que para ambos catalizadores, la rapidez de oligomerización es de primer orden respecto a la concentración del amil-alcohol terciario. Aunado a lo anterior encontraron que la rapidez de reacción se incrementa conforme lo hace la concentración del ácido.

Renzi y col.⁵ describieron la dimerización homogénea del 2-metil-2-buteno usando un complejo catiónico de platino (II) (llamado, $[\text{Pt}(\text{MeCN})_4][(\text{BF}_4)_2]$) en solución de nitro-metano. Se obtuvieron altas selectividades con moderadas conversiones de reactivo.

Boden⁶ reportó la dimerización de isoamileno a 373 K y $25 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ usando un catalizador ácido sulfónico de poliestireno.

Hatakeyama y Yamne⁷ patentaron un proceso para la oligomerización de hidrocarburos de bajo peso molecular. La reacción correspondiente al isoamileno 2-metil-2-buteno fue llevada a cabo empleando un catalizador 13 % Al_2O_3 -silica a 973 K y una relación vapor-oxígeno 10:1. La conversión total obtenida fue relativamente alta, sin embargo, el rendimiento de oligómeros fue muy bajo.

Shah y Sharma⁸ realizaron el estudio de la dimerización de isoamilenos empleando ácidos macroporosos como catalizadores. La dimerización de 2-metil-1-buteno y 2-metil-2-buteno fue efectuada en presencia de una resina de intercambio iónico (Amberlyst 15) y una arcilla pretratada (Engelhard F-24), en un rango de temperatura de 333 a 373 K. La mezcla de productos fue analizada por medio de GLC y GLC-MS, lo cual permitió la identificación de diferentes isómeros del diisoamileno. El análisis cinético de los datos experimentales mostró que la dimerización de isoamileno sigue una cinética de primer orden en los intervalos de concentración y temperatura estudiados. El comportamiento de primer orden fue explicado con base en el mecanismo Eley-Rideal. La rapidez de reacción con la arcilla se encontró menor en comparación con la de la resina de intercambio iónico, pero la selectividad para los dímeros individualmente fue la misma.

Los trabajos más recientes sobre dimerización de isoamilenos han sido desarrollados por los investigadores V.J. Cruz y colaboradores. La reacción heterogénea en fase líquida fue llevada a cabo empleando resinas ácidas como catalizadores. Mezclas diluidas de isoamilenos en diversos tipos de alcohol fueron utilizadas. En general, el alcohol empleado se adsorbe rápidamente en sitios activos del catalizador previniendo inicialmente la dimerización de pentenos y favoreciendo la producción de éteres. Una vez que la reacción de eterificación alcanza el equilibrio, lo cual ocurre rápidamente, los isoamilenos se adsorben en los sitios activos libres y la dimerización se convierte en la reacción principal. El consumo continuo de isoamilenos desplaza el equilibrio de la eterificación (formando isoamileno y alcohol) generando

una producción baja de éter en el proceso. Se considera que el efecto principal del alcohol remanente es reducir la fuerza ácida de las resinas inhibiendo reacciones de trimerización y desintegración. Así, se logra una alta selectividad de dímeros final. Enseguida se presenta de manera más detallada las características de cada una de las tres publicaciones encontradas al respecto.^{9,10,11}

En el primer trabajo⁹ se llevó a cabo la dimerización de una mezcla de 2-metil-1-buteno y 2-metil-2-buteno usando Amberlyst 35, Amberlyst 15, Amberjet 1500H, Purolite CT-175 y Purolite CT-275 como catalizadores. La reacción fue efectuada en un reactor intermitente con agitación a 353 K en presencia de metanol y etanol en una relación molar isoamilenos/alcohol = 9. La resina Amberlyst 35 fue la más activa. Se determinó que la presencia de alcohol mejora la selectividad de diisomilenos. Bajo las condiciones obtenidas no se encontró la formación significativa de trímeros, tetrámeros y productos de desintegración. Casi todo el alcohol reaccionó en las primeras etapas de reacción para formar éter. Ambos alcoholes dieron la misma correlación entre la conversión y selectividad de dímeros; mientras la conversión aumenta la selectividad también lo hace. El rendimiento de diisoamilenos y la conversión de isoamilenos fue menor en presencia de etanol en comparación con metanol. Los principales dímeros obtenidos fueron el 2,3,4,4-tetrametil-1-hexeno, 3,4,4,5-tetrametil-2-hexeno y 3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno.

El segundo trabajo¹⁰ consistió en evaluar la selectividad, conversión, rendimiento y cinética de la dimerización en fase líquida de la mezcla de 2-metil-1-buteno y 2-metil-2-buteno. La reacción fue catalizada por la resina ácida Amberlyst 35 en un reactor intermitente agitado en el rango de temperatura de 333 a 373 K en presencia de 10% mol de contenido de alcohol (metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 2-butanol, t-butanol y 1-pentanol). La formación de dímeros fue favorecida con el incremento de la temperatura y el peso molecular del alcohol, excepto para el metanol. Alcoholes secundarios disminuyeron la formación de dímeros más que los alcoholes primarios. Para el alcohol t-butanol, no se detectó ni la formación del éter ni de dímeros. La mezcla isomérica de diisoamilenos consistió principalmente de 3,4,4,5-tetrametil-2-hexeno, 2,3,4,4-tetrametil-1-hexeno y 3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno. Modelos cinéticos tipo LHHW y Eley Rideal fueron derivados para la reacción de dimerización y sus parámetros fueron estimados por medio del ajuste de datos experimentales. El mejor modelo cinético fue aquel en el cual tres sitios activos participan en el paso limitante de la reacción (reacción de superficie), con una energía aparente de activación para la reacción de dimerización en el rango de 34-53 kJ mol⁻¹.

Finalmente en la tercera publicación¹¹ se evaluó la selectividad, conversión, rendimiento y cinética de la reacción de dimerización en fase líquida de la mezcla de 2-metil-1-buteno y 2-metil-2-buteno, en un reactor intermitente agitado en un rango de temperatura de 60 a 100 °C. El catalizador utilizado fue la resina Amberlyst 35 y se empleó etanol con el fin de incrementar la selectividad de dímeros. Dicha selectividad mostró un máximo en la relación isoamileno/etanol = 20. Los dímeros obtenidos consistieron principalmente en 3,4,4,5-tetrametil-2-hexeno, 2,3,4,4-tetrametil-1-hexeno y 3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno. Un modelo cinético LHHW se derivó para la reacción de dimerización. La expresión resultante asume que tres sitios activos participan en el paso limitante de la reacción (reacción de superficie); se encontró una energía aparente de activación igual a 65 kJ mol⁻¹. Un modelo pseudo-homogéneo fue empleado para describir el esquema que involucra la reacción de dimerización. Se determinó que la energía de activación para cada reacción particular de dimerización se encuentra en el intervalo de 61-81 kJ mol⁻¹.

Como se puede observar a partir de todos los estudios descritos anteriormente, la reacción de dimerización únicamente ha sido llevada a cabo en fase líquida. A pesar de que la información aportada por los diferentes autores es valiosa, aún no se ha desarrollado un análisis sólido y bien estructurado de producción de dímeros. En vía de establecer un proceso continuo de dimerización de isoamilenos, se considera que el presente trabajo, en el cual la reacción es llevada a cabo en fase gas empleando como catalizador alúmina fluorada, puede aportar información útil y de importancia para enriquecer la investigación realizada hasta el momento relacionada con la dimerización de isoamilenos.

1.2 Aplicaciones de los diisoamilenos

Los dímeros ramificados de isoamilenos tienen una amplia gama de aplicaciones en las industrias de perfumería y de saborizantes. Por medio de reacciones químicas selectivas son transformados en productos de alto valor agregado para dichas industrias.^{12,13,14,15,16,17}

Muchas de las sustancias naturales que proveen matices aromáticos (madera, fruta, floral, melocotón, cilantro, ámbar, cedro, oriental, cítrico, entre otros) y que ayudan a incorporar tales matices en las composiciones de perfumería son de alto costo, y en algunas ocasiones no pueden ser obtenidas fácilmente. Además dichas sustancias son susceptibles a modificaciones de calidad de un lote a otro. Existe un continuo esfuerzo por encontrar materiales sintéticos que puedan remplazar, mejorar y aumentar las características de fragancias que brindan las esencias de aceites naturales. Desafortunadamente muchos de los productos sintéticos tienen los aromas citados en muy pequeña proporción y contribuyen con olores indeseables en la composición de los perfumes.

Los productos obtenidos a partir del diisoamileno son compuestos químicos económicos que pueden proveer los matices aromáticos mencionados, y que son deseados en el arte de colonias y artículos de perfumería (detergentes sólidos o líquidos aniónicos, catiónicos y no iónicos, polvos cosméticos, preparaciones para el cabello, suavizantes o aditivos de secado para suavizar, etc). Las características que incorporan los derivados de los dímeros generan formulaciones fuertes, duraderas y estables.^{12,13,14,15,16,17}

Por otro lado en la industria de los saborizantes existe una continua búsqueda de composiciones que puedan fortalecer, modificar, mejorar y aumentar el sabor y/o aroma de productos comestibles, medicinales, pasta de dientes, goma de mascar, bebidas de cola, tabaco masticable y tabaco para fumar. Para que sean satisfactorias dichas composiciones deben ser estables, no tóxicas y capaces de mezclarse con otros ingredientes para proveer su propio, único sabor y esencia, sin disminuir la contribución de los co-ingredientes de las formulaciones donde son usados. Preferiblemente, estas composiciones deben ocurrir naturalmente o deben estar presentes en comestibles naturales, de manera que su seguridad de ingestión pueda ser fácilmente reconocida. Estos materiales deben ser capaces de ser sintetizados de manera simple y económica. La necesidad de sabores seguros como el de ron con

pasas, es particularmente conocido en las áreas de helados, tabaco para masticar y yogurt. Mas específicamente se requiere desarrollar materiales no tóxicos que puedan reemplazar a sustancias naturales no fácilmente disponibles, teniendo características de aroma y sabor dulce, vainilla, floral, cilantro, frutal, cedro, pasa, oriental y balsámico. En lo que se refiere al sabor del tabaco se buscan sustituyentes que tengan aromas orientales, frutales, ron y turco. Los productos derivados de los diisoamilenos poseen propiedades organolépticas que satisfacen los requerimientos de la industria de saborizantes mencionados. Son compuestos no tóxicos y estables respecto al tiempo.^{13,15,17}

Cabe mencionar, que tanto en la fabricación de perfumes como en la producción de saborizantes, la materia prima empleada es una mezcla de diisoamilenos. Esto significa, que el diseño industrial de un proceso de dimerización no requiere la separación de dicha mezcla. De este modo, la síntesis de los dímeros es muy atractiva económicamente.

Los dímeros del isoamileno también son versátiles intermediarios en la creación de una amplia variedad de productos que tienen aplicación en otras ramas de la industria diferentes a la perfumería y saborizantes. En detergencia, los dímeros contribuyen a la manufactura de oxo-alcoholes. Dichos alquenos son hidroformilados para generar alcoholes de once carbonos. La reacción de hidroformilación también es útil en el área de plásticos, ya que cuando los undecanoles reaccionan con anhídrido ftálico u otros ácidos producen ésteres que pueden ser usados como agentes plastificantes del PVC.¹⁸

A partir de los dímeros se pueden producir también mercaptanos, compuestos con bajo contenido de azufre que son útiles como intermediarios en la producción de químicos específicos y como agentes de transferencia de cadena en polimerización de emulsión. Además, dichas sustancias azufradas participan en la fabricación de determinados plásticos y detergentes. Finalmente la oligomerización de dímeros da lugar a trímeros que pueden ser empleados como base de aceites lubricantes, ya que aunque son más caros que los aceites minerales, tienen propiedades que les confieren ventajas particularmente a bajas temperaturas.¹⁸

A continuación, se presenta de manera esquemática las reacciones químicas selectivas en las que pueden intervenir los dímeros del isoamileno (**tabla 1.2.1**) y las aplicaciones de los productos resultantes (**tabla 1.2.2**).

Tabla 1.2.1 Reacciones de transformación de los diisooamilenos

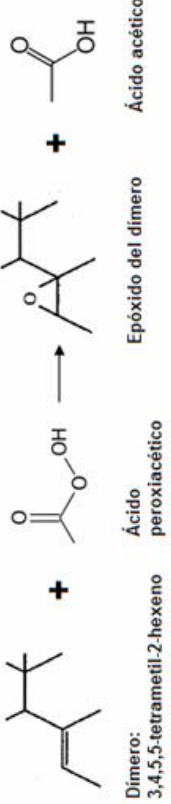
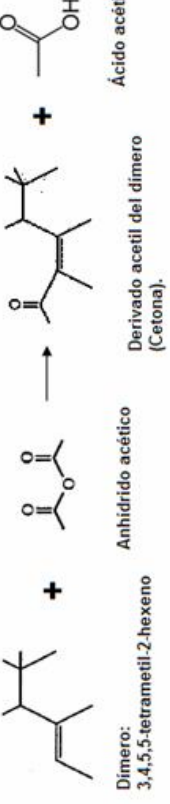
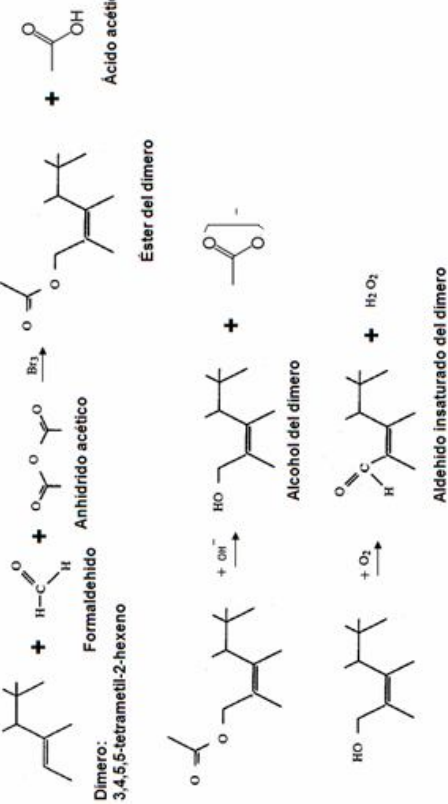
Proceso	Reactivo	Producto	Ejemplo de Reacción
Epoxidación ^{12,18}	Peroxi-ácido	Epóxido [C ₁₀]	 <p>Dimero: 3,4,5-tetrametil-2-hexeno + Ácido peroxiacético → Epóxido del dimero + Ácido acético</p>
Aclilación ¹³	Haluro de acilo anhídrido de ácido anhídrido de ácido mixto	Cetona ramificada insaturada	 <p>Dimero: 3,4,5-tetrametil-2-hexeno + Anhídrido acético → Derivado acetil del dimero (Cetona) + Ácido acético</p>
Producción de aldehidos insaturados ¹⁴	Formaldehido	Aldehido insaturado	 <p>Dimero: 3,4,5-tetrametil-2-hexeno + H-C(=O)-H + Br₂ → Aldehido insaturado del dimero + Acido acético + Ester del dimero</p> <p>Dimero: 3,4,5-tetrametil-2-hexeno + OH⁻ → Alcohol del dimero</p> <p>Dimero: 3,4,5-tetrametil-2-hexeno + O₂ → Aldehido insaturado del dimero + H₂O₂</p>

Tabla 1.2.1 Reacciones de transformación de los diisoamilenos

Proceso	Reactivo	Producto	Ejemplo de Reacción
Producción de olefinas ramificadas alifáticas [dioxolano, ditiolano, oxatiolano] ¹⁵	Óxido de alqueno alifático	Dioxolano, ditiolano, oxatiolano	<p> Dimero: 3,4,5-tetrametil-2-hexeno Anhidrido acético → Ácido acético Derivado acetil del dimero (Cetona) → Derivado acetil del dimero (Cetona) Óxido de propileno → Propileno Ketal de acetil del dimero (Dioxolano) Derivado acetil del dimero (Cetona) + Óxido de propileno → Propileno Ketal de acetil del dimero (Dioxolano) </p>
Hidroformilación ^{16,18}	CO/H ₂ [Aldehidos] 2CO/H ₂ [Alcoholes]	Aldehidos y alcoholes ramificados [C ₁₁]	<p> Dimero: 3,4,5-tetrametil-2-hexeno + CO + H₂ → Aldehido del dimero [Dissoundecanal] Dimero: 3,4,5-tetrametil-2-hexeno + 2CO + 2H₂ → Alcohol del dimero [Dissoundecanol] </p>

Tabla 1.2.1 Reacciones de transformación de los diisoamilenos

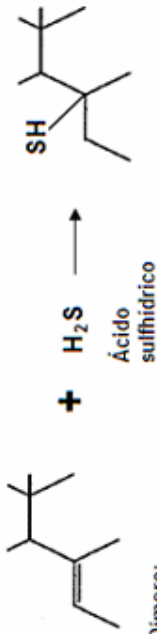
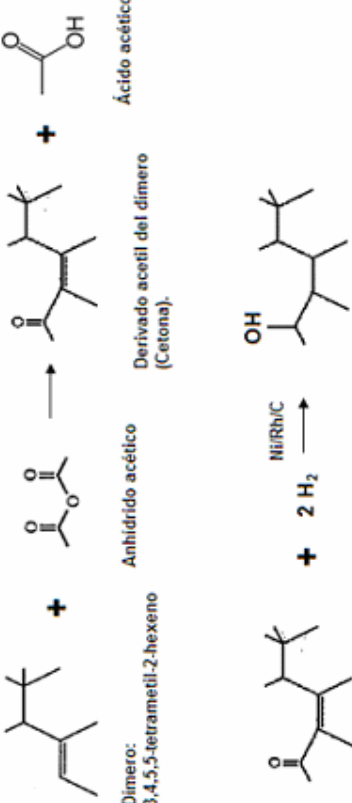
Proceso	Reactivo	Producto	Ejemplo de Reacción
Oligomerización ¹⁸	isoamileno	Trimeros	$C_{10}H_{20} \xrightarrow{H^+} C_{15}H_{30}$ <p>Dímeros + C₉H₁₈ Trimeros</p>
Producción de mercaptanos ¹⁸	H ₂ S	Mercaptanos	 <p>Dímero: 3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno</p> <p>Ácido sulfhídrico</p> <p>Mercaptano del dímero</p>
Preparación de 3,4,5,6,6-pentametil-2-hexanol ¹⁷	Anhídrido de ácido / H ₂	3,4,5,6,6-pentametil-2-hexanol	 <p>Dímero: 3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno</p> <p>Anhídrido acético</p> <p>Derivado acetil del dímero (Cetona).</p> <p>Ácido acético</p> <p>3,4,5,6,6-pentametil-2-hexanol</p>

Tabla 1.2.2 Aplicación de los derivados de diisoamilenos

Proceso	Aplicación			Otros
	Perfumería	Saborizantes		
Epoxidación ^{12,18}	Perfumes, colonias, detergentes, jabones, suavizantes, productos para el cabello, desodorantes y polvos cosméticos. [aroma: menta, eucalipto y madera] ¹²	--		Dióles, hidroxietéres y aminas ¹⁸
Acilación ¹³	Perfumes, colonias, detergentes, jabones, suavizantes, productos para el cabello, desodorantes y polvos cosméticos. [aroma: madera, cítrico, floral, incienso, oriental, uva, pino, frutal y ron] ¹³	Comestibles, goma de mascar, medicinas, tabaco y pasta de dientes. [sabor: madera, cítrico, floral, incienso, oriental, uva, pino, frutal, ron y especias] ¹³		--
Producción de aldehídos insaturados ¹⁴	Perfumes, colonias, detergentes, jabones, suavizantes, productos para el cabello, polvos cosméticos. [aroma: fruta, pino y floral] ¹⁴	--		--
Producción de olefinas ramificadas alifáticas [dioxolanos, dithiolanos, oxathiolano] ¹⁵	Perfumes, colonias, detergentes, jabones, suavizantes, productos para el cabello, desodorantes, polvos cosméticos. [aroma: cedro, ambar, madera, dulce y patchouli] ¹⁵	Comestibles, goma de mascar, medicinas, tabaco y pasta de dientes. [sabor: almendra, terroso, madera, balsámico, nuez fresca y dulce] ¹⁵		--
Hydroformilación ^{16,18}	Perfumes, colonias, detergentes, jabones, suavizantes, productos para el cabello, desodorantes, polvos cosméticos. [aroma: cítrico, melón, herbal, madera y cacahuete] ¹⁶	--		Ácidos, detergentes y alcoholes [aldehídos] PVC [alcoholes] ¹⁸
Oligomerización ¹⁸	--	--		Aceites sintéticos y lubricantes ¹⁸
Producción de mercaptanos ¹⁸	--	--		Herbicidas y plásticos ¹⁸
Preparación de 3,4,5,6,6-pentametil-2-hexanol ¹⁷	Perfumes, colonias, detergentes, jabones, suavizantes, productos para el cabello, desodorantes y polvos cosméticos. [aroma: madera, musgo, ambar, especias, oriental, fresco, frutal y cítrico] ¹⁷	Comestibles, goma de mascar, medicinas, tabaco y pasta de dientes. [sabor: cítrico, oriental, dulce, frutal y especias] ¹⁷		--

Los isoamilenos que se pretenden utilizar como materia prima del proceso de dimerización del presente trabajo provienen de la reacción de deshidrogenación de una mezcla de pentano e iso-pentano. Es por ello que los isómeros del diisoamileno que se produzcan formaran parte de una gran cadena productiva que busca dar valor agregado a corrientes de pentano que actualmente no son bien aprovechados. Todas las aplicaciones presentadas anteriormente apuntan en esa dirección. Sin embargo, aunque no es el objetivo del proyecto se considera necesario mencionar que la dimerización de isoamilenos tiene gran aplicación en la industria de la petroquímica.

Las olefinas C₅ producidas a partir de la desintegración catalítica, han mostrado que contribuyen a la formación del smog fotoquímico debido a su alta reactividad atmosférica y presiones de vapor Reid. Las olefinas C₅ más problemáticas son los isoamilenos 2-metil-2-buteno y 2-metil-1-buteno, los cuales pueden ser encontrados en un porcentaje de composición de 25 % en peso en corrientes típicas C₅ de FCC. Futuras y actuales regulaciones en la composición de gasolinas tendientes a reducir evaporaciones atmosféricas y propiciar la combustión completa de hidrocarburos están estableciendo límites en olefinas ligeras. Al igual que la eterificación de los isoamilenos para la producción de TAME (tert-amil-metil-éter), la dimerización constituye una alternativa adecuada de reformulación de la gasolina, ya que por medio de dicha reacción, los isoamilenos se transforman en mezclas de dímeros con octanajes cercanos a 96 y un rango de puntos de ebullición de 147-157°C, propiedades deseables como componentes de la gasolina.^{9,10,11,19}

1.3 Alúmina fluorada

Se ha demostrado mediante numerosos estudios que la incorporación de flúor en óxidos ácidos metálicos (como la alúmina, silica-alúmina y zeolita) incrementa la actividad de los mismos en reacciones tales como desintegración, isomerización, alquilación, dimerización, oligomerización, polimerización y desproporcionación. Se piensa que estas reacciones (catalizadas por ácidos) proceden vía carbocationes intermediarios que son formados y estabilizados en sitios superficiales protonados.²⁰

La alúmina, cuando se encuentra pura, es inactiva o solo ligeramente activa en reacciones catalizadas por ácidos. En contraste, ha sido observado de manera repetida que la alúmina fluorada es muy activa, selectiva y estable para muchas reacciones.^{20,21,22,23,24,25,26,27,28}

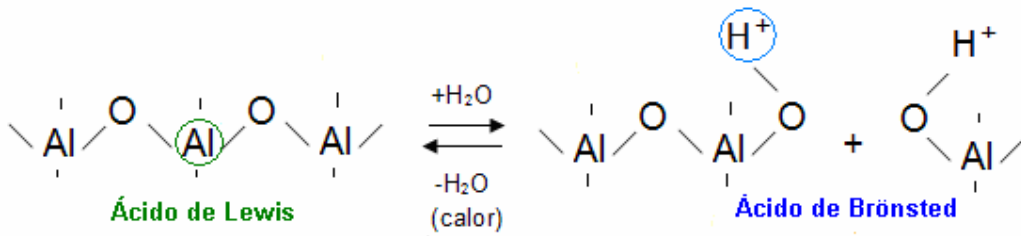


Figura. 1.3.1 Acidez de la alúmina. Sitio Lewis (receptor de par de e⁻) y Brønsted (donador de protones -potencial-)

La fluoración aumenta la actividad de la alúmina al mejorar las propiedades ácidas de dicho catalizador (figura 1.3.1). La mejora se encuentra asociada con un cambio en la estructura química del catalizador al añadir el halógeno. El flúor incorporado en el catalizador óxido reemplaza grupos O y OH de la superficie. Debido a que el flúor es muy electronegativo, polariza la red cristalina más que los grupos que sustituye, incrementando la acidez de los sitios superficiales protonados (Brønsted) y no protonados (Lewis), figura 1.3.2.^{20,29}

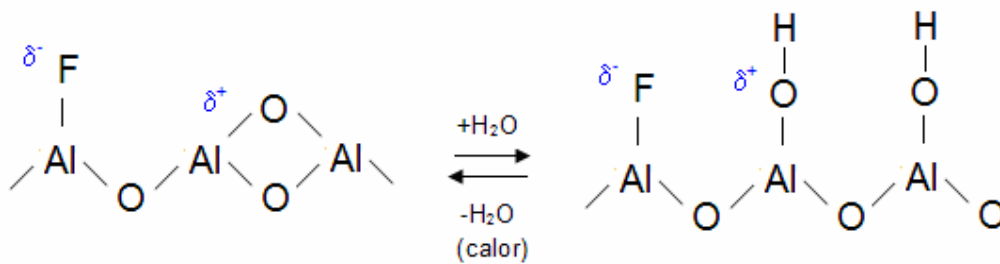


Figura 1.3.2 Alúmina fluorada, sitios Lewis (izq.), Brønsted (der.)

El proceso de fluoración de alúmina es llevado a cabo por dos métodos principalmente: Fluoración en fase vapor e impregnación.^{20,23} La incorporación de flúor por medio del método de impregnación en exceso en solución acuosa de NH_4F (ampliamente estudiado como agente de fluoración) es uno de los métodos más empleados.^{23,25}

En general se ha comprobado por medio de estudios XRD (Difracción de Rayos X) y XPS (Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X) que a bajas concentraciones de flúor, el halógeno únicamente reemplaza grupos hidróxido y óxido, mientras que porcentajes nominales de flúor en un rango aproximado de 5-10 %F ocasionan tanto la sustitución de grupos superficiales como la formación de otras fases como fluoruro de aluminio e hidroxifluoruro de aluminio. Cantidades de flúor altas (mayores a 20%) resultan en la transformación casi total de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en AlF_3 .²⁰ La naturaleza de la fase AlF_3 depende de la temperatura a la cual la alúmina es tratada. Cuando la alúmina se impregna con cantidades mayores de NH_4F al 5 % se forma una fase de $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, que se transforma sucesivamente mediante calcinación en NH_4AlF_4 (300°C), $\gamma\text{-AlF}_3$ (500°C) y finalmente $\alpha\text{-AlF}_3$ (600°C).²⁶

El área superficial de un catalizador juega un importante rol en la determinación de las propiedades catalíticas. Es ampliamente reconocido que la fluoración de la alúmina disminuye su área superficial. Esta disminución depende del contenido de flúor y del proceso de fluoración. Usualmente el área superficial muestra en un inicio un rápido decremento con la fluoración, seguida por una lenta disminución una vez que el contenido de flúor se incrementa arriba del 5-10%. Una parte de la alúmina es consumida para formar AlF_3 durante su preparación. Este fluoruro de aluminio tiene una baja área superficial y esto causa la gran disminución en el área superficial del catalizador, particularmente a altos contenidos de flúor.²⁰

El tamaño y volumen de poro son factores importantes que afectan la difusión y comportamiento catalítico de la alúmina. Scokart y colaboradores²⁷ investigaron el efecto de la fluoración en el tamaño de poro de la alúmina estudiando isothermas de desorción de nitrógeno. El resultado muestra que los mesoporos no son afectados hasta un contenido de AlF_3 superior a 5 %. Por otra parte determinaron que el diámetro de poro se incrementa desde 60 hasta 150 Å después de una extensiva fluoración (37 % AlF_3) debido al ataque químico en la fase alúmina. Sin embargo los resultados muestran que el volumen total de poro no cambia significativamente.

La dimerización de olefinas como se mencionó al inicio de esta sección ocurre en catalizadores ácidos vía un mecanismo de ion carbonio. La facilidad de formación del catión a través de la interacción del catalizador y la olefina determina la rapidez de la dimerización. Kerkhof y colaboradores²⁸ estudiaron la naturaleza de los sitios ácidos en alúmina fluorada en la dimerización de isobuteno. Se encontró que la conversión de isobuteno disminuyó conforme los sitios ácidos Brønsted fueron progresivamente dopados con 2,6-dimetilpiridina. Se concluyó que los sitios Brønsted son responsables de la dimerización de la olefina de cuatro carbonos. El mismo efecto ha sido observado en otras reacciones que ocurren por formación de carbocatión intermedio, tal es el caso de la alquilación de isobutileno con alúmina fluorada, en la cual Marta Moreno y colaboradores²² reportan que el catalizador con mayor actividad presentó el mayor número de sitios Brønsted. Se determinó que los sitios Brønsted de acidez media son los que promueven principalmente la alquilación de butenos.

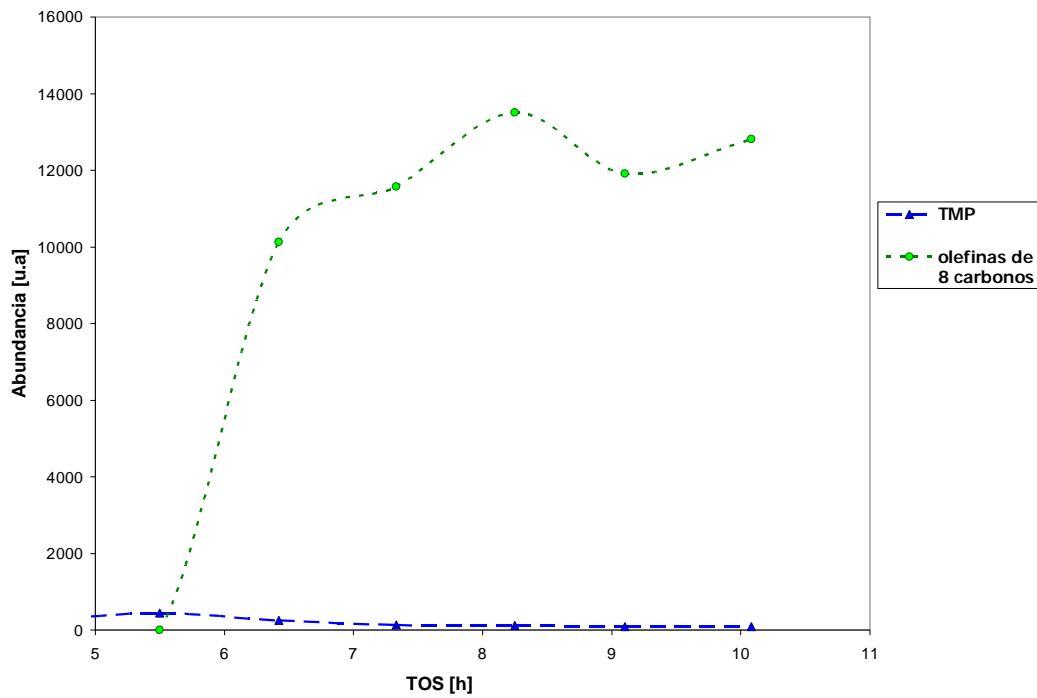
1.4 Estudios con alúmina fluorada en alquilación de olefinas ligeras

La alquilación de isobutano con isobutileno en presencia de alúmina fluorada como catalizador ha sido estudiada desde hace varios años, ya que dicho proceso representa una alternativa amigable ambientalmente para producir gasolina de alta calidad a nivel industrial. La investigación realizada hasta el momento esta constituida por diversos trabajos de tesis y publicaciones, cuyo objetivo ha estado enfocado en encontrar las condiciones óptimas para la preparación del catalizador y la operación del proceso.^{22,25,26,30} En el último trabajo de tesis³⁰ se reportó que aún no se habían encontrado las condiciones idóneas para que la alúmina fluorada presentara una alta selectividad hacia el isooctano de interés (TMP: 2,2,4-trimetil-pentano) y tampoco se había logrado cerrar un balance de materia del proceso.

Con la finalidad de realizar un proyecto que resolviera las incógnitas planteadas hasta el momento en la línea de investigación descrita, se llevaron a cabo numerosas pruebas. Los resultados demostraron que el 2,2,4-trimetil-pentano se produce con una selectividad muy baja. Este hecho no podía ser precisado con las pruebas precedentes debido a que no se había logrado cerrar el balance de materia del proceso, pero una vez obtenido en estas recientes investigaciones la conclusión resultó innegable.

De varias maneras se intentó modificar las condiciones de operación a fin de lograr una mayor producción y selectividad de TMP pero no se obtuvieron resultados alentadores (**figura 1.4.1**). La alta producción que se obtiene de olefinas, en su mayoría, 2,2,4-trimetil-penteno sugieren que el catalizador empleado es extremadamente activo para reacciones de dimerización y poco efectivo para la alquilación.

La necesidad de establecer las bases de un proceso económico y viable para la dimerización de pentenos consideró útil toda la información mencionada con anterioridad. Dichos resultados señalaban a la alúmina como un excelente candidato para ser empleado como catalizador. Se realizaron pruebas experimentales que mostraron rápidamente resultados prometedores y que fueron incentivo fundamental para desarrollar el presente trabajo de tesis.



**Figura 1.4.1 Distribución de productos de alquilación
(tiempo de contacto = 2.5 s, T = 80 °C, P = 65 psi)**

1.5 Química de la reacción de dimerización

Bajo condiciones adecuadas el isoamileno (C_5H_{10} : 2-metil-buteno e isómeros) es convertido por un medio ácido (alúmina fluorada) en una mezcla de alquenos de fórmula molecular $C_{10}H_{20}$.

Debido a que los alquenos producidos contienen exactamente el doble de números de átomos de carbono y de hidrógeno que el alqueno original, se conocen como dímeros de isoamileno (en griego di = doble, meros = parte) y la reacción es llamada dimerización. Es importante mencionar que cuando a un dímero se le añade otra molécula de isoamileno se genera un trímero ($C_{15}H_{30}$) y así sucesivamente se puede formar un tetrámero, etc. En este caso la reacción recibe el nombre de oligomerización.

El mecanismo general de la reacción de dimerización consiste en tres pasos principales.³¹ El hecho de que dicha reacción es catalizada por un ácido permite escribir el paso 1 (**figura 1.5.1**) como la adición de un ion de hidrógeno a una molécula de isoamileno para formar el carbocatión correspondiente; el catión terciario es evidentemente el ion preferido por su estabilidad.

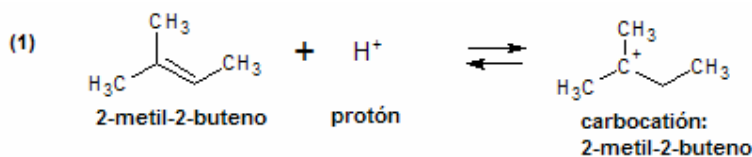


Figura 1.5.1 Paso 1 del mecanismo general de la reacción de dimerización de β -isoamileno

Un carbocatión interviene en reacciones que le proveen electrones para completar el octeto del átomo de carbono cargado positivamente. Un doble enlace carbono-carbono es una excelente fuente de electrones, por lo cual es muy probable que el carbocatión atraiga los electrones que necesita de dicho enlace.

El paso 2 (**figura 1.5.2**) consiste por ende en la adición de un carbocatión de isoamileno a una molécula del mismo compuesto; nuevamente la orientación de la adición es tal que se alcance el catión terciario más estable. El paso 2 proporciona la unión de dos unidades de isoamileno, la cual, es indiscutiblemente necesaria para explicar la formación de los productos.

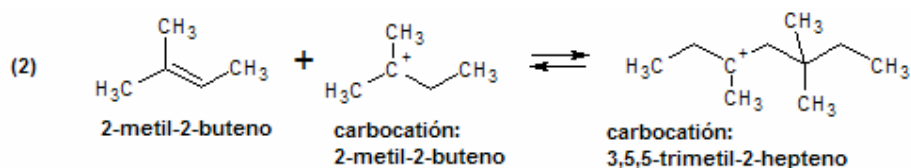


Figura 1.5.2 Paso 2 del mecanismo general de la reacción de dimerización de β -isoamileno

Podríamos esperar que el nuevo carbocatión formado pueda añadirse a otra molécula de alqueno y así generar una molécula aún más larga; bajo algunas circunstancias esto puede ocurrir. Sin embargo, bajo las presentes condiciones, sabemos que la reacción se detiene en compuestos de diez carbonos y que estos son alquenos. En el paso 3 (figura 1.5.3) evidentemente el carbocatión experimenta una reacción en la cual pierde un hidrógeno y como consecuencia el dímero es formado.

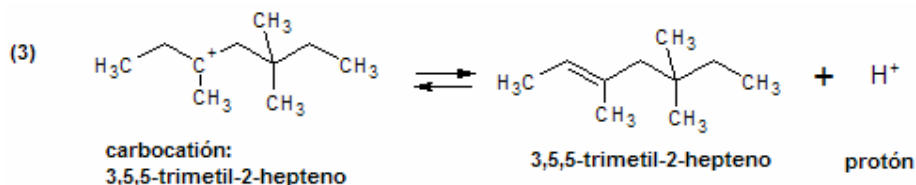


Figura 1.5.3. Paso 3 del mecanismo general de la reacción de dimerización de β -isoamileno

El mecanismo anterior se describió de manera particular para el dímero 3,5,5-trimetil-2-hepteno, mecanismos análogos pueden ser escritos para la numerosa cantidad de isómeros formados. Sin embargo cada uno de los mecanismos presenta condiciones particulares, en algunos casos se ha demostrado que el mecanismo de reacción está compuesto por complicados reacomodos que involucran la formación de especies intermediarias que posteriormente sufren cambios metil y/o hidrógeno para dar lugar a los dímeros observados en la mezcla de productos de la dimerización del isoamileno.^{2,3}

Es importante destacar que se han realizado trabajos en los cuales por medio de la depolimerización de los diisoamilenos se ha tratado de explicar el mecanismo de la formación de los mismos.^{2,3} A continuación se presentan dos esquemas que resumen el mecanismo de reacción propuesto para los dímeros 3,5,5-trimetil-2-hepteno y 3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno.²

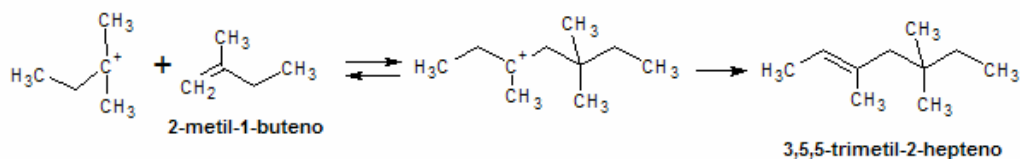


Figura 1.5.4. Mecanismo de reacción simplificado para la formación de 3,5,5-trimetil-2-hepteno²

El mecanismo simplificado de reacción propuesto para la formación del 3,5,5-trimetil-2-hepteno (**figura 1.5.4**) coincide con el mecanismo general explicado con antelación para dicha olefina (**figuras 1.5.1-1.5.3**), con la diferencia de que la molécula que reacciona con el carbocatión terciario del isoamileno es la especie 2-metil-1-buteno en lugar de su isómero 2-metil-2-buteno.

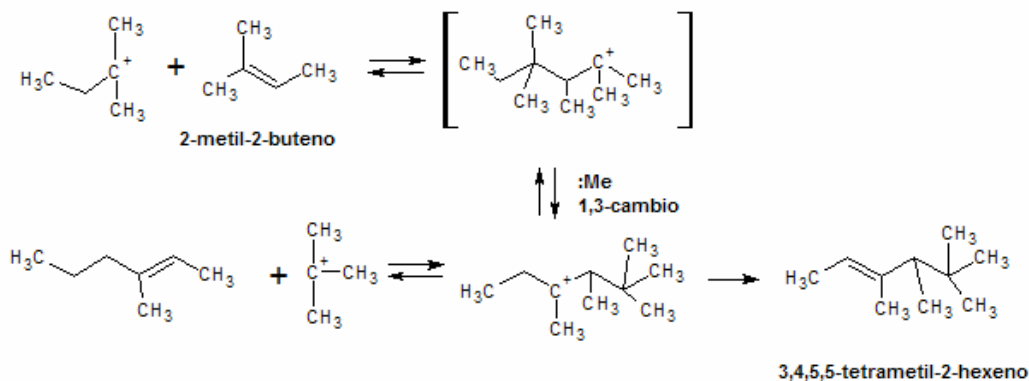


Figura 1.5.5 Mecanismo de reacción simplificado para la formación de 3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno²

La explicación del mecanismo de reacción para la formación del producto 3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno (**figura 1.5.5**) es un claro ejemplo de un mecanismo más complejo, ya que se encuentra basado en los pasos 1, 2 y 3 (**figuras 1.5.1-1.5.3**) descritos de manera general pero sufre reacomodos 1-3 metil en el carbocatión de diez carbonos. Dicho carbocatión pierde un hidrógeno para dar lugar al dímero esperado y al mismo tiempo se encuentra en equilibrio con la reacción entre un hexeno y un carbocatión de cuatro carbonos. El carbocatión de cuatro carbonos puede perder un hidrógeno para formar olefinas de cuatro carbonos o bien puede reaccionar con moléculas de isoamileno y producir olefinas de nueve carbonos. Este mecanismo es por demás interesante, ya que puede significar que en la mezcla de productos de dimerización es posible encontrar olefinas de diez y cinco carbonos y si se presentan reacciones de desintegración puede observarse la presencia de olefinas de cuatro, seis y nueve carbonos.

1.6 Termodinámica de la reacción de dimerización de 2-metil-2-buteno

En el estudio de cualquier tipo de reacción química es de suma importancia realizar el análisis termodinámico correspondiente, ya que esto permite tener un panorama más amplio del comportamiento de la reacción. El análisis del equilibrio químico ayuda a interpretar los resultados experimentales obtenidos y sirve como criterio fundamental para establecer las variables de operación del proceso. Un estudio termodinámico de la dimerización de isoamilenos es particularmente difícil debido a la escasez de propiedades disponible de la gran cantidad de isómeros posibles en el esquema reaccionante. Esto obliga a utilizar métodos de contribución de grupos.³² Simplificaciones fueron hechas para realizar el cálculo del equilibrio químico de la reacción. El procedimiento empleado se describe a lo largo de esta sección.

- *Cálculo de la constante de equilibrio de acuerdo a la ley de acción de masas*³³

La constante de equilibrio se define formalmente como el producto de actividades (a_i) de reactivos y productos (**ecuación 1.6.1**), donde ν_i : es el coeficiente estequiométrico correspondiente (negativo para reactivos y positivo para productos):

$$K_{eq} = \prod_{i=1}^{nc} a_i^{\nu_i} \quad [1.6.1]$$

Escribiendo la ecuación 1.6.1 en términos de la fugacidad real del componente i en la mezcla ($\hat{f}_i = \phi_i y_i P$) y de la fugacidad como gas ideal del componente puro ($f_i^o = \phi_i y_i P^o = P^o$) se obtiene la **ecuación 1.6.2** y como consecuencia la **ecuación 1.6.3**:

$$K_{eq} = \prod_{i=1}^{nc} \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \right)^{\nu_i} \quad [1.6.2]$$

$$K_{eq} = \prod_{i=1}^{nc} \left(\frac{\phi_i y_i P}{P^o} \right)^{\nu_i} \quad [1.6.3]$$

Reordenando términos, se obtienen las **ecuaciones 1.6.4** y **1.6.5**:

$$K_{eq} = \left(\frac{P}{P^o} \right)^{\Delta \nu} \prod_{i=1}^{nc} (\phi_i y_i)^{\nu_i} \quad [1.6.4]$$

Donde: $\Delta \nu = \sum \nu_i = \nu_{\text{productos}} - \nu_{\text{reactivos}}$

$$K_{eq} = \left(\frac{P}{P^o} \right)^{\Delta \nu} \prod_{i=1}^{nc} (\phi_i)^{\nu_i} \prod_{i=1}^{nc} (y_i)^{\nu_i} \quad [1.6.5]$$

Si definimos K_y por medio de la **ecuación 1.6.6** podemos transformar la **ecuación 1.6.5** en la **1.6.7**:

$$K_y = \prod_{i=1}^{nc} (y_i)^{v_i} \quad [1.6.6]$$

$$K_{eq} = \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{\Delta v} \left(\prod_{i=1}^{nc} (\phi_i)^{v_i}\right) K_y \quad [1.6.7]$$

El coeficiente de fugacidad en la fase gas puede ser definido mediante la **ecuación 1.6.8**:

$$\phi_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad [1.6.8]$$

La fugacidad real de i en la mezcla se puede escribir como: $\hat{f}_i = y_i f_i$ (f_i , es la fugacidad real como componente puro), de tal manera que la **ecuación 1.6.8** genera la **ecuación 1.6.9**:

$$\phi_i = \frac{y_i f_i}{y_i P} = \frac{f_i}{P} \quad [1.6.9]$$

Sustituyendo la **ecuación 1.6.9** en la **1.6.7** y reordenando términos se obtienen consecutivamente las **expresiones 1.6.10-1.6.12**.

$$K_{eq} = \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{\Delta v} \left(\prod_{i=1}^{nc} \left(\frac{\hat{f}_i}{P}\right)^{v_i}\right) K_y \quad [1.6.10]$$

$$K_{eq} = \left(\frac{P}{P^\circ P}\right)^{\Delta v} \left(\prod_{i=1}^{nc} (f_i)^{v_i}\right) K_y \quad [1.6.11]$$

$$K_{eq} = \left(\frac{1}{P^\circ}\right)^{\Delta v} \left(\prod_{i=1}^{nc} (f_i)^{v_i}\right) K_y \quad [1.6.12]$$

Definiendo: $f_i = \phi_i P$, la fugacidad real de componente puro se puede escribir la **ecuación 1.6.13**:

$$K_{eq} = \left(\frac{1}{P^\circ}\right)^{\Delta v} \left(\prod_{i=1}^{nc} (\phi_i P)^{v_i}\right) K_y \quad [1.6.13]$$

Finalmente arreglando términos surge la expresión de constante de equilibrio buscada:

$$K_{eq} = \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{\Delta v} \left(\prod_{i=1}^{nc} (\phi_i)^{v_i}\right) K_y \quad [1.6.14]$$

Una vez definida de manera general la constante de equilibrio mediante la ley de acción de masas (**ecuación 1.6.14**), debemos de encontrar la ecuación particular para la reacción estudiada.

◦ Cálculo de K_y :

La reacción de dimerización es la siguiente: $2 \text{C}_5\text{H}_{10} (\text{O}_5) \Leftrightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{20} (\text{O}_{10})$

Balance de materia:

Moles iniciales (correspondientes al tiempo inicial, $t_0 = 0$): $n_{\text{O}_5}^{\circ}, n_{\text{N}_2}^{\circ}, n_{\text{O}_{10}}^{\circ}$

Definiendo la conversión de la reacción como:

$$x_D = \frac{n_{\text{O}_5}^{\circ} - n_{\text{O}_5}}{n_{\text{O}_5}^{\circ}} \quad [1.6.15]$$

Moles (correspondientes a t , tiempo diferente a t_0):

$$n_{\text{O}_5} = n_{\text{O}_5}^{\circ} - n_{\text{O}_5}^{\circ} x_D \quad [1.6.16]$$

$$n_{\text{O}_{10}} = \frac{n_{\text{O}_5}^{\circ} x_D}{2} \quad [1.6.17]$$

$$n_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2}^{\circ} \quad [1.6.18]$$

Las moles totales:
$$n_T = n_{\text{O}_5}^{\circ} - \frac{1}{2} n_{\text{O}_5}^{\circ} x_D + n_{\text{N}_2} \quad [1.6.19]$$

Las fracciones mol correspondientes serán:

$$y_{\text{O}_5} = n_{\text{O}_5} / n_T \quad [1.6.20]$$

$$y_{\text{O}_{10}} = n_{\text{O}_{10}} / n_T \quad [1.6.21]$$

$$y_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2} / n_T \quad [1.6.22]$$

De acuerdo con la **ecuación 1.6.6** escribimos la siguiente expresión:

$$K_y = \frac{y_{\text{O}_{10}}}{(y_{\text{O}_5})^2} \quad [1.6.23]$$

◦ La presión de operación de la reacción es de 0.7697 atm y la presión de referencia es 1 atm:

$$\left(\frac{P}{P^{\circ}}\right)^{\Delta v} = \left(\frac{0.7697}{1}\right)^{-2+1} \quad [1.6.24]$$

$$\left(\frac{P}{P^{\circ}}\right)^{\Delta v} = \left(\frac{0.7697}{1}\right)^{-1} \quad [1.6.25]$$

◦ Cálculo de coeficientes de fugacidad:

$$\left(\prod_{i=1}^{nc} (\varphi_i)^{\nu_i}\right) = \frac{\varphi_{\text{O}_{10}}}{(\varphi_{\text{O}_5})^2} \quad [1.6.26]$$

Tabla 1.6.1 Coeficientes de fugacidad a diferentes temperaturas de reacción

T [°C]	φ_{O10}	φ_{O5}
150	0.96	0.99
140	0.95	0.99
130	0.95	0.99
120	0.94	0.99
110	0.94	0.98
100	0.94	0.98
90	0.93	0.98
80	0.93	0.98
70	0.92	0.98

Finalmente una vez encontrado la representación particular de todos los componentes de la **ecuación 1.6.14** para la reacción de dimerización, podemos escribir la ecuación de equilibrio por medio de la **expresión 1.6.27**:

$$K_{eq}(x_D) = \left(\frac{0.7697}{1} \right)^{-1} \frac{\varphi_{O10}}{(\varphi_{O5})^2} \frac{y_{O10}}{(y_{O5})^2} \quad [1.6.27]$$

- *Cálculo de la constante de equilibrio de la reacción en función de la temperatura:*

La definición de la constante de equilibrio de la reacción en función de la temperatura corresponde a la **ecuación 1.6.28**.

$$K_{eq}(T) = \exp \left[\frac{-(\Delta G_R)_T}{RT} \right] \quad [1.6.28]$$

Donde:

$$(\Delta G_R)_T = \sum_{i=1}^{nc} \nu_i (\Delta G_f)_T \quad [1.6.29]$$

El hecho de que la mezcla de productos está constituida por una enorme cantidad de dímeros dificultó la determinación de la energía libre de Gibbs correspondiente. Numerosos cálculos señalaron como óptimo candidato al diisoamileno para representar a la mezcla de isómeros, al encontrarse una relación muy cercana entre cálculos teóricos y experimentales. Para establecer el polinomio de energía libre de Gibbs para el diisoamileno se utilizó el método de Jacob que esta basado en cálculo de propiedades termodinámicas por medio de contribución de grupos.³⁴ Los valores de Energía libre de Gibbs empleados para reactivo y producto se muestran en la **tabla 1.6.2**.

Tabla 1.6.2 Energía libre de Gibbs de formación en función de la temperatura

$\Delta G_f \text{ [kJ/mol]} = A + BT + CT^2$			
Compuesto	A	B	C
2-metil-2-buteno	-44.55	3.36E-01	4.10E-05
Diisoamileno	-168.26	1.06E+00	-3.62E-04

- *Construcción de la curva de equilibrio:*

Igualando la constante de equilibrio en función de la conversión con la constante de equilibrio en función de la temperatura, **ecuaciones 1.6.27 y 1.6.28** respectivamente, se obtiene la **ecuación 1.6.31**.

$$K_{eq}(T) = K_{eq}(x_D) \tag{1.6.30}$$

$$\exp\left[\frac{-(\Delta G^{\circ}_R)_T}{RT}\right] = \left(\frac{0.7697}{1}\right)^{-1} \frac{\varphi_{O10} y_{O10}}{(\varphi_{O5})^2 (y_{O5})^2} \tag{1.6.31}$$

Para un valor dado de temperatura y de concentración inicial de reactivo se itera la **ecuación 1.6.31** para encontrar el valor de conversión de equilibrio respectivo. Es así como se generan las parejas de datos [T,x_D] que dan lugar a la curva de equilibrio. A continuación se presenta la curva de equilibrio de la reacción de dimerización (**figura 1.6.1**) de isoamilenos correspondiente a una concentración de 2-metil-2-buteno de 50, 55 y 59 % mol (balance en N₂).

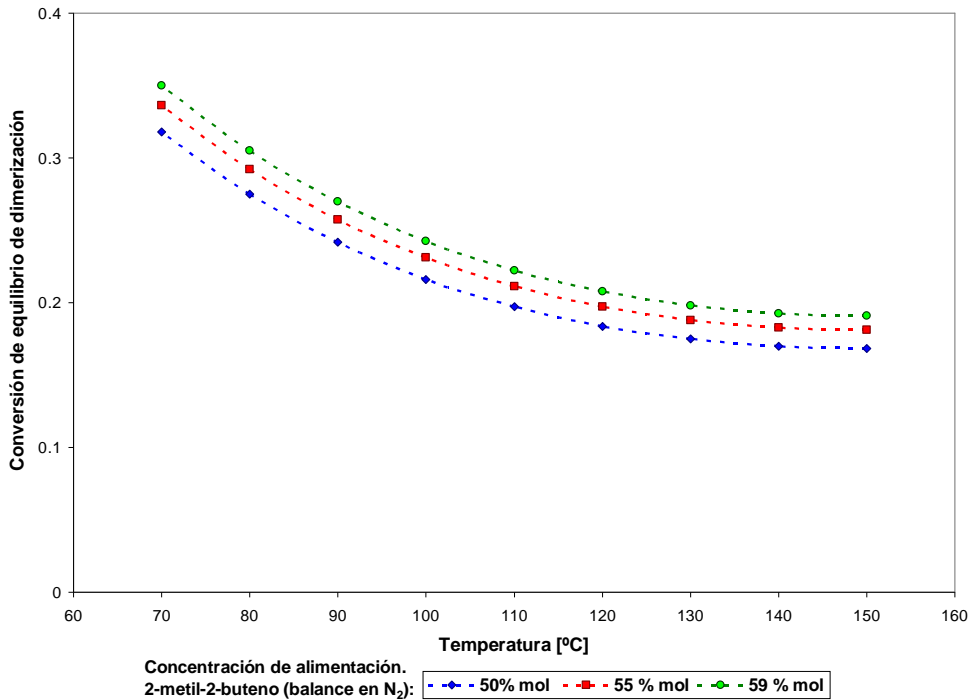


Figura 1.6.1 Curva de equilibrio de la reacción de dimerización de isoamilenos

Referencias

-
- ¹ (a) Schneider, Liebig's Ann. Chem. 157 (1871) 207. (b) Wischnegradsky, Ber. Deu. Chem. Ges. 8 (1875) 434. (c) Butlerow, Liebig's Ann. Chem. 189 (1878) 75. (d) J. Kondakow, J. Prakt. Chem. 54 (1896) 454. (e) Michael, Zeidler, Liebig's Ann. Chem. 385 (1911) 252. (f) J.F.Norris, J.M.Joubert, J. Am. Chem. Sci. 49 (1927) 873.
- ² F.C. Whitmore y W.A. Mosher, *The depolymerization of 3,4,5,5-Tetramethyl-2-hexene and 3,5,5-Trimethyl-2-heptene in relation to the dimerization of isoamylenes*, JACS 68 (1946) 281.
- ³ R.A. Innes y H.E. Swift, *The cracking of diisoamylenes*, American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry 17 (2) (1972) B13–B18.
- ⁴ D.E. Murphy y P.C. Lane, *Oligomerization of 2-methyl-2-butene in sulfuric and sulfuric-phosphoric acid mixtures*, Ind. Eng. Chem Prod. Res. Dev. 14 (1975) 167.
- ⁵ A.D. Renzi, A. Panunzi y A. Vitagliano, *Cationic dimerization of olefins by a cationic platinum (II) complex*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 2 (1976) 47.
- ⁶ R.M. Boden, *Branched chain olefinic alcohols, thiols, esters and ethers, organoleptic uses thereof, and intermediates therefor*, US Int. 4, 375, 005, 22 Feb (1983); *Chem. Abstr.*, 99 (1983) 5194v.
- ⁷ K. Hatakeyama y Y. Mamoru, *Oligomerization of lower hydrocarbons*, Jpn. Pat. 01 24, 890, 26 Jan (1989); *Chem. Abstr.* 112 (1990) 59498c.
- ⁸ N.F. Shah y M.M. Sharma, *Dimerization of isoamylenes: Ion exchange resin and acid-treated clay as catalysts*, React. Polym. 19 (1993) 181.
- ⁹ V.J. Cruz, J.F. Izquierdo, F. Cunill, J. Tejero, M. Iborra y C. Fité, *Acid ion-exchange resins catalysts for the liquid-phase dimerization/etherification of isoamylenes in methanol or ethanol presence*, React. Funct. Polym. 65 (2005) 149.
- ¹⁰ V.J. Cruz, R. Bringué, F. Cunill, J.F. Izquierdo, J. Tejero, M. Iborra y C. Fité, *Conversion, selectivity and kinetics of the liquid-phase dimerisation of isoamylenes in the presence of C1 to C5 alcohols catalysed by a macroporous ion-exchange resin*, J. Catal. 238 (2006) 330.

- ¹¹ V.J. Cruz, R. Bringué, F. Cunill, J.F. Izquierdo, J. Tejero, M. Iborra y C. Fité, *Kinetic modelling of the liquid-phase dimerisation of isoamylenes on Amberlyst 35*, J. Catal. 67 (2007) 210.
- ¹² R.M. Boden, L. Dekker, F.L. Schmitt, L. Van y G. Augustinus, *Mixture of aliphatic C10-branched olefin epoxides and their organoleptic use in augmenting or enhancing the aroma of perfumes and/or articles*, US Pat. 4,335,009, 15 Jun (1982); Chem. Abstr. 97 (1982) 98176n.
- ¹³ R.M. Boden, *Branched ketones and their organoleptic uses*, US Pat. 4, 346, 237, 24 Aug (1982); Chem. Abstr. 98 (1983) 8094c.
- ¹⁴ P.T. Klemarczyk, R.P. Belko y R.M. Boden, *Unsaturated aldehydes and their organoleptic uses*, US Pat. 4,374,053, 15 Feb (1983); Chem. Abstr. 98 (1983) 160248p.
- ¹⁵ R.M. Boden, *Aliphatic branched olefin dioxolanes, dithiolanes, and oxathiolanes and their uses in augmenting or enhancing the aroma and/or taste of consumable materials*, US Pat. 4,390,462, 28 Jun (1983); Chem. Abstr. 99 (1982) 88186t.
- ¹⁶ R.M. Boden y J.H. Geiger, Jr., *Aliphatic C11-branched chain aldehydes and alcohols and uses thereof in augmenting or enhancing the aroma of perfumes, colognes and/or perfumed articles*, US Pat. 4,357,247, 02 Nov (1982); Chem. Abstr., 98 (1983) 59764d.
- ¹⁷ R.M. Boden, *3,4,5,6,6-Pentamethyl-2-heptanol, its alkyl homologs and their organoleptic uses*, US Pat. 4,391,999, 05 Jul (1983); Chem. Abstr. 99 (1983) 121806v.
- ¹⁸ A.M.Al-Jarallah *et al.*, *Ethylene dimerization and oligomerization to butene-1 and linear α -olefins*, Catal. Today 14 (1) (1992) 45-47.
- ¹⁹ M. Marchionna, M. Di Girolamo y R. Patrini, *Light olefins dimerization to high quality gasoline components*, Catal. Today 65 (2001) 397.
- ²⁰ A. K. Ghosh y R. A. Kydd, *Fluorine-Promoted Catalysts*, Catalysis Reviews 27 (4) (1985) 539.

- ²¹ W. Zhang y M. Sun, R. Prins, *Multinuclear MAS NMR Identification of fluorine species on the surface of fluorinated γ -alumina*, J. Phys. Chem. B. 106 (2002) 11805.
- ²² M. Moreno et al., *Identification of the active acid sites of fluorinated alumina catalysts dedicated to n-butene/isobutene alkylation*, Appl. Catal. A: Gen. 251 (2003) 369.
- ²³ P. J. Chupas y C.P. Grey, *Surface modification of fluorinated aluminas: Application of solid state NMR spectroscopy to the study of acidity and surface structure*, J. Catal. 224 (2004) 69.
- ²⁴ J. B. Peri, *The effect of fluoride on surface "acid" sites on γ -alumina and silica-alumina*, J. Phys. Chem. 72 (4) (1968), 2917.
- ²⁵ A. M. Filippini, *Catalizadores de alúmina fluorada para la producción de alquilado mediante la reacción de isobutano con butenos con especificaciones para su uso en gasolinas reformuladas*, Tesis (Licenciatura en Ingeniería Química)-UNAM, Facultad de Química, México, 2004.
- ²⁶ D. O. Bobadilla, *Alquilación de isobutano en presencia de alúmina fluorada*, Tesis (Licenciatura en Ingeniería Química)-UNAM, Facultad de Química, México, 2007.
- ²⁷ P.O. Scokart et al., *The chemistry and surface chemistry of fluorinated alumina*, J. Colloid Interface Sci. 70 (2) (1979), 209.
- ²⁸ F.P. Kerkhof et al., *Structure and activity of fluorinated alumina. 2. Nature of the active site for 2-methylpropene oligomerization*, J. Colloid Interface Sci. 77 (1) (1980) 120.
- ²⁹ C. N. Satterfield, *Heterogeneous catalysis in practice*, Mc. Graw Hill, USA, 1980.
- ³⁰ L. A. Carbajal, *Alquilación de isobutano con isobutileno en un proceso cíclico heterogéneo*, Tesis (Licenciatura en Ingeniería Química)-UNAM, Facultad de Química, México, 2007.
- ³¹ R. Morrison y R. Boyd, *Organic Chemistry*, 3^a ed., Allyn and Bacon, Inc., USA, 1976.

³² G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 5, Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, 1997.

³³ J. Smith y H. C. Van Ness, *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, 4ª ed., Mc. Graw Hill (1987).

³⁴ R.C.Reid, J. M. Prausnitz y B. E. Poling, *The properties of gases and liquids*, 4ª ed., Mc. Graw Hill, USA, 1987.

Capítulo 2. Actividades Experimentales

El proceso catalítico de dimerización, se lleva a cabo en distintas etapas (figura 2.1) que consisten en la preparación del catalizador, estudio de actividad catalítica en fase gas (incluyen la carga del sólido al reactor, pretratamiento in-situ de la alúmina fluorada –activación-, pruebas de actividad catalíticas y análisis cuantitativo de productos por medio de cromatografía de gases), evaluación de propiedades físicas y químicas del catalizador empleando técnicas de caracterización de sólidos y finalmente el análisis cualitativo de condensados de productos con distintos métodos de identificación de compuestos en fase líquida.

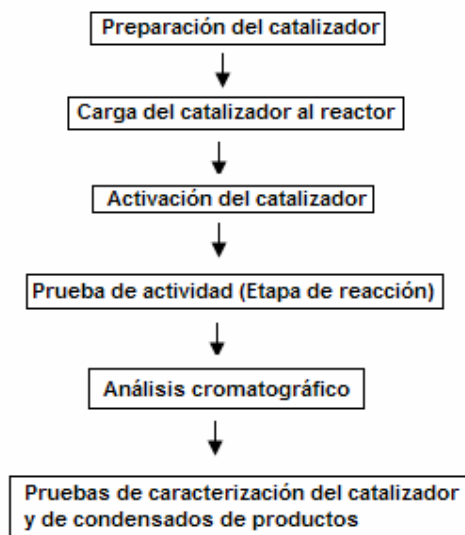


Figura 2.1 Diagrama de flujo de actividades experimentales

2.1 Preparación del Catalizador: Alúmina fluorada (Al_2O_3-F)

El método de preparación de la alúmina fluorada ha sido desarrollado en trabajos previos,^{1,2,3} en los cuales se encontraron condiciones óptimas en el procedimiento que permiten obtener escenarios favorables para llevar a cabo reacciones de oligomerización de olefinas de bajo peso molecular. El método empleado es el de impregnación con exceso de solución, el cual involucra tres pasos:⁴ (1) Poner en contacto el soporte (γ -alúmina DeseCamen) con la solución de impregnación (NH_4F –Mallinckrodt 99.9%) por un período de tiempo necesario para lograr una impregnación total (cinco horas). (2) Secado del soporte para remover el líquido remanente (filtración y lavado). (3) Calcinación del catalizador.

Procedimiento:

1. Triturar alúmina y tamizar con una malla tamaño 40.
2. Pesar la cantidad de gramos de alúmina de acuerdo al tamaño del lote de catalizador que se desee obtener. $m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$.
3. Determinar la cantidad de fluoruro de amonio, $m_{\text{NH}_4\text{F}}$, necesario para impregnar la alúmina pesada en el paso 2 mediante la **ecuación 2.1.1**, considerando el porcentaje nominal de flúor que se requiera en el catalizador final.

$$m_{\text{NH}_4\text{F}} = m_{\text{Al}_2\text{O}_3} \frac{Pm_{\text{NH}_4\text{F}}}{Pm_{\text{F}}} \left(\frac{x_{\text{F}}}{1 - x_{\text{F}}} \right) \quad [2.1.1]$$

4. Preparar la solución de impregnación empleando la masa de fluoruro de amonio determinada en el paso 3 y agua des-ionizada (100 ml de solución por cada 10 g de alúmina pesada en el paso 2).
5. Colocar en un matraz Erlenmeyer la cantidad de alúmina determinada en el paso 2 y la solución de fluoruro de amonio preparada en el paso 4. Poner el sistema en agitación continua por 5 horas.
6. Filtrar el sólido y lavarlo con agua des-ionizada hasta que la solución remanente tenga un pH de 5.
7. Secar el sólido por 12 horas como mínimo en una estufa a 120 °C.
8. Colocar el sólido en una celda de cuarzo y conectarla a un flujo continuo de 80 ml/min de N_2 (g). Calcinarlo en una mufla durante 4 horas a 500 °C.
9. Dejar enfriar el sólido con el flujo de nitrógeno del paso 8 y una vez frío tamizar el catalizador de modo que las partículas del mismo tengan un tamaño entre malla 14 y 16 (hacer pastillas si es necesario).
10. Almacenar el catalizador en un frasco de vidrio. Dicho frasco se debe guardar en un desecador.

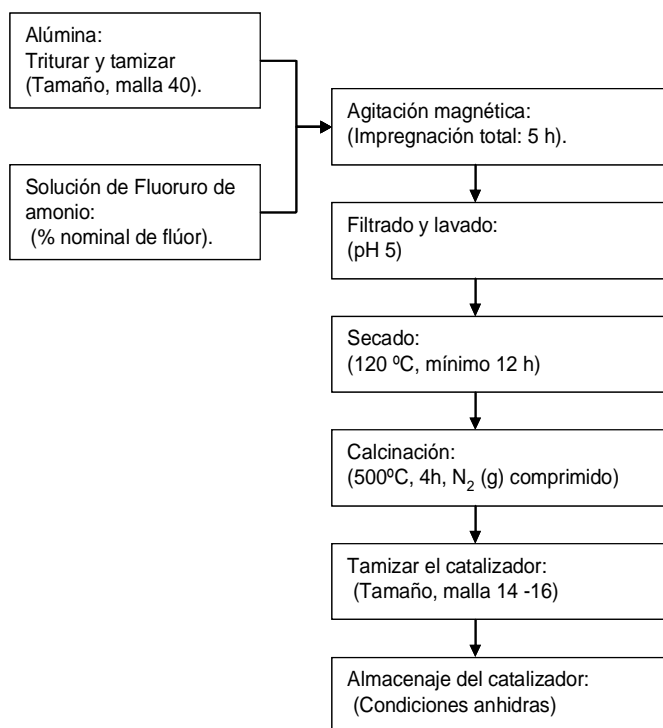


Figura 2.1.1 Esquema sintetizado correspondiente a la preparación del catalizador de alúmina fluorada

2.2 Estudio de la actividad catalítica

2.2.1 Descripción del sistema experimental de reacción

El equipo necesario para llevar a cabo el proceso de dimerización consta de un reactor tubular de lecho fijo (ISRI: In Situ Research Instruments, diámetro de 1.08 cm) con horno de calentamiento (Applied Test System, temperatura máxima de 900°C). La entrada del reactor está conectada a un tanque de nitrógeno (nitrógeno comprimido Praxair, grado 4.8). La alimentación de nitrógeno se divide en dos líneas por medio de un by pass. Una de las líneas permite la alimentación fresca de nitrógeno y la otra entra y sale a un saturador, donde el nitrógeno sirve como acarreador del reactivo (2-metil-2-buteno, Sigma-Aldrich, tech., 90%, CAS: 513-35-9).

El saturador es un recipiente de vidrio que contiene al reactivo (2-metil-2-buteno). Éste cuenta con un manómetro (para verificar que el contenedor no se presurice) y se encuentra sumergido en un baño de agua, cuya temperatura es monitoreada por medio de un termómetro para que en caso de que existan variaciones en el baño se agregué agua fría o caliente según se requiera y de esta manera se

mantenga invariable la temperatura, permitiendo así, la alimentación de una concentración constante de reactivo durante todo el período de reacción.

Todas las líneas tienen válvulas y controladores de flujo (Brooks Instruments 5850E series), que permiten realizar la alimentación por separado o de manera conjunta de cada una de ellas. Los controladores de flujo y presión de las líneas, y los correspondientes a temperatura y presión del reactor se encuentran controlados por el programa de cómputo (HP100).

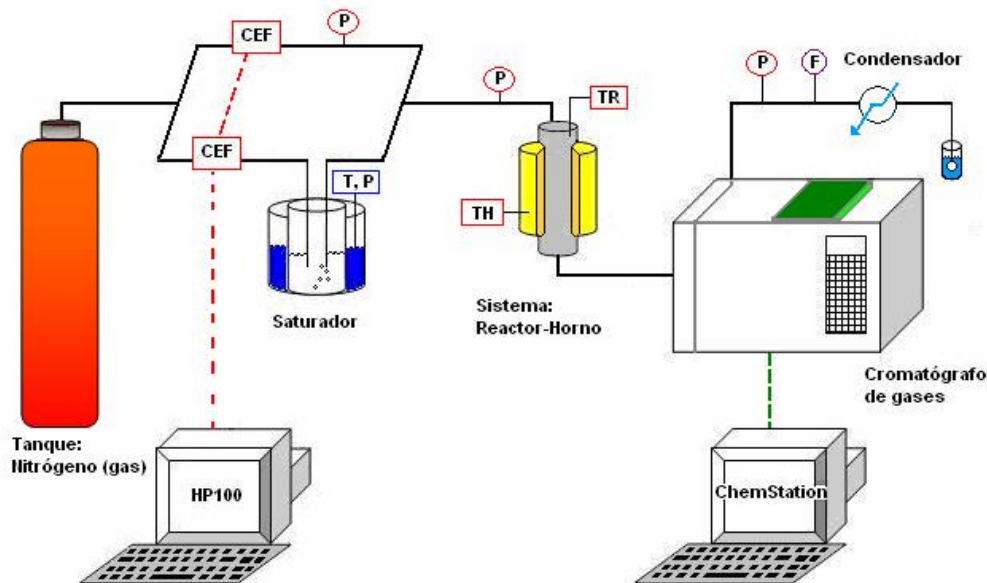
La salida del reactor está acoplada en línea con un cromatógrafo de gases (Agilent, HP6890 plus, con una columna HP-5 (Crosslinked 5%) PH ME Siloxano de 30 m de largo, 0.32 mm de diámetro, 0.25 μm de espesor de película y un detector de ionización de flama –GC-FID-), de manera que se pueden realizar inyecciones automáticas de la corriente de salida del reactor. El cromatógrafo se encuentra conectado a una estación de computo (ChemStation) que permite la adquisición y procesamiento de los datos cromatográficos. La corriente de salida del reactor es enfriada con un condensador cuyo sistema de enfriamiento es agua a $\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, el condensado resultante es inyectado a un equipo de detección selectivo de masas.

Es importante mencionar que en múltiples ocasiones se acopló a la salida del reactor un sistema de detección cromatográfico de gases con espectroscopia de masas (GC-MSD), con la finalidad de caracterizar directamente el efluente gaseoso de salida del reactor. La separación de la mezcla se realizó en un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama (Agilent HP6890, con una columna Petrocol DH de 100 m de largo, 0.25 mm de diámetro, 0.5 μm de espesor de película y un detector de ionización de flama –GC-FID-). La identificación de los productos se llevó a cabo empleando un detector selectivo de masas (5973Network MSD, acarreador He).

El esquema experimental (**figura 2.2.1.1**) fue empleado para realizar todas las pruebas correspondientes al proceso de dimerización, con excepción de la prueba en la cual se trabajó con reactivo puro como alimentación al sistema reaccionante. En dicho experimento la diferencia fue que en vez de suministrar el reactivo por medio de un saturador, se empleó una línea independiente a la de nitrógeno que estaba conectada directamente a un tanque de 2-metil-2-buteno en fase líquida. El tanque era calentado a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ para lograr que todo el reactivo se encontrara en fase gas y de este modo fuera alimentado al reactor. El método de análisis cromatográfico fue el mismo

que en los experimentos que se llevaron a cabo con dilución de nitrógeno (**sección 2.2.5**).

En la **figura 2.2.1.1** se encuentra representado el esquema relativo al sistema experimental descrito. En complemento, la **figura 2.2.1.2** presenta el diagrama de flujo correspondiente a dicho sistema experimental, ejemplificando las etapas correspondientes a la alimentación de reactivo, prueba de actividad catalítica, cuantificación e identificación de productos.



Gas de alimentación:

Nitrógeno comprimido, Praxair, grado 4.8.

Cromatógrafo de gases (Software HP ChemStation):

Modelo: HP6890. Columna: HP-5 PH ME Siloxano. Longitud de la columna: 30 m. Diámetro: 0.32 mm, Espesor de película: 0.25 μm .

Sistema Reactor-Horno:

Reactor: Tubo de acero inoxidable. Diámetro de 1.08 cm. Con malla integrada para soportar el catalizador sólido.

Horno: (Applied Test System). Temperatura máxima de 900°C.

Sistema de control: (Software HP100):

Controles electrónicos de flujo (CEF). Control de temperatura del reactor (TR). Control de la temperatura del horno (TH). Medidores de presión a la entrada y salida del reactor (P).

Medidor digital de flujo volumétrico: (F)

Saturador:

Cuenta con termómetro, manómetro y baño de agua a determinada temperatura. Contiene al reactivo (Sigma-Aldrich, 2 metil-2-buteno, tech, 90%, CAS 513-35-9).

Condensador: Sistema que utiliza como refrigerante agua de enfriamiento $\sim 5^\circ\text{C}$. Está acoplado con sistema de almacenaje de condensado (baño de agua-hielo).

Figura 2.2.1.1 Esquema del sistema experimental

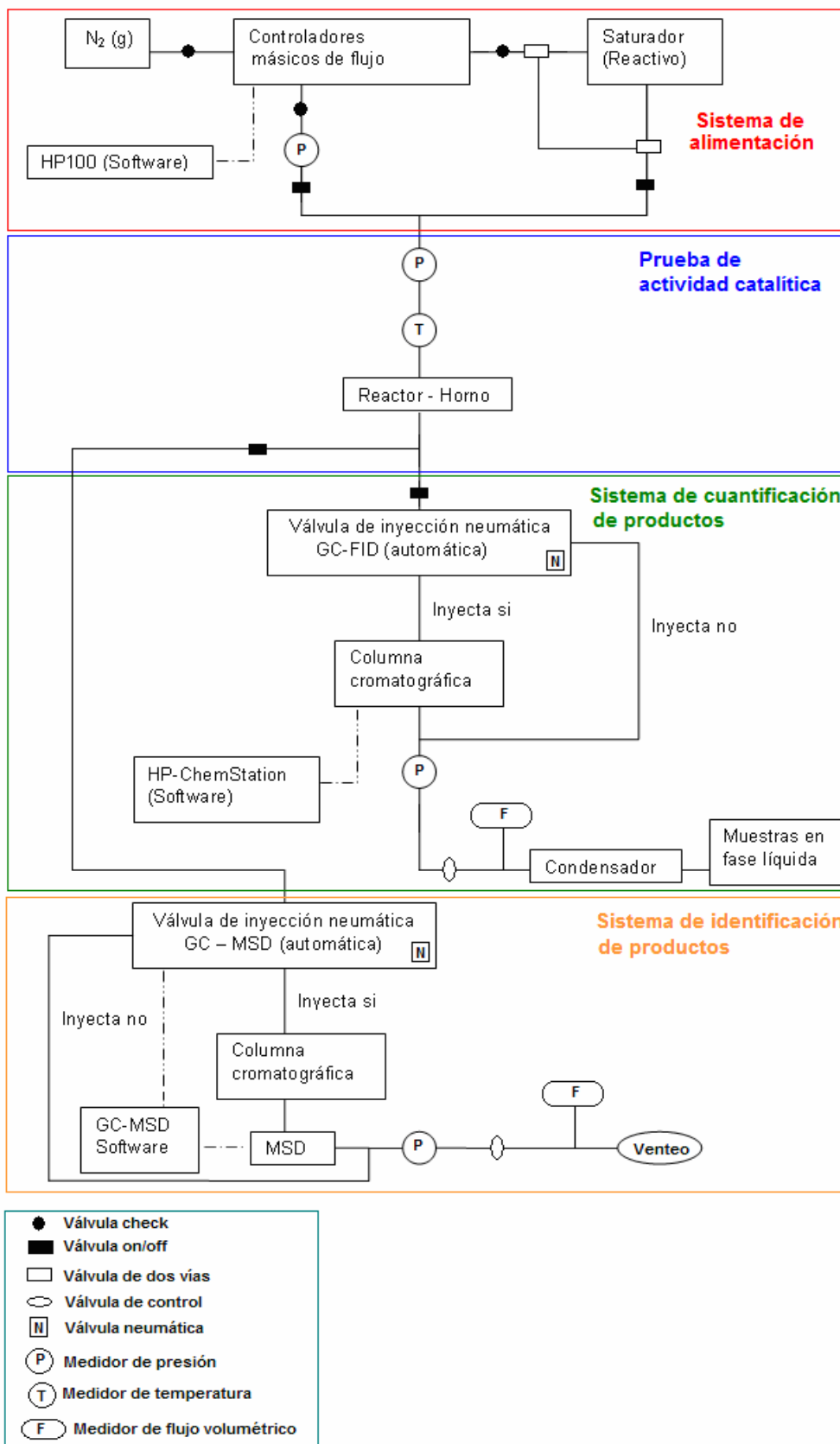


Figura 2.2.1.2 Diagrama de flujo del sistema experimental

2.2.2 Carga del catalizador

El reactor se carga con la cantidad de gramos de alúmina fluorada de acuerdo a la prueba de actividad catalítica que se necesite realizar. El sólido debe tener el tamaño de partícula descrito en el paso 9 (preparación de catalizador), ya que partículas muy finas provocan caídas de presión significativas y muy grandes pueden ocasionar problemas de difusión interna (en catalizadores porosos, diámetros de partícula grandes implican una mayor distancia a recorrer por el reactivo al interior del sólido. La consecuencia es una rapidez de reacción baja).

El sistema se presuriza con nitrógeno para corroborar que no existan fugas en el reactor y en las tuberías. Cuando el reactor no se encuentra en operación, también es presurizado para evitar que el catalizador entre en contacto con la humedad del ambiente u otra sustancia que se pueda depositar en la superficie del mismo y que ocasione un decremento en su actividad catalítica.

2.2.3 Activación del catalizador

La activación del catalizador es un tratamiento in-situ que se lleva a cabo antes de realizar la reacción. Este tratamiento sirve para eliminar la humedad presente en la superficie de la alúmina fluorada, ya que el sólido al estar en contacto con el medio ambiente fácilmente se humidifica (causando un decremento en la fuerza ácida de los sitios protonados)⁵. En trabajos previos,^{1,2,3} se demostró que en el proceso de dimerización de olefinas de cuatro carbonos empleando como catalizador alúmina fluorada se requiere que se lleve a cabo la activación del catalizador, ya que de este modo se obtienen mejores resultados de conversión y selectividad hacia los productos deseados.

En el presente proyecto se establecieron las condiciones de activación tomando como base los resultados óptimos de trabajos anteriores y realizando pruebas de actividad empleando distintas condiciones de activación en la reacción de dimerización de 2-metil-2-buteno. Se eligieron los escenarios con los que se obtuvieron mejores resultados. Aunado a lo anterior, se realizaron algunas pruebas de caracterización para tratar de comprender las modificaciones en área superficial y en acidez que sufre el sólido al llevar a cabo este tratamiento. Dichas pruebas contribuyeron a la elección de las condiciones empleadas para llevar a cabo la activación del catalizador.

El procedimiento de activación empleado es el siguiente:

1. Alimentar N_2 (g).
2. Calentar el reactor a 450 °C.
3. Ajustar la presión del reactor en 65 psi y el flujo de salida en 60 mL/min.
4. Conservar las condiciones de presión, temperatura y flujo de gas por 1 h.
5. Disminuir la temperatura del reactor y presurizarlo, manteniéndolo así hasta que se efectúe la reacción de dimerización.

2.2.4 Pruebas de actividad catalítica

Procedimiento

El procedimiento para llevar a cabo la reacción de dimerización de 2-metil-2-buteno empleando como catalizador alúmina fluorada es descrito a continuación:

1. Carga del saturador

- El saturador se carga con reactivo 2-metil-2-buteno.
 - Se pesa (manteniéndolo en baño de hielo para evitar pérdida por la volatilización del reactivo).
 - Se conecta rápidamente el saturador a la línea de nitrógeno correspondiente y se coloca en un baño de agua que se encuentra a una temperatura fija (establecida según convenga en la prueba de actividad que se vaya a llevar a cabo. El intervalo de temperaturas que se utilizó fue de 17-25 °C).
2. Alimentar corriente fresca de N_2 al reactor (g).
 3. Calentar el reactor a la temperatura de operación a la que se desee llevar a cabo la prueba. Intervalo empleado [60 -150 °C]
 4. Abrir completamente la válvula de salida del reactor de manera que el sistema trabaje a presión atmosférica.
 5. Alimentar corriente de N_2 (g) que acarrea reactivo.
 6. Regular con el programa de cómputo HP100 (según la dilución de olefina que se quiera tener) el flujo de la alimentación fresca de N_2 (g) y olefina/ N_2 .
 7. Una vez alcanzadas condiciones estables de flujo, temperatura y presión en el sistema se deja que se lleve a cabo la reacción durante el periodo de tiempo preestablecido.
 8. El seguimiento de la reacción se realiza mediante el muestreo del efluente del reactor cada 70 minutos. Para esto se programan inyecciones automáticas empleando la válvula neumática acoplada al cormatógrafo.

9. Al concluir el período de reacción, la alimentación de reactivo se suspende. El reactor se enfría a temperatura ambiente, se descarga el catalizador y se identifica para posteriores pruebas de caracterización.
10. El saturador se pesa para evaluar la cantidad de reactivo consumido (el contenedor de reactivo al ser descargado debe ser colocado en un baño de hielo, para evitar pérdida de 2-metil-2-buteno).
11. Para limpiar el equipo de reacción, se coloca el reactor vacío y se pasa un flujo de nitrógeno de 100 ml/min por todo el equipo. Se realizan inyecciones continuas con un método cromatográfico isotérmico que mantiene el horno del cromatógrafo a 250 °C. La limpieza se suspende cuando en los cromatogramas no aparecen trazas importantes de reactivo y/o productos.
12. Para que el cromatógrafo pueda ser apagado se debe enfriar el horno, la válvula auxiliar, el detector y el puerto de inyección a una temperatura menor a 100°C.

2.2.5 Método cromatográfico

Las condiciones de análisis del cromatógrafo utilizadas se encuentran especificadas en la **tabla 2.2.5.1**.

Tabla 2.2.5.1 Condiciones cromatográficas de análisis

Válvula auxiliar	
Temperatura [°C]	170
Columna	
Dimensiones	30 m , 0.32 mm, 0.25 μ m
Presión [psi]	2.4
Flujo [mL/min]	0.4
Velocidad [m/min]	9
Modo	Flujo constante
Detector trasero (FID)	
Temperatura [°C]	250
Flujo H ₂ (g) [mL/min]	50
Flujo Aire [mL/min]	400
Modo	Enmascaramiento constante
Enmascaramiento N ₂ (g) [mL/min]	15
Puerto de inyección trasero (FID)	
Temperatura [°C]	165
Presión [psi]	2.4
Dilución (split ratio) *	10
Fujo total [mL/min]	4.8

* Split: Dilución de la muestra inyectada con N₂(g) para obtener una determinada resolución de las señales cromatográficas. Split igual a diez significa que 1/11 de muestra es inyectada y 10/11 van a venteo.

El método cromatográfico empleado se estableció con base en criterios que permitieran obtener una buena separación y resolución de las señales cromatográficas de productos y reactivos. El programa de temperatura del horno seleccionado se presenta en la **tabla 2.2.5.2** y **figura 2.2.5.1**.

Tabla 2.2.5.2 Método cromatográfico. Programa no isotérmico de temperatura del horno

Rampa [°C/min]	Temperatura [°C]	Tiempo [min]	Tiempo total [min]
-----	35	11	11
7	70	15	31
5	150	10	57
60	250	5	64
100	35	1	67

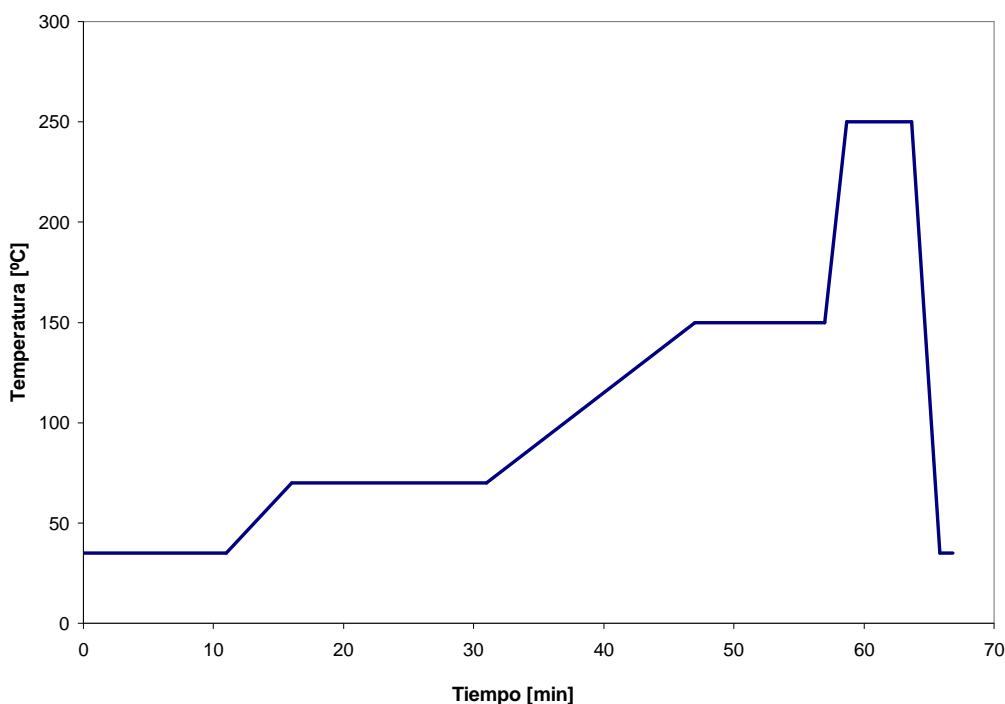


Figura 2.2.5.1 Método cromatográfico. Programa no isotérmico de temperatura del horno

En la **tabla 2.2.5.3** están reportados los tiempos de elusión correspondientes al programa de temperatura y condiciones cromatográficas descritas. Es importante mencionar que se realizó la inyección de alfa-olefinas junto con la mezcla de productos para emplearlos como compuestos de referencia, los tiempos de elusión pertenecientes a dichos alquenos se encuentran en la **tabla 2.2.5.4**.

Tabla 2.2.5.3 Duración del método cromatográfico

Etapa cromatográfica	Tiempo de retención [min]
Reactivo (C ₅ H ₁₀)	[7-10]
Ligeros	[11-24]
Dímeros (C ₁₀ H ₂₀)	[25-40]
Trímeros (C ₁₅ H ₃₀)	[41-57]
Limpieza	[58-64]
Enfriado del horno	[64-70]

Tabla 2.2.5.4. Tiempos de retención de alfa-olefinas lineales

alfa-olefina	Tiempo de retención [min]
n-octeno	19.7
n-noneno	27.5
n-deceno	35.0
n-tetradeceno	42.4

2.2.6 Análisis cuantitativo

Debido a que en el presente trabajo experimental no se contó con estándares de los productos obtenidos, se empleó el método de Factor de Respuesta Teórico para determinar la composición de cada compuesto presente en la corriente gaseosa de salida del reactor. El método utiliza un número adimensional denominado Factor de Respuesta que depende del tipo de muestra y del detector con los que se esté trabajado; para el caso de un detector F.I.D y muestras de hidrocarburos, este factor sólo es función del número de átomos de carbono y de hidrógeno que contiene la molécula del compuesto detectado. Para el cálculo del factor, se debe referir el valor a un hidrocarburo base, en este caso se empleó como referencia n-heptano, utilizando la **ecuación 2.2.6.1.**⁶

$$F_{Ri} = \frac{(CC_N + HH_N)}{CC_N} K_R \quad [2.2.6.1]$$

Una vez que se obtiene el factor de respuesta teórico de cada componente, que para el caso de olefinas es invariable y corresponde a un valor de 0.9798813, se procede a calcular la fracción masa de cada compuesto, mediante la **ecuación 2.2.6.2:**

$$x_i = \frac{A_i F_{R_i}}{\sum_{i=1}^{n_c} A_i F_{R_i}} \quad [2.2.6.2]$$

La fracción masa se multiplica por la cantidad de gramos por unidad de tiempo de reactivo alimentado, de este modo se determina la masa por unidad de tiempo de todos los productos (**ecuación 2.2.6.3**). Posteriormente se divide entre el peso molecular correspondiente para obtener las moles por unidad de tiempo de cada especie (**ecuación 2.2.6.4**).

$$m_i = (m^{\circ}_{O_5})(x_i) \quad [2.2.6.3]$$

$$F_i = \frac{m_i}{P_{m_i}} \quad [2.2.6.4]$$

Los parámetros empleados como criterios de evaluación de las pruebas de actividad catalíticas realizadas fueron la conversión y la selectividad de productos. Dichas variables se calcularon de acuerdo a las **ecuaciones 2.2.6.5- 2.2.6.12**.

Conversión del reactivo: $x = \frac{F^{\circ}_{O_5} - F_{O_5}}{F^{\circ}_{O_5}} \quad [2.2.6.5]$

Escrita de otra manera: $x = \frac{\left(\frac{9}{5}\right)F_L + 2F_D + 3F_{Tr}}{F^{\circ}_{O_5}} \quad [2.2.6.6]$

Las selectividades de los productos:

$$S_L = \frac{\left(\frac{9}{5}\right)F_L}{F^{\circ}_{O_5} x} \quad [2.2.6.7]$$

$$S_D = \frac{2F_D}{F^{\circ}_{O_5} x} \quad [2.2.6.8]$$

$$S_T = \frac{3F_{Tr}}{F^{\circ}_{O_5} x} \quad [2.2.6.9]$$

$$S_L + S_D + S_T = 1 \quad [2.2.6.10]$$

Conversión de la reacción de dimerización: $x_D = \frac{2F_D}{F^{\circ}_{O_5}} \quad [2.2.6.11]$

Conversión de la reacción de trimerización: $x_{Tr} = \frac{3F_{Tr}}{F^{\circ}_{O_5}} \quad [2.2.6.12]$

2.2.7 Parámetros de reacción estudiados

Los parámetros analizados al llevar a cabo la reacción de dimerización fueron el contenido de flúor en la alúmina, concentración de reactivo, temperatura de reacción y espacio velocidad. Los intervalos de estudio correspondientes se encuentran reportados en la **tabla 2.2.7.1**.

Tabla 2.2.7.1 Parámetros de reacción estudiados

Parámetro	Intervalo
Flúor en la alúmina (% nominal)	0 - 5
$y^{\circ}_{O_5}$ (balance en N_2 (g))	0.3 - 1
Temperatura [°C]	60 - 150
Presión [atm]	0.77
WHSV [h^{-1}]	1.2 - 6.7

La concentración de alimentación de reactivo en nitrógeno se calculó de la siguiente manera (Fracción mol del 2-metil-2-buteno - $y^{\circ}_{O_5}$ -):

$$F^{\circ}_{N_2} = \frac{P(f_{N_2})}{RT_a} \quad [2.2.7.1]$$

$$F^{\circ}_{O_5} = \frac{m_{O_5}}{Pm_{O_5}} \quad [2.2.7.2]$$

$$y^{\circ}_{O_5} = \frac{F^{\circ}_{O_5}}{F^{\circ}_{O_5} + F^{\circ}_{N_2}} \quad [2.2.7.3]$$

El WHSV se calculó en función del reactivo, de la siguiente manera:

$$WHSV = \frac{m^{\circ}_{O_5}}{w} \quad [2.2.7.4]$$

Es importante mencionar que el espacio tiempo ($WHSV^{-1}$) calculado a partir de la **ecuación 2.2.6.4** no representa el tiempo de contacto real del reactivo con el catalizador (θ_c). Sin embargo, existe una correspondencia directamente proporcional entre ambos tiempos (Por ejemplo, $WHSV^{-1} = 0.14$ h equivale a $\theta_c = 2.3$ s, mientras que $WHSV^{-1} = 0.62$ h equivale a $\theta_c = 10$ s). Si se desea conocer el tiempo de contacto real del reactivo se debe calcular a partir de variables volumétricas en lugar de másicas, mediante la **ecuación 2.2.7.5**

$$\theta_c = \frac{V_{O_5}}{V_{cat}} \quad [2.2.7.5]$$

Donde:
$$V_{O_2} = \frac{m_{O_2}^o}{Pm_{O_2}} \frac{RT}{P} \quad [2.2.7.6]$$

$$V_{cat} = \frac{w}{\rho_{cat}} \quad [2.2.7.7]$$

2.3 Pruebas de caracterización

2.3.1 Caracterización de sólidos

Con la finalidad de evaluar las propiedades físicas, morfológicas, de superficie y de seno del sólido de los catalizadores de alúmina fluorada empleados, se decidió recurrir a distintos métodos de caracterización de sólidos (la descripción general de las técnicas se encuentra en el **apéndice 2.1**).

- Propiedades morfológicas:
 - Adsorción de nitrógeno para determinación de área específica (BET), volumen específico de poro (BJH), tamaño de poro promedio (BJH) y distribución de tamaño de poro (BJH y DFT).
 - Microscopía electrónica de barrido

- Propiedades de superficie y seno del sólido:
 - Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD)
-Distribución de fuerza ácida-
 - Quimisorción de amoníaco
 - Espectroscopia de infrarrojo
 - Espectroscopia de rayos X de dispersión de electrones (EDSX)
 - Difracción de rayos X
 - Termo-gravimetría/Análisis termo-diferenciales (TG/DTA)

Todas las técnicas de caracterización de sólidos fueron llevadas a cabo en distintos laboratorios en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química (UNAM) con excepción de las pruebas de adsorción de nitrógeno (medición de área superficial, volumen de poro, distribución de tamaño de poro), quimisorción de amoníaco y desorción de amoníaco a temperatura programada. Estas últimas pruebas fueron realizadas en el laboratorio donde se llevó a cabo el presente trabajo de tesis, por lo cual, enseguida se describen brevemente los equipos empleados e información relevante para llevar a cabo estos análisis.

Adsorción de nitrógeno

El equipo utilizado fue Autosorb-1C de la compañía Quantachrome y el programa de cómputo Autosorb 1. La adsorción de nitrógeno a temperatura de ebullición de 77 K en los sólidos fue empleada para realizar la medición de área superficial (BET), volumen de poro (BJH) y distribución de tamaño de poro (BJH y DFT). Antes de realizar la prueba de fisisorción se realizó un pretratamiento con vacío a 300 °C por 24h.

Quimisorción de amoníaco

La cuantificación del total de sitios ácidos de los sólidos se llevo a cabo en el equipo Autosorb-1 de la compañía Quantachrome, empleando el programa de cómputo Autosorb-1. Antes de realizar la prueba de quimisorción se realizó un pretratamiento con vacío a 300 °C por 24h. El gas que se usó como adsorbato fue amoníaco, con un grado de pureza de 99.99 %. El método de análisis empleado fue el método de la doble isoterma o Bracketing descrito en el **apéndice 2.1.2**.

Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD)

El equipo utilizado fue el Chembet-3000 de la compañía Quantachrome. La distribución de la fuerza ácida se efectuó mediante la adsorción y posterior desorción de NH_3 (amoníaco 4.03 % mol, balance con He) en el catalizador empleando la técnica TPD. Se utilizaron aproximadamente 200 mg de muestra y se colocaron en una celda de cuarzo que fue calentada hasta 450 °C con un flujo de nitrógeno (nitrógeno comprimido, Praxair), este procedimiento se empleó para eliminar compuestos fisisorbidos y débilmente quimisorbidos. Las condiciones indicadas permanecieron por una hora, posteriormente la celda se enfrió a temperatura ambiente y se realizó la adsorción de amoníaco durante media hora. Se hizo pasar He (helio grado 5) durante una hora hasta lograr que la señal del equipo permaneciera invariable. El amoníaco se desorbió calentando la celda hasta 600 °C con una rampa de temperatura de 20 °C/min. El equipo posee un detector de conductividad térmica, una tarjeta de adquisición de datos y un programa para el procesamiento de resultados. Los datos fueron presentados mediante una gráfica y tabla de temperatura contra señal en mV. Debido a que el peso de las muestras no fue el mismo en cada prueba de caracterización realizada, se normalizó la señal con respecto a la masa de cada sólido para que de esta manera las pruebas pudieran ser comparables.

2.3.2 Caracterización de líquidos

La corriente de salida del reactor fue enfriada con la finalidad de generar condensados de la mezcla de productos de dimerización. Algunas de las muestras obtenidas fueron sometidas a distintos métodos de identificación de compuestos líquidos y son mostrados a continuación (la descripción general de las técnicas se encuentra en el **apéndice 2.2**):

- Espectroscopia de masas
- Método empírico semi-topológico

Espectroscopia de masas (GC-MSD)

El equipo empleado consta de un cromatógrafo de gases (Agilent HP6890, con una columna Petrocol DH de 100 m de largo, 0.25 mm de diámetro, 0.5 μm de espesor de película y un detector de ionización de flama –GC-FID-) y un detector selectivo de masas (5973Network MSD, acarreador He).

Método empírico semi-topológico

Es un método por contribución de grupos que permite predecir la retención cromatográfica de alquenos ramificados y lineales. Considerando las interacciones entre la fase estacionaria y cada uno de los átomos de carbono de la molécula analizada, es posible calcular un índice de retención teórico para la misma.

2.4 Pruebas de actividad con catalizadores distintos a la alúmina fluorada

La actividad catalítica de diferentes sólidos a la alúmina fluorada (resinas de intercambio iónico A15 y A35 y Zeolita Y modificada con níquel) fue evaluada en la reacción de dimerización de pentenos. El equipo experimental, pruebas de actividad y análisis cuantitativo de resultados corresponde al descrito a lo largo de este capítulo. La preparación de la zeolita Y modificada con níquel se detalla en el trabajo de tesis de Y. G. Medina.⁷ Las resinas A15 y A35 empleadas fueron catalizadores comerciales fabricados por la compañía *Rohm and Haas*. La carga de la zeolita al reactor fue análoga a la de la alúmina fluorada (se tamizo del mismo tamaño). Las resinas fueron mezcladas con un sólido inerte, vidrio, para realizar una cama catalítica uniforme. Los tres sólidos fueron sometidos a un proceso de activación a 100 °C antes de llevar a cabo las pruebas de actividad correspondientes.

Referencias

- ¹ A. M. Filippini, *Catalizadores de alúmina fluorada para la producción de alquilado mediante la reacción de isobutano con butenos con especificaciones para su uso en gasolinas reformuladas*, Tesis (Licenciatura en Ingeniería Química)-UNAM, Facultad de Química, México, 2004.
- ² D. O. Bobadilla, *Alquilación de isobutano en presencia de alúmina fluorada*, Tesis (Licenciatura en Ingeniería Química)-UNAM, Facultad de Química, México, 2007.
- ³ L. A. Carbajal, *Alquilación de isobutano con isobutileno en un proceso cíclico heterogéneo*, Tesis (Licenciatura en Ingeniería Química)-UNAM, Facultad de Química, México, 2007.
- ⁴ C. Perego y P. Villa, *Catalyst preparation methods*, *Catal. Today* 34 (1997) 281.
- ⁵ E. G. Derouane, *Catalysts for fine chemical synthesis, micro and mesoporous solid catalysts*, Vol. 4, John Wiley and Sons, England, 2006.
- ⁶ F. R. Mendoza, *Análisis P.I.A.N.O., desarrollo del método para el análisis de hidrocarburos, aplicación a muestras de alquilación de isoparafinas y benceno con propileno*, Tesis (Maestría en Ingeniería Química)-UNAM, Facultad de Química, México, 1998.
- ⁷ Y. G. Medina, *Dimerización de olefinas ligeras con aplicación en reformulación de gasolinas*, Tesis (Maestría en Ingeniería Química)-UNAM, Facultad de Química, México, 2003.

Capítulo 3. Análisis de resultados experimentales

3.1 Pruebas de caracterización

3.1.1 Caracterización de Sólidos

3.1.1.1 Evaluación de propiedades morfológicas

- *Adsorción de nitrógeno*

La técnica de adsorción de nitrógeno fue empleada para conocer las propiedades morfológicas de las muestras de alúmina fluorada utilizadas en el proceso de dimerización. Se llevó a cabo la determinación de área superficial específica (método de BET), volumen de poro (método Barrer-Joiyner-Halenda –BJH-, tamaño de poro promedio (BJH) y distribución de tamaño de poro (BJH y Teoría de Densidad Funcional –DFT-).¹

Se evaluaron muestras de alúmina fluorada frescas y gastadas con la finalidad de conocer sus propiedades morfológicas antes y después de llevar a cabo la reacción. Resultados representativos de una muestra de catalizador fresca (alúmina fluorada 2.5% -DLR02F-) y de una gastada (veinticuatro horas de reacción -DLR02A-) se encuentran reportados en la **tabla 3.1.1.1.1**.

En relación con la muestra fresca, el catalizador gastado presenta una menor área superficial BET (una disminución de 21%), un mayor diámetro de poro y un volumen de poro prácticamente igual (el método empleado carece de la precisión adecuada para distinguir variaciones pequeñas en el volumen de poro). Estos resultados coinciden con estudios realizados en trabajos previos con alúmina fluorada.²

La disminución en área superficial al transcurrir un período largo de reacción concuerda con resultados presentados en la sección de estabilidad (**sección 3.6**), donde se explica que después de veinticuatro horas de reacción se hace evidente la presencia de un fenómeno paulatino de desactivación. La desactivación del catalizador se debe a que existe el bloqueo de poros, productos de la reacción causan la oclusión de los mismos.

Tabla 3.1.1.1.1 Adsorción de Nitrógeno. Comparación de propiedades superficiales de una muestra fresca y gastada de alúmina con 2.5 % de flúor

Catalizador (Alúmina Fluorada, 2.5 %F)	Área BET [m ² /g]	Volumen de poro [cm ³ /g]	Diámetro de poro promedio [Å]
DLR02F (Fresco)	174	0.45	63
DLR02A (Gastado -24 h-)	137	0.45	89

El catalizador tiene principalmente mesoporos (20 Å < tamaño < 500 Å),¹ como se observa en la distribución de tamaño de poro del sólido (**figuras 3.1.1.1.1 y 3.1.1.1.2**). Cabe mencionar que las muestras analizadas presentan una pequeña región de microporos (tamaño < 20 Å), sin embargo los métodos empleados no tienen la exactitud necesaria para la determinación de los mismos.

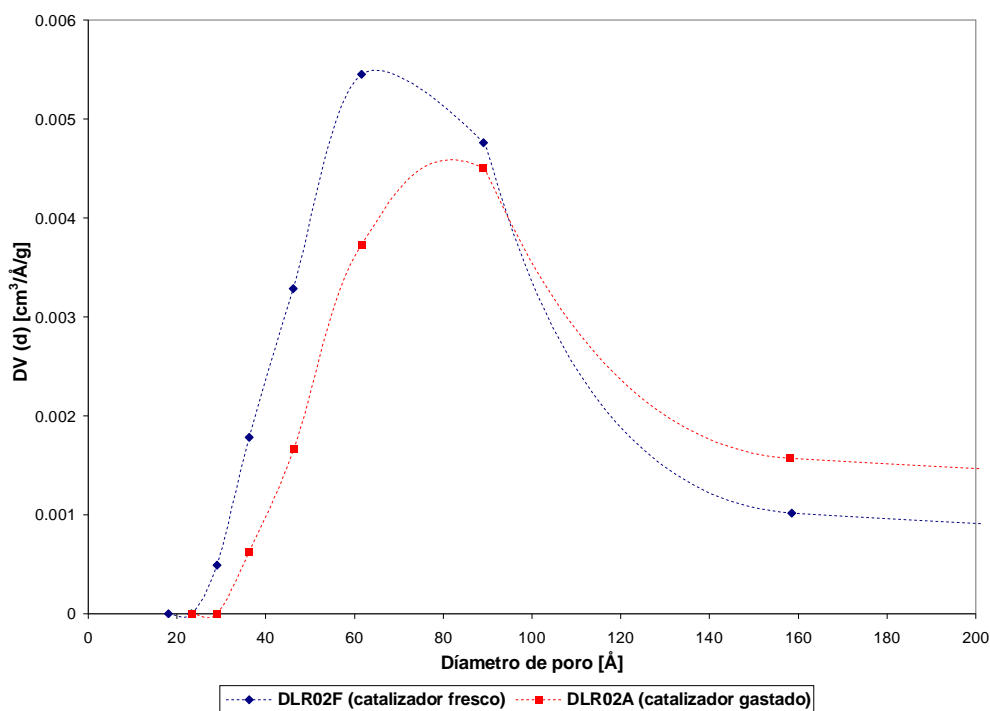


Figura 3.1.1.1.1 Distribución de tamaño de poros. Gráfica BJH para muestra fresca y gastada de alúmina con 2.5 % de flúor

Como se puede apreciar en las **figuras 3.1.1.1.1 y 3.1.1.1.2**, la muestra gastada presenta una disminución en la región de diámetro de poro de ~ 30-80 Å. Los poros más pequeños de la distribución se obstruyen al llevarse a cabo la reacción, generando que el diámetro de poro promedio sea mayor en la muestra gastada que en la fresca (**tabla 3.1.1.1.1**). En otras palabras, lo relevante de las figuras mencionadas y

por ende de los métodos empleados (BJH y DFT), es que, se observa un cambio en el diámetro de poro promedio como consecuencia de la modificación en la textura del catalizador al estar en contacto con los reactivos por un tiempo determinado.

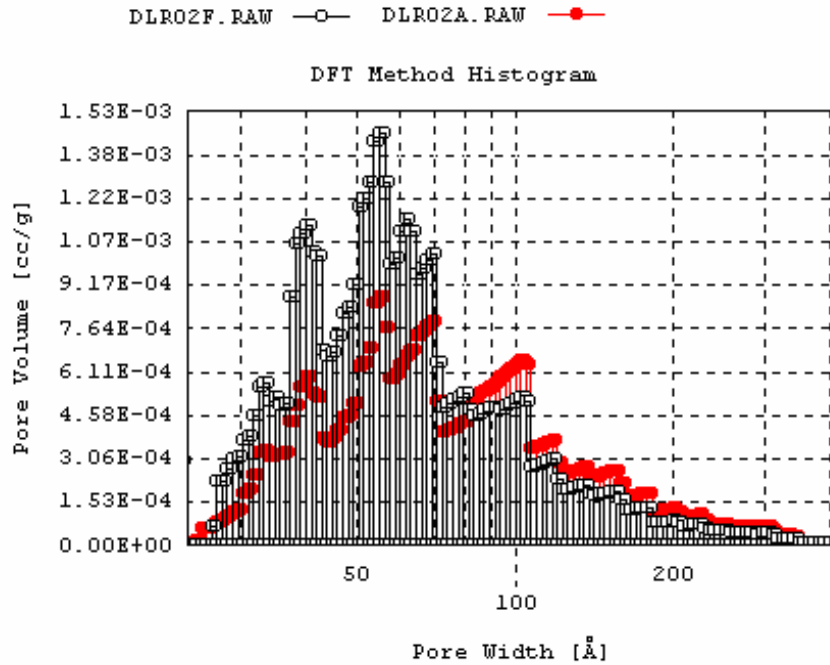


Figura 3.1.1.1.2 Distribución de tamaño de poros. Histograma (DFT) de muestra fresca y gastada de alúmina con 2.5 % flúor

La forma de las isothermas de adsorción-desorción presentadas en las figuras 3.1.1.1.3 y 3.1.1.1.4 corresponde a la de un sólido mesoporoso.¹ Las isothermas de adsorción-desorción de la muestra fresca y gastada presentan diferencias reflejando que existe una modificación en la distribución de tamaño de poros (figura 3.1.1.1.5).

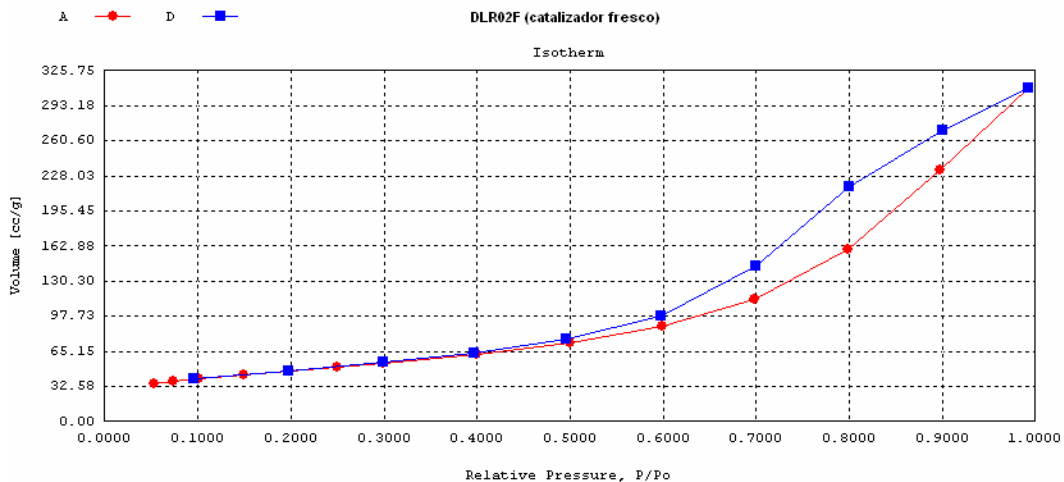


Figura 3.1.1.1.3 Isotherma de adsorción-desorción. Muestra de alúmina fresca con 2.5 % de flúor

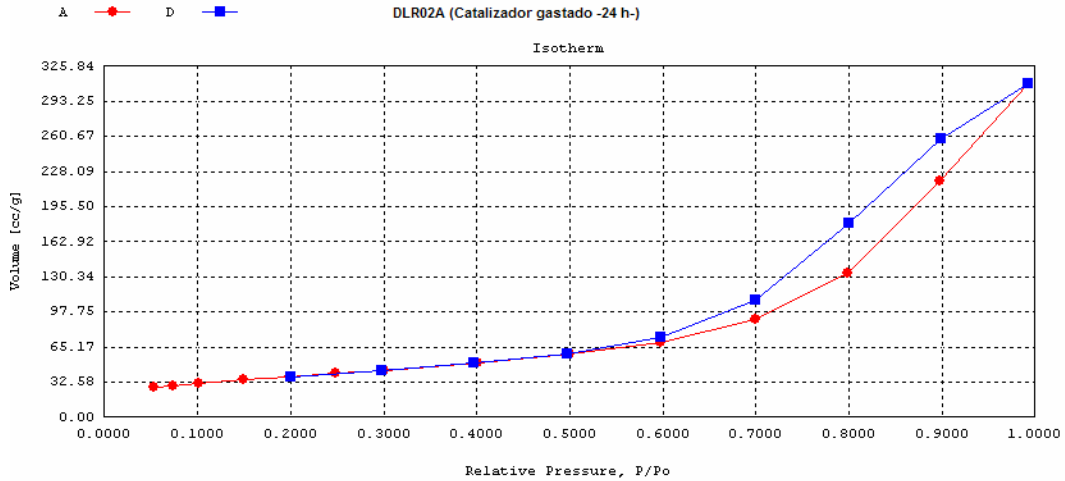


Figura 3.1.1.4 Isotherma de adsorción-desorción. Muestra de alúmina gastada con 2.5 % de flúor

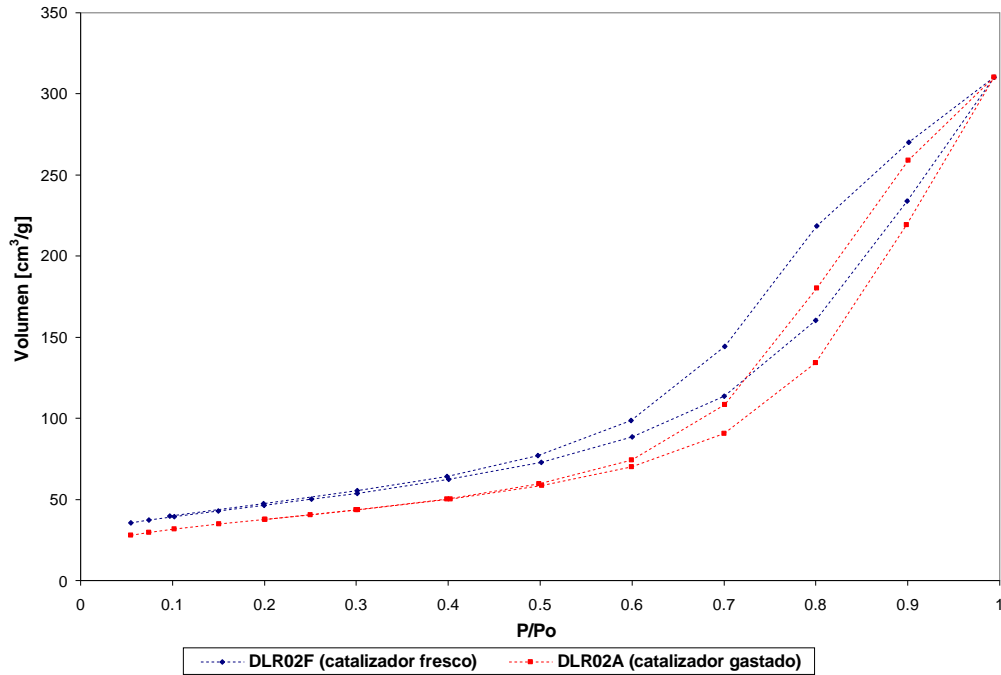


Figura 3.1.1.5 Comparación de isothermas de adsorción-desorción. Muestras fresca y gastada de alúmina 2.5 %F

Con la finalidad de establecer la temperatura de activación del catalizador (sección 2.2.3), se llevaron a cabo pruebas de adsorción de nitrógeno en muestras de alúmina fluorada fresca. Las pruebas se realizaron dentro de un intervalo de temperatura de 400°C -750°C. El intervalo mencionado se eligió con base en trabajos previos realizados con alúmina fluorada.^{3,4} Los resultados encontrados (tabla 3.1.1.1.2)

muestran que a partir de 600°C el área superficial del sólido disminuye significativamente (se puede deber a pérdida de agua estructural, figura 3.1.1.2.5). De acuerdo a pruebas de actividad catalítica realizadas se observó que dentro del intervalo estudiado la temperatura de activación adecuada es de 450°C en la dimerización de isoamilenos (no hay pérdida de agua estructural y se activan los sitios Brönsted de la red).⁵

Tabla 3.1.1.1.2 Adsorción de Nitrógeno. Comparación de propiedades superficiales de muestras frescas de alúmina con 2.5 % de flúor, pretratadas a diferente temperatura de activación

Catalizador (Alúmina Fluorada, 2.5 %F)	Temperatura de activación [°C]	Área BET [m ² /g]	Volumen de poro [cm ³ /g]	Diámetro de poro promedio [Å]
DLR02F4	400	176	0.47	62
DLR02F5	500	175	0.43	62
DLR02F6	600	175	0.44	62
DLR02F7	700	160	0.46	62
DLR02F75	750	157	0.44	62

- *Microscopia electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy –SEM–)*

La técnica de SEM se llevó a cabo en catalizadores frescos y gastados de alúmina fluorada con 2.5 % de flúor. No se observó diferencia apreciable en la topología de la superficie de ambos tipos de muestras (figuras 3.1.1.1.6, 3.1.1.1.7 y 3.1.1.1.8). Las fotografías obtenidas revelan que el óxido estudiado es amorfo. En las imágenes de SEM se logra observar que existe discontinuidad en la forma y tamaño de los gránulos que conforman la alúmina.

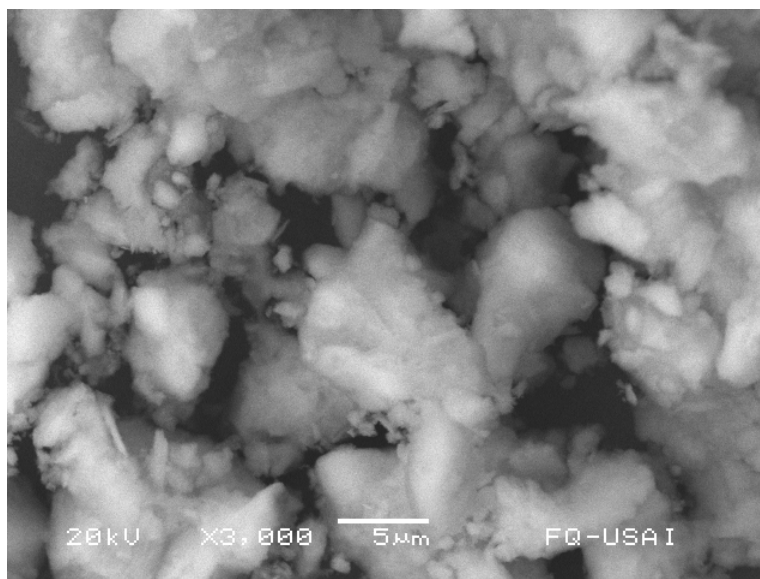


Figura 3.1.1.1.6 Fotografía SEM. Muestra fresca de alúmina con 2.5 % de flúor (catalizador D06)

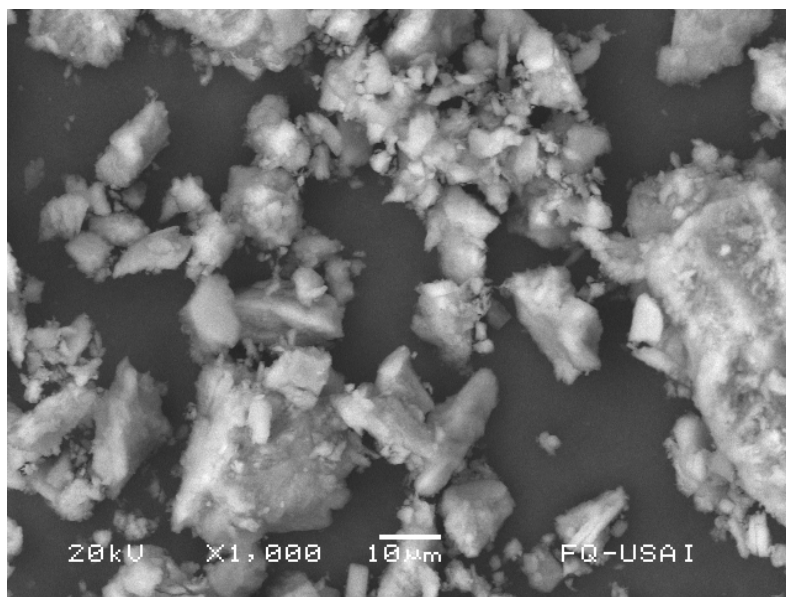


Figura 3.1.1.1.7 Fotografía SEM. Muestra gastada de alúmina con 2.5 % de flúor (catalizador 10D06)

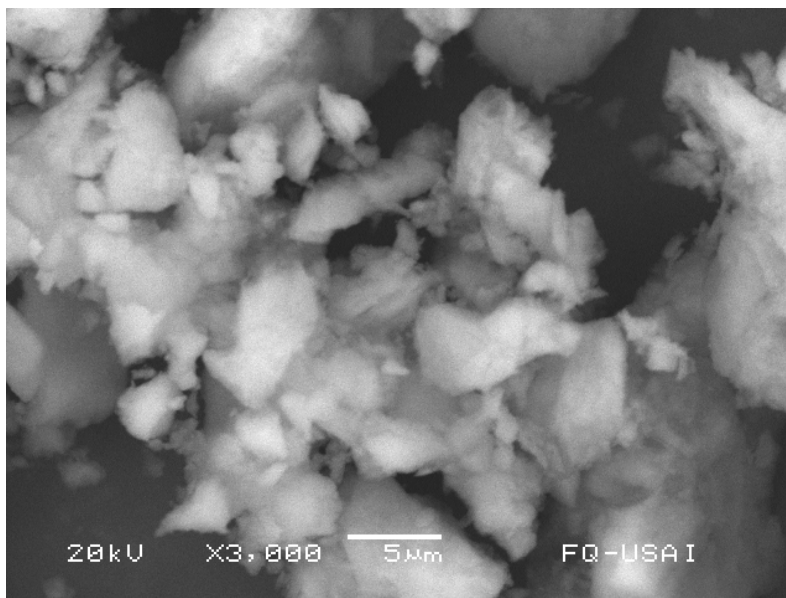


Figura 3.1.1.1.8 Fotografía SEM. Muestra gastada de alúmina con 2.5 % de flúor (catalizador 10D06)

3.1.1.2 Evaluación de propiedades superficiales

- Desorción a temperatura programada

La técnica de TPD se utilizó para conocer el número total de sitios ácidos y distribución de los mismos en muestras de alúmina fluorada con distinto contenido flúor. El intervalo de flúor nominal de las muestras analizadas fue de 0 a 5 %. Los resultados obtenidos revelaron que conforme aumenta la carga del halógeno en los catalizadores estudiados, el número total de sitios ácidos es mayor (**figura 3.1.1.2.1**). Esto coincide con publicaciones que señalan que la acidez total de la alúmina se incrementa con la carga de flúor hasta aproximadamente 6 %, para cargas mayores la acidez disminuye debido a la formación de la especie AlF_3 .⁶

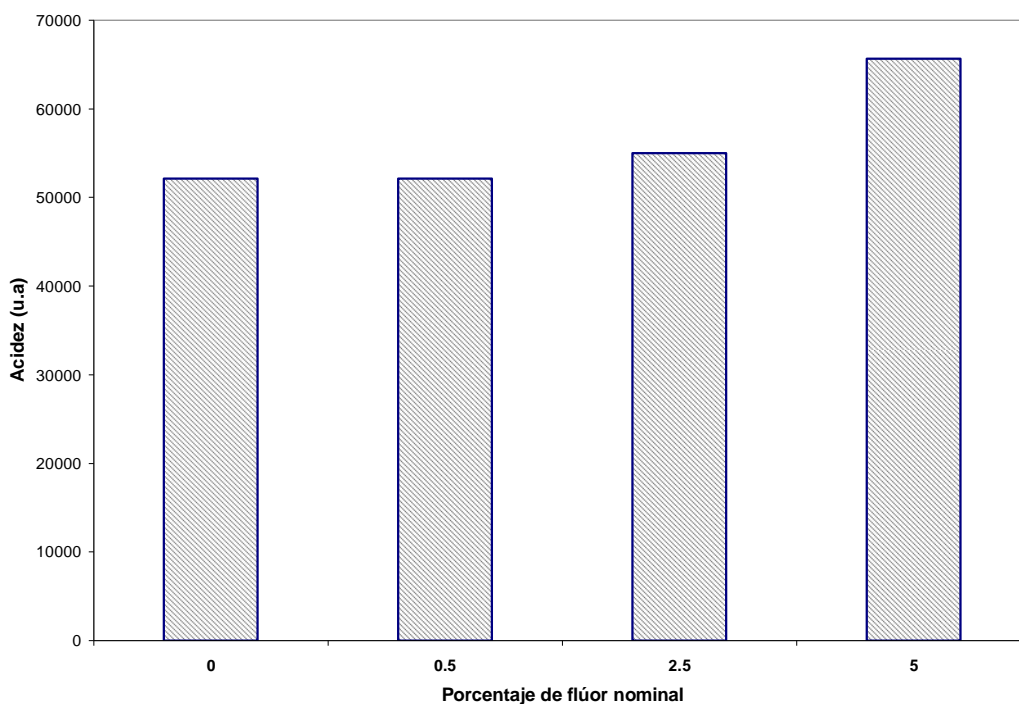


Figura 3.1.1.2.1 Acidez vs. Porcentaje de flúor nominal. Muestras de alúmina fresca con distinto contenido de flúor

La distribución de sitios ácidos (**tabla 3.1.1.2.1 y figura 3.1.1.2.2**) nos muestra que todos los sólidos evaluados exhiben una mayor proporción de sitios de acidez media. No se observa una tendencia clara para ningún tipo de sitios ácidos con el contenido de flúor en el sólido. Sin embargo como el catalizador con 2.5 % de flúor resultó ser el óptimo para llevar a cabo la reacción de dimerización (**sección 3.3**), se cree que la distribución de sitios ácidos de éste sólido es la que proporciona las condiciones más favorables para llevar a cabo la reacción (estudios más detallados

deben hacerse al respecto). Es importante mencionar que la distribución del carácter ácido del sólido con 2.5 % de flúor coincide con la reportada en trabajos de alquilación de isobutileno.^{3,4}

Tabla 3.1.1.2.1 Distribución de sitios ácidos. Muestras frescas de alúmina con distinto contenido de flúor

Catalizador (Alúmina Fluorada)	(% Flúor)	Porcentaje de Acidez		
		Débil [25-200 °C]	Media [200-400°C]	Fuerte [> 400°C]
F0	0	22	56	22
F0.5	0.5	21	57	22
DLR02F	2.5	23	52	25
F5	5	18	57	25

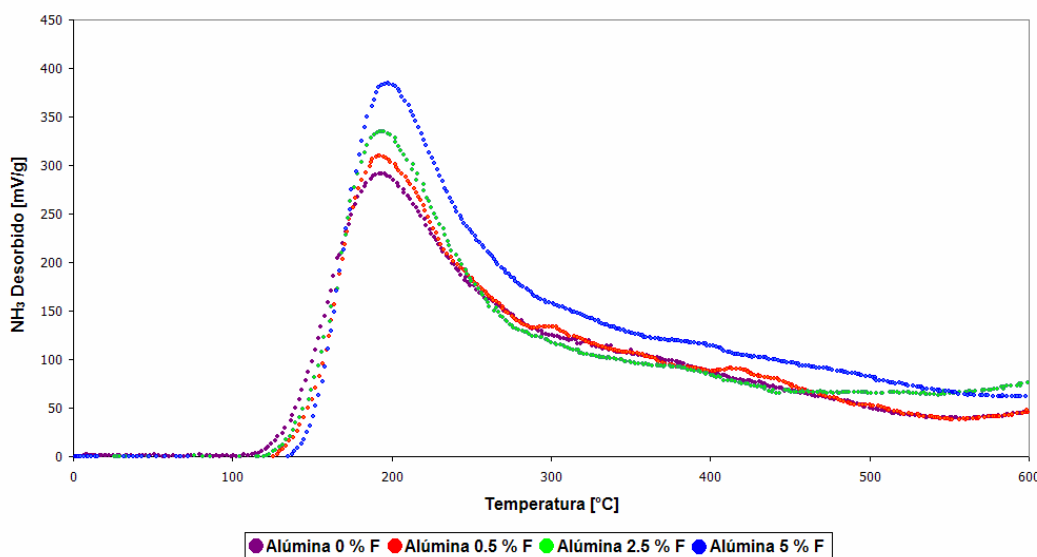


Figura 3.1.1.2.2 Termo-grama TPD. Muestras frescas de alúmina con distinto contenido de flúor

Se realizó el análisis comparativo entre una muestra fresca con 2.5 % de flúor y una gastada durante veinticuatro horas de reacción perteneciente al mismo lote. La acidez total de la segunda fue ligeramente menor que la de la primera (figura 3.1.1.2.3). El resultado de TPD coincide con análisis de quimisorción de amoníaco realizados a dichos sólidos (sección 3.1.1.2), en donde se observa una disminución de acidez total en la muestra gastada con respecto a la fresca.

El análisis de distribución de fuerza ácida (tabla 3.1.1.2.2 y figura 3.1.1.2.4) nos indica que la muestra gastada presenta una recuperación prácticamente total de acidez débil, un decremento en acidez media y un aumento en la región de acidez

fuerte. El incremento en la última región mencionada se debe a que existen productos que se adsorben químicamente durante la reacción y que se desorben a temperaturas mayores a 450 °C junto con el amoniaco al realizar el análisis (Compuestos fisisorbidos y débilmente quimisorbidos son eliminados en un tratamiento previo al análisis –sección 2.3.1-). El hecho de que la región de acidez débil haya permanecido prácticamente constante mientras que la media y fuerte hayan disminuido y aumentado respectivamente, nos permite inferir que es posible que la reacción de dimerización se lleve a cabo principalmente en sitios de acidez media y fuerte. Es importante mencionar que estos resultados concuerdan con estudios que afirman que sitios ácidos medios y fuertes son los que proporcionan actividad a la alúmina fluorada en reacciones de alquilación y polimerización.⁶

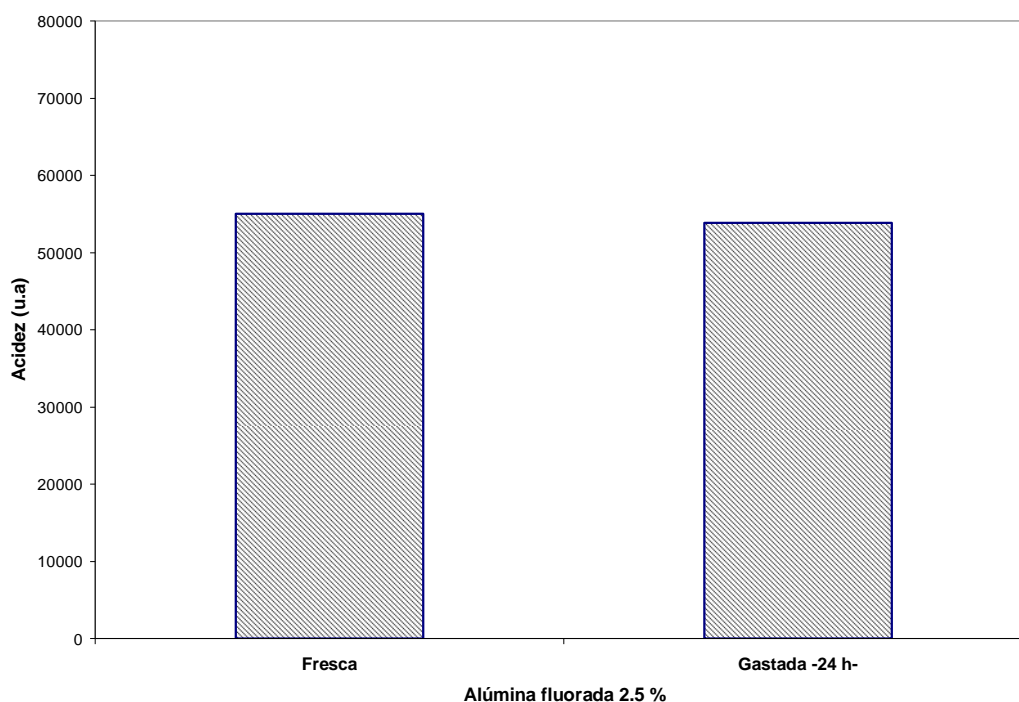


Figura 3.1.1.2.3 Acidez en muestras de alúmina fresca y gastada con 2.5 % de flúor

Tabla 3.1.1.2.2 Distribución de sitios ácidos. Muestras de alúmina fresca y gastada con 2.5 % de flúor

Alúmina Fluorada (2.5 % Flúor)	Porcentaje de Acidez		
	Débil [25-200 °C]	Media [200-400°C]	Fuerte [> 400°C]
DLR02F Fresca	23	52	25
DLR02A Gastada -24 h-	21	48	28

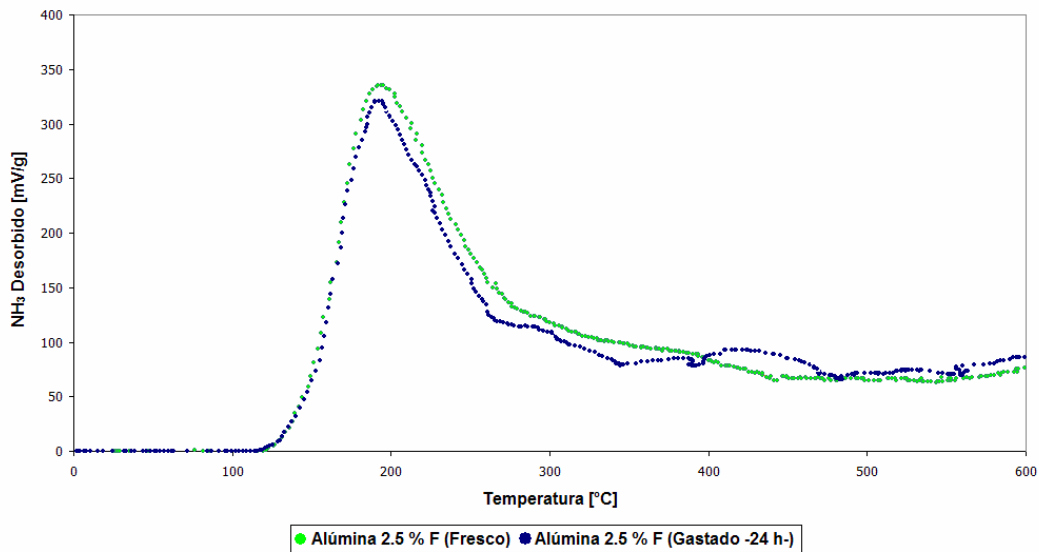


Figura 3.1.1.2.4 Termo-grama TPD. Muestras de alúmina fresca y gastada con 2.5 % de flúor

Se realizó un termograma (figura 3.1.1.2.5) sin adsorber amoníaco a una muestra fresca de alúmina con 2.5 % de flúor. Se observa que la γ -alúmina es estable hasta una temperatura de 600 °C (coincide con lo reportado en la literatura)⁷ después de dicho valor el sólido se descompone desprendiendo agua estructural que ocasiona una disminución en área superficial como se aprecia en la tabla 3.1.1.1.2 (muestras activadas a temperaturas mayores de 600 °C). Esta prueba es de utilidad para establecer el intervalo de temperatura adecuado para llevar a cabo pretratamientos en el sólido sin ocasionar la pérdida significativa de área superficial, lo cual puede ocasionar una disminución en la actividad catalítica del óxido.

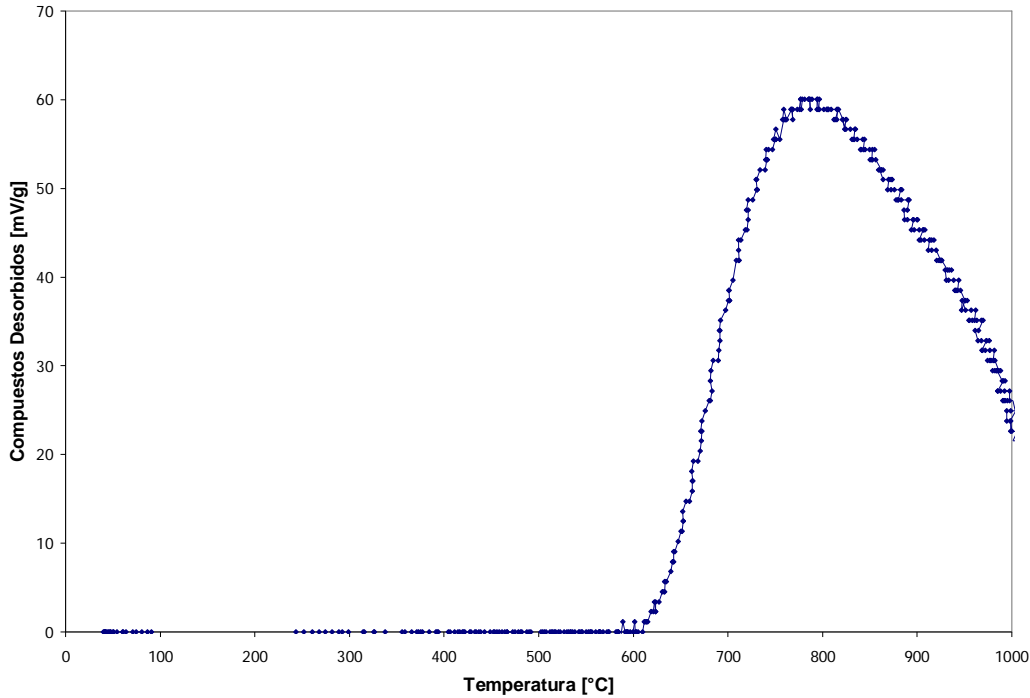


Figura 3.1.1.2.5 Termo-grama TPD. Blanco de muestra de alúmina fresca con 2.5 % de flúor

- *Quimisorción de amoniaco*

Por medio de la quimisorción de amoniaco fue posible cuantificar el número total de sitios ácidos en muestras de alúmina fluorada, a partir del método de Bracketing o isoterma dual (**apéndice 2.1.2**). Resultados representativos para una muestra de alúmina con 2.5 % de flúor fresca y gastada revelan que la segunda presenta un menor número de sitios ácidos totales (**tabla 3.1.1.2.3**). Al llevarse a cabo la dimerización existe la obstrucción de sitios ácidos en el catalizador, lo cual genera una disminución de fuerza ácida total en el sólido. La pérdida de estos sitios activos puede ser una causa de desactivación del catalizador.

Tabla 3.1.1.2.3 Quimisorción de amoniaco. NTSA de muestra de alúmina fresca y gastada con 2.5 % de flúor

Catalizador (Alúmina Fluorada, 2.5 %F)	NTSA [meq/g]
DLR02F (Fresco)	0.2031
DLR02A (Gastado -24 h-)	0.1704

- *Espectroscopia de infrarrojo (IR)*

Por medio de la técnica de infrarrojo es posible cuantificar los sitios ácidos Lewis y Brönsted presentes en muestras de alúmina fluorada. De acuerdo a teoría revisada se piensa que los sitios que promueven reacciones de dimerización y alquilación son sitios Brönsted principalmente.^{6,8} En la dimerización de pentenos se realizaron pruebas con alúmina sin fluorar, la cual posee sitios Lewis fundamentalmente, se observó que la actividad es relativamente baja (**sección 3.3**). En contra parte, al trabajar con muestras de alúmina fluorada que poseen sitios Brönsted y Lewis, la actividad de los catalizadores fue mayor. Es por ello que se piensa que dichos sitios son los que participan esencialmente en la reacción de dimerización. Aunado a lo anterior, se emplearon resinas de intercambio iónico y se presencié una alta actividad (**sección 3.7**). Dichas resinas contienen únicamente sitios Brönsted. La comparación es prácticamente directa, ya que la fuerza ácida de los sólidos comparados es muy cercana, la alúmina fluorada con fluoruro de amonio y un porcentaje en peso nominal de flúor de 3 % tiene una acidez de Hammett, H_o , de -2.4,⁹ mientras que la resina Amberlyst 15 tiene un valor de H_o igual a -2.2.¹⁰ Se juzga conveniente que en trabajos posteriores se realicen más pruebas que confirmen la importancia de la acidez tipo Brönsted para llevar a cabo la reacción estudiada. Cabe mencionar que en el presente trabajo no se realizaron análisis de espectroscopia de infrarrojo, sin embargo, se juzgo conveniente hacer mención de la utilidad de esta técnica (con base en trabajos publicados empleando alúmina fluorada) y relacionarla con resultados obtenidos en la dimerización de pentenos.

3.1.1.3 Evaluación de propiedades del seno del sólido

- *Espectroscopia de rayos X de dispersión de electrones (EDS)*

Mediante la aplicación de la técnica de EDS se cuantificó el contenido de flúor de algunas muestras de alúmina preparadas con diferente cantidad nominal de dicho elemento. El análisis de EDS calcula el porcentaje de flúor mínimo y máximo de la muestra analizada. El valor máximo se encontró cercano al nominal. Los datos presentados en la **tabla 3.1.1.3.1** corresponden al valor de flúor promedio en los sólidos. Dichos resultados coinciden con valores reportados en un análisis detallado que se realizó empleando EDS y XRF en muestras de alúmina fluorada.⁶

Tabla 3.1.1.3.1 Contenido de flúor nominal y determinado por EDS de muestras de alúmina con diferente contenido de flúor

Catalizador	Contenido de flúor (Wt. %)	
	Nominal	EDS
F0	0.0	0.00
D06	2.5	0.64
F5	5.0	1.34

La determinación del contenido de flúor por EDS se llevó a cabo en una muestra de alúmina fresca y una gastada del mismo lote de preparación con 2.5 % de flúor nominal (**tabla 3.1.1.3.2**). Se encontró que los sólidos tienen la misma cantidad del elemento buscado, lo cual implica que las condiciones de operación de la reacción no son suficientemente severas para ocasionar la pérdida del halógeno en el catalizador. Una disminución de flúor en la alúmina podría ser causa de su desactivación.

Tabla 3.1.1.3.2 Contenido de flúor nominal y determinado por EDS de muestras de alúmina fresca y gastada con 2.5 % de flúor

Catalizador	Contenido de flúor (Wt. %)	
	Nominal	EDS
D06	2.5	0.64
10D06	2.5	0.66

- *Difracción de rayos X*

El espectro de rayos X de una muestra fresca de alúmina con 2.5 % de flúor revela la presencia de la fase γ alúmina. Se encuentra reportado que la γ alúmina aparece entre 450 °C y 750 °C.¹¹ La temperatura de calcinación empleada en la preparación del catalizador es de 500 °C, con lo cual se garantiza que la alúmina se encuentre en la fase mencionada. El difractograma del sólido analizado (**figura 3.1.1.3.1**) exhibe la presencia de la especie AlF_3 (este compuesto es responsable de una disminución en el área superficial).¹²

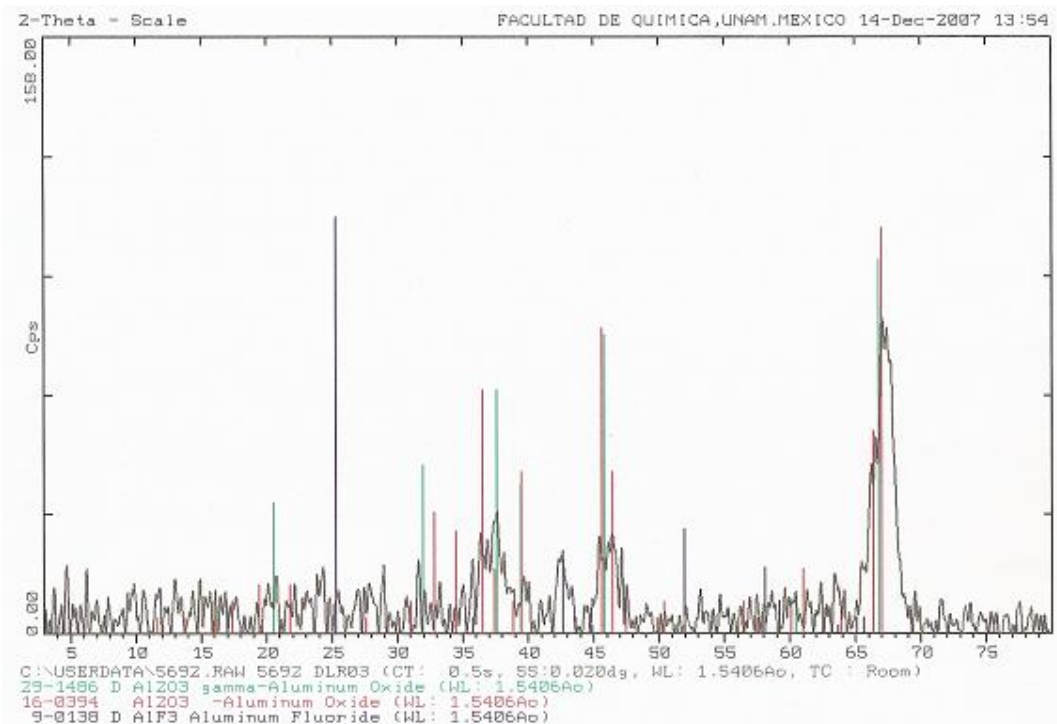


Figura 3.1.1.3.1 Difractograma de rayos X a muestra en polvo de alúmina fluorada y calcinada

- *Termo-gravimetría/Análisis termo-diferencial (TG/DTA)*

La técnica de TG-DTA fue empleada en algunos catalizadores de alúmina fluorada frescos y gastados usados en el proceso de dimerización (**apéndice 3.2**). En el análisis resultante se registra pérdida de peso de las muestras con la temperatura. De acuerdo a la naturaleza de la sustancia adsorbida es la temperatura a la cual se desorbe de los mismos. En todos los catalizadores analizados existe una pérdida de peso antes de los 100 °C, atribuida a la desorción de agua del medio ambiente previamente adsorbida. Dicha cantidad no se encuentra contabilizada en los datos que se presentan en las **tablas 3.1.1.3.3 - 3.1.1.3.6**. La desorción de compuestos a temperaturas mayores fue adjudicada a cadenas hidrocarbonadas. La pérdida de peso en regiones de temperatura mayores a 400 °C indica la formación significativa de hidrocarburos de alto peso molecular durante la reacción.

Las muestras gastadas (**tabla 3.1.1.3.3**) manifiestan una mayor pérdida de peso que la de la muestra fresca, ya que durante la reacción se forman productos que se adsorben en la superficie de las mismas.

Los datos de TG-DTA confirman resultados obtenidos experimentalmente en pruebas de actividad. Mientras mayor es la conversión obtenida durante la reacción y la presencia de dímeros y trímeros se incrementa, se adsorben una mayor cantidad de sustancias en las muestras que reflejan una mayor pérdida de peso en los análisis de TG-DTA.

Existe una mayor pérdida de masa en muestras gastadas que fueron sometidas a un mayor espacio tiempo (menor WHSV) durante la reacción (**tabla 3.1.1.3.3**). Conforme aumenta dicha variable hay una mayor conversión y por ende una mayor formación de dímeros y trímeros (**sección 3.5**).

Tabla 3.1.1.3.3 TG-DTA. Efecto WHSV

Alúmina % nominal flúor	Características	Condiciones de reacción			Pérdida de masa %
		T [°C]	Frac. mol O ₂	WHSV [h ⁻¹]	
2.5	Fresco	-----	-----	-----	-1.50
2.5	Gastado -24h-	80	0.6	2.00	-2.90
2.5	Gastado -24h-	80	0.6	1.61	-3.20

Al tratarse de una reacción reversible exotérmica que se encuentra en condiciones cercanas al equilibrio, un incremento en la temperatura ocasiona una disminución en la conversión y en la producción de dímeros y trímeros (**sección 3.4**). Es por ello que existe una pérdida de masa mayor en el catalizador conforme disminuye dicha variable (**tabla 3.1.1.3.4**).

Tabla 3.1.1.3.4 TG-DTA. Efecto Temperatura de reacción

Alúmina % nominal flúor	Características	Condiciones de reacción			Pérdida de masa %
		T [°C]	Frac. mol O ₂	WHSV [h ⁻¹]	
2.5	Gastado -24h-	80	0.6	2.00	-2.90
2.5	Gastado -24h-	100	0.6	2.00	-1.62
2.5	Gastado -24h-	150	0.6	2.00	-1.54

La pérdida de masa de un catalizador gastado con contenido nominal de flúor de 5% fue muy superior a la registrada en catalizadores gastados con 2.5 % de flúor. Esto coincide con resultados experimentales (**sección 3.3**) que muestran que el primer sólido promueve la formación significativa de compuestos de alto peso molecular (trímeros) durante la reacción que propician la rápida desactivación del mismo (**tabla 3.1.1.3.5**).

Tabla 3.1.1.3.5 TG-DTA. Efecto contenido de flúor

Alúmina % nominal flúor	Características	Condiciones de reacción			Pérdida de masa %
		T [°C]	Frac. mol O ₂	WHSV [h ⁻¹]	
5	Gastado -24h-	80	0.6	2.44	-9.80

Conforme aumenta la concentración de reactivo empleada en la reacción, la conversión y formación de productos pesados es mayor (**sección 3.2**), por consiguiente se aprecia una mayor pérdida de masa en el termograma correspondiente (**tabla 3.1.1.3.6**).

Tabla 3.1.1.3.6 TG-DTA. Efecto concentración inicial de reactivo

Alúmina % nominal flúor	Características	Condiciones de reacción			Pérdida de masa %
		T [°C]	Frac. mol O ₂	WHSV [h ⁻¹]	
2.5	Gastado -24h-	100	0.6	2.00	-1.62
2.5	Gastado -24h-	100	0.68	2.00	-3.23

Se presume que una cantidad de dímeros y trímeros formados durante la reacción se adsorben en el catalizador y dichas sustancias son las responsables de una pérdida de peso en los sólidos analizados con TG-DTA.

3.1.2 Caracterización de Líquidos. (Identificación de productos de la reacción)

La distribución de productos de la reacción se encontró independiente de las condiciones de operación empleadas e incluso de los diversos catalizadores probados diferentes a la alúmina fluorada. El efluente de salida del reactor contiene el reactivo que no reaccionó, ligeros, dímeros y trímeros formados. Los intervalos cromatográficos de elusión de dichos compuestos se fijaron empleando GC-MSD y la inyección de alfa olefinas lineales de 8, 9, 10 y 14 carbonos como patrón de referencia.

En comparación con el reactivo alimentado que contiene 90 % de 2-metil-2-buteno y 10 % mol de 2-metil-1-buteno, la presencia de olefinas de cinco carbonos encontrada en la mezcla de productos está constituida en un 80 % por 2-metil-2-buteno (identificado por GC-MSD -espectroscopia de masas- y NMR -resonancia magnética nuclear-), 12% por 2-metil-1-buteno y el 8 % por isómeros (3-metil-1-buteno, 1-penteno, *cis* 2-penteno y *trans* 2-penteno).

Por medio de GC-MSD (**apéndice 2.2**) se ha encontrado que los compuestos ligeros corresponden a olefinas de nueve carbonos (principalmente isómeros del tri-metil-hexeno). Debido a que se producen en muy pequeñas cantidades, se considera

que puede existir error en la identificación de los mismos. Sin embargo, es importante mencionar que diversos autores han reportado la presencia de olefinas de nueve carbonos al llevar a cabo la desintegración de isómeros del diisoamileno.^{13,14}

La identificación de los dímeros se llevo a cabo empleando de manera conjunta GC-MSD (cromatografía de gases acoplado a masas) y el método empírico semi-topológico (basado en estimar el tiempo de retención de compuestos por medio de factores por contribución de grupos, **apéndice 2.2**).^{15,16} Se llegó a la conclusión de que los dímeros están constituidos por aproximadamente veinte isómeros de los cuales cinco de ellos se encuentran en mayor proporción (D1, D2, D3, D4, D5, **figura 3.1.2.1**). Dependiendo la conversión obtenida bajo determinadas condiciones de operación de la reacción son los dímeros observados, ya que si la cantidad producida de los mismos no es lo suficientemente grande, algunos de ellos se vuelven insignificantes y no logran ser observados en el cromatógrafo. La identificación preliminar de los dímeros a partir de los métodos mencionados se presenta en las **tablas 3.1.2.1 y 3.1.2.2**. Es importante mencionar que los dímeros D1, D4 y D5 coinciden con productos reportados por Cruz V. J. y colaboradores^{17,18,19} para la reacción de dimerización en fase líquida de 2-metil-2buteno empleando catalizadores sólidos ácidos.

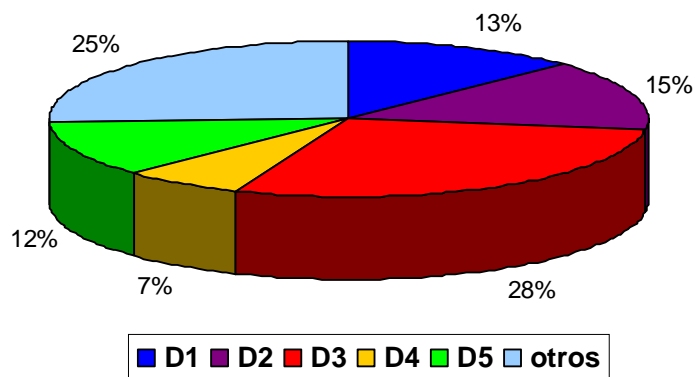


Figura 3.1.2.1 Distribución de dímeros, abundancia

Tabla 3.1.2.1. Identificación de dímeros principales por método empírico semi-topológico. Comparación de índices de retención teóricos y experimentales

Dímeros:	Nombre del compuesto	I_x^s , exp.	I_x^s , teo.	Estructura
D1	3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno	923.19	923.24	
D2	Sin identificar	929.59	-----	-----
D3	2,6-dimetil-7-octeno (β-Diisooamileno)	950.42	946.05	
D4	3,4,4,5-tetrametil-2-hexeno	953.13	954.39	
D5	2,4,6-trimetil-3-hepteno	957.64	956.18	

Tabla 3.1.2.2 Identificación preliminar de dímeros, GC-MSD y método empírico semi-topológico

Dímeros:	Nombre del compuesto
D1	3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno
D2	Sin identificar
D3	2,6-dimetil-7-octeno (β-Diisooamileno)
D4	3,4,4,5-tetrametil-2-hexeno
D5	2,4,6-trimetil-3-hepteno
Otros:	2,3,4,4-tetrametil-2-hexeno 2,3,4,4-tetrametil-1-hexeno 2-sec butil-3-metil-1-penteno 3,5,5-trimetil-2-hepteno 2,2,5,5-tetrametil-3-hexeno 3-metilen-nonano 3-metil-2-noneno 3-etil-2,5-dimetil-3-hexeno Decenos no identificados

Los trímeros no fueron reconocidos de manera individual. Por medio de GC-MSD se comprobó su presencia, identificando el intervalo de tiempo de retención en el que aparecen compuestos con fórmula $C_{15}H_{30}$ (verificado a partir de la inyección de alfa olefinas lineales).

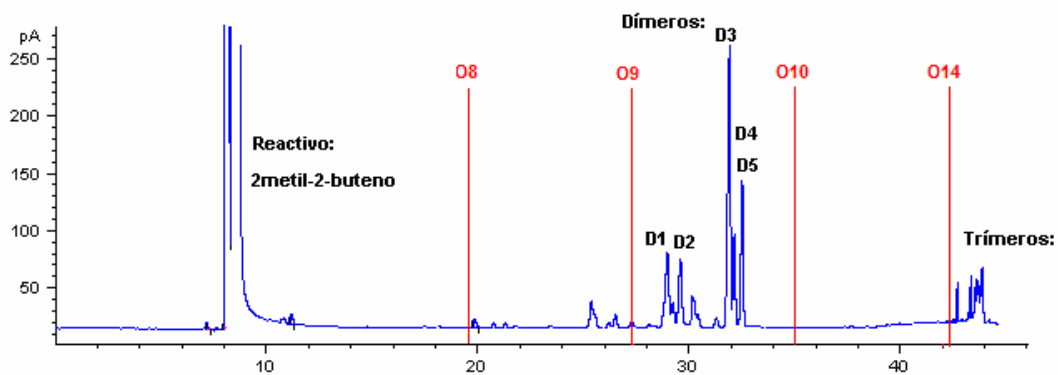


Figura 3.2.1.2 FID. Cromatograma típico de la corriente de salida del reactor

En la figura 3.2.1.2 se puede observar una inyección cromatográfica típica de la corriente gaseosa de salida del reactor (Se aprecian también los tiempos de retención de las alfa olefinas lineales de 8, 9, 10 y 14 carbonos). El cromatógrafo y método de análisis empleados fueron descritos en la sección experimental (sección 2.2.5). Los tiempos de retención correspondientes se encuentran reportados en la tabla 3.2.1.3.

Tabla 3.2.1.3 Tiempos de retención (t.r) correspondientes al cromatograma de la figura 3.2.1.2

Compuesto	Tiempo de retención [min]
isómeros de C_5H_{10}	t.r < 8
2-metil-1-buteno	8.05
2-metil-2-buteno	8.31
C_9H_{18}	10 < t.r < 25
Dimeros, $C_{10}H_{20}$	25 < t.r < 40
Trimeros, $C_{15}H_{30}$	t.r > 45

Compuesto	Tiempo de retención [min]
D1	29.15
D2	29.78
D3	31.80
D4	32.06
D5	32.49

La figura 3.2.1.3 corresponde a la inyección de un condensado de la mezcla de productos realizada con un equipo GC-MSD. Se presenta la sección del cromatograma donde aparecen los dímeros, el orden de elusión de los dímeros es el mismo que el mostrado en la figura 3.2.1.2.

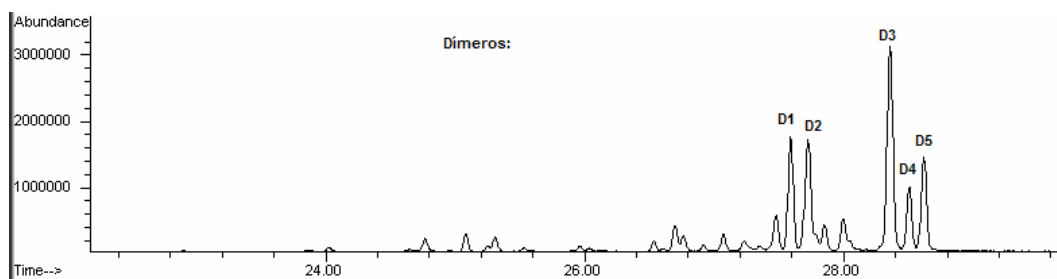


Figura 3.2.1.3 GC-MSD. Cromatograma típico de la corriente de salida del reactor

La identificación de los dímeros ha constituido un trabajo difícil que necesita ser retomado en trabajos posteriores e incluso, si se juzga conveniente, destinar un proyecto exclusivo a la identificación de los mismos. El problema de caracterización de los dímeros radica en que no se venden estándares comerciales de dichos compuestos. Aunado a ello las bibliotecas de MSD, IR y NMR se confunden entre la inmensa variedad de isómeros probables. Se sugiere que si se desea tener una identificación precisa de los dímeros se deben acumular cantidades importantes de los mismos, tienen que ser separados de la materia prima por destilación (lo cual no es complicado por la diferencia de puntos de ebullición que existe) y posteriormente deben ser sometidos a una separación por cromatografía en columna (para ello se necesita encontrar eluyentes adecuados).

Las técnicas de caracterización de infrarrojo y NMR no proporcionaron información de relevante utilidad para la identificación de los productos de interés. A partir de la técnica de IR únicamente se comprobó la existencia de compuestos insaturados de cadena larga. Por medio de la técnica de NMR se confirmó la presencia en la mezcla de productos del dímero 3,5,5- trimetil-2-hepteno.

3.2 Efecto de la concentración de reactivo

3.2.1 Alimentación de reactivo puro

Se estudió el efecto que tiene alimentar 2-metil-2-buteno puro al sistema de reacción, con la finalidad de evaluar el comportamiento de la conversión y selectividad. Para el análisis correspondiente numerosos experimentos fueron realizados. La temperatura, presión y WHSV se modificaron en intervalos de 80°C a 150°C, 11.32 psia a 22.63 psia y 1 a 7 h⁻¹ respectivamente.

Los resultados obtenidos mostraron bajo el amplio intervalo de condiciones señaladas en el párrafo anterior, una conducta análoga entre sí, por lo que únicamente se presenta un experimento representativo para ejemplificar el comportamiento observado. Las condiciones de dicho experimento se encuentran reportadas en la **tabla 3.2.1.1**.

Tabla 3.2.1.1 Alimentación de reactivo puro. Condiciones experimentales

Alúmina fluorada (2.5 % Flúor nominal)	
Condiciones de operación de la reacción:	
T [°C]	80
P [psia]	11.32
WHSV [h ⁻¹]	2
Composición de alimentación: Fracción mol	
2-metil-2-buteno	1
Nitrógeno	0

Como se puede apreciar en la **figura 3.2.1.1**, la conversión disminuye conforme aumenta el tiempo de reacción. Esto se debe a la condensación masiva de productos que ocasiona el bloqueo de poros en el catalizador, reduciendo su área superficial y generando la desactivación rápida del mismo.

En la **figura 3.2.1.2** se puede observar el comportamiento de la selectividad con el tiempo de reacción. La selectividad hacia dímeros baja conforme transcurre la reacción mientras que la respectiva a trímeros se incrementa.

Al principio los valores de selectividad de dímeros y trímeros son prácticamente iguales. Al avanzar la reacción se aprecia que la selectividad de trímeros es mayor que la de dímeros y que esta diferencia se va incrementando con el tiempo.

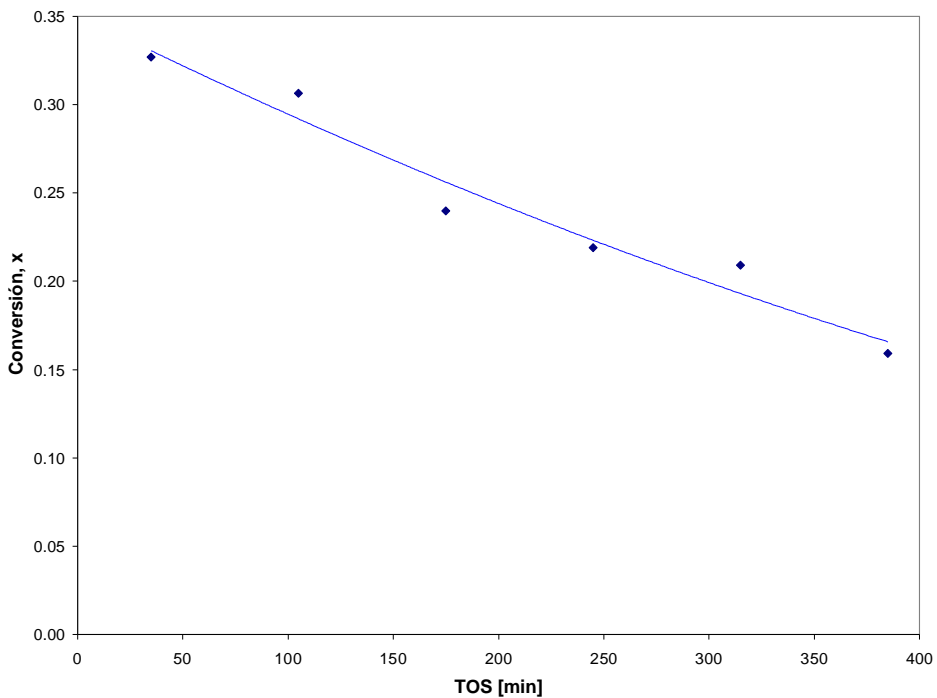


Figura 3.2.1.1 Alimentación de reactivo puro. Conversión total vs. TOS

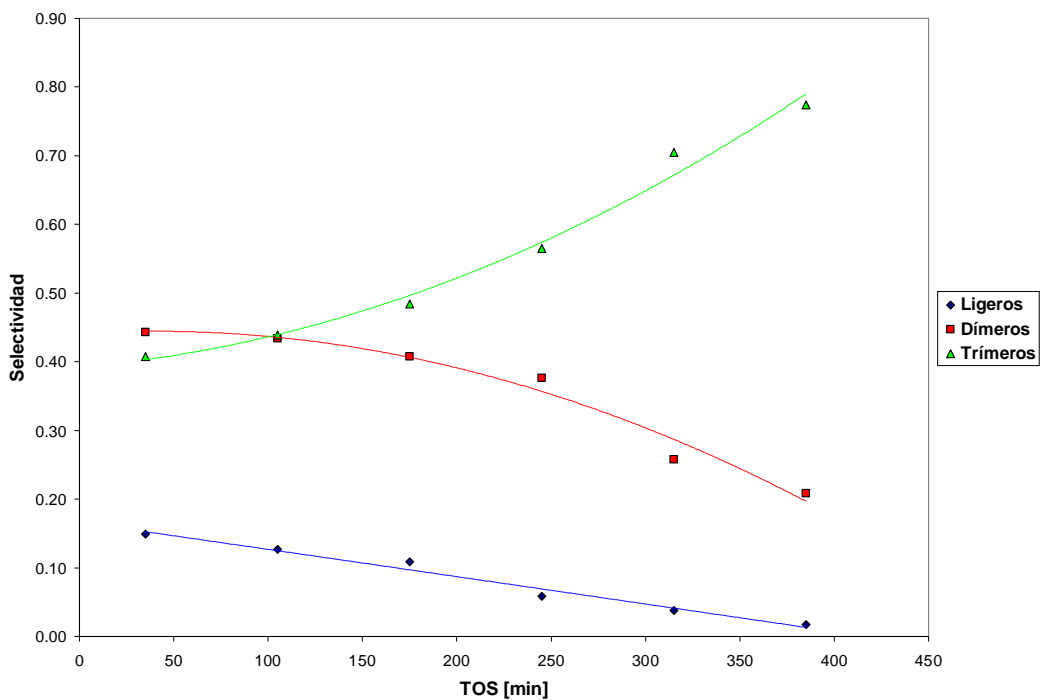


Figura 3.2.1.2 Alimentación de reactivo puro. Selectividad vs. TOS

En la **tabla 3.2.1.2 (apéndice 4)** se encuentra la información correspondiente a las gráficas de selectividad y conversión. En la **tabla 3.2.1.3** se presenta el valor de producción promedio de la reacción. Como se puede ver, la producción de dímeros es relativamente alta pero menor a la de trímeros.

Tabla 3.2.1.3 Alimentación de reactivo puro. Producción

Moles/min gcat		
Ligeros	Dímeros	Trímeros
2.09E-06	6.38E-05	7.19E-05

Resumiendo los resultados anteriores se puede decir que al trabajar con alimentación de reactivo puro se favorece la formación de compuestos pesados, es decir, la rapidez de descomposición de dímeros es mayor que su rapidez de formación. Los dímeros producidos reaccionan con el reactivo dando lugar rápidamente a trímeros (la reacción es consecutiva, **sección 3.5**), generándose selectividades muy bajas hacia los compuestos deseados. El que exista la presencia de una gran cantidad de trímeros propicia la condensación de productos bajo las condiciones empleadas y, como consecuencia, la alúmina fluorada se desactiva rápidamente. Aunado a ello, el equipo de reacción y de análisis se ensucia de manera importante lo cual se traduce en que los análisis efectuados carezcan de precisión.

Para evitar todos estos efectos desfavorables se decidió emplear como alimentación una mezcla diluida de 2-metil-2-buteno con nitrógeno. Con estas mezclas se obtuvieron mejores resultados que permitieron realizar un estudio exhaustivo del comportamiento de la reacción con la temperatura, WHSV, concentración, etc, a fin de obtener las condiciones de operación óptimas para realizar la reacción.

3.2.2 Dilución de reactivo con nitrógeno

Se estudió el efecto que tiene la concentración inicial del reactivo 2-metil-2-buteno en la reacción de dimerización con la finalidad de establecer el comportamiento de la conversión, selectividad y producción con dicha variable.

La reacción fue llevada a cabo con mezclas de 2-metil-2-buteno y nitrógeno, variando la relación entre dichos compuestos. El presente análisis fue efectuado a un TOS de 500 minutos, correspondiente al régimen estacionario. La fracción mol inicial de 2-metil-2-buteno se modificó en un rango de 0.38 a 0.64, mientras que el resto de condiciones (temperatura, presión, WHSV y contenido de flúor) permanecieron constantes (**tabla 3.2.2.1**).

Tabla 3.2.2.1 Dilución de reactivo con nitrógeno. Condiciones experimentales

<i>Alúmina fluorada (2.5 % Flúor nominal)</i>	
Condiciones de operación de la reacción:	
T [°C]	100
P [psia]	11.32
WHSV [h ⁻¹]	2.17

Los resultados obtenidos son interesantes, ya que a partir de ellos se pueden obtener diversas conclusiones acerca del comportamiento de la reacción. La conversión aumenta con la concentración inicial de 2-metil-2-buteno (**figura 3.2.2.1**). El intervalo en el cual se encuentran dichos valores de conversión es estrecho, particularmente a concentraciones altas de reactivo. Esto se puede deber a que existe un límite de equilibrio químico propio de la reacción (**sección 3.4**).

Aunado a ello se puede apreciar que la variación de la concentración inicial para un espacio tiempo de reactivo constante, es decir, un flujo de reactivo y cama de catalizador invariables, no impacta tan significativamente como lo hace el espacio tiempo cuando se evalúa el comportamiento de la conversión a concentración inicial de reactivo constante (**sección 3.5**).

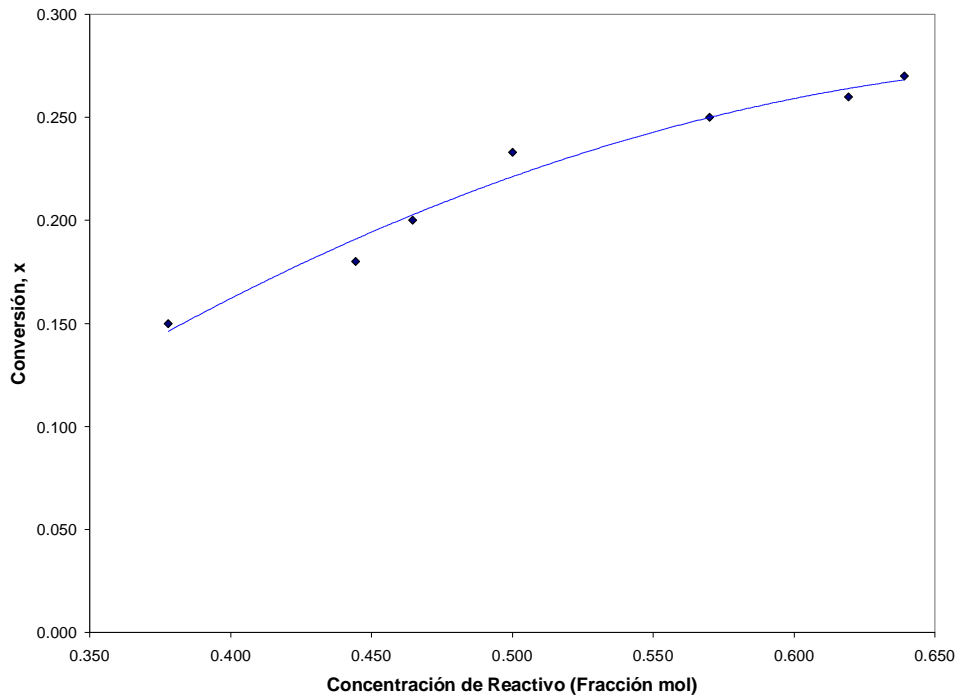


Figura 3.2.2.1 Dilución de reactivo con nitrógeno. (TOS = 500 min). Conversión total vs. Fracción mol de 2-metil-2-buteno

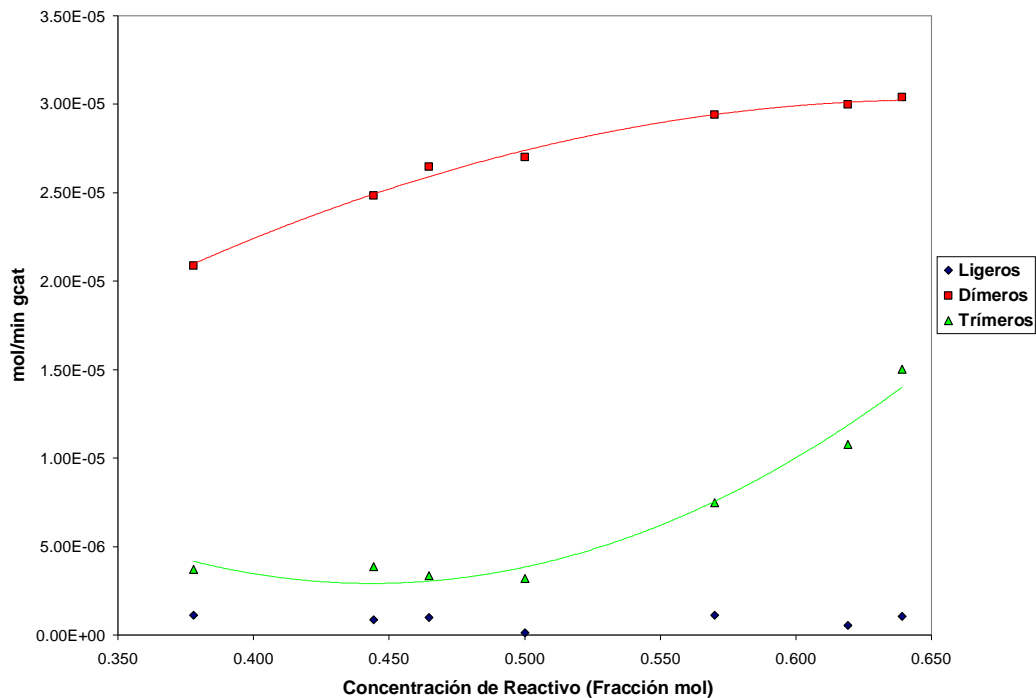


Figura 3.2.2.2 Dilución de reactivo con nitrógeno. (TOS = 500 min). Producción vs. Fracción mol de 2-metil-2-buteno

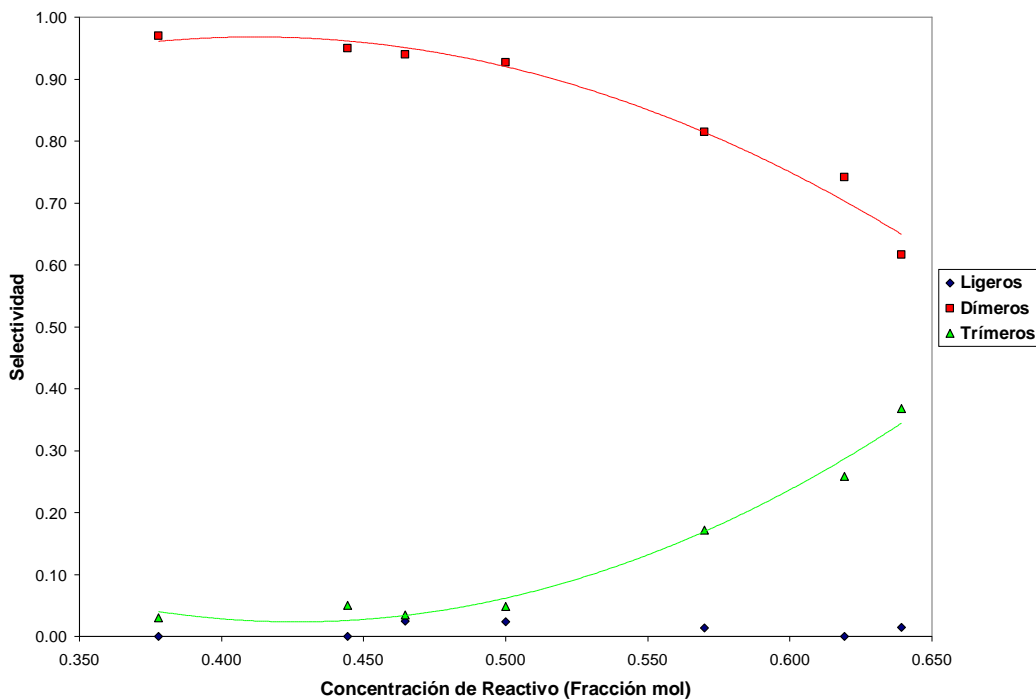


Figura 3.2.2.3 Dilución de reactivo con nitrógeno. (TOS = 500 min). Selectividad vs. Fracción mol de 2-metil-2-buteno

La producción expresada en mol/min gcat coincide con el análisis de conversión (**figura 3.2.2.2**). Conforme se incrementa la concentración inicial de reactivo, existe un aumento moderado en la formación de dímeros y por consiguiente de trímeros al ser una reacción consecutiva (**sección 3.5**). La producción de compuestos ligeros es muy pequeña por lo cual no se observa una tendencia clara en su comportamiento.

El efecto de la concentración inicial de reactivo en la selectividad de los diferentes productos se puede observar en la **figura 3.2.2.3**. Conforme aumenta la concentración del reactivo disminuye la selectividad hacia dímeros y por ende la de trímeros aumenta. Este efecto se hace más evidente a altas concentraciones que a bajas.

En conclusión, a concentraciones de alimentación altas de reactivo, la conversión es mayor que a bajas concentraciones. La elevada concentración favorece la formación de dímeros y como consecuencia la de trímeros (por ser una reacción consecutiva) ocasionando una baja selectividad hacia los primeros productos mencionados. En oposición, si la concentración de alimentación es baja, la conversión alcanzada es pequeña y por consiguiente la formación de productos también lo es. Al existir una concentración baja de reactivo existe una menor probabilidad de que los dímeros producidos se encuentren con una molécula de reactivo para formar trímeros, esto permite obtener una selectividad alta hacia los isómeros del diisoamileno.

La necesidad de trabajar con una conversión aceptable, cercana al valor de equilibrio, y una selectividad de dímeros superior al 90% sugiere que el valor óptimo de concentración inicial de reactivo es aproximadamente de 50%, ya que se consigue una conversión de 23 % con una selectividad de dímeros de 93 %.

La información correspondiente a las **figuras 3.2.2.1 – 3.2.2.3** se encuentra reportada en la **tabla 3.2.2.2 (apéndice 4)**.

3.3 Modificación del contenido de flúor en el catalizador

La preparación de catalizadores de alúmina fluorada con distinto contenido de flúor nominal fue llevada a cabo por medio de impregnación con exceso de solución de NH_4F (sección 2.1). Distintos porcentajes de flúor fueron probados con la finalidad de establecer la carga óptima de dicho elemento para realizar la reacción de dimerización. Se busca obtener una alta conversión, selectividad hacia dímeros y estabilidad catalítica en el proceso.

El estudio mencionado consistió en realizar pruebas de actividad con catalizadores de alúmina con contenidos nominales de flúor de 0%, 0.5%, 2.5%, 3.5% y 5%, manteniendo constantes las demás condiciones de operación (tabla 3.3.1). Por medio de EDS se observó que no existe pérdida en el contenido de flúor al llevar a cabo la reacción (sección 3.1.1.3).

Tabla 3.3.1 Modificación del contenido de flúor. Condiciones experimentales

Condiciones de operación de la reacción:	
T [°C]	80
P [psia]	11.32
WHSV [h^{-1}]	2.44
Composición de alimentación: Fracción mol	
2-metil-2-buteno	0.6
Nitrógeno	0.4

El análisis fue efectuado cuando la reacción adquirió un régimen estacionario (TOS mayor a 300 min). La selectividad hacia compuestos ligeros y trímeros se incrementó con el contenido de flúor (figura 3.3.1). Se corroboró por medio de la técnica de TPD que existe una dependencia directamente proporcional entre la cantidad de flúor nominal y la acidez del catalizador dentro del rango trabajado (sección de 3.1.1.2). Esta observación concuerda con lo reportado por O'Connor,²⁰ quien menciona que el aumento de acidez en los sólidos propicia la desintegración de los productos y el incremento en el peso molecular de las cadenas hidrocarbonadas.

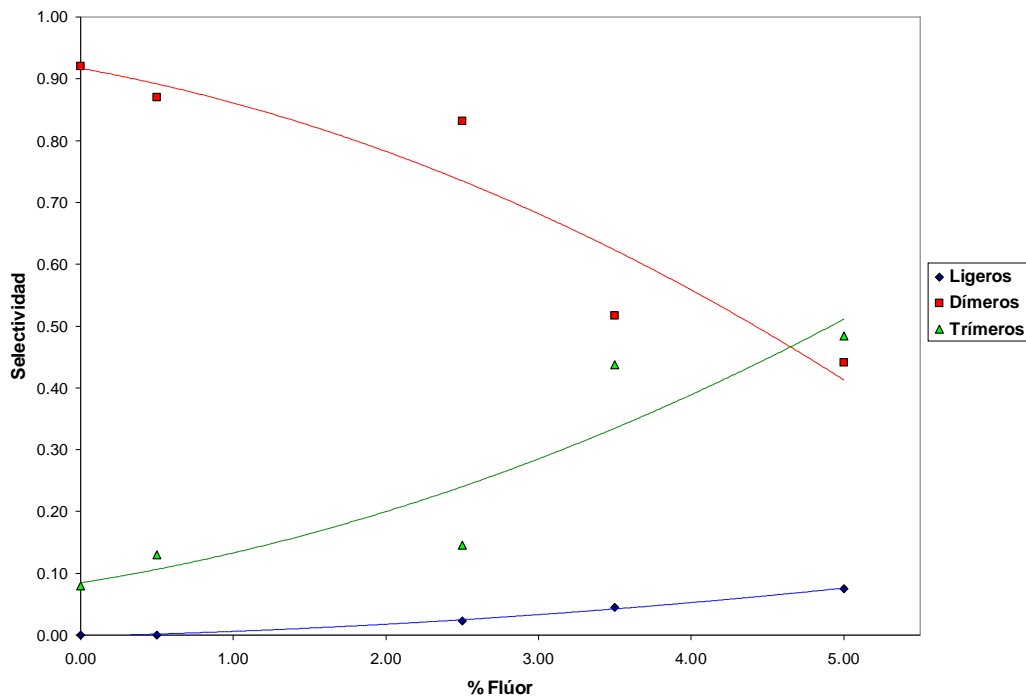


Figura 3.3.1 Modificación del contenido de Flúor (TOS = 520 min). Selectividad vs. Porcentaje nominal de Flúor

Los resultados muestran que conforme se incrementa el contenido de flúor en los sólidos la conversión es mayor (**figura 3.3.2**). La reacción de dimerización en fase gas se encuentra limitada por el equilibrio químico. A partir del cálculo teórico del mismo se establece que para una composición de alimentación de 60% mol de reactivo a 80°C, la conversión al equilibrio es de 30%. La conversión alcanzada con el catalizador con 5 % de flúor se encuentra por encima de dicha conversión de equilibrio (**sección 1.6**), por consiguiente dicho valor no es factible y únicamente refleja que bajo esas condiciones de acidez se favorece la producción de una gran cantidad de compuestos pesados que condensan en el sólido. Para porcentajes de flúor de 3.5 % y 5 % se observa la presencia de gran cantidad de trímeros, dichos compuestos condensan y obstruyen los poros del catalizador ocasionando la rápida desactivación del mismo. Esto pudo ser constatado mediante un análisis de TGA (**sección 3.1.1.3**), en donde se observó que para un catalizador de alúmina con 5 % de flúor nominal la pérdida de peso ocasionada por la desorción de productos presentes en el mismo es muy superior a la determinada para catalizadores con 2.5 % de flúor (incluso cuando estos últimos hayan sido sometidos a condiciones de espacio tiempo, concentración, etc que favorecen la formación de trímeros).

Cabe mencionar que el comportamiento de la conversión y la selectividad respecto a la acidez observado con alúmina fluorada coincide con pruebas recientes donde se han empleado resinas de intercambio iónico como catalizador para llevar a cabo la reacción de dimerización. Al aumentar la cantidad de sitios ácidos se encontró un incremento en la conversión y una disminución en la selectividad de dímeros ocasionada por la formación de trímeros (Cruz y colaboradores)¹⁸

El catalizador con contenido de flúor de 2.5% fue elegido para llevar a cabo el proceso catalítico de dimerización de pentenos con alúmina fluorada ya que con dicho sólido se encontró un equilibrio entre las variables de conversión y selectividad. Así se obtuvo un alto valor de selectividad hacia dímeros y un adecuado valor de conversión cercana a la de equilibrio.

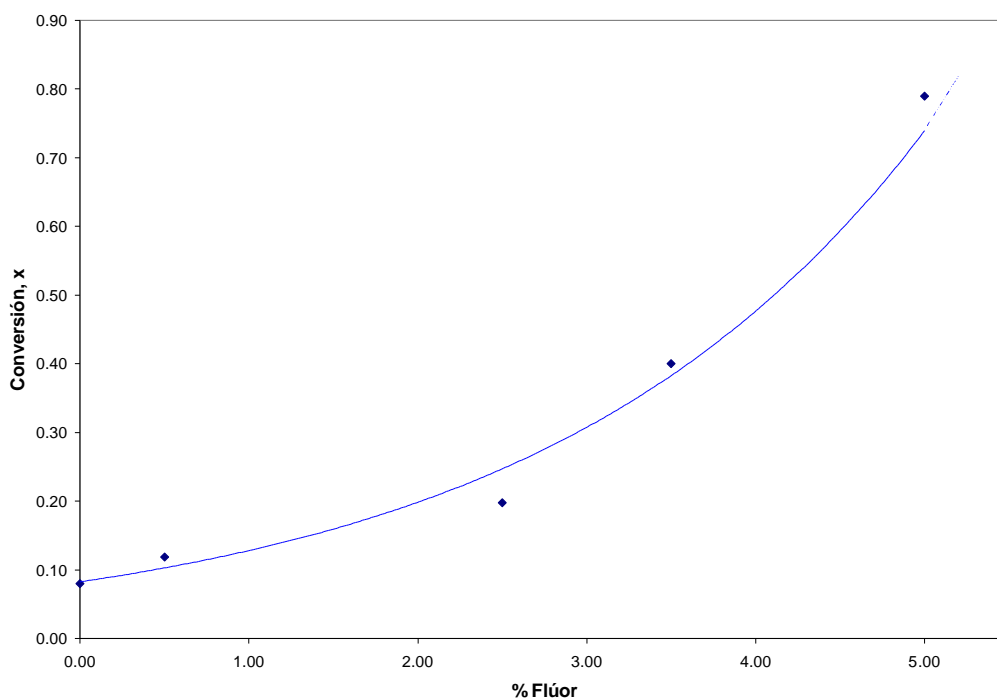


Figura 3.3.2 Modificación del contenido de Flúor (TOS = 520 min). Conversión total vs. Porcentaje nominal de Flúor

En la **tabla 3.3.2 (apéndice 4)** se presentan los valores de conversión y selectividad de los productos en estado estacionario correspondientes a las **figuras 3.3.1 y 3.3.2**.

3.4 Efecto de la temperatura de reacción

3.4.1 Comportamiento de la conversión y selectividad

Se estudió el efecto que tiene la temperatura en la reacción de dimerización. Para ello, se realizaron distintos experimentos bajo condiciones de operación diferentes que pudieran ayudar a comprender de una manera amplia el comportamiento de la reacción con la temperatura.

El primer experimento que se realizó consistió en variar la temperatura en un intervalo de 60°C a 100°C. El análisis se llevó a cabo a un TOS de 450 minutos, correspondiente a régimen estacionario, con las siguientes condiciones de operación (tabla 3.4.1.1):

Tabla 3.4.1.1 Efecto de la temperatura. Condiciones experimentales (TOS = 450 min, WHSV = 1.82 h⁻¹)

<i>Alúmina fluorada (2.5 % Flúor nominal)</i>	
Condiciones de operación de la reacción:	
P [psia]	11.32
WHSV [h ⁻¹]	1.82
Composición de alimentación: Fracción mol	
2-metil-2-buteno	0.59
Nitrógeno	0.41

Se observó que la reacción de dimerización es una reacción exotérmica que presenta una fuerte dependencia con la temperatura de reacción. Se determinó que la actividad catalítica disminuye al aumentar la temperatura para éstas condiciones de operación (**figura 3.4.1.1-a**). Este comportamiento parecería anómalo, pues se esperaría que ocurriese un efecto contrario, sin embargo, después de realizar el estudio termodinámico de la reacción y construir la curva de equilibrio correspondiente (**sección 1.6**), se encontró que para estas condiciones la reacción se encuentra muy cerca del equilibrio por lo cual, al ser una reacción exotérmica, un incremento en la temperatura ocasiona una disminución en la conversión. De lo anterior se puede establecer que la reacción de dimerización se encuentra limitada por el equilibrio termodinámico y por consiguiente es una reacción reversible (coincide con aseveraciones realizadas por O'Connor).²⁰

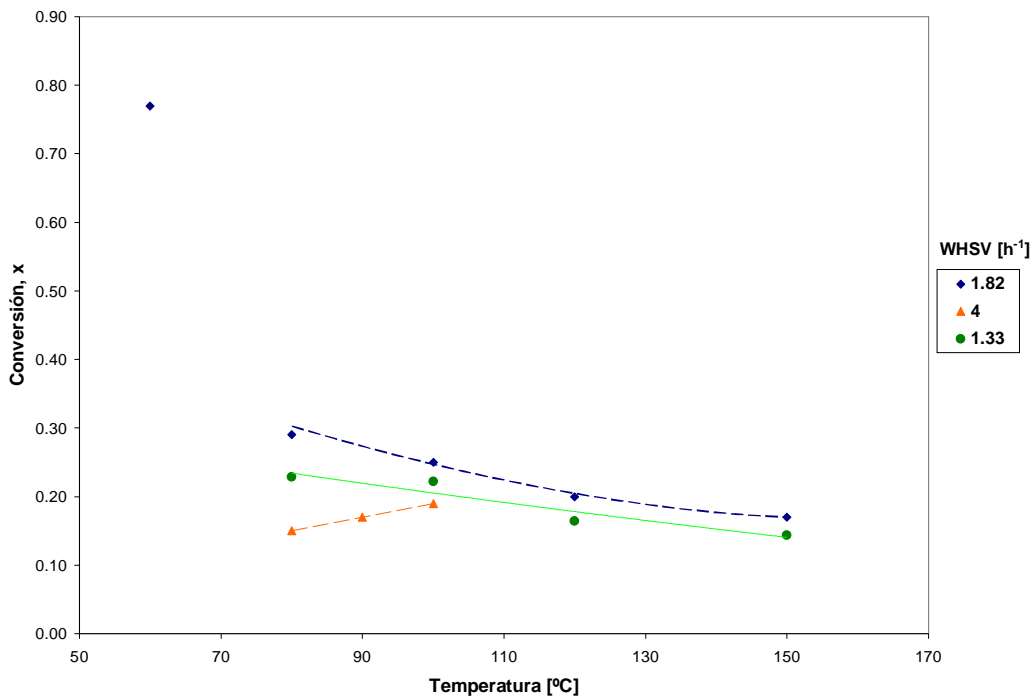


Figura 3.4.1.1 Efecto de la temperatura de reacción, Conversión total vs. Temperatura.
a) $\text{WHSV} = 1.82 \text{ h}^{-1}$ (Fracción mol = 0.59, TOS = 450 min), b) $\text{WHSV} = 4 \text{ h}^{-1}$ (Fracción mol = 0.59, TOS = 300 min), c) $\text{WHSV} = 1.33 \text{ h}^{-1}$ (Fracción mol = 0.5, TOS = 770 min)

El valor de conversión obtenido a 60°C se debe a que a dicha temperatura los dímeros producidos condensan. Esto ocasiona que en la fase gas la presión parcial de de dímeros sea menor a la que debería. La constante de equilibrio de la dimerización definida como el cociente de la presión parcial de dímeros entre la presión parcial de isoamileno al cuadrado, se tiene que mantener constante. Para que esto ocurra la presión parcial del reactivo debe ser mucho más pequeña que la esperada. Lo anterior se refleja en el alto valor de conversión observado. La reacción debe ser realizada en condiciones que se alejen de fenómenos de condensación ya que esto ocasiona la desactivación rápida del catalizador y el ensuciamiento de tuberías y equipo de análisis.

El efecto en la selectividad se puede observar en la **figura 3.4.1.2**, debido a que la reacción se encuentra cerca del equilibrio como se mencionó con anterioridad, conforme aumenta la temperatura la selectividad hacia dímeros se incrementa y la correspondiente a trímeros disminuye.

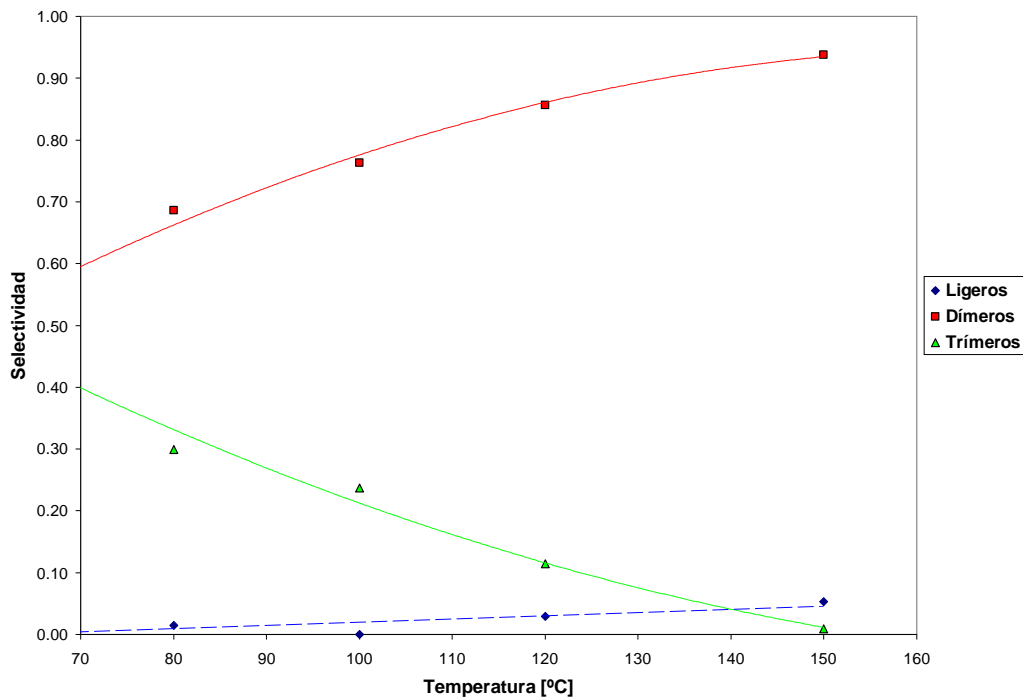


Figura 3.4.1.2 Efecto de la temperatura de reacción (TOS = 450 min, WHSV = 1.82 h⁻¹).
Selectividad vs. Temperatura

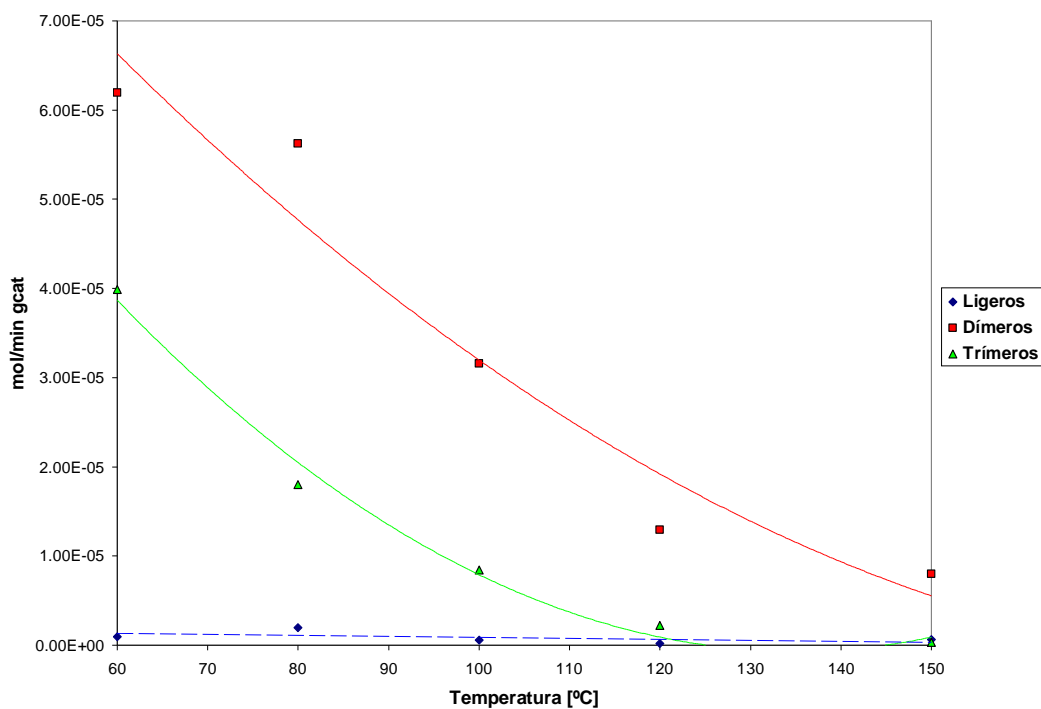


Figura 3.4.1.3 Efecto de la temperatura de reacción (TOS = 450 min, WHSV = 1.82 h⁻¹).
Producción vs. Temperatura

Se realizó un análisis de la producción de la reacción calculando los mol/min gcat de los productos. A partir de los resultados obtenidos se pudo determinar que existe una mayor producción de dímeros y trímeros conforme disminuye la temperatura (**figura 3.4.1.3**). A pesar de aumentar la selectividad hacia dímeros con la temperatura, por el hecho de que la conversión disminuye, la producción también decrece.

En la **tabla 3.4.1.2 (apéndice 4)** se encuentra resumida la información presentada en las **figuras 3.4.1.1-a, 3.4.1.2 y 3.4.1.3**.

Se realizó un segundo experimento cuya finalidad fue poder encontrar condiciones de operación que permitieran alejar la reacción del equilibrio. Para ello se dejaron constantes todas las condiciones de operación con excepción del espacio tiempo, el cual se disminuyó, es decir, se aumento el WHSV a 4 h^{-1} .

La reacción se efectuó en un intervalo de temperaturas de 80°C a 100°C a un TOS de 300 min, correspondiente a régimen estacionario, con las siguientes condiciones de operación (**tabla 3.4.1.3**):

Tabla 3.4.1.3 Efecto de la temperatura de reacción. Condiciones experimentales (TOS = 300 min, WHSV = 4 h^{-1})

Alúmina fluorada (2.5 % Flúor nominal)	
Condiciones de operación de la reacción:	
P [psia]	11.32
WHSV [h^{-1}]	4
Composición de alimentación: Fracción mol	
2-metil-2-buteno	0.59
Nitrógeno	0.41

Los resultados encontrados revelaron el comportamiento esperado, es decir, contrario al del primer experimento. Al estar la reacción más lejos del equilibrio termodinámico se apreció un aumento moderado de la conversión con la temperatura (**figura 3.4.1.1-b**). Así mismo, se observó una disminución en la selectividad hacia dímeros y por consiguiente un incremento en la selectividad hacia trímeros con el aumento de dicha variable (**figura 3.4.1.4**). El comportamiento de la producción de dímeros y trímeros expresada en mol/min gcat aumentó ligeramente con la temperatura (**figura 3.4.1.5**). Este resultado coincide con los valores encontrados para conversión y selectividad en el presente experimento.

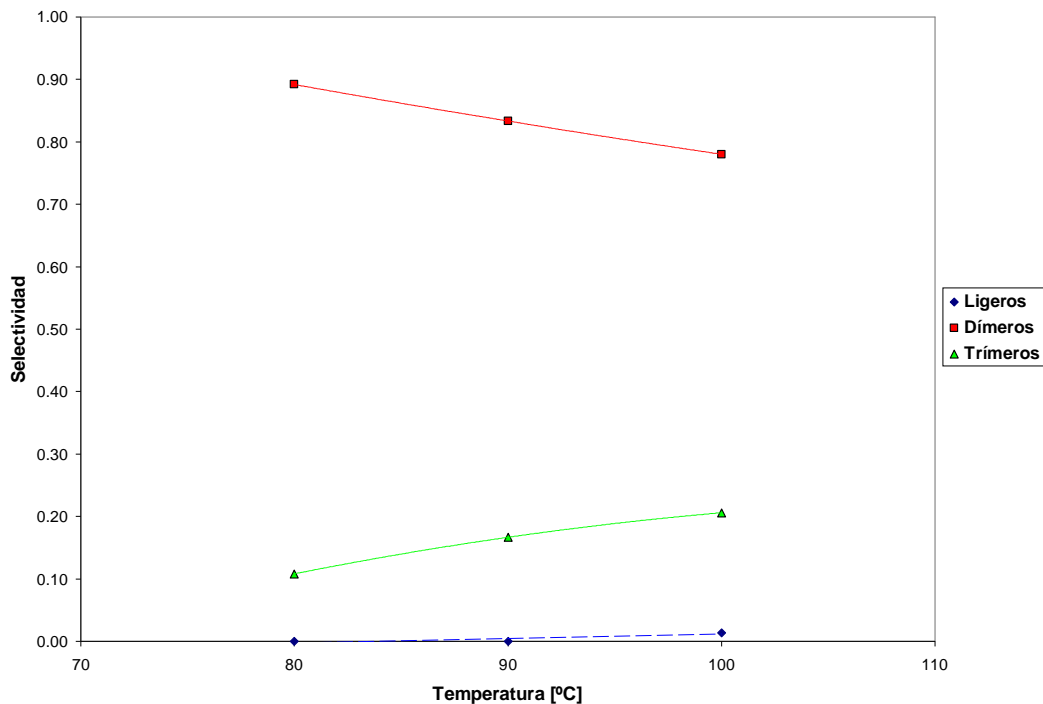


Figura 3.4.1.4 Efecto de la temperatura de reacción (TOS = 300 min, WHSV = 4.0 h⁻¹).
Selectividad vs. Temperatura

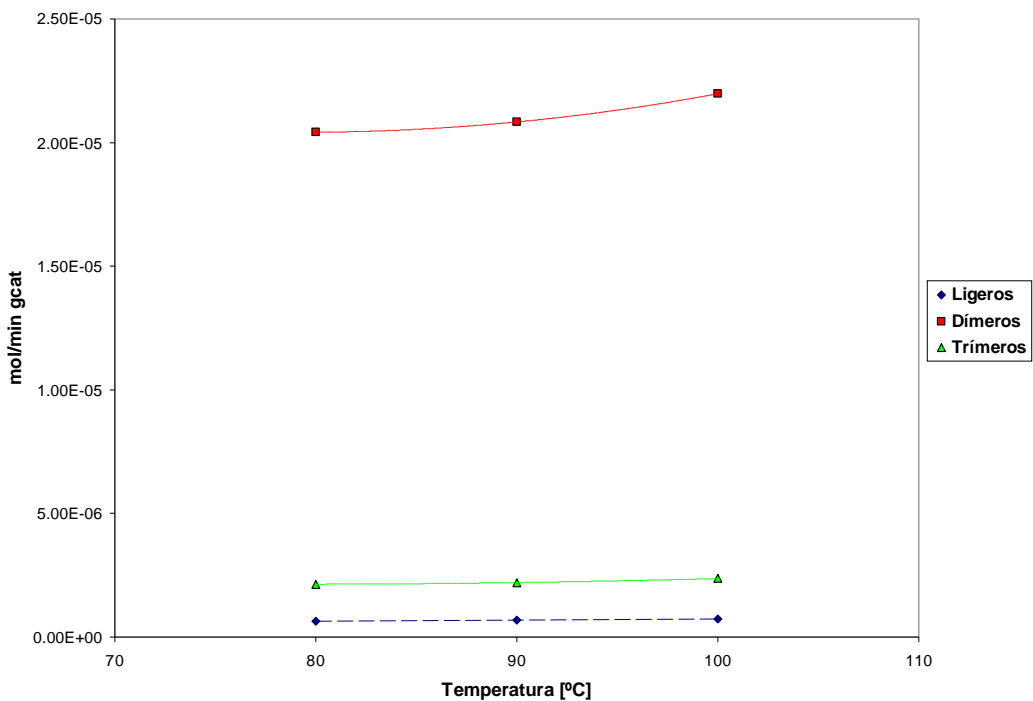


Figura 3.4.1.5 Efecto de la temperatura de reacción (TOS = 300 min, WHSV = 4.0 h⁻¹).
Producción vs. Temperatura

En la **tabla 3.4.1.4 (apéndice 4)** se encuentra resumida la información presentada en las **figuras 3.4.1.1-b, 3.4.1.4 y 3.4.1.5.**

Se realizaron un tercer, cuarto y quinto experimentos con la finalidad de verificar el comportamiento que presentaba la reacción con la temperatura al trabajar con una menor concentración y diferentes espacios tiempo.

El tercer experimento se llevó a cabo en un intervalo de temperaturas de reacción de 80°C a 150 °C. El análisis se realizó a un TOS de 770 min correspondiente a régimen estacionario, con las siguientes condiciones de operación (**tabla 3.4.1.5**):

Tabla 3.4.1.5 Efecto de la temperatura de reacción. Condiciones experimentales (TOS = 770 min, WHSV = 1.33 h⁻¹)

Alúmina fluorada (2.5 % Flúor nominal)	
Condiciones de operación de la reacción:	
P [psia]	11.32
WHSV [h ⁻¹]	1.33
Composición de alimentación: Fracción mol	
2-metil-2-buteno	0.50
Nitrógeno	0.50

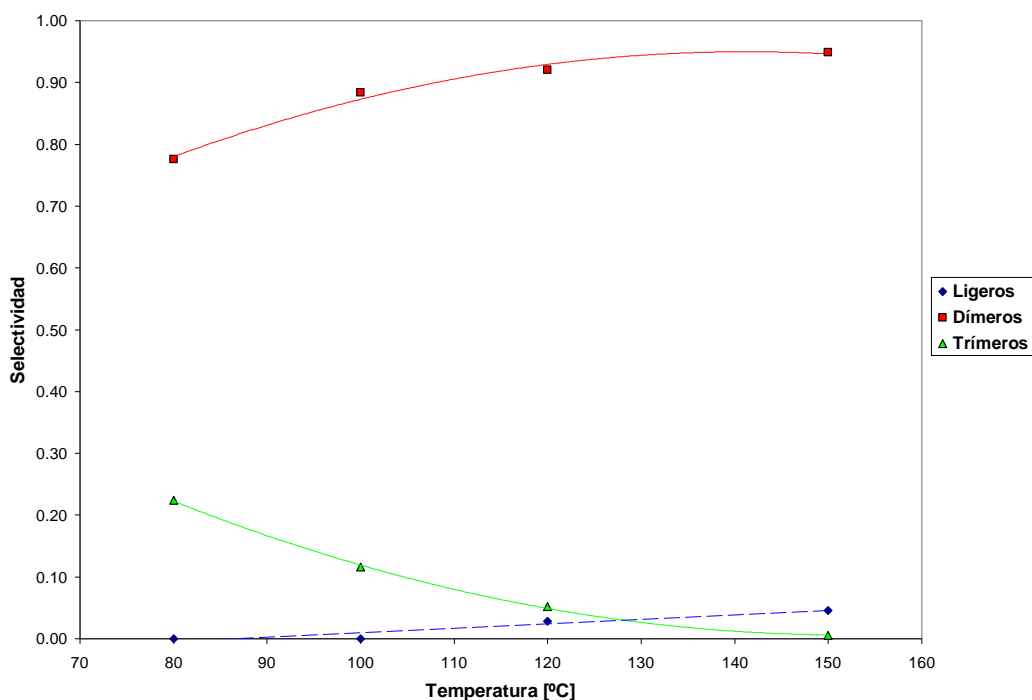


Figura 3.4.1.6 Efecto de la temperatura de reacción (TOS = 770 min, WHSV = 1.33 h⁻¹). Selectividad vs. Temperatura

Los comportamientos de la conversión, la selectividad y la producción respecto a la temperatura se muestran en las **figuras 3.4.1.1-c, 3.4.1.6 y 3.4.1.7** respectivamente. Como se puede observar el comportamiento de la reacción con la temperatura es análogo al del primer experimento realizado con una mayor concentración.

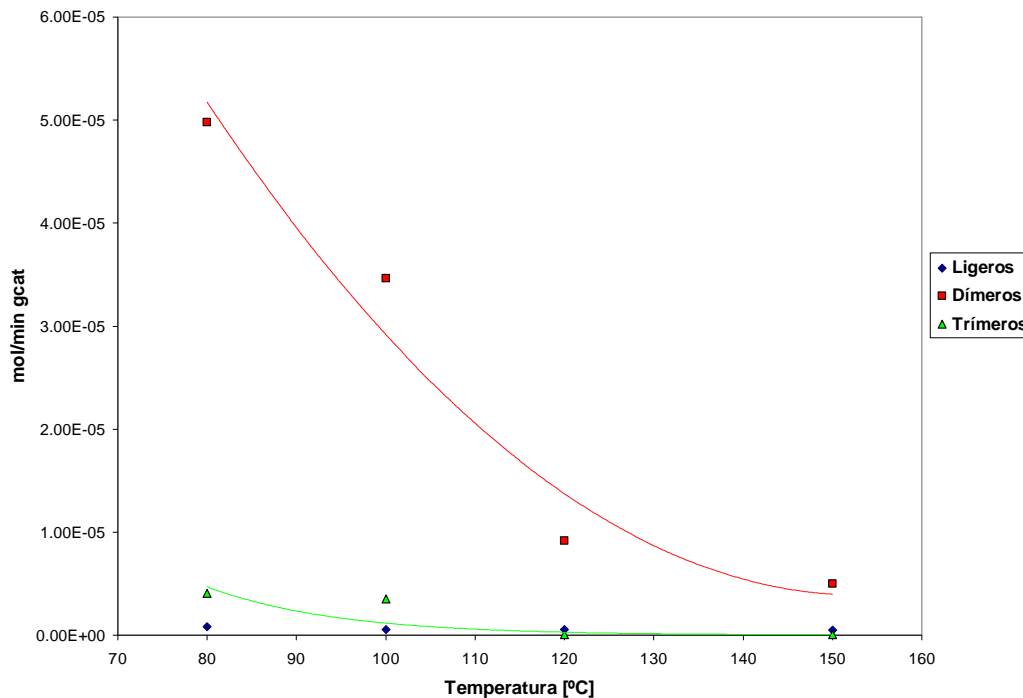


Figura 3.4.1.7 Efecto de la temperatura de reacción (TOS = 770 min, WHSV = 1.33 h⁻¹). Producción vs. Temperatura

En la **tabla 3.4.1.6 (apéndice 4)** se muestran los resultados correspondientes a las **figuras 3.4.1.1-c, 3.4.1.6 y 3.4.1.7**.

Se realizó un cuarto experimento, trabajando con la misma concentración del tercero y se disminuyó el espacio tiempo, es decir, se aumentó el WHSV (**tabla 3.4.1.7**).

Tabla 3.4.1.7 Efecto de la temperatura de reacción. Condiciones experimentales (TOS =300 min, WHSV = 2.86 h⁻¹)

Alúmina fluorada (2.5 % Flúor nominal)	
Condiciones de operación de la reacción:	
P [psia]	11.32
WHSV [h ⁻¹]	2.86
Composición de alimentación: Fracción mol	
2-metil-2-buteno	0.50
Nitrógeno	0.50

Al analizar la **tabla 3.4.1.8** podemos observar que bajo estas condiciones la reacción presenta un comportamiento equivalente al del segundo experimento. Se aprecia un ligero aumento de la conversión y producción con la temperatura y una disminución en la selectividad hacia dímeros.

Tabla 3.4.1.8. Efecto de la temperatura de reacción. Conversión, Selectividad y Producción (TOS = 300 min, WHSV = 2.86 h⁻¹)

TOS [min] = 300								
T [°C]	Conversión	Conversión Dimerización	Selectividad			Moles/min gcat		
			Ligeros	Dímeros	Trímeros	Ligeros	Dímeros	Trímeros
80	0.14	0.14	0.00	0.97	0.03	1.25E-07	1.00E-05	4.28E-07
100	0.16	0.15	0.00	0.94	0.06	1.32E-07	1.09E-05	4.85E-07

A partir de los resultados del cuarto experimento podemos apreciar que la reacción se aleja del equilibrio termodinámico. Para poder evidenciar aún más este efecto en todas las variables analizadas (conversión, selectividad y producción), se realizó un quinto experimento disminuyendo aún más el espacio tiempo.

El experimento se realizó a un TOS de 300 min, correspondiente a régimen estacionario, bajo las siguientes condiciones de operación (**tabla 3.4.1.9**).

Tabla 3.4.1.9. Efecto de la temperatura de reacción. Condiciones experimentales (TOS =300 min, WHSV = 6.96 h⁻¹)

Alúmina fluorada (2.5 % Flúor nominal)	
Condiciones de operación de la reacción:	
P [psia]	11.32
WHSV [h ⁻¹]	6.96
Composición de alimentación: Fracción mol	
2-metil-2-buteno	0.50
Nitrógeno	0.50

A estas condiciones se logró estar lo suficientemente lejos del equilibrio, por lo cual, se observa claramente un aumento directamente proporcional de la conversión con la temperatura, una mayor selectividad hacia dímeros y una menor producción de ligeros, dímeros y trímeros a menor temperatura (**tabla 3.4.1.10**).

Tabla 3.4.1.10. Efecto de la temperatura de reacción. Conversión, Selectividad y Producción (TOS =300 min, WHSV = 6.96 h⁻¹)

TOS [min] = 300								
T [°C]	Conversión	Conversión Dimerización	Selectividad			Moles/min gcat		
			Ligeros	Dímeros	Trímeros	Ligeros	Dímeros	Trímeros
80	0.02	0.02	0.00	1.00	0.00	0.00E+00	6.12E-06	1.05E-07
100	0.04	0.04	0.00	0.96	0.04	1.05E-07	1.01E-05	4.16E-07

3.4.2 Establecimiento de la temperatura de operación

La reacción de dimerización se encuentra limitada por el equilibrio químico y físico, como se mencionó con antelación.

Bajo un amplio rango de condiciones de operación se puede apreciar que la reacción se encuentra cercana al equilibrio químico y es por ello que, siendo una reacción exotérmica, se obtiene una mayor conversión y menor selectividad hacia dímeros conforme la temperatura disminuye. Con la finalidad de obtener valores de conversión admisibles, es decir, valores mayores a 20% con selectividades mayores a 80%, se decidió trabajar a una temperatura de 100°C, ya que a mayores temperaturas la selectividad se favorece pero la conversión presenta valores muy pequeños. Por otro lado, a 80°C a pesar de obtenerse valores de conversión mayores, ocasiona valores de selectividades más bajas que a 100°C.

Adicionalmente al análisis de equilibrio químico, se realizó el estudio de equilibrio físico correspondiente y se apreció que bajo las condiciones de presión y concentración de reactivo presentadas al principio de esta sección, inherentes a 0.77 atm y 60%mol respectivamente, dan como resultado un valor de temperatura de rocío de la mezcla de productos de 75°C, por lo cual, al trabajar con una temperatura de 80°C, la reacción se encuentra en el límite de efectos de condensación y es posible que espacios tiempo grandes o aumentos en la concentración inicial del reactivo puedan tener como consecuencia la condensación de productos. Es por ello que se decidió trabajar a una temperatura mayor que garantice que la reacción se encuentra lejos de estos fenómenos de condensación. Por todo lo explicado anteriormente se consideró que es conveniente que la temperatura de operación del proceso de dimerización sea 100°C.

A partir de todos los experimentos realizados podemos obtener varias conclusiones:

La reacción es una reacción reversible, exotérmica, que rápidamente alcanza condiciones cercanas al equilibrio, por lo que se observa que conforme aumenta la temperatura la conversión y la producción de dímeros y trímeros disminuyen, y la selectividad hacia dímeros aumenta.

Bajo todas las condiciones de operación analizadas se observó que la selectividad hacia compuestos ligeros aumenta moderadamente con la temperatura. Sin embargo, como la producción de dichos compuestos es muy pequeña, no se puede concluir con precisión cuál es el comportamiento que presentan con la temperatura.

La temperatura mínima de operación de la reacción es de 80°C ya que a temperaturas menores se produce condensación de productos, lo cual es perjudicial para la actividad catalítica y funcionamiento del equipo de reacción.

Se necesita trabajar WHSV muy grandes (mayores a $\sim 3 \text{ h}^{-1}$) en el intervalo de concentración de reactivo analizado para lograr alejar la reacción de condiciones de equilibrio y hacer dicho efecto evidente en conversión, selectividad y producción de la reacción. Cabe mencionar que a estas condiciones las conversiones y producciones alcanzadas son pequeñas.

El efecto de la concentración de reactivo y WHSV juegan papeles importantes en el comportamiento de la reacción, y como se puede observar mediante los experimentos presentados en esta sección para una temperatura dada, la conversión aumenta al disminuir el WHSV y al aumentar la concentración de reactivo. La selectividad hacia dímeros se favorece al disminuir la concentración de reactivo y al aumentar el WHSV. Finalmente, la producción se incrementa conforme aumenta la concentración y disminuye el WHSV. El efecto de estas variables es estudiado con detenimiento en otras secciones (**sección 3.2 y 3.5**).

3.5 Efecto de la variación del espacio velocidad

Se estudió el efecto que presenta el espacio velocidad (WHSV) en el proceso de dimerización con la finalidad de establecer el esquema de reacción correspondiente. Aunado a ello, este análisis fue realizado para poder evaluar el comportamiento de la actividad catalítica, producción y selectividad del sistema y poder así determinar el valor óptimo de espacio velocidad para llevar a cabo el proceso.

El estudio fue efectuado a un TOS de 300 minutos, propio del régimen estacionario. El WHSV se varió modificando la cama de catalizador entre 0.5 g y 3.5 g, obteniendo valores en un intervalo de 6.96 a 1.12 h⁻¹, es decir, un rango de espacio tiempo de 0.14 a 0.89 h. Las condiciones de operación fueron las siguientes (tabla 3.5.1):

Tabla 3.5.1 Efecto del WHSV. Condiciones experimentales (TOS = 300 min, 80°C)

Alúmina fluorada (2.5 % Flúor nominal)	
Condiciones de operación de la reacción:	
T [°C]	80
P [psia]	11.32
Composición de alimentación: Fracción mol	
2-metil-2-buteno	0.59
Nitrógeno	0.41

3.5.1 Comportamiento de la conversión y selectividad

En la figura 3.5.1.1 se presenta el comportamiento de la conversión con el espacio tiempo (inverso del WHSV). A partir de los resultados presentados se puede apreciar una relación directamente proporcional entre dichas variables, es decir, conforme se incrementa el tiempo de contacto del reactivo con el catalizador se obtiene un mayor consumo del mismo y, como consecuencia, una mayor formación de productos.

La conducta de la producción coincide con el análisis de la conversión presentado con antelación, como se puede observar en la gráfica siguiente; la producción de ligeros, dímeros y trímeros aumenta con el espacio tiempo (figura 3.5.1.2).

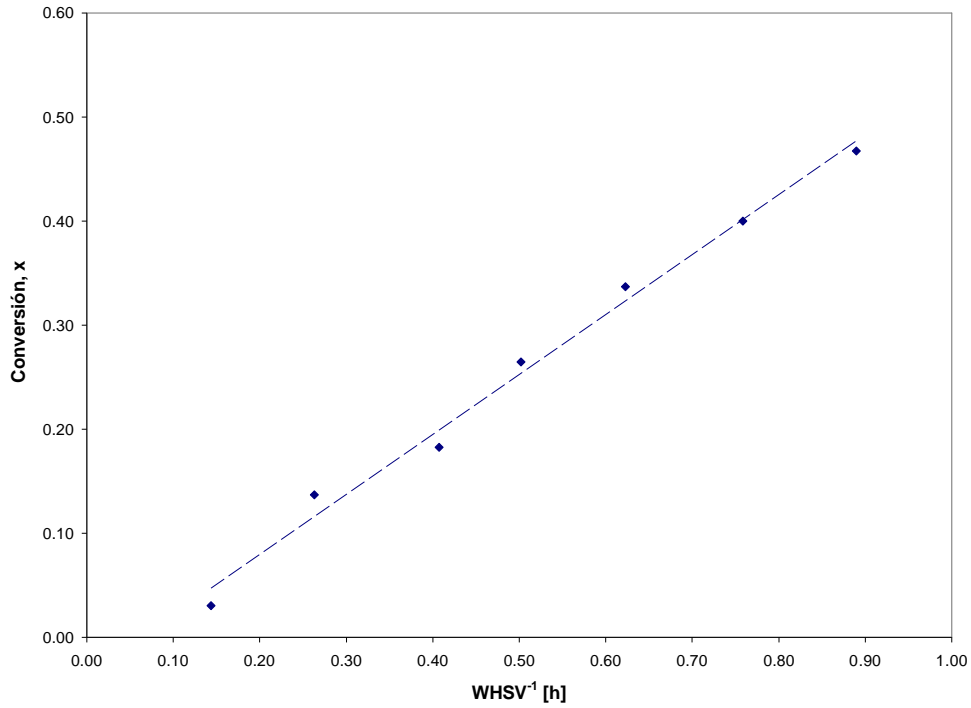


Figura 3.5.1.1 Efecto del WHSV (TOS = 300 min, 80°C). Conversión total (x) vs. Espacio tiempo (WHSV⁻¹)

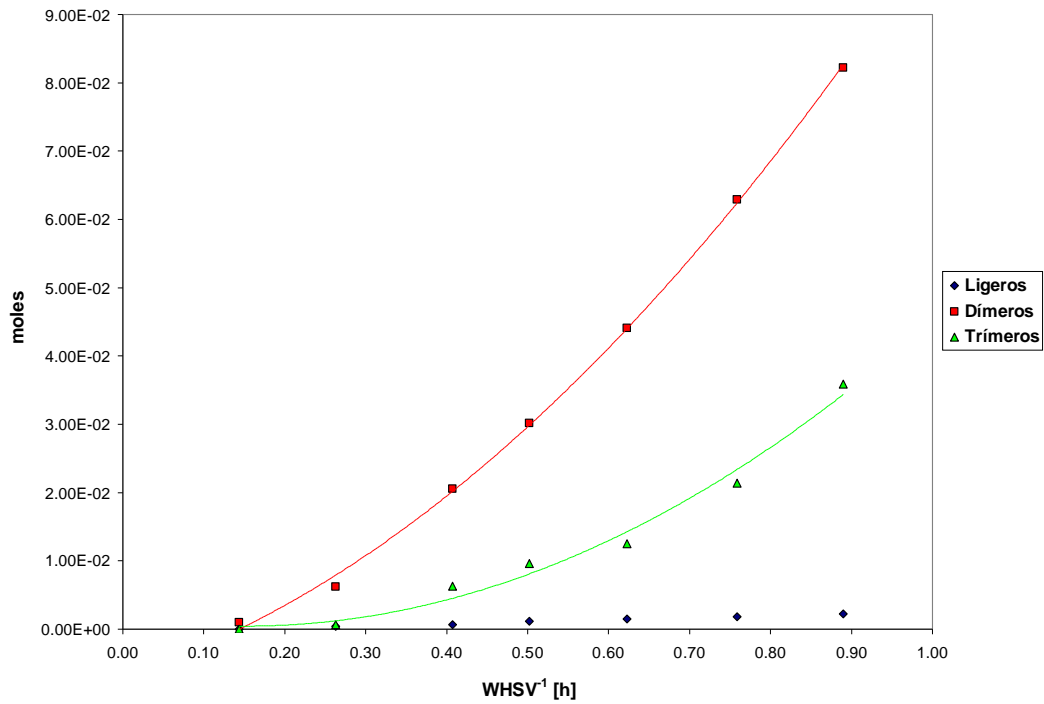


Figura 3.5.1.2 Efecto del WHSV (TOS = 300 min, 80°C). Producción vs. Espacio tiempo (WHSV⁻¹)

El resultado de la variación del espacio tiempo con la selectividad que se encuentra representado en la siguiente gráfica, muestra que mientras éste aumenta la selectividad de dímeros disminuye y la selectividad respectiva a trímeros aumenta (figura 3.5.1.3).

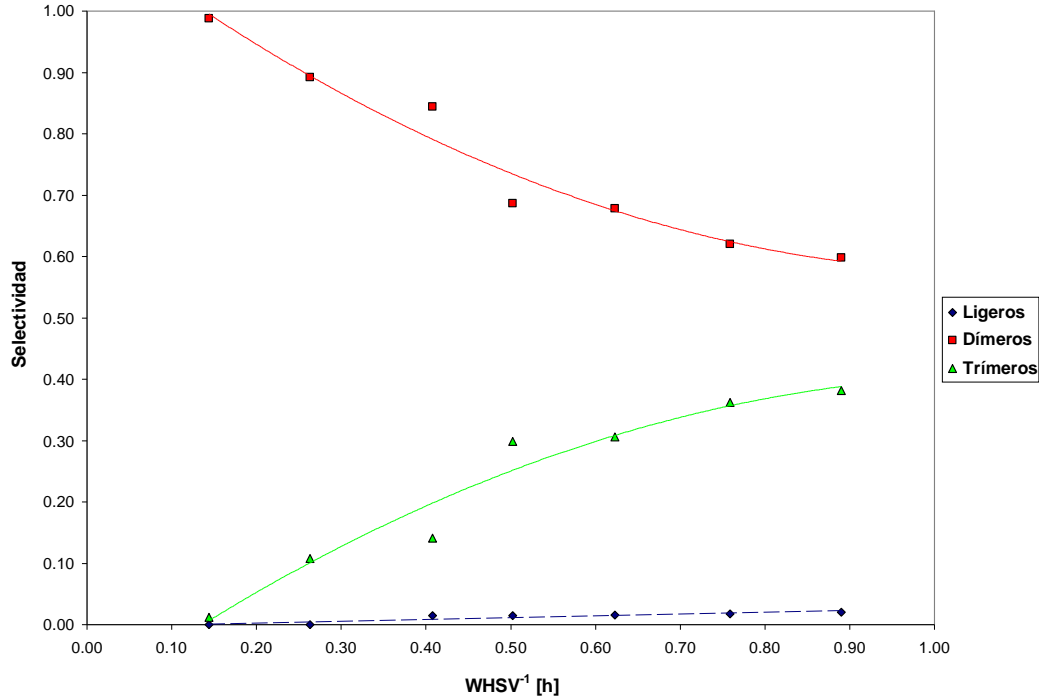


Figura 3.5.1.3 Efecto del WHSV (TOS = 300 min, 80°C). Selectividad vs. Espacio tiempo (WHSV⁻¹)

La información de las figuras 3.5.1.1- 3.5.1.3 se encuentra reportada en la tabla 3.5.1.2 (apéndice 4).

3.5.2 Establecimiento del espacio de velocidad de operación

Como se mencionó con anterioridad, el comportamiento de las variables analizadas (conversión y selectividad) es inverso entre sí respecto al tiempo de contacto del reactivo con el catalizador. En el actual proceso se requiere tener selectividades de dímeros altas, mayores o iguales a 80%, y valores de conversión aceptables, es decir mayores a 20% (ya que la reacción se encuentra limitada por el equilibrio químico y no es posible obtener valores de conversión muy altos). Por ello, es conveniente trabajar en un valor de espacio tiempo intermedio que permita obtener selectividades de dímeros y conversiones con valores admisibles. Para la reacción a 80 °C se consideró que las condiciones óptimas para trabajar la reacción en el intervalo de concentración inicial empleado, corresponden a un espacio tiempo de

0.41 h, ya que de esta manera se obtiene una conversión de 19% y un valor de selectividad hacia dímeros de 81%.

Considerando que el estudio a otra temperatura sería sumamente útil para determinar el esquema de la reacción, se decidió realizar un estudio análogo a 100°C. Las corridas fueron efectuadas a un TOS de 300 min, correspondiente a régimen estacionario. El WHSV se varió modificando la cama de catalizador entre 0.5 g y 3.5 g, obteniendo valores dentro de un intervalo de 6.76 a 1.09 h⁻¹, es decir, un rango de espacio tiempo de 0.15 a 0.92 h. Las condiciones de operación fueron las siguientes (tabla 3.5.2.1):

Tabla 3.5.2.1 Efecto del WHSV. Condiciones experimentales (TOS = 300 min, 100 °C)

<i>Alúmina fluorada (2.5 % Flúor nominal)</i>	
Condiciones de operación de la reacción:	
T [°C]	100
P [psia]	11.32
Composición de alimentación: Fracción mol	
2-metil-2-buteno	0.55
Nitrógeno	0.45

Los resultados correspondientes se muestran en las figuras 3.5.2.1 – 3.5.2.3 y en la tabla 3.5.2.2 (apéndice 4).

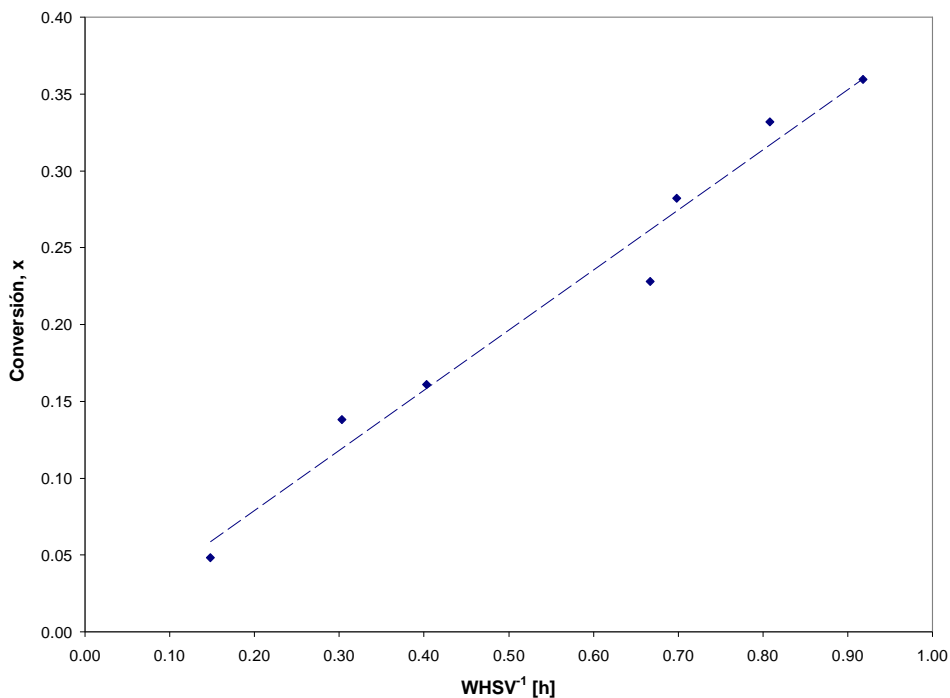


Figura 3.5.2.1 Efecto del WHSV (TOS = 300 min, 100°C). Conversión (x) vs. Espacio tiempo (WHSV⁻¹)

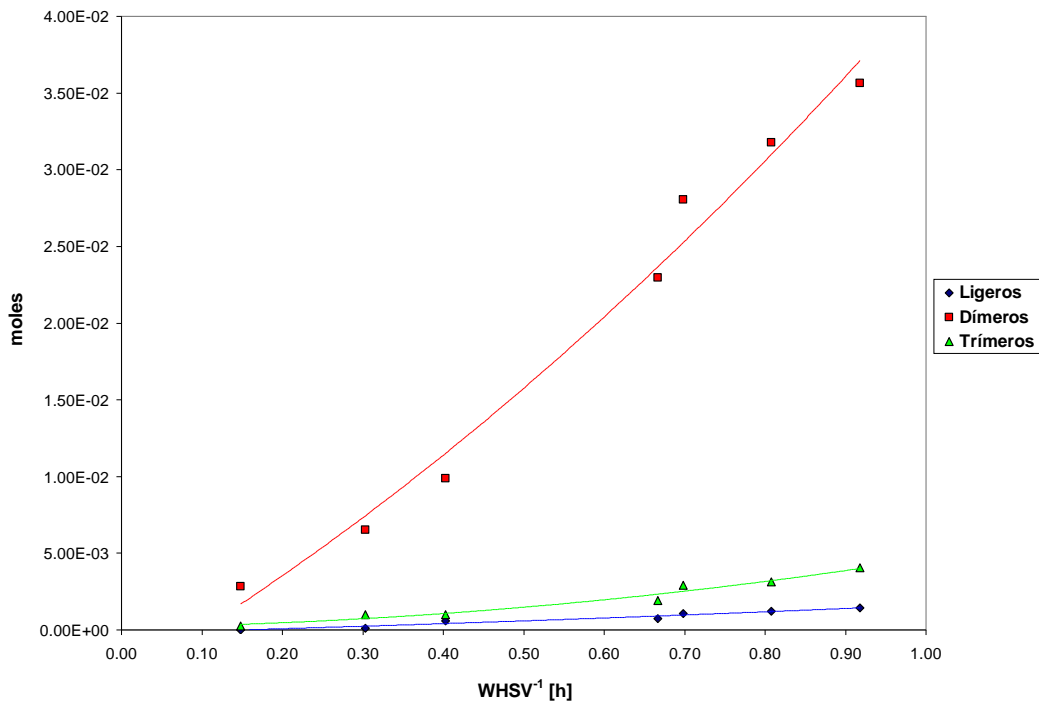


Figura 3.5.2.2 Efecto del WHSV (TOS = 300 min, 100°C). Producción vs. Espacio tiempo (WHSV⁻¹)

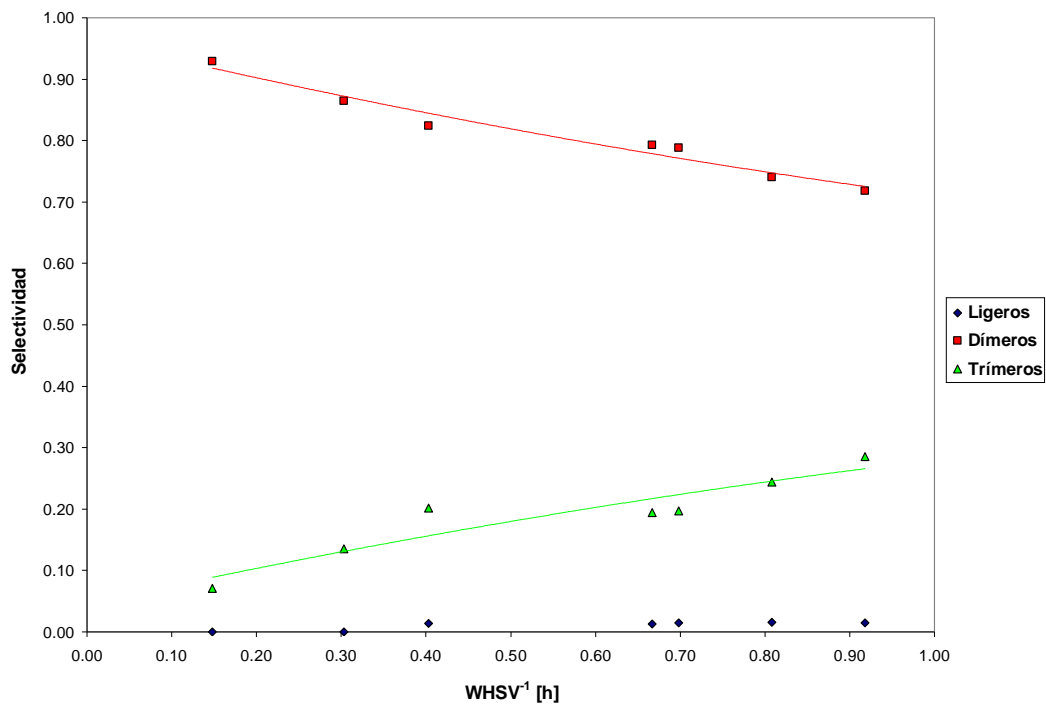


Figura 3.5.2.3 Efecto del WHSV (TOS = 300 min, 100°C). Selectividad vs. Espacio tiempo (WHSV⁻¹)

Como se puede observar el comportamiento de las variables de conversión, producción y selectividad, concuerda con el efectuado a 80°C. El valor óptimo de espacio tiempo a 100°C, bajo las condiciones de operación presentadas es de 0.67 h, obteniendo una conversión de 23% y una selectividad hacia dímeros de 80%.

Al comparar los espacios tiempo óptimos a 80 y 100°C, se observa que en el primer caso es necesario un tiempo de contacto menor para alcanzar un valor de selectividad aceptable. Esto permite que la conversión óptima a 100°C sea mayor que la correspondiente a 80°C. Lo anterior hace evidente la conveniencia de trabajar a 100°C. Esto concuerda con lo discutido en la sección del efecto de la temperatura, donde se mencionó que dadas las condiciones de equilibrio físico y químico que presenta la reacción, resulta conveniente trabajar a una temperatura mayor a 80°C. De esta manera, se pueden alcanzar selectividades de dímeros mayores y evitar efectos de condensación de productos.

3.5.3 Estudio del equilibrio termodinámico de las reacciones de isomerización de isoamilenos y diisoamilenos

El análisis fue realizado bajo las condiciones presentadas en la **tabla 3.5.2.1**, es decir, una temperatura de reacción de 100 °C y una concentración inicial de reactivo de 55 % mol (90 % de 2-metil-2-buteno y 10 % de 2-metil-1-buteno) en balance de N₂ (g).

La reacción de isomerización de isoamilenos es una reacción secundaria. Se ha encontrado en el efluente del reactor la presencia de los isómeros: 2-metil-2-buteno (2m-2b), 2-metil-1-buteno (2m-1b), 3-metil-1-buteno (3m-1b), 1-penteno (1p), *cis* penteno (c-2p) y *trans* 2-penteno (t-2p). Se plantearon las posibles reacciones de isomerización entre ellos y se determinaron teóricamente las composiciones al equilibrio de dichos compuestos (**tabla 3.5.3.1**). La relación entre los pentenos más abundantes 2m-2b y 2m-1b resultó ser de 6.48.

Tabla 3.5.3.1 Composición de equilibrio de isómeros O₅

Isómeros O ₅	Composición de equilibrio (gas)
2m-2b	0.4414
2m-1b	0.0681
3m-1b	0.0120
1p	0.0010
c-2p	0.0103
t-2p	0.0172

Con la finalidad de establecer si la reacción de isomerización de isoamilenos alcanza el equilibrio a las condiciones de operación empleadas, se graficó la relación molar en estado estacionario de los isoamilenos que se encuentran en mayor proporción (2-metil-2-buteno y el 2-metil-1-buteno) contra el espacio tiempo (figura 3.5.3.1). Dicha relación se comparó contra el valor de equilibrio teórico de 6.48.

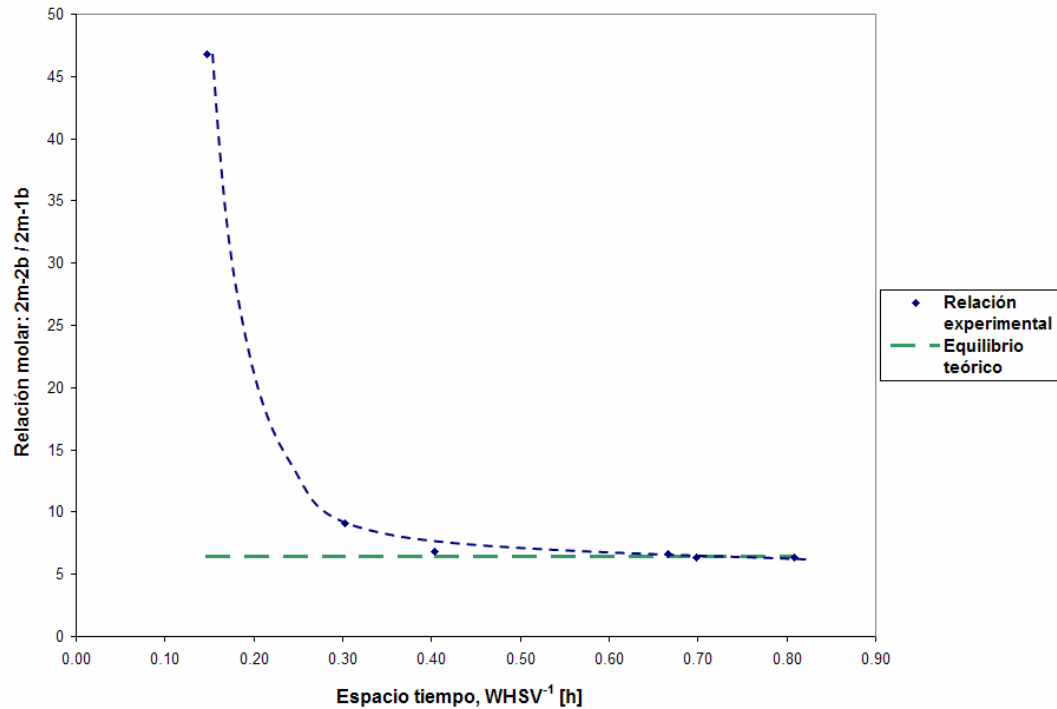


Figura 3.5.3.1 Relación molar teórica y experimental (2m-2b / 2m-1b) vs. Espacio tiempo

Para espacios tiempo mayores a 0.30 h la relación de abundancia entre los isoamilenos α y β (2m-1b y 2m-2b respectivamente) se mantiene constante y coincide con el equilibrio teórico determinado (figura 3.5.3.1). Es posible asegurar que las reacciones de isomerización de los pentenos alcanzan el equilibrio.

Por medio del estudio del efecto del espacio tiempo bajo las condiciones de operación presentadas en la **tabla 3.5.2.1**, fue posible realizar un análisis acerca del equilibrio de las reacciones de isomerización entre los cinco principales dímeros observados. Con la finalidad de tener una idea del posible equilibrio, a partir de datos experimentales se realizó una gráfica de relación de abundancia en estado estacionario de los diisoamilenos contra espacio tiempo (se calculó la relación respecto al pico más grande $-D_3$) (**figura 3.5.3.2**). Cabe mencionar que el cálculo teórico del equilibrio no fue posible debido a que no se tiene certeza en la identificación de las olefinas diez producidas y aunado a esto la información termodinámica disponible es escasa.

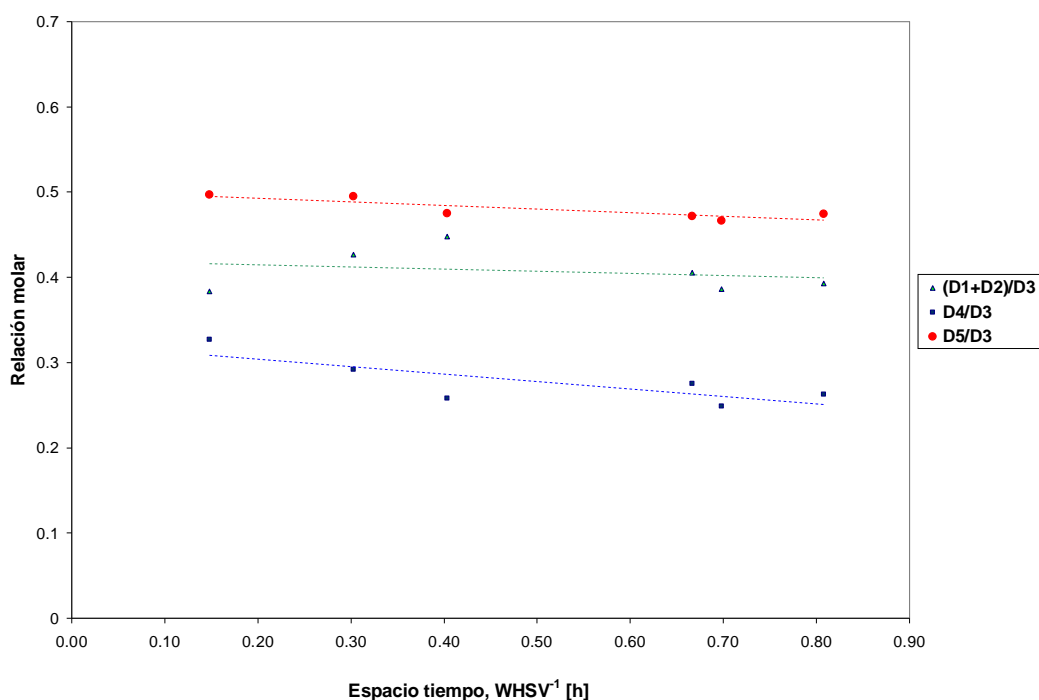


Figura 3.5.3.2 Relación molar de diisoamilenos vs. Espacio tiempo

De acuerdo a la **figura 3.5.3.2** se observan variaciones aleatorias en la relación de abundancia de los diisoamilenos con el espacio tiempo. Dichas fluctuaciones pueden deberse a problemas de sensibilidad del equipo cromatográfico. De manera particular se observa un comportamiento constante entre los dímeros D_3 y D_5 (**sección 3.1.2**), por lo cual, se presume que existe un equilibrio entre ambos. Las relaciones correspondientes entre el resto de los compuestos estudiados no es tan clara, sin embargo el comportamiento es aparentemente constante por lo cual se considera probable que dichos compuestos alcancen un estado de equilibrio. Estudios más detallados deben ser realizados al respecto.

3.5.4 Propuesta del esquema de reacción

A partir de todos los resultados presentados en esta sección se propuso un esquema general de la reacción. El análisis de efecto de espacio tiempo a 80 y 100 °C permitió evidenciar que la conversión y producción presentan una conducta inversa a la de la selectividad de dímeros con el espacio tiempo, es decir, a bajos espacios tiempo se tienen conversiones y producciones bajas y selectividades de dímeros altas, pues el único producto formado son dímeros. Sin embargo, conforme aumenta el tiempo de contacto del reactivo con el catalizador, éste comienza a reaccionar con los dímeros formados produciendo trímeros. Este comportamiento de conversión, producción y selectividad coinciden con un esquema de reacción consecutivo, ya que se necesita la presencia de dímeros para que ocurra la formación de oligómeros. Cabe mencionar que la producción de ligeros se incrementa moderadamente con el espacio tiempo, pero su valor es tan pequeño que no se puede decir con exactitud la función que tienen dichos compuestos en el esquema de reacción y es por ello que no se incluyen en el mismo.

Por medio de cálculos teóricos se comprobó la reversibilidad de la reacción de isomerización entre los dos principales isoamilenos presentes. El esquema de reacción propuesto es por ende el siguiente (figura 3.5.4.1):

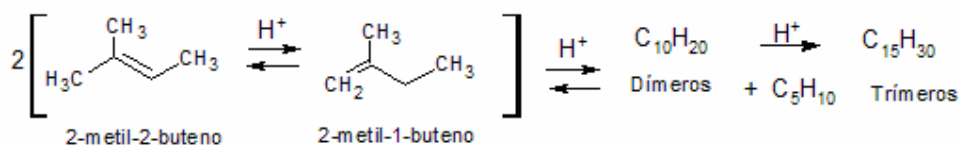


Figura 3.5.4.1 Esquema de reacción de dimerización

3.6 Estabilidad catalítica de la alúmina fluorada

La presente sección tiene como finalidad analizar el comportamiento de la reacción con el tiempo, en particular, el que muestran las variables de conversión y selectividad. Se realizaron numerosos experimentos en éste proyecto bajo una amplia gama de condiciones de operación correspondientes a variaciones de temperatura, concentración, WHSV, contenido de flúor, etc. En todas éstas situaciones de análisis la estabilidad catalítica de la alúmina fue similar. Como consecuencia de lo anterior a continuación únicamente se presenta un experimento representativo para ejemplificar la conducta apreciada.

Tabla 3.6.1. Estabilidad Catalítica. Condiciones experimentales

Alúmina fluorada (2.5 % Flúor nominal)	
Condiciones de operación de la reacción:	
T [°C]	100
P [psia]	11.32
WHSV [h ⁻¹]	2.17
Composición de alimentación: Fracción mol	
2-metil-2-buteno	0.55
Nitrógeno	0.45

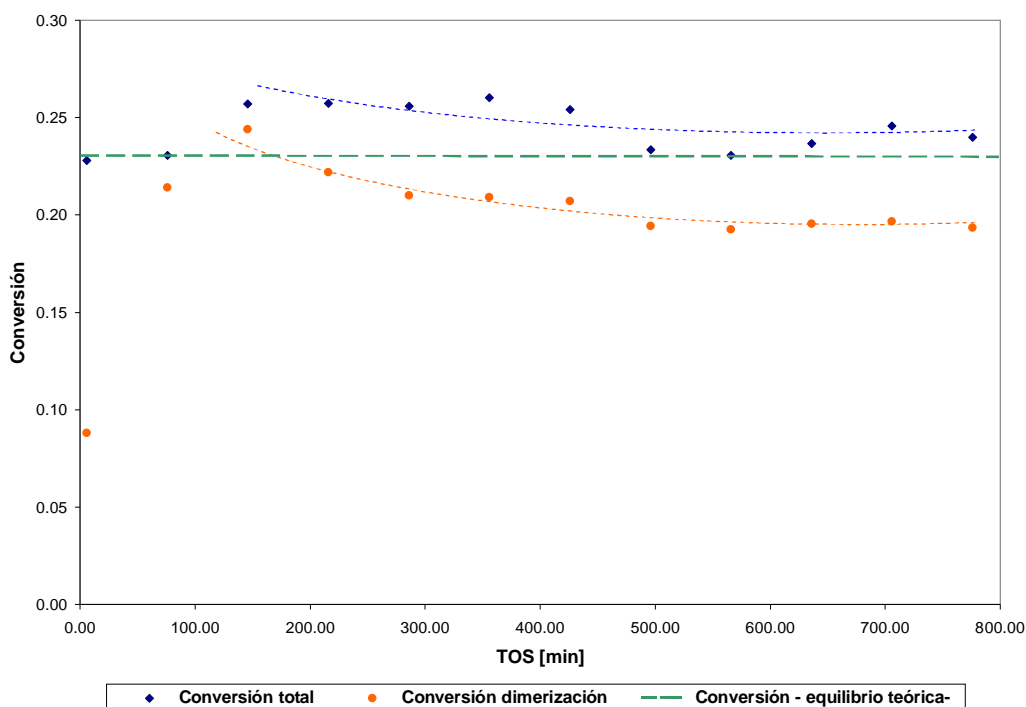


Figura 3.6.1 Estabilidad catalítica. Conversión vs. TOS

Como se puede observar en la **figura 3.6.1**, la reacción ocurre de manera instantánea. La conversión inicial se incrementa hasta alcanzar un máximo (aproximadamente entre la primera y segunda hora). Este valor, paulatinamente va disminuyendo hasta estabilizarse.

En la **figura 3.6.2** se encuentra representado el comportamiento de la selectividad de ligeros, dímeros y trímeros con el tiempo de reacción.

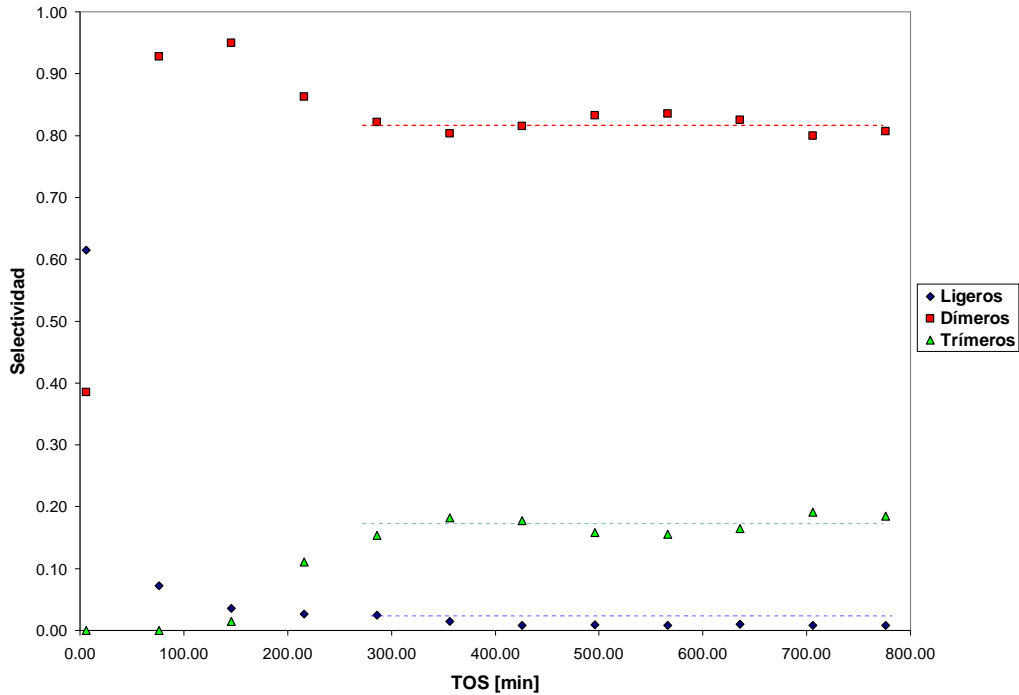


Figura 3.6.2 Estabilidad catalítica. Selectividad vs. TOS

- *Comportamiento de la selectividad de ligeros con el tiempo de reacción*

Al inicio de la reacción, existe la mayor producción de compuestos ligeros, y por ende un valor máximo en su selectividad que disminuye abruptamente hasta alcanzar un valor muy pequeño que permanece constante (**figura 3.6.2**).

- *Comportamiento de la selectividad de dímeros con el tiempo de reacción*

La selectividad hacia dímeros al inicio de la reacción es muy pequeña. La producción significativa de dímeros ocurre cuando el tiempo de reacción transcurrido es de una hora. A las dos horas y media de reacción aproximadamente, se alcanza un valor máximo de producción y como consecuencia de selectividad hacia dímeros, la

cual posteriormente empieza a disminuir a causa de los trímeros formados. Finalmente se obtiene una selectividad estable (**figura 3.6.2**).

- *Comportamiento de la selectividad de trímeros con el tiempo de reacción*

La selectividad hacia trímeros es despreciable al inicio de la reacción. Conforme transcurre la misma y existe una cantidad de dímeros apreciable, comienza a ser notoria la presencia de estos compuestos pesados. La selectividad de trímeros se va incrementando hasta alcanzar un valor estacionario (**figura 3.6.2**).

La producción de los compuestos formados aumenta de manera continua con el tiempo de reacción (**figura 3.6.3**). Se observa que la formación de los compuestos deseados, dímeros, se encuentra muy por encima a la de ligeros y trímeros.

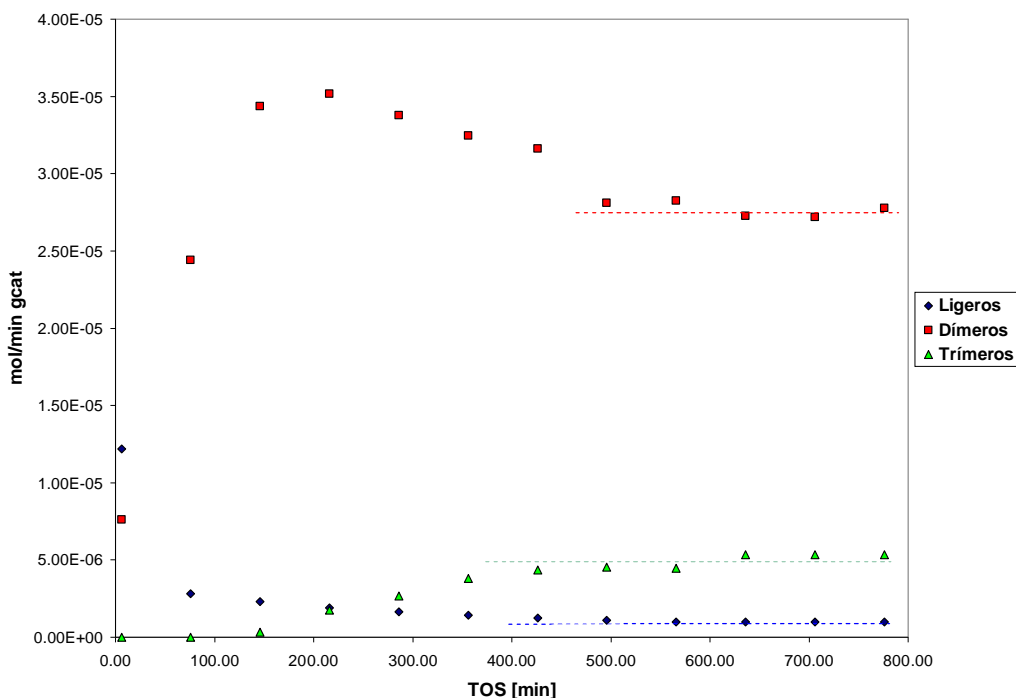


Figura 3.6.3 Estabilidad catalítica. Producción vs. TOS

La información presentada en las **figuras 3.6.1 - 3.6.3** se encuentra reportada en la **tabla 3.6.2 (apéndice 4)**.

Resumiendo lo observado, podemos concluir que existe un período inicial en el cual se estabiliza la reacción. Éste período consta de tres etapas. La primera de ellas ocurre a tiempos muy cercanos a cero, en donde la conversión presenta un valor

relativamente bajo y los compuestos formados en su mayoría son ligeros (isómeros del isoamileno y olefinas de nueve carbonos). La segunda etapa tiene lugar entre la primera y segunda hora de reacción en donde la conversión aumenta, alcanzando un valor máximo. Durante éste intervalo de tiempo los compuestos ligeros disminuyen abruptamente, dando lugar a una cantidad apreciable de dímeros (presentando éstos selectividades muy altas, mayores a 0.95). En la tercera etapa de estabilización, la conversión disminuye lentamente, y al ser una reacción consecutiva los dímeros formados dan lugar a trímeros. Como consecuencia, la selectividad hacia dímeros disminuye y la de trímeros aumenta. Cuando el tiempo de reacción (TOS, -Time On Stream-) es de cinco horas aproximadamente las variables de conversión y selectividad de ligeros, dímeros y trímeros oscilan en un margen pequeño (~ 3 centésimas) por lo cual se considera que la reacción alcanzó un régimen permanente.

Se observó que la alúmina comienza a perder paulatinamente actividad después de aproximadamente 1440 minutos de reacción bajo condiciones de operación severas, tales como, tiempos de residencia grandes, concentraciones muy grandes y temperaturas bajas (ya que se presenta condensación de productos en el catalizador).

Se estudió la posibilidad de regenerar el catalizador, empleando las condiciones óptimas encontradas en un estudio previo de regeneración de alúmina fluorada con contenido nominal de flúor de 2.5 % en la reacción de alquilación de isobutano-isobutileno. La prueba se efectuó empleando un flujo de cincuenta mililitros por minuto de nitrógeno durante cuatro horas a 450 °C. Posteriormente se llevó a cabo la reacción y se observó que el catalizador recupera totalmente su actividad catalítica. El análisis de la desactivación y posible regeneración del catalizador debe ser llevado a cabo de manera detallada en un trabajo posterior al presente.

3.7 Evaluación del comportamiento catalítico de distintos sólidos

La alúmina fluorada resultó ser un catalizador activo y selectivo para la reacción de dimerización estudiada, sin embargo se decidió probar otros catalizadores con la finalidad de establecer alternativas que puedan contribuir a mejoras del proceso en trabajos posteriores.

Es ampliamente aceptado que la reacción de dimerización de olefinas ocurre en catalizadores ácidos mediante un mecanismo de carbocationes intermediarios que son formados y estabilizados en sitios superficiales ácidos.¹² Como consecuencia, se eligieron catalizadores ácidos para llevar a cabo pruebas de actividad. Los catalizadores que fueron seleccionados han mostrado ser candidatos promisorios en dimerización de olefinas ligeras. Así, se decidió probar resinas ácidas de intercambio iónico (A15 y A35) y una zeolita Y modificada con níquel.

Las resinas de intercambio iónico son estructuras tridimensionales de polímeros insolubles, rígidas e irregulares, que cuentan con iones susceptibles de migración atados a grupos funcionales fijos en dichas estructuras. Es así como una resina de intercambio iónico se compone de dos partes esenciales, una parte estructural denominada “matriz polimérica” o “malla reticular” y una parte funcional constituida por grupos funcionales fijos.²¹ Las resinas Amberlyst 15 (A15) y Amberlyst 35 (A35) son resinas catiónicas ácidas fuertes de intercambio iónico, la matriz polimérica es poliestireno y el grupo funcional de la resina es $-\text{SO}_3^-\text{H}^+$. Shah y colaboradores²² utilizaron la resina A15 para llevar a cabo la dimerización de isoamilenos en fase líquida obteniendo resultados que exhibieron a dicha resina como un catalizador activo y selectivo hacia dímeros. Por otra parte V.J. Cruz y colaboradores reportaron que la resina A35 resultó ser la más activa en dimerización de isoamilenos en fase líquida en comparación con otras resinas de intercambio iónico probadas.^{17,18,19}

Las zeolitas por su parte, son aluminosilicatos con cavidades de dimensiones moleculares de 3 a 10 Å. Contienen iones grandes y moléculas de agua con libertad de movimiento, para así poder permitir el intercambio iónico. Su estructura cristalina está formada por tetraedros que se reúnen dando lugar a una red tridimensional, en la que cada oxígeno es compartido por dos átomos de silicio. Las zeolitas exhiben además de acidez, propiedades útiles como son selectividad de forma y una excelente estabilidad a alta temperatura a diferencia de las resinas Amberlyst.²³ Medina G.²³

empleó una numerosa cantidad de zeolitas modificadas con iones metálicos, describiendo a la Zeolita Y modificada con níquel como el catalizador más selectivo para efectuar la reacción de dimerización de butenos en fase gas.

Los catalizadores seleccionados para realizar las pruebas de actividad tienen diferente número de equivalentes ácidos por gramo de catalizador (**tabla 3.7.1**). Para que las pruebas pudieran ser comparables entre sí, la reacción fue llevada a cabo utilizando en cada caso la masa de catalizador necesaria para que se tuvieran el número de equivalentes ácidos presentes en un gramo de alúmina fluorada. Las condiciones de operación se muestran en la **tabla 3.7.2**.

Tabla 3.7.1 Diferentes catalizadores. Área superficial y NTSA

Catalizador	Área superficial [m ² /g]	Díametro de poro promedio [Å]	NTSA [eq/kg]
Al ₂ O ₃ 2.5% Flúor	160	62	0.22
A15	45	250	4.70
A35	45	250	5.20
Zeolita Y, 28% Níquel	660	36	0.82

Tabla 3.7.2 Diferentes catalizadores. Condiciones experimentales

Condiciones de operación de la reacción:	
T [°C]	100
P [psia]	11.32
WHSV [h ⁻¹]	1.66
Composición de alimentación: Fracción mol	
2-metil-2-buteno	0.55
Nitrógeno	0.45

Los valores de conversión de la alúmina fluorada y las dos resinas ácidas utilizadas A15 y A35 son equiparables (la resina A15 presenta conversiones ligeramente mayores y la A35 menores). Los valores de conversión alcanzados con la zeolita son muy inferiores respecto al resto de los catalizadores (**figura 3.7.1**).

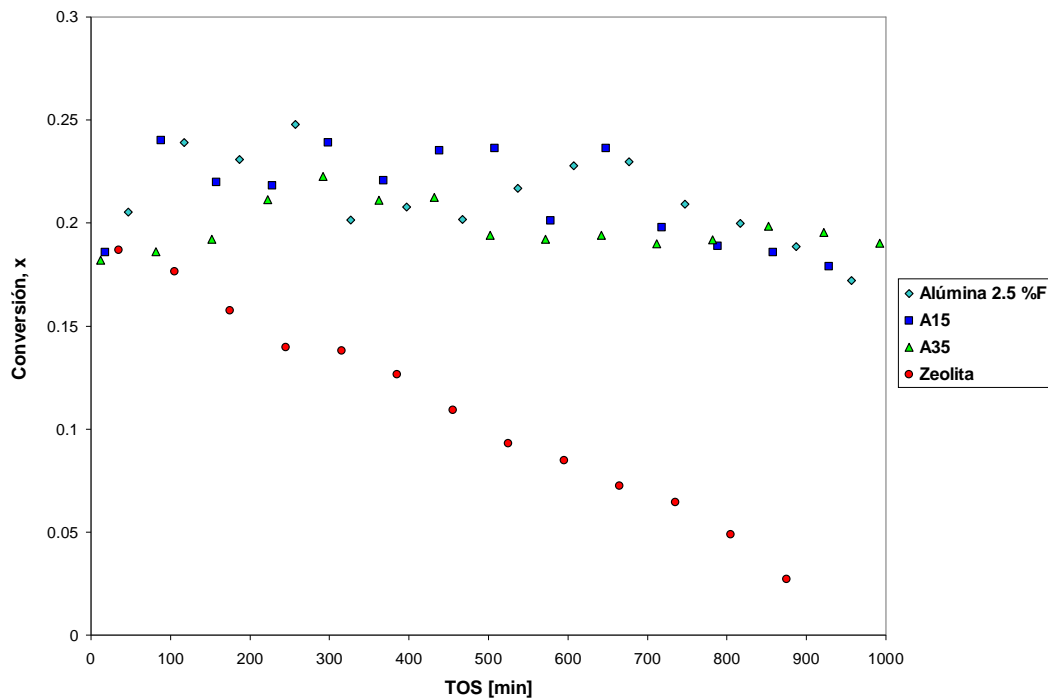


Figura 3.7.1 Diferentes catalizadores. Conversión total (x) vs. TOS

Referente a la estabilidad catalítica de los sólidos en cuestión podemos observar que ambas resinas y la alúmina presentan durante veinticuatro horas aproximadamente una conducta estable. Sin embargo, transcurrido este lapso de tiempo se observa una desactivación paulatina en la alúmina y más moderadamente en las resina A15 y A35. La zeolita, por su parte, desde el principio de la reacción presenta una tendencia de desactivación continua.

En general se observó que conforme se incrementa el área superficial del catalizador (**tabla 3.7.1**), se hace más evidente la desactivación del mismo. Esto se puede deber a la obstrucción de los poros de los sólidos.

El comportamiento de la selectividad con el tiempo de reacción muestra que los valores más altos de selectividad corresponden a la zeolita, seguidos por la A35, alúmina y A15 consecutivamente (**figura 3.7.2**).

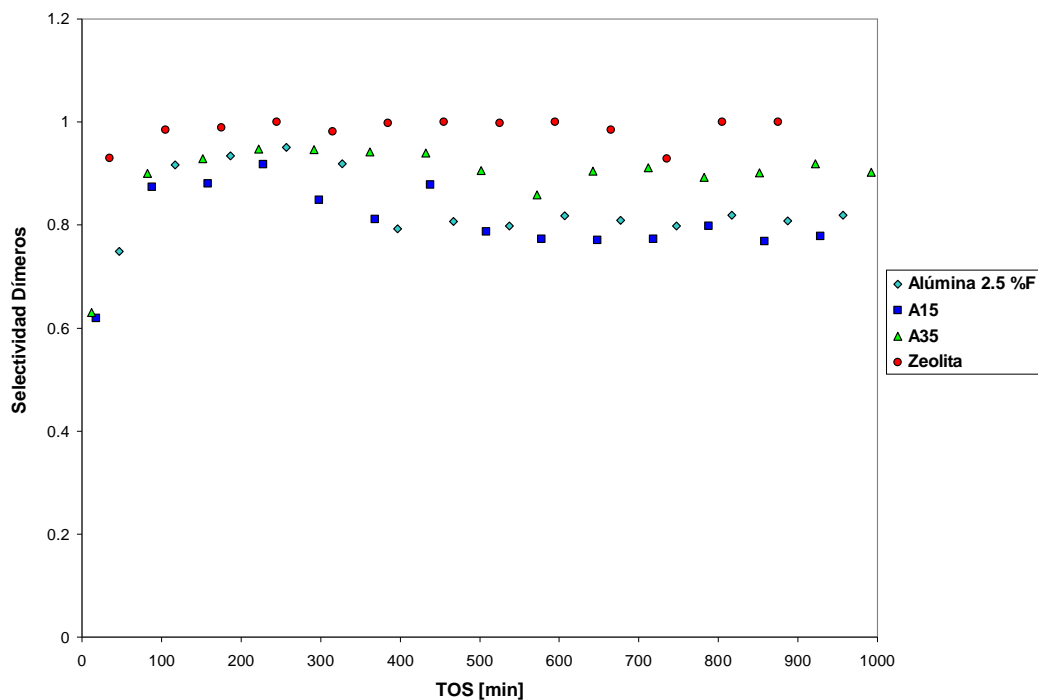


Figura 3.7.2 Diferentes catalizadores. Selectividad Dímeros vs. TOS

En la **tabla 3.7.2 (apéndice 4)** se presentan los valores de conversión y selectividad correspondientes a un TOS de 650 minutos (régimen permanente para la alúmina).

Por las razones expuestas en la primera parte de la tesis, el proyecto se encuentra enfocado al estudio de la reacción de dimerización en fase gas con alúmina fluorada como catalizador. Sin embargo, la actual sección tiene como finalidad el poder conocer si existen alternativas al proceso. A partir de los resultados obtenidos, se sugiere en trabajos posteriores explorar el comportamiento de la reacción con el catalizador A35 ya que esta resina presentó un comportamiento estable durante un largo periodo de reacción, selectividades altas hacia dímeros y conversiones equivalentes a las obtenidas con la alúmina fluorada.

Finalmente es importante mencionar que existe controversia referente al tipo de sitios ácidos que se requieren para llevar a cabo dimerización de olefinas. Algunos autores sugieren que los responsables son los sitios Lewis y la mayoría coincide en que los sitios Brönsted son los que promueven principalmente este tipo de reacciones.^{6,8,23}

Las resinas de intercambio iónico A15 y A35 poseen únicamente sitios Brönsted, por su parte la alúmina sin fluorar en condiciones anhidras tiene en su mayoría sitios Lewis. La presencia de grupos hidroxilo y flúor en el proceso de fluoración de la alúmina le confiere al sólido propiedades de acidez Brönsted. El hecho de que las resinas de intercambio iónico probadas y la alúmina fluorada hayan resultado ser activas y la alúmina sin fluorar inactiva, sugiere que los sitios ácidos Brönsted son principales responsables de la dimerización de isoamilenos. Estudios de infrarrojo deberán de realizarse en trabajos posteriores para establecer de manera formal y precisa la participación de cada uno de los sitios ácidos superficiales.

Referencias

- ¹ G. Leofanti *et al.*, *Surface area and pore texture catalysts*, Catal. Today 41 (1998) 207.
- ² L.M. Rodriguez, *et al.*, *Alkylation of benzene with propylene catalyzed by fluorinated alumina*, Appl. Catal. A: Gen. 169 (1998) 15.
- ³ L. A. Carbajal, *Alquilación de isobutano con isobutileno en un proceso cíclico heterogéneo*, Tesis (Licenciatura en Ingeniería Química)-UNAM, Facultad de Química, México, 2007.
- ⁴ D. O. Bobadilla, *Alquilación de isobutano en presencia de alúmina fluorada*, Tesis (Licenciatura en Ingeniería Química)-UNAM, Facultad de Química, México, 2007.
- ⁵ E. G. Derouane, *Catalysts for fine chemical synthesis, micro and mesoporous solid catalysts*, Vol. 4, John Wiley and Sons, England, 2006.
- ⁶ M. Moreno *et al.*, *Identification of the active acid sites of fluorinated alumina catalysts dedicated to n-butene/isobutene alkylation*, Appl. Catal. A: Gen. 251 (2003) 369.
- ⁷ C. N. Satterfield, *Heterogeneous catalysis in practice*, Mc Graw Hill, USA, 1980.
- ⁸ F.P. Kerkhof *et al.*, *Structure and activity of fluorinated alumina. 2. Nature of the active site for 2-methylpropene oligomerization*, J. Colloid Interface Sci. 77 (1) (1980) 120.
- ⁹ A. R. Mantilla *et al.*, *Influence of reaction parameters and comparison of fluorinated alumina and silica supports in the heterogeneous alkylation of isobutane with olefins*, Appl. Catal. A: Gen. 143 (1996) 203.
- ¹⁰ A.A. Zagorodni, *Ion exchange materials properties and applications*, 1^a ed, Elsevier, Holanda, 2007.
- ¹¹ Gianluca Paglia, *et al.*, *Boehmite-derived γ -alumina system. 2. Consideration of Hydrogen and Surface Effects*, Chem. Mater. 16 (2004), 1914.

- ¹² A. K. Ghosh y R. A. Kydd, *Fluorine-Promoted Catalysts*, *Catalysis Reviews* 27 (4) (1985) 539.
- ¹³ F.C. Whitmore y W.A. Mosher, *The depolymerization of 3,4,5,5-Tetramethyl-2-hexene and 3,5,5-Trimethyl-2-heptene in relation to the dimerization of isoamylenes*, *JACS* 68 (1946) 281.
- ¹⁴ R.A. Innes y H.E. Swift, *The cracking of diisoamylenes*, American Chemical Society, *Division of Petroleum Chemistry* 17 (2) (1972) B13–B18.
- ¹⁵ V.E.F. Heinzen, M.F. Soares y R. A. Yunes, *Semi-empirical topological method for the prediction of the chromatographic retention of cis- and trans-alkene isomers and alkanes*, *J. Chromatogr. A* 849 (1999) 495.
- ¹⁶ B.S. Junkes, *et al.*, *Use of a semi-empirical topological method to predict the chromatographic retention of branched alkenes*, *J. Chromatogr. A* 55 (2002), 75.
- ¹⁷ V.J. Cruz, J.F. Izquierdo, F. Cunill, J. Tejero, M. Iborra y C. Fité, *Acid ion-exchange resins catalysts for the liquid-phase dimerization/etherification of isoamylenes in methanol or ethanol presence*, *React. Funct. Polym.* 65 (2005) 149.
- ¹⁸ V.J. Cruz, R. Bringué, F. Cunill, J.F. Izquierdo, J. Tejero, M. Iborra y C. Fité, *Conversion, selectivity and kinetics of the liquid-phase dimerisation of isoamylenes in the presence of C1 to C5 alcohols catalysed by a macroporous ion-exchange resin*, *J. Catal.* 238 (2006) 330.
- ¹⁹ V.J. Cruz, R. Bringué, F. Cunill, J.F. Izquierdo, J. Tejero, M. Iborra y C. Fité, *Kinetic modelling of the liquid-phase dimerisation of isoamylenes on Amberlyst 35*, *J. Catal.* 67 (2007) 210.
- ²⁰ G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 5, Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, 1997.
- ²¹ T. L. Argüero, *Catálisis con resinas de intercambio iónico*, Tesis (Licenciatura en Ingeniería Química)-UNAM, FES Zaragoza, México, 1981.

²² N.F. Shah y M.M. Sharma, *Dimerization of isoamylene: Ion exchange resin and acid-treated clay as catalysts*, React. Polym. 19 (1993) 181.

²³ Y. G. Medina, *Dimerización de olefinas ligeras con aplicación en reformulación de gasolinas*, Tesis (Maestría en Ingeniería Química)-UNAM, Facultad de Química, México, 2003.

Capítulo 4. Estudio simplificado de la cinética de la reacción y de la simulación del proceso

4.1 Cinética de la reacción

El estudio cinético preliminar de la reacción de dimerización se realizó con la finalidad de establecer una ecuación de rapidez que pudiera representar los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo. La validez del modelo cinético se efectuó con base en criterios estadísticos, al comportamiento fenomenológico de la reacción y a las aportaciones teóricas de otros autores que han estudiado la oligomerización de isoamileno.

La reacción de dimerización, como se menciona en la sección de metodología experimental (**sección 2.2.1**), fue efectuada en un reactor tubular de lecho fijo empacado. El balance de materia de dicho reactor es el siguiente:

$$\frac{dw}{F^{\circ}_{O_5}} = \frac{dx_D}{r} \quad [4.1.1]$$

Integrando el lado izquierdo y derecho de la **ecuación 4.1.1** obtenemos la ecuación **4.1.2**:

$$\frac{w}{F^{\circ}_{O_5}} = \int_0^x \frac{dx_D}{r} \quad [4.1.2]$$

La rapidez de reacción es función de la conversión, $r = k(f(x_D))$, por lo cual, la **ecuación 4.1.2** puede ser representada de la siguiente manera (**ecuación 4.1.3**):

$$\frac{w}{F^{\circ}_{O_5}} = \int_0^x \frac{dx_D}{k(f(x_D))} \quad [4.1.3]$$

Reordenando términos, obtenemos la **ecuación 4.1.4** para una operación isotérmica:

$$\int_0^x \frac{dx_D}{f(x_D)} = k \frac{w}{F^{\circ}_{O_5}} \quad [4.1.4]$$

Como se puede observar, la **ecuación 4.1.4** tiene la forma de una línea recta:

$$Y = mX + b \quad [4.1.5]$$

La variable dependiente Y corresponde a la solución numérica del lado izquierdo de la **ecuación 4.1.4**:

$$Y = \int_0^x \frac{dx_D}{f(x_D)} \quad [4.1.6]$$

La variable independiente X, es la masa del catalizador entre el flujo de alimentación de reactivo:

$$X = \frac{w}{F_{O_5}^o} \quad [4.1.7]$$

La pendiente de la línea recta “m” es la constante de rapidez de reacción:

$$m = k \quad [4.1.8]$$

Finalmente la ordenada al origen es b, cuyo valor debe ser igual a cero.

$$b = 0 \quad [4.1.9]$$

Para cada serie de datos experimentales (x_D , W y $F_{O_5}^o$) se realiza el cálculo numérico de Y y X. Se lleva a cabo la representación gráfica Y vs. X, obteniendo de la regresión lineal correspondiente el valor de la pendiente que, como ya se mencionó, equivale a la constante de rapidez de reacción.

Cabe mencionar que el valor de $f(x_D)$ corresponde a r / k y presenta distinta forma dependiendo del modelo de rapidez de reacción probado. Para poder obtener el valor de Y es necesario emplear un método numérico que facilite la solución de la integral correspondiente. En el presente trabajo de tesis se utilizó el método de Runge Kutta de cuarto orden.

De acuerdo a la cantidad de datos con los que se contaba se decidió ajustar un modelo de ley de potencias. Las expresiones de rapidez de reacción que se probaron fueron las siguientes:

- Primer orden irreversible:

$$r = kP_{O_5} \quad [4.1.10]$$

- Segundo orden irreversible:

$$r = kP_{O_5}^2 \quad [4.1.11]$$

- Primer orden reversible:

$$r = k \left[P_{O_5} - \left(\frac{1}{K_{eq}} \right) P_{O_{10}} \right] \quad [4.1.12]$$

- Segundo orden reversible:

$$r = k \left[P_{O_5}^2 - \left(\frac{1}{K_{eq}} \right) P_{O_{10}}^2 \right] \quad [4.1.13]$$

- Segundo orden reversible (relación estequiométrica):

$$r = k \left[P_{O_5}^2 - \left(\frac{1}{K_{eq}} \right) P_{O_{10}} \right] \quad [4.1.14]$$

Las presiones parciales que se encuentran en cada una de las expresiones de rapidez, se calculan a partir del balance de materia de la reacción, como se muestra a continuación:

La reacción de dimerización es la siguiente: $2 \text{C}_5\text{H}_{10} (\text{O}_5) \Leftrightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{20} (\text{O}_{10})$

- *Balance de materia:*

Moles iniciales (a $t = 0$, donde t_0 es el tiempo inicial): $n_{O_5}^o, n_{N_2}^o, n_{O_{10}}^o$

Definiendo la conversión de la reacción:

$$x_D = \frac{n_{O_5}^o - n_{O_5}}{n_{O_5}^o} \quad [4.1.15]$$

Moles (a t , tiempo diferente a t_0):

$$n_{O_5} = n_{O_5}^o (1 - x_D) \quad [4.1.16]$$

$$n_{O_{10}} = \frac{n_{O_5}^o x_D}{2} \quad [4.1.17]$$

$$n_{N_2} = \frac{n_{N_2}^o}{n_{O_5}^o} n_{O_5} \quad [4.1.18]$$

Moles totales:
$$n_T = n_{O_5}^o - \frac{1}{2} n_{O_5}^o x_D + \frac{n_{N_2}^o}{n_{O_5}^o} n_{O_5} \quad [4.1.19]$$

Las fracciones mol:

$$y_{O_5} = n_{O_5} / n_T \quad [4.1.20]$$

$$y_{O_{10}} = n_{O_{10}} / n_T \quad [4.1.21]$$

$$y_{N_2} = n_{N_2} / n_T \quad [4.1.22]$$

Finalmente las presiones parciales de reactivo y producto:

$$P_{O_5} = y_{O_5} P_T \quad [4.1.23]$$

$$P_{O_{10}} = y_{O_{10}} P_T \quad [4.1.24]$$

$$P_{O_5} = \left[(1 - x_D) / \left(1 - \frac{1}{2} x_D + \frac{n_{N_2}^o}{n_{O_5}^o} \right) \right] P_T \quad [4.1.25]$$

$$P_{O_{10}} = \left[(1/2)x_D \left(1 - \frac{1}{2}x_D + \frac{n^{\circ}_{N_2}}{n^{\circ}_{O_5}} \right) \right] P_T \quad [4.1.26]$$

El estudio cinético preliminar fue llevado a cabo a dos diferentes temperaturas, 80 y 100°C, con la finalidad de emplear el mayor número de datos experimentales y poder de esta manera tener más elementos para comprobar la validez de la expresión de rapidez elegida.

4.1.1 Cinética de la reacción de dimerización a 80 °C

Tabla 4.1.1.1 Condiciones experimentales de la reacción

<i>Alúmina fluorada (2.5 % Flúor nominal)</i>	
Condiciones de operación de la reacción:	
T [°C]	80
P [psia]	11.32
Composición de alimentación: Fracción mol	
2-metil-2-buteno	0.59
Nitrógeno	0.41

Tabla 4.1.1.2 Datos experimentales, a las condiciones de la Tabla 4.1.1.1

Tabla de datos experimentales			
Experimento	W [g]	F ^o _{O5} [mol/min]	Conversión Dimerización
1	0.5	8.89E-04	0.03
2	1.0	9.05E-04	0.12
3	1.5	8.76E-04	0.15
4	2.0	9.49E-04	0.18
5	2.5	9.56E-04	0.23
6	3.0	9.35E-04	0.25
7	3.5	9.40E-04	0.28

A partir de los datos experimentales presentados (tabla 4.1.1.2), se resolvió numéricamente la ecuación 4.1.4 para cada uno de los modelos de rapidez de reacción presentados en las ecuaciones 4.1.10 - 4.1.14. Se realizaron las gráficas de Y vs. X para cada uno de ellos y se calculó la regresión lineal respectiva.

Los resultados obtenidos para cada uno de los modelos se encuentran reportados en el apéndice 5. La expresión de rapidez que presenta un mejor ajuste de los datos experimentales corresponde a una cinética de reacción de primer orden reversible. De acuerdo a criterios estadísticos, este modelo es el que presenta un mayor factor de correlación, la ordenada al origen más cercana a cero y valores de

constante de rapidez de reacción que no tienen una tendencia creciente ni decreciente.

Además, de acuerdo al comportamiento fenomenológico de la reacción, el modelo de rapidez de reacción elegido concuerda con que la reacción de dimerización es reversible, tal y como se señaló en la sección de efecto de temperatura de reacción (sección 3.4).

Es importante señalar que el valor de la constante de equilibrio calculado en la sección de termodinámica de la reacción (sección 1.6) es muy cercano al empleado para realizar el análisis cinético. Esto confirmó que dicho valor es una buena estimación de la constante.

Por otra parte el que la reacción haya resultado ser de primer orden, coincide con estudios cinéticos realizados Murphy y Lane,¹ y Shah y Sharma.² Los últimos aplicaron modelos tipo Eley-Rideal para realizar los ajustes correspondientes.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para el modelo seleccionado:

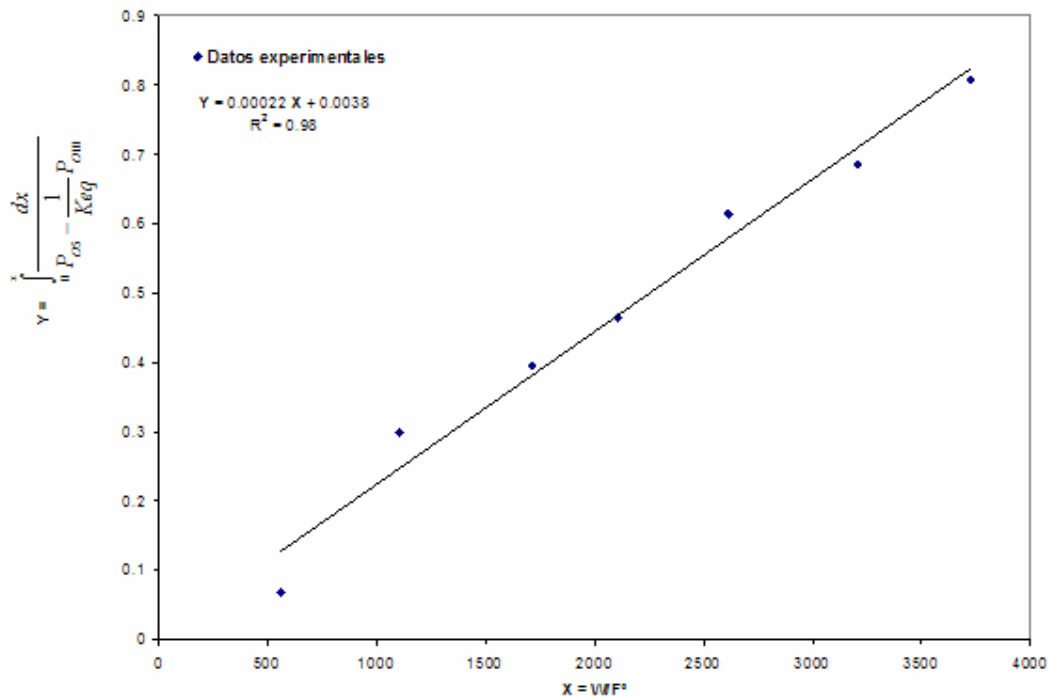


Figura 4.1.1.1 Estudio cinético a 80 °C. Primer orden reversible

La ecuación de rapidez de reacción es:

$$r = 0.00022 \left[(P_{O_5}) - \left(\frac{1}{0.61} \right) P_{O_{10}} \right] [=] \frac{mol}{min \ gcat}$$

[4.1.1.1]

$$k [=] \frac{mol}{min, \ gcat, \ atm}, \ P_{O_5}, P_{O_{10}} [=] atm$$

4.1.2 Cinética de la reacción de dimerización a 100 °C

Tabla 4.1.2.1 Condiciones de operación de la reacción

Alúmina fluorada (2.5 % Flúor nominal)	
Condiciones de operación de la reacción:	
T [°C]	100
P [psia]	11.32
Composición de alimentación: Fracción mol	
2-metil-2-buteno	0.55
Nitrógeno	0.45

Tabla 4.1.2.2 Datos experimentales, a las condiciones de la Tabla 4.1.2.1

Tabla de datos experimentales			
Experimento	W [g]	F^o_{O5} [mol/min]	Conversión Dimerización
1	0.5	8.05E-04	0.05
2	1.0	7.86E-04	0.12
3	1.5	7.71E-04	0.14
4	2.0	7.64E-04	0.18
5	2.5	8.53E-04	0.22
6	3.0	7.83E-04	0.25 *
7	3.5	7.93E-04	0.26 *

* Conversiones mayores al valor teórico de equilibrio químico (0.23). El modelo teórico carece de precisión debido a las simplificaciones que tuvieron que ser consideradas para su cálculo (sección 1.6).

El tratamiento de los datos experimentales fue el mismo que el descrito a 80°C, se probaron todos los modelos cinéticos propuestos y se confirmó que el modelo que presentaba el mejor ajuste de datos experimentales correspondió a una cinética de primer orden reversible. Los resultados obtenidos para el resto de los modelos se presentan en el **apéndice 5**.

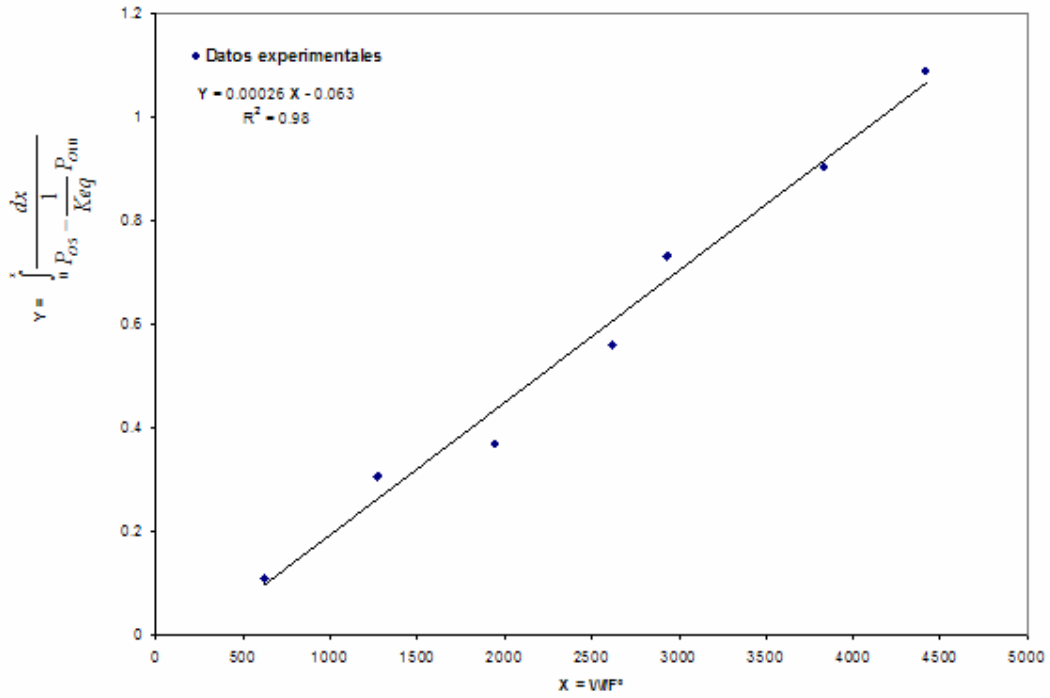


Figura 4.1.2.1 Estudio cinético a 100 °C. Primer orden reversible

La ecuación de rapidez de reacción es:

$$r = 0.00026 \left[(P_{O_2}) - \left(\frac{1}{0.38} \right) P_{O_{10}} \right] \quad [=] \frac{mol}{min \ gcat} \quad [4.1.2.1]$$

$$k [=] \frac{mol}{min, \ gcat, \ atm}, P_{O_2}, P_{O_{10}} [=] atm$$

4.2 Simulación preliminar del proceso de dimerización

A lo largo del trabajo experimental desarrollado se encontró que en general la reacción de dimerización de pentenos en fase gas empleando como catalizador alúmina fluorada es altamente selectiva hacia dímeros. Sin embargo el hecho de que se encuentre limitada por el equilibrio químico (las conversiones alcanzadas son relativamente bajas) sugiere la utilización de un proceso de etapas múltiples de reacción con la separación intermedia de los productos. De esta manera el equilibrio químico se desplaza y la reacción puede proseguir en el sentido de reactivos a productos.

La dimerización de isoamilenos forma parte de un proceso global de aprovechamiento de n-pentano. La corriente de n-parafina es deshidrogenada para producir los pentenos que son empleados como materia prima en la dimerización. Con fines de que la simulación realizada se encuentre apegada a condiciones reales de alimentación se decidió emplear como diluyente n-pentano en lugar de nitrógeno. Evidencias experimentales señalan que dichos compuestos únicamente participan como inertes en la reacción estudiada.

El proceso propuesto consiste en la alimentación en fase gas de una mezcla de n-pentano y 2-metil-2-buteno a un sistema de reactores catalíticos tubulares en serie. Dichos compuestos fueron considerados como representativos del efluente de deshidrogenación de pentanos, sin embargo, un análisis más detallado debería considerar la presencia también de isopentano, 2-metil-1-buteno y otros hidrocarburos alifáticos. La corriente de salida de cada uno de los reactores es enfriada en un separador simple (tanque flash). El ~15 % de reactivos, ~97 % de dímeros y 100 % de trímeros alimentados al separador son recuperados en la corriente líquida que sale por el fondo. La corriente gaseosa que se obtiene por el domo es calentada en un intercambiador de calor y es introducida al siguiente reactor que se encuentra en serie. Las corrientes donde son recuperados los productos en cada uno de los separadores se mezclan y entran a una columna de destilación en la cual se lleva a cabo la separación de reactivos y productos. Finalmente el efluente de productos entra a otra columna de destilación en la cual son separados dímeros de trímeros.

El consumo de reactivo y la producción de dímeros se evaluaron en esquemas de tres y cuatro reactores en serie con separación de productos intermedia. La

temperatura de los reactores se fijó en 100 °C en todos los casos probados, ya que dicha condición resultó ser la óptima para llevar a cabo la reacción de dimerización (sección 3.4). En cada esquema la presión total en los reactores en serie se modificó para tener en cada uno de ellos la misma presión parcial inicial de reactivo y como consecuencia igual conversión y selectividad. El efecto de distintos valores de concentración de alimentación de reactivo al proceso y WHSV de los reactores fueron analizados.

A continuación se presentan resultados representativos de diferentes esquemas de proceso (tabla 4.2.1):

Tabla 4.2.1 Esquemas de proceso simulados (representativos)

Esquema	Reactores en serie	x ^o mol, 2m-2b *	WHSV [h ⁻¹]
1	3	0.50	2.17
2	3	0.55	1.09
3	4	0.50	2.17
4	4	0.55	1.09

* Los valores de concentración de alimentación de 2-metil-2-buteno fueron elegidos de acuerdo a los resultados experimentales encontrados en el presente proyecto (sección 3.2.2). La inviabilidad de separación de productos y reactivos en el proceso de deshidrogenación de pentano sugiere que en trabajos posteriores se exploren condiciones de alimentación de isoamileno menores.

Esquema	Conversión Reactor			Selectividad	
	Dimerización	Trimerización	Total	Dímeros	Trímeros
1	0.22	0.02	0.23	0.93	0.07
2	0.26 *	0.10	0.36	0.72	0.28
3	0.22	0.02	0.23	0.93	0.07
4	0.26 *	0.10	0.36	0.72	0.28

* Conversión mayor al valor teórico de equilibrio químico (0.23). El modelo teórico carece de precisión debido a las simplificaciones que tuvieron que ser consideradas para su cálculo (sección 1.6).

Esquema	Consumo de reactivo	Producción [kmol/h]		Consumo de energía [kJ/h]
		Dímeros	Trímeros	
1	0.49	11.35	0.57	1.83E+07
2	0.62	12.29	3.19	1.82E+07
3	0.56	12.97	0.65	1.93E+07
4	0.67	13.27	3.44	2.03E+07

El hecho de que la concentración inicial de reactivo y los espacios tiempo de los reactores sean superiores en el esquema 2 que en el 1, tiene como consecuencia que en cada uno de los reactores del segundo sistema se alcance una mayor conversión y se sacrifique la alta selectividad de dímeros obtenida en el primer

sistema. Lo anterior genera que en el proceso global el consumo de reactivo sea mayor en el esquema 2 que en el 1 y por ende la producción también sea superior. El aumento de producción en el esquema 2 corresponde en un 76 % al crecimiento en la producción de trímeros y en un 16 % a la de dímeros. Se considera que el pequeño incremento en la producción de estos últimos no amerita que el reactivo se transforme a trímeros ya que dichos productos no tienen valor agregado. Por otra parte el reactivo que no reaccione puede ser recirculado y seguirse aprovechando para transformarlo en dímeros con alta pureza como ocurre en el esquema 1. En dicho esquema los dímeros se producen con un 95 % de pureza, mientras que en el 2 lo hacen con un 80 %. Esta diferencia puede significar el hecho de que en el primer esquema no sea necesario poner una columna de destilación para separar dímeros de trímeros.

El esquema 3 tiene las mismas condiciones de operación que el 1, la diferencia entre ellos es que el tercer sistema trabaja con cuatro reactores en serie y el 1 con tres reactores. De manera análoga ocurre con los esquemas 4 y 2. El adicionar un cuarto reactor en serie hace que el consumo de reactivo aumente y por consiguiente la producción. El aumento en producción de dímeros es moderado, por lo cual la conveniencia de usar un sistema de tres o cuatro reactores debe de ser evaluado económicamente.

El obtener una alta pureza de dímeros y como consecuencia una muy baja transformación de reactivo en trímeros se consideró como criterio principal para la selección del esquema de proceso. El esquema elegido fue el 1, ya que el hecho de que los reactores de dicho sistema trabajen con conversiones aceptables y altas selectividades de dímeros tiene como consecuencia que en el proceso se obtenga en comparación con el resto de los esquemas la más alta pureza de dímeros y la menor cantidad de trímeros en la corriente de productos. El sistema 1 trabaja con tres reactores, lo cual se piensa puede significar un beneficio en costos en relación con sistemas de cuatro reactores. Aunado a lo anterior, el consumo total de energía es junto con el esquema 2, el menor. La selección del proceso es preliminar, en trabajos posteriores se deben realizar análisis energético y económico exhaustivos para poder optimizar el proceso de dimerización.

El esquema 1 es presentado a continuación (**figura 4.2.1**) con la descripción de cada una de las corrientes (**tabla 4.2.2**) y de los equipos involucrados (**tabla 4.2.3**). Los datos correspondientes al resto de los esquemas son presentados en el **apéndice 6**.

La simulación se realizó en el simulador Hysys con excepción de las columnas de destilación en las cuales se empleó el simulador ChemCad. El estudio se efectuó empleando un flujo de alimentación de 100 kmol/h como base de los cálculos.

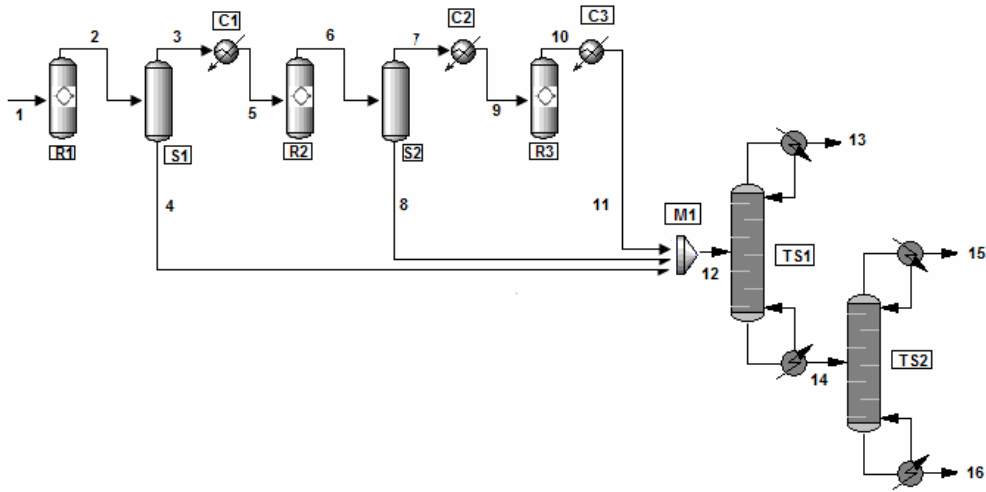


Figura 4.2.1 Proceso de dimerización de pentenos con alúmina fluorada

Tabla 4.2.2 Descripción de las corrientes de proceso (Base de cálculo 100 kmol /h)

Corriente	T [°C]	P [atm]	Fase	Flujo [kmol/h]				
				P5	O5	O10	O15	Total
1	100	0.77	V	50.00	50.00	0.00	0.00	100.00
2	100	0.77	V	50.00	38.35	5.42	0.27	94.04
3	40	0.77	V	43.17	32.76	0.17	0.00	76.10
4	40	0.77	L	6.83	5.59	5.25	0.27	17.94
5	100	0.77	V	43.17	32.76	0.17	0.00	76.10
6	100	0.77	V	43.17	25.13	3.72	0.18	72.19
7	40	0.77	V	38.05	21.94	0.13	0.00	60.12
8	40	0.77	L	5.12	3.19	3.58	0.18	12.07
9	100	0.77	V	38.05	21.94	0.13	0.00	60.12
10	100	0.77	V	38.05	16.83	2.51	0.12	57.51
11	40	0.77	L-V	38.05	16.83	2.51	0.12	57.51
12	40	0.77	L	50.00	25.61	11.34	0.57	87.52
13	30	0.77	L	50.00	25.61	0.00	0.00	75.61
14	165	0.82	L	0.00	0.00	11.34	0.57	11.91
15	161	0.77	L-V	0.00	0.00	11.12	0.00	11.12
16	207	0.82	L	0.00	0.00	0.23	0.57	0.79

Tabla 4.2.3 Descripción de los equipos de proceso

Reactores:	T [°C]	P [atm]	Energía de enfriamiento [kJ/h]
R1	100	0.77	-2.30E+05
R2	100	0.89	-1.50E+05
R3	100	1.05	-9.84E+04

Separadores:	T [°C]	P [atm]	Carga térmica [kJ/h]
S1	40	0.77	-1.34E+06
S2	40	0.77	-9.83E+05

Mezclador:
M1

Columnas de destilación:	Presión columna [psia]	Caida de presión [psi]	Tempertura Domo [°C]	Temperatura Fondo [°C]
TS1	11.32	0.70	29.6	164.6
TS2	11.32	0.70	160.6	207.4

Columnas de destilación :	Número de etapas	Etapas de alimentación	Condensador	Relación de reflujo	Carga condensador [kJ/h]	Carga rehervidor [kJ/h]
TS1	7	4	Total	2.0	-6.07E+06	5.20E+06
TS2	5	3	Parcial	2.5	-1.13E+06	1.30E+06

Intercambiadores de calor:	Carga térmica [kJ/h]
C1	5.73E+05
C2	4.59E+05
C3	-7.33E+05

Referencias

¹ D.E. Murphy y P.C. Lane, *Oligomerization of 2-methyl-2-butene in sulfuric and sulfuric-phosphoric acid mixtures*, Ind. Eng. Chem Prod. Res. Dev. 14 (1975) 167.

² N.F. Shah y M.M. Sharma, *Dimerization of isoamylenes: Ion exchange resin and acid-treated clay as catalysts*, React. Polym. 19 (1993) 181.

Conclusiones

El conjunto global de resultados del amplio estudio catalítico de la alquilación de isobutano-isobutileno en fase gas señaló como un excelente candidato a la alúmina fluorada para llevar a cabo reacciones de dimerización de olefinas ligeras.

Las limitaciones de equilibrio físico de la reacción estudiada en fase gas obligan a que se trabaje con mezclas diluidas de isoamilenos con un compuesto inerte. Altas concentraciones de alimentación aumentan la probabilidad de encuentro de reactivo con dímeros formados, produciendo trímeros. Así se obtienen altas conversiones y bajas selectividades hacia los diisoamilenos. El caso contrario se presenta con mezclas de alimentación muy diluidas.

Mediante estudios de TPD y pruebas de actividad catalítica se encontró una relación directamente proporcional entre el valor nominal de flúor, la acidez del óxido y la conversión total. Esto sugeriría el uso de una alta concentración de halógeno para llevar a cabo la reacción. No obstante, se encontró el contenido de 2.5% como el valor más adecuado. Valores mayores dan lugar a bajas selectividades. Por otra parte, se sabe que la incorporación de flúor en la red de la alúmina promueve la acidez Brønsted (donación de protones). Los resultados encontrados revelan la importancia de los sitios Brønsted en reacciones de oligomerización y desintegración.

Evidencias experimentales mostraron que la dimerización de isoamilenos es reversible. El cálculo teórico de la curva de equilibrio correspondiente corroboró dichos resultados. La reacción estudiada es exotérmica por lo cual en el equilibrio se aprecia una disminución de conversión y aumento de selectividad hacia dímeros conforme se incrementa la temperatura. El interés de trabajar con una conversión aceptable cercana a la de equilibrio y selectividades altas de los compuestos deseados señaló a la temperatura de 100 °C como idónea para llevar a cabo la dimerización. La temperatura establecida también garantiza que no exista condensación de productos en el sistema reaccionante, ya que éste también se encuentra limitado por el equilibrio físico.

El análisis del comportamiento catalítico de la dimerización con el espacio tiempo coincidió con un esquema de reacción consecutivo. Se observó que los dímeros formados reaccionan con moléculas de isoamileno para dar lugar a trímeros. Este estudio también ayudó a establecer que las reacciones de isomerización de isoamilenos son reversibles y alcanzan el equilibrio dentro de los intervalos de operación estudiados. Cálculos teóricos concuerdan con los resultados experimentales. El hecho de que los isómeros de penteno estén en equilibrio, incluso a espacios tiempo muy bajos, indica que la rapidez de reacción de isomerización es

Conclusiones

superior a la de dimerización. Los diisoamilenos principales presumen también encontrarse en un estado de equilibrio.

La cinética de la reacción fue determinada para 80 °C y 100 °C. Con base en criterios estadísticos y fenomenológicos de la reacción, se estableció que la ecuación de rapidez que mejor representa el comportamiento experimental de la dimerización corresponde a un modelo de primer orden reversible.

La reacción de dimerización de isoamilenos no presenta obstáculos catalíticos sino termodinámicos que obligan a fijar las condiciones de operación del sistema. En primera instancia, la concentración de alimentación al reactor de dimerización está limitada por la conversión de equilibrio de deshidrogenación. Cabe mencionar que para el presente estudio se consideró posible separar los isoamilenos de los pentanos del efluente. Pruebas recientes han demostrado la inviabilidad de dicha separación. Por otra parte, la dimerización se encuentra limitada por los equilibrios químico y físico, lo cual restringe las condiciones de operación. Finalmente otro impedimento termodinámico radica en que los dímeros obtenidos constituyen una mezcla difícil de separar. Debido a esto, se sugiere el empleo de un proceso de tres etapas de reacción con la separación intermedia de compuestos formados. De esta manera se logra desplazar el equilibrio y obtener una alta pureza de los compuestos deseados.

A partir de la numerosa cantidad de pruebas catalíticas realizadas y considerando como criterios principales el alcanzar una conversión de reactivo aceptable y una alta selectividad hacia dímeros se propusieron las condiciones adecuadas para llevar a cabo la dimerización. Se encontró conveniente trabajar con un contenido de flúor en la alúmina de 2.5 %, una temperatura y presión de reacción de 100 °C y 0.77 atm respectivamente, un valor de WHSV de 2.17 h⁻¹ (equivalente a un tiempo de contacto de 7 s) y una concentración inicial de isoamilenos del 50 % (balance en N₂). El escenario mencionado permite tener una conversión de pentenos del 23 % y una selectividad hacia diisoamilenos del 93 %.

El trabajo de tesis cumplió con los objetivos planteados en un inicio, sentando bases operacionales y de ingeniería de la dimerización de isoamilenos en fase gas. El estudio efectuado permite visualizar al proceso como factible para ser llevado a cabo industrialmente. Sin embargo, el sistema propuesto está sujeto a modificaciones tendientes a realizar mejoras en el mismo. Las perspectivas de trabajos futuros inmediatos son tres principalmente: 1) Trabajar con mezclas de alimentación cuya composición corresponda a la del efluente de deshidrogenación de pentanos; 2) evaluar a detalle el comportamiento catalítico de resinas de intercambio iónico en la

Conclusiones

reacción, ya que dichos catalizadores presentaron conversiones y selectividades equiparables a la de la alúmina fluorada y aparentemente una mayor estabilidad; y 3) realizar un estudio de mercado en México que contemple las aplicaciones principales de la mezcla de diisoamilenos.

Apéndice 1. Nomenclatura

a_i : Actividad del compuesto i

A_i : Área del pico correspondiente al compuesto i

C: Peso atómico del carbono; 12.011

C_N : Número de carbonos que contiene la molécula

f_i : Fugacidad real de i como componente puro

\hat{f}_i : Fugacidad real del componente i en la mezcla (fase gas)

f_i° : Fugacidad del gas ideal como componente puro

F_i : Flujo molar del componente i , [mol/min]

F_i° : Flujo molar inicial del compuesto i , [mol/min]

f_{N_2} : Flujo de nitrógeno medido a la salida del reactor, [ml/min]

F_{Ri} : Factor de respuesta del compuesto i

H: Peso atómico del hidrógeno; 1.008

H_N : Número de hidrógenos que contiene la molécula

k : Constante de rapidez de reacción [unidades correspondientes de acuerdo al modelo, mol/(min g atm ^{n}), donde n , es el orden de la reacción]

K_{eq} : Constante de equilibrio de reacción

K_R : Constante igual a 0.83905, si los factores de respuesta son referidos al n-heptano

K_y : Constante de equilibrio en función de las fracciones mol (fase gas)

$m_{Al_2O_3}$: Masa de alúmina fluorada

m_i : Masa por unidad de tiempo del componente i

m_i° : Masa alimentada del compuesto i por unidad de tiempo

m_{NH_4F} : Masa de fluoruro de amonio

n_i° : Moles iniciales del compuesto i

n_i : Moles a tiempo t (diferente de cero) del compuesto i

n_T : Moles totales

n_c : Número total de compuestos

P : Presión del sistema, 0.7697 atm

P_i : Presión parcial del componente i

P° : Presión de referencia, 1 atm

P_{mi} : Peso molecular del componente i

P_{mF} : peso molecular del flúor

P_{mNH_4F} : peso molecular del fluoruro de amonio

Apéndices

R: Constante universal de los gases

r: Rapidez de la reacción de dimerización [mol/min g]

S_i : Selectividad del compuesto i

T: Temperatura de reacción

T_a : Temperatura a la que se mide el flujo de N₂, temperatura ambiente

TOS: Time on Stream

V_{O5} : Flujo volumétrico de reactivo alimentado.

V_{cat} : Volumen de catalizador

w : Masa del catalizador

WHSV : Espacio velocidad, Inverso del espacio tiempo, [tiempo⁻¹]

x_F , fracción peso de contenido de flúor. $x_F \times 100$ = porcentaje nominal de flúor

x_i : Fracción masa del compuesto i

x : Conversión total de reactivo

x_D : Conversión correspondiente a la reacción de dimerización

x_T : Conversión correspondiente a la reacción de trimerización

y_i : Fracción mol del componente i (fase gas)

$y^o i$: Fracción mol del componente i en la corriente de alimentación

Simbología:

ΔG_f : Energía libre de formación de Gibbs

ΔG_R : Energía libre de la reacción

ϕ_i : Coeficiente de fugacidad del componente i (fase gas)

v_i : Coeficiente estequiométrico

θ_C : Tiempo de contacto del reactivo con el catalizador

ρ_{cat} : Densidad de la cama catalítica (0.42 gcat /ml)

Compuesto i:

D: Dímeros

L: Ligeros

N₂: Nitrógeno

O₅: Isoamilenos

O₁₀: Dímeros

Tr: Trímeros

2m-2b: 2-metil-2-buteno

Apéndice 2 Descripción de las técnicas de caracterización empleadas

Apéndice 2.1 Caracterización de Sólidos

Apéndice 2.1.1 Evaluación de propiedades morfológicas

- *Adsorción de nitrógeno*

La adsorción de nitrógeno representa la técnica más usada para determinar la morfología de los catalizadores. Esta técnica se basa en la adsorción física de nitrógeno en la superficie de un sólido. Se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (77 K) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm. El resultado de esta prueba genera una isoterma de adsorción del volumen de nitrógeno adsorbido contra la presión correspondiente.^{1,2}

Al analizar los datos mediante modelos adecuados, este método permite determinar la superficie total del sólido, volumen de poro y distribución de tamaño de poro.

Para poder obtener el área superficial es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular, ya que, bajo las condiciones a las que se efectúa la prueba se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie. El método más empleado para determinar el área superficial específica es el de Brunauer-Emmett-Teller (BET).³

La medición del volumen de poro se determina cuando la presión del nitrógeno adsorbido es igual al valor de saturación (1 atm al punto normal de ebullición), en donde todo el volumen de espacios vacíos se llena con nitrógeno adsorbido y condensado. Se establece entonces una isoterma de desorción, disminuyendo la presión en incrementos y midiendo la cantidad de nitrógeno evaporado y desorbido en cada uno de ellos. Puesto que la presión de vapor de un líquido que se evapora de un capilar depende del radio de éste, estos datos pueden graficarse como volumen desorbido en función del radio del poro. De este modo el procedimiento también proporciona la distribución del volumen de poros. Puesto que la presión no se afecta significativamente por radios de curvatura mayores de unos 200 Å, este método no es adecuado para poros superiores a dicho valor.¹ El método Barrett-Joiner-Halenda (BJH) y la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) son ampliamente utilizados para determinar el volumen de poro y distribución de tamaño de poro.²

Apéndices

- *Microscopia electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy –SEM-)*

La microscopia electrónica de barrido es usualmente el primer instrumento analítico que se utiliza cuando se quiere tener un panorama general de la morfología del material y el microscopio óptico no permite una adecuada resolución.

Un microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con SEM, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. La SEM explora la superficie de la imagen punto por punto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del material. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200,000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.⁴ La SEM es usada frecuentemente para estudiar catalizadores, particularmente para obtener datos acerca del tamaño, forma, cristalinidad, homogeneidad, presencia y distribución de compuestos cristalinos o amorfos, fases cristalinas, área relativa, etc.

Apéndice 2.1.2 Evaluación de propiedades superficiales

- *Desorción a temperatura programada*

La técnica de desorción a temperatura programada es simple y la interpretación cualitativa de los resultados también lo es. La muestra es colocada en una celda por la cual atraviesa un flujo de gas inerte. La sustancia es adsorbida por medio de pulsos o de manera continua hasta que el equilibrio es alcanzado. Después de llevar a cabo la desorción de la fracción fisisorbida, la temperatura es elevada con una rapidez de calentamiento constante, para desorber lo químicamente adsorbido. El gas abandona progresivamente la muestra. Mientras mayor sea la temperatura a la cual el gas es liberado, mayores son las interacciones que presenta con la superficie sólida. Un sistema detector monitorea el proceso.

Para una comprensión más profunda de los datos obtenidos se debe considerar que la desorción de sustancias adsorbidas es un proceso complejo, con contribuciones debidas a difusión o re-adsorción, consecuentemente sin un modelo no es adecuado, la interpretación de los resultados puede ser errónea. También debe ser considerado que durante el experimento la exposición a elevadas temperaturas puede modificar el sólido, así como, las interacciones adsorbato-adsorbente.^{2,5}

En el proceso de activación de catalizadores (tratamiento para obtener el sólido en el estado deseado antes de llevar a cabo la reacción de interés) la técnica de TPD es útil, ya que permite observar cambios en las propiedades catalíticas, tales como, descomposición, pérdida de sustancias volátiles, cristalización, etc. Los resultados obtenidos permiten la identificación de las mejores condiciones para llevar a cabo la activación, tales como temperatura, tiempo de calentamiento, atmósfera, etc.

La técnica de TPD genera una curva de señal en mV contra temperatura, una vez normalizada la señal de acuerdo a la masa de catalizador empleada, se calcula el área bajo la curva cuantificando de esta manera el número total de sitios ácidos en el sólido y la distribución de los mismos en sitios débiles (25 - 200 °C), medios (200-400 °C) y fuertes (> 400 °C).

- *Quimisorción de amoníaco*

El objetivo en experimentos de quimisorción es determinar el número de sitios activos presentes en una muestra dada. En la práctica, lo que es medido es la capacidad de quimisorción de la muestra a diferentes presiones de adsorbato. A partir de ella, se puede estimar la cantidad de adsorbato necesario para formar una monocapa de gas quimisorbido (V_m). Basándose en suposiciones razonables, V_m puede ser utilizada en el cálculo de parámetros íntimamente relacionados con el número de sitios activos, como el área superficialmente activa, el porcentaje de dispersión y el promedio del cristal.

Existe una amplia variedad de caminos para medir la capacidad de quimisorción. Todos ellos involucran la preparación de la muestra, la generación de la isoterma y la sustracción de la contribución de la adsorción física. La preparación de la muestra consiste en estabilizar y limpiar la superficie antes de realizar el análisis. La muestra es enfriada (generalmente con vacío) hasta alcanzar la temperatura de adsorción deseada. Cantidades preseleccionadas del gas químicamente adsorbido

son añadidas de manera secuencial a la muestra. Se generan así isothermas de volumen adsorbido contra presión de equilibrio. La primera isoterma obtenida después de la preparación de la muestra representa la contribución combinada de quimisorción (en sitios fuertes) y la adsorción (en sitios débiles). Después de la construcción de la isoterma combinada, el sistema es evacuado y solamente el gas físicamente adsorbido es removido. El gas químicamente adsorbido está fuertemente ligado a la superficie y se necesitaría de temperaturas mucho mayores a la temperatura de adsorción para ser evacuado. Por lo tanto, después de la evacuación del gas, éste es readmitido en el sistema, por lo que sólo la adsorción física tiene lugar. La isoterma obtenida es la correspondiente a la adsorción física y se encuentra por debajo de la combinada. La diferencia de ambas isothermas genera una intermedia que corresponde a la adsorción química. El volumen V_m puede ser calculado por diferentes métodos (la extrapolación a $P = 0$, el método de Langmuir, el método de Bracketing (Doble isoterma) y el método de Temkin y Freundlich).⁶

El método de Bracketing requiere de dos isothermas, la combinada y la de fisorción. Generalmente dichas isothermas corren paralelamente a presiones que exceden a las necesarias para saturar los sitios activos del sólido (monocapa de gas quimisorbido). Así, el valor de V_m puede ser determinado por diferencia en cualquier presión (incluyendo $P = 0$) seleccionada por el análisis (dicho valor de V_m tiene una correspondencia directa con el número total de sitios ácidos del catalizador).⁶

Apéndice 2.1.3 Evaluación de propiedades del seno del sólido

- *Espectroscopia de rayos X de dispersión de electrones (EDS)*

Es una técnica analítica usada para el análisis elemental o caracterización química de una muestra. Al ser un tipo de espectroscopia, investiga la muestra por medio de interacciones entre radiación electromagnética y materia, analizando los rayos X emitidos por la materia como respuesta de haber sido incidida con una radiación electromagnética. Sus capacidades de caracterización se deben en gran parte al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única permitiendo que los rayos X que son característicos de la estructura atómica de un elemento sean identificados de manera única uno de otro. Existen cuatro componentes básicos de la instalación de EDS: la fuente de emisión, el detector de rayos X, el procesador de pulsos y el analizador. Los sistemas EDS son comúnmente encontrados en microscopios electrónicos de barrido (SEM-EDX) y microanálisis con

sonda de electrones (EPMA). El análisis provee la identificación y cuantificación de elementos de número atómico mayores a 6.

- *Difracción de rayos X*

Un haz colimado de rayos X, con una longitud de onda de 0.5 a 2 Å, se hace incidir sobre una muestra sólida, siendo difractado por las fases cristalinas en la muestra, de acuerdo a la ley de Bragg ($\lambda = 2d\sin\theta$, donde d es la distancia entre los planos atómicos en la fase cristalina). La intensidad de los rayos X difractados es medida como función del ángulo de difracción 2θ y la orientación de la muestra. Este patrón es empleado para identificar las fases cristalinas de la muestra y medir sus propiedades estructurales, incluyendo esfuerzo de tensión, crecimiento epitaxial de monocristales, orientación de pequeñas regiones cristalinas, etc. XRD puede también determinar perfiles de concentración, espesor de película y arreglos atómicos en materiales amorfos y multicapas. La técnica también puede caracterizar defectos. Para obtener esta información física y estructural de películas delgadas, los instrumentos de XRD y técnicas son diseñadas para maximizar la intensidad de los rayos X difractados, debido a que el poder de difracción de películas delgadas es pequeño.⁴

- *Termo-gravimetría/Análisis termo-diferencial (TG/DTA)*

La técnica de termogravimetría (TG) es una rama de la química física, investigación en materiales y análisis térmico. Está basada en registrar continuamente cambios de masa de una muestra, como una función de la combinación de temperatura con tiempo y adicionalmente de la presión y la composición del gas. La atmósfera gaseosa de la muestra puede ser, aire ambiente, vacío con un gas inerte, gases de oxidación o reducción, gases corrosivos, gases carburantes, vapores de líquidos, etc. La presión puede ser desde gran vacío o vacío controlado, hasta ambiente. Los procesos comúnmente investigados son estabilidad térmica y descomposición, deshidratación, oxidación, determinación de contenido volátil y otros análisis de composición, corrosión gaseosa a alta temperatura, etc.² El análisis termo-diferencial (DTA) es una técnica termo-analítica. En DTA, el material bajo estudio y un inerte como referencia son calentados o enfriados bajo condiciones idénticas, registrando cualquier diferencia en temperatura entre la muestra y la referencia. Esta temperatura diferencial es graficada contra tiempo o contra temperatura (curva DTA o termo-grama). Cambios en la muestra, tanto exotérmicos o endotérmicos, pueden ser detectados relativos al inerte de referencia. Así, la curva DTA proporciona datos en la

transformación que ha ocurrido, como transiciones vítreas, cristalinización, fusión y sublimación. El área bajo un pico de DTA puede deberse al cambio de entalpía y no es afectado por la capacidad calorífica de la muestra.²

Apéndice 2.2 Caracterización de Líquidos

- *Espectroscopia de masas*

Es una técnica experimental que permite la medición de iones derivados de moléculas. En el espectrómetro de masas, las moléculas son bombardeadas con un haz de electrones energético. Las moléculas son ionizadas y rotas en muchos fragmentos, algunos de ellos son iones positivos. Cada tipo de ion tiene una particular relación masa-carga (valor m/e). Para la mayoría de los iones, la carga es igual a 1, por lo que m/e es simplemente la masa del ion. El conjunto de iones es analizado de tal manera que la señal obtenida para cada valor de m/e es representada, la intensidad de cada señal refleja la relativa abundancia del ion que produjo la señal. El pico más largo es llamado el pico base, su intensidad es tomada como 100, y la intensidad de los otros picos son expresados en relación a él. Una gráfica o lista que muestra las intensidades relativas de las señales para los diferentes valores de m/e es llamada espectro de masas y es altamente característico para un compuesto en particular.

Puede utilizarse para identificar compuestos, los diferentes elementos químicos que forman un compuesto, o para determinar el contenido isotópico de diferentes elementos en un mismo compuesto. Además puede ayudar a establecer la estructura de un nuevo compuesto. Con frecuencia se encuentra como detector de un cromatógrafo de gases (GC-MS). En la industria es altamente utilizado en el análisis elemental de semiconductores, biosensores y cadenas poliméricas complejas.⁷

- *Método Empírico Semi-Topológico para predecir la retención cromatográfica de alquenos ramificados*

El índice semi-empírico topológico es propuesto para la predicción de la retención cromatográfica de isómeros *cis* y *trans* de *n*-alquenos, alquenos ramificados y alcanos. El índice está basado en la hipótesis de que la retención cromatográfica de una molécula se debe a la interacción de cada átomo de carbono con la fase estacionaria y consecuentemente el índice es reducido por los efectos estéricos de sus

Apéndices

vecinos. Los valores topológicos son obtenidos por aproximación numérica considerando el comportamiento general de la retención cromatográfica de los compuestos. La simple regresión lineal entre la retención cromatográfica y el índice propuesto es muy buena y la secuencia de elusión es correcta para la mayoría de ellos. Este método puede ser utilizado como una herramienta complementaria para la elucidación de la estructura molecular o para la predicción de la retención cromatográfica de isómeros *cis* y *trans* de *n*-alquenos, alquenos ramificados y alcanos.^{8,9}

Procedimiento para la predicción de la retención de un compuesto determinado:

1. Cálculo del índice semi-empírico topológico (I_{ET}) del compuesto de interés:

$$I_{ET} = \sum C_i + \delta_i \quad \text{[A-2.2.1]}$$

$$\delta_i = \log C_1 + \log C_2 + \log C_3 + \log C_4$$

Donde C_i es el valor atribuido a cada átomo de carbono i en la molécula y δ_i es la suma del logaritmo del valor de cada átomo de carbono adyacente (C_1 , C_2 , C_3 y C_4). En la **tabla A-2.2.1** se presentan los valores de C_i para átomos de carbono primarios, secundarios, terciarios y cuaternarios en alcanos y alquenos, y átomos de carbono en la cadena carbónica de alquenos *cis* y *trans*.

Tabla A-2.2.1 Método empírico semi-topológico. Valores de C_i ^{8,9}

Fragmento	Posición del doble enlace	C_i
-CH ₃	-	1.0
-CH ₂ -	-	0.9
-CH<	-	0.8
>C<	-	0.7
=CH ₂ ; =CH-	1C/2C/3C	0.8975
=C<	1C/2C/3C	0.85
=C<	<i>trans</i> 2C/3C	0.88
	<i>cis</i>	0.82
=CH-R ^(a)	1C/2C/3C	0.84
=CH-R ^(a) ; =C< ^{R(a)}	<i>trans</i> 2C/3C	0.81
	<i>cis</i> 2C/3C	0.77
=CH-R ^(b)	1C/2C/3C	0.77
=CH-R ^(b)	<i>trans</i> 1C/2C/3C	0.77
=C< ^{R(a)}	1C/2C/3C	0.79
=CH-	<i>trans</i> 2C	0.895
	<i>cis</i>	0.91
=CH-	<i>trans</i> ^(c) 3C	0.875
	<i>cis</i> ^(c)	0.885

(a) R = grupo alquil con ramificación α o β en el doble enlace. (b) Grupo R = -(CH₂)₂ en posición α .
(c) Para más de diez átomos de carbono en la cadena, los valores para los isómeros *cis* y *trans* de alqueno lineales deben ser invertidos.

2. Cálculo del índice de retención del compuesto de interés. Existen diferentes métodos para la determinación de dicho índice, a continuación se presenta uno de los más comunes y empleado en este proyecto.

Índice de retención de Kovats (Condiciones a temperatura programada):

$$I_x^S = 100N + 100n \left(\frac{t_{R,x} - t_{R,N}}{t_{R,(N+n)} - t_{R,N}} \right) \quad [\text{A-2.2.2}]$$

Donde:

I_x^S = índice de retención para el componente "x" en la fase estacionaria "s"

N = número de átomos de carbono del n -alcano menor

n = diferencia en número de átomos de carbono de los n -alcanos entre los que se encuentra el componente

$t_{R,x}$, $t_{R,N}$, $t_{R(N+n)}$ = tiempos de retención del componente x , y los n -alcanos entre los que se encuentra este componente. (Para el Método Empírico Semi-Topológico corresponden al índice I_{ET}).

3. Se determina el índice de retención experimental del compuesto de interés, empleando como tiempos de retención datos obtenidos experimentalmente por vía cromatográfica.

4. Comparación entre el índice de retención experimental y el calculado por el Método Empírico Semi-Topológico.

El método descrito fue empleado en el presente trabajo como herramienta para identificar algunos de los dímeros presentes en la mezcla de productos, un ejemplo en concreto es presentado a continuación para el compuesto 3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno. Se considero posible la existencia de dicho dímero debido a que se ha encontrado la formación del mismo en trabajos de dimerización de isoamilenos.^{10,11} La determinación del índice I_{ET} (tabla A-2.2.2) se llevó a cabo de acuerdo a la estructura presentada en la figura A-2.2.1.

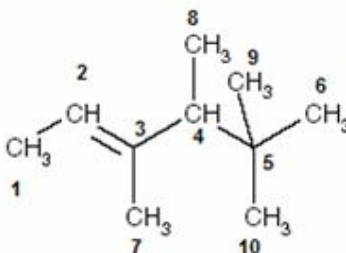


Figura A-2.2.1. Estructura 3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno

Tabla A-2.2.2 Determinación de I_{ET} (3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno)

Determinación de I _{ET} , 3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno					
Carbonos	Tipo	Vecinos	Ci	log Ci	I _{ET}
C ₁	-CH ₃	2	1	0.00	0.96
C ₂	=CH-	1,3	0.91	-0.04	0.80
C ₃	=CH-R ^(a) ; =C<R ^(a)	2,4,7	0.77	-0.11	0.63
C ₄	-CH<	3,5,8	0.8	-0.10	0.53
C ₅	>C<	4,6,9,10	0.7	-0.15	0.60
C ₆	-CH ₃	5	1	0.00	0.85
C ₇	-CH ₃	3	1	0.00	0.89
C ₈	-CH ₃	4	1	0.00	0.90
C ₉	-CH ₃	5	1	0.00	0.85
C ₁₀	-CH ₃	5	1	0.00	0.85
				Suma :	7.85

El valor de I_{ET} (7.85) se encuentra dentro de los valores de I_{ET} correspondientes a n-nonano y n-decano (**tabla A-2.2.3**), dichos índices se encuentran reportados,^{8,9} sin embargo pueden ser calculados de la misma manera como se hizo para el caso del 3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno. El índice de retención de Kovats fue calculado a partir del I_{ET} del 3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno, del n-nonano y n-decano, de acuerdo a la **ecuación A-2.2.2**.

Tabla A-2.2.3. I_{ET} para el n-nonano y n-decano

n-parafinas	I _{ET}
n-nonano	7.66
n-decano	8.47

$$I_x^S(I_{ET}) = 923.24 \quad \text{[A-2.2.3]}$$

A partir de tiempos de retención cromatográficos para el 3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno ($t_{Rx} = 29.12$), n-nonano ($t_{RN} = 26.89$) y n-decano ($t_{R(N+n)} = 36.51$), se determinó el índice de retención de Kovats experimental de acuerdo a la **ecuación A-2.2.2**.

$$I_x^S(Exp.) = 923.19 \quad \text{[A-2.2.4]}$$

Como se puede observar la diferencia entre el índice de retención de Kovats calculado a partir del Método Empírico Semi-Topológico y por tiempos de retención cromatográficos es muy pequeña ($\Delta I = 0.05$). De lo anterior se puede inferir que la presencia del compuesto 3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno en el tiempo de retención cromatográfico observado es probable. Esta estimación debe ser corroborada empleando técnicas complementarias.

Apéndice 3. Pruebas de caracterización

Apéndice 3.1 Difracción de rayos X

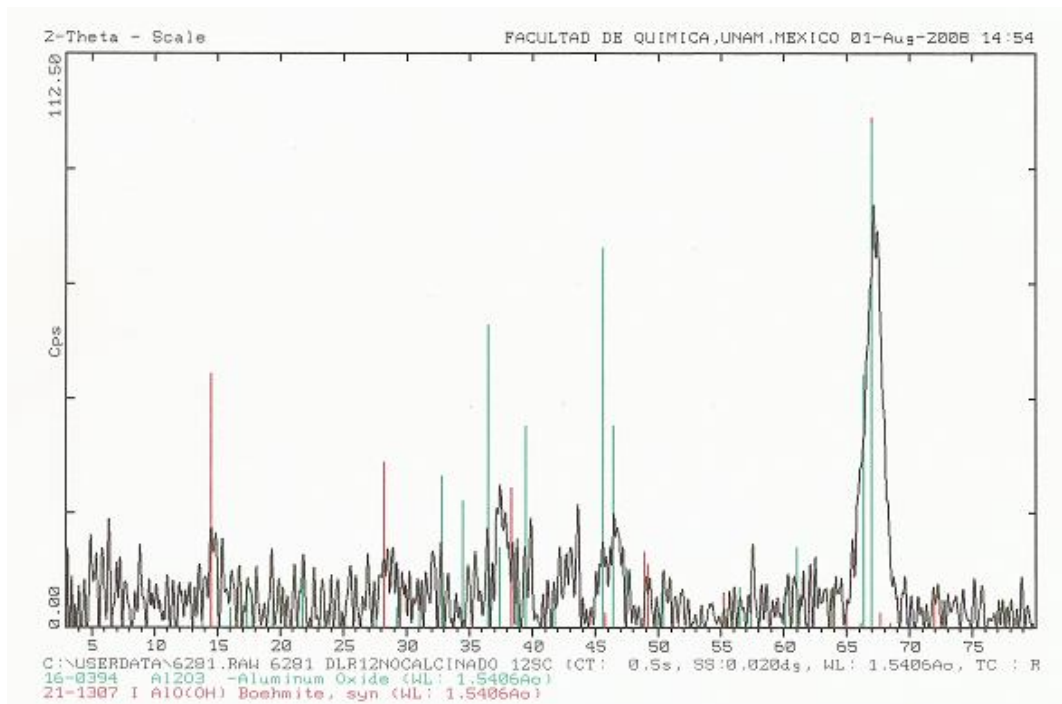


Figura A-3.1.1 Difractograma de rayos X a muestra en polvo de alúmina sin fluorar y sin calcinar

Apéndice 3.2 Termo-gravimetría/Análisis termo-diferencial (TG/DTA)

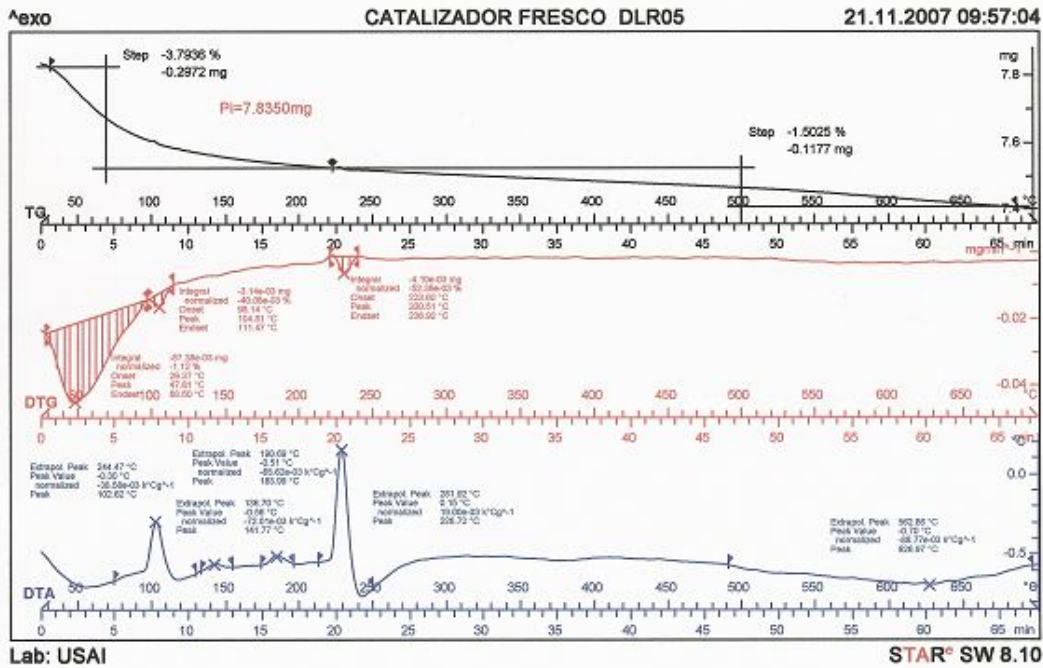


Figura A-3.2.1 Catalizador de alúmina fluorada 2.5 % fresco

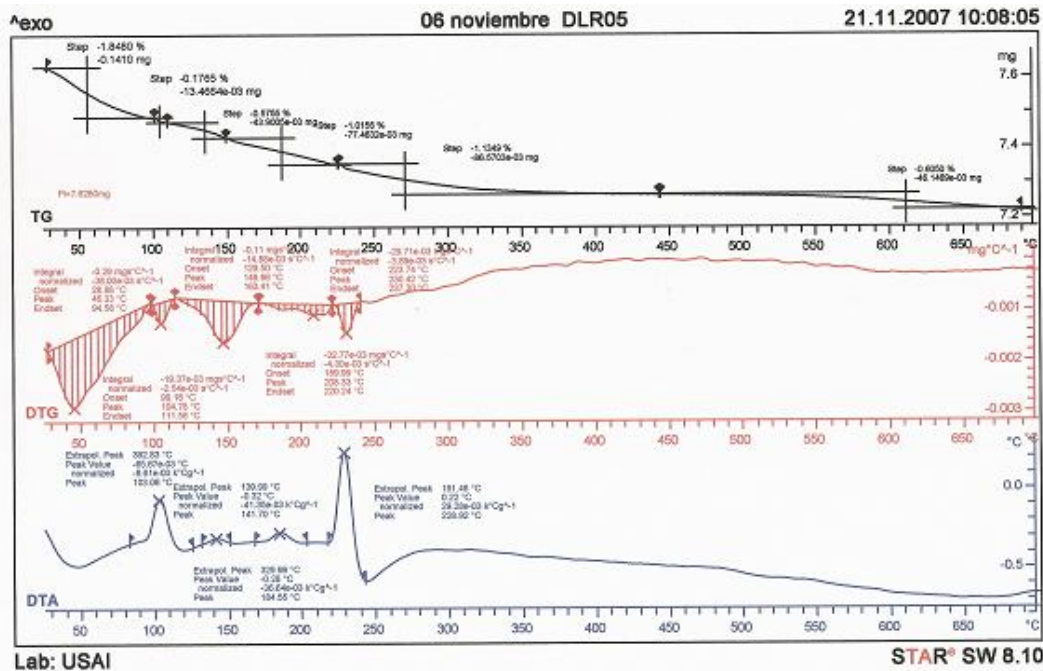


Figura A-3.2.2 Catalizador de alúmina fluorada 2.5 %, gastado 24 h, 80°C, $x_{mol} = 0.6$, $WHSV = 2 \text{ h}^{-1}$

Apéndices

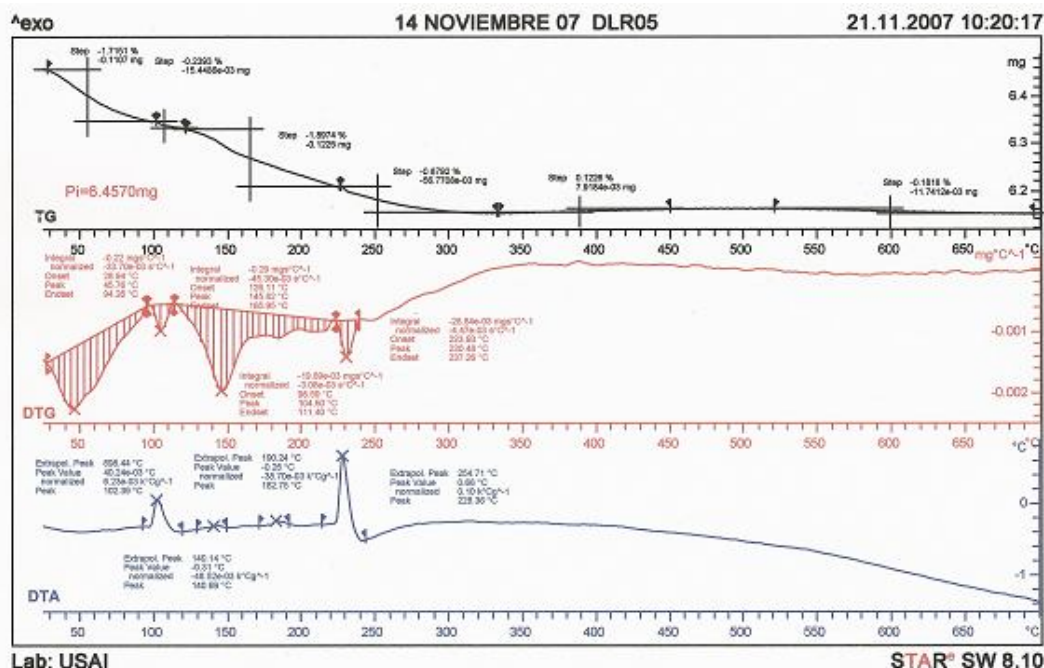


Figura A-3.2.3 Catalizador de alúmina fluorada 2.5 %, gastado 24 h, 80°C, $x_{mol} = 0.6$, $WHSV = 1.61 \text{ h}^{-1}$

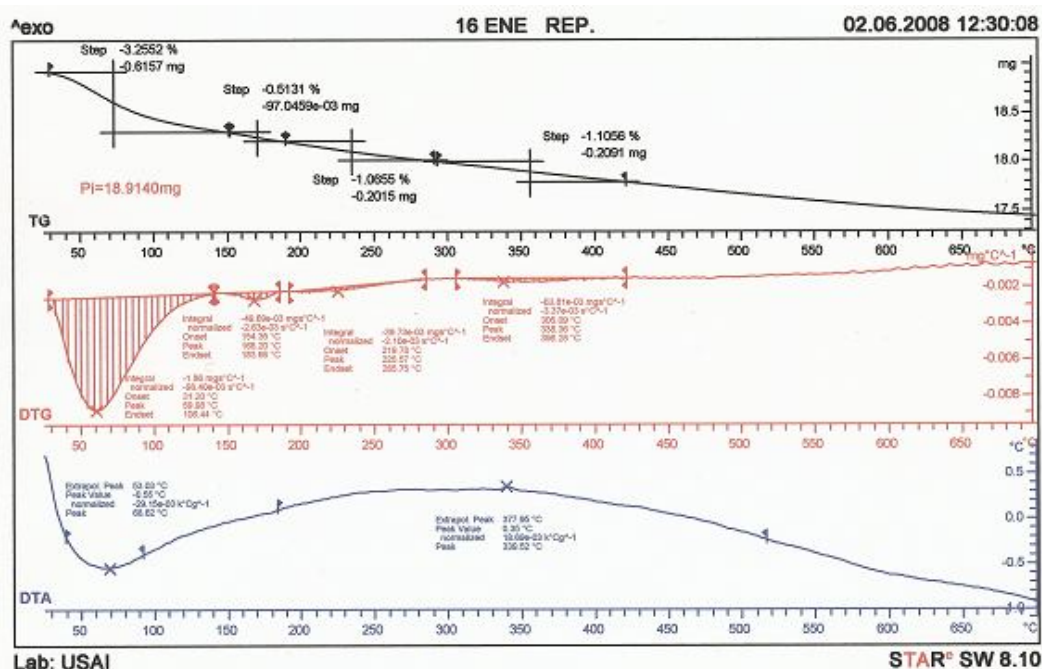


Figura A-3.2.3 Catalizador de alúmina fluorada 2.5 %, gastado 24 h, 100°C, $x_{mol} = 0.6$, $WHSV = 2 \text{ h}^{-1}$

Apéndices

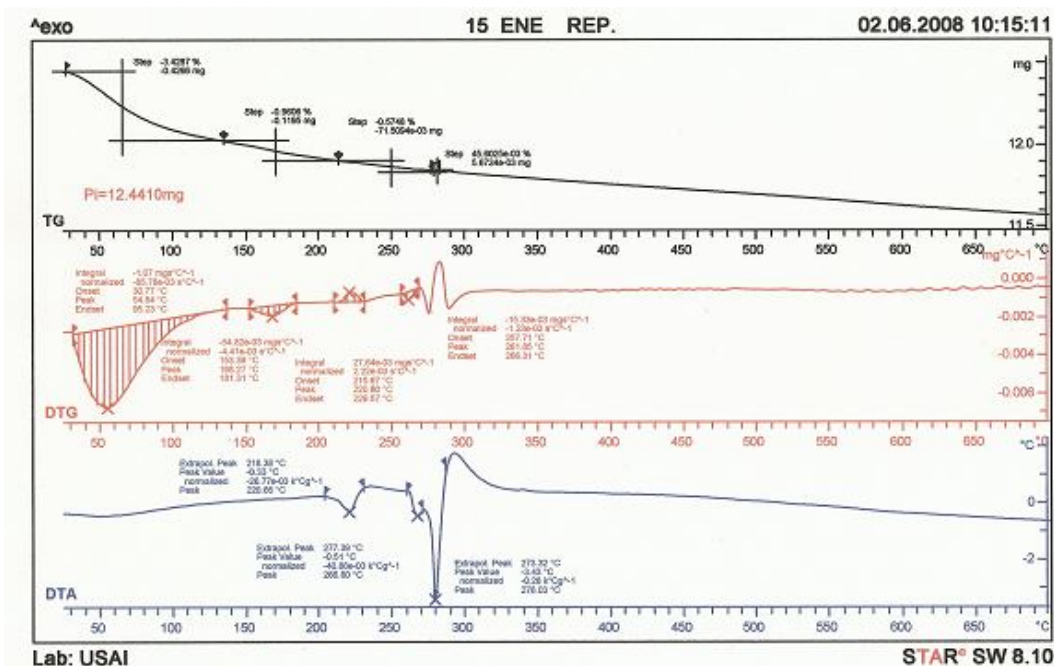


Figura A-3.2.4 Catalizador de alúmina fluorada 2.5 %, gastado 24 h, 150°C, $x_{mol} = 0.6$, $WHSV = 2 \text{ h}^{-1}$

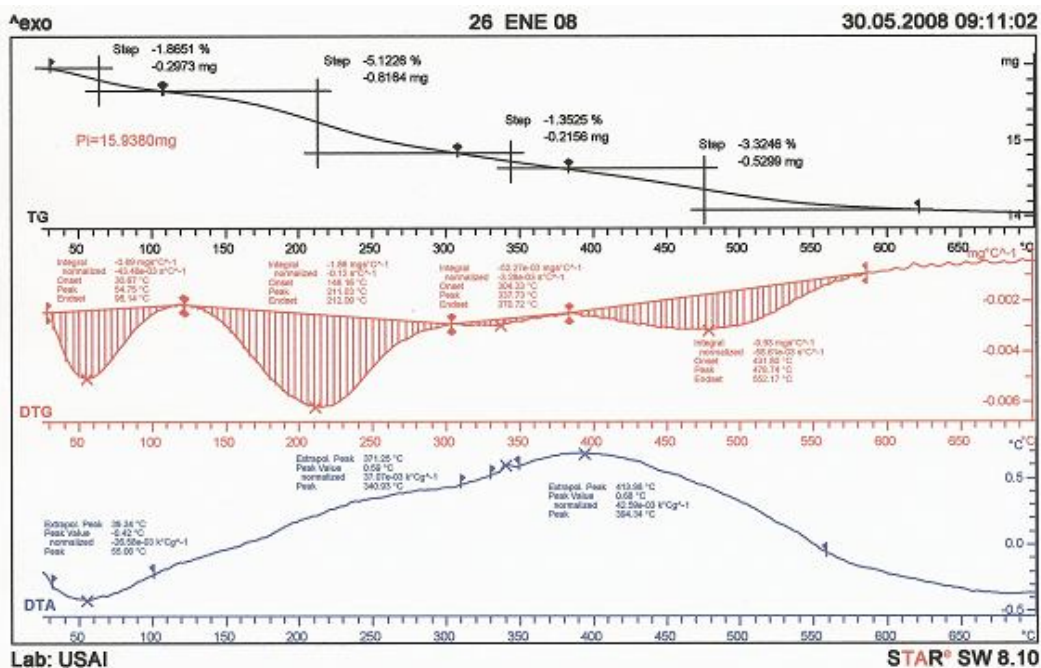


Figura A-3.2.5 Catalizador de alúmina fluorada 5 %, gastado 24 h, 80°C, $x_{mol} = 0.6$, $WHSV = 2.44 \text{ h}^{-1}$

Apéndice 4. Tablas complementarias del Capítulo 3

3.2 Efecto de la concentración de reactivo

3.2.1 Alimentación de reactivo puro

Tabla 3.2.1.2 Alimentación de reactivo puro. Conversión y selectividad

TOS [min]	Conversión	Conversión Dimerización	Selectividad		
			Ligeros	Dímeros	Pesados
35	0.33	0.14	0.15	0.44	0.41
105	0.31	0.13	0.13	0.43	0.44
175	0.24	0.10	0.11	0.41	0.48
245	0.22	0.08	0.06	0.38	0.56
315	0.21	0.05	0.04	0.26	0.70
385	0.16	0.03	0.02	0.21	0.77

3.2.2 Dilución de reactivo con nitrógeno

Tabla 3.2.2.2 Dilución de reactivo con nitrógeno (TOS = 500 min). Conversión, Selectividad y Producción

TOS [min] 500								
Fracción mol inicial de reactivo	Conversión	Conversión Dimerización	Selectividad			Moles/min gcat		
			Ligeros	Dímeros	Pesados	Ligeros	Dímeros	Pesados
0.64	0.27	0.17	0.01	0.62	0.37	1.06E-06	3.04E-05	1.50E-05
0.62	0.26	0.19	0.00	0.74	0.26	5.58E-07	3.00E-05	1.08E-05
0.57	0.25	0.20	0.01	0.81	0.17	1.13E-06	2.94E-05	7.48E-06
0.50	0.23	0.22	0.02	0.93	0.05	1.13E-07	2.70E-05	3.20E-06
0.46	0.20	0.19	0.02	0.94	0.04	9.99E-07	2.65E-05	3.36E-06
0.44	0.18	0.17	0.00	0.95	0.05	8.71E-07	2.48E-05	3.87E-06
0.38	0.15	0.15	0.00	0.97	0.03	1.11E-06	2.09E-05	3.70E-06

3.3 Modificación del contenido de flúor en el catalizador

Tabla 3.3.2 Modificación del contenido de flúor en el catalizador (TOS = 520 min). Conversión y Selectividad

TOS [min] = 520					
%Flúor	Conversión	Conversión dimerización	Selectividad		
			Ligeros	Dímeros	Trímeros
0.00	0.08	0.07	0.00	0.92	0.08
0.50	0.12	0.10	0.00	0.87	0.13
2.50	0.20	0.16	0.02	0.83	0.15
3.50	0.40	0.21	0.05	0.52	0.44
5.00	0.79	0.35	0.08	0.44	0.48

Apéndices

3.4 Efecto de la temperatura de reacción

Tabla 3.4.1.2 Efecto de la temperatura de reacción. Conversión, Selectividad y Producción (TOS = 450 min, WHSV = 1.82 h⁻¹)

TOS [min] 450								
T [°C]	Conversión	Conversión Dimerización	Selectividad			Moles/min gcat		
			Ligeros	Dímeros	Pesados	Ligeros	Dímeros	Pesados
60	0.77	0.44	0.01	0.57	0.42	9.66E-07	6.19E-05	3.99E-05
80	0.29	0.20	0.01	0.69	0.30	1.97E-06	5.63E-05	1.80E-05
100	0.25	0.19	0.00	0.76	0.24	5.58E-07	3.16E-05	8.44E-06
120	0.20	0.17	0.03	0.86	0.11	1.60E-07	1.30E-05	2.25E-06
150	0.17	0.16	0.05	0.94	0.01	6.17E-07	7.96E-06	3.13E-07

Tabla 3.4.1.4 Efecto de la temperatura de reacción. Conversión, Selectividad y Producción (TOS = 300 min, WHSV = 4.0 h⁻¹)

TOS [min] = 300								
T [°C]	Conversión	Conversión Dimerización	Selectividad			Moles/min gcat		
			Ligeros	Dímeros	Trímeros	Ligeros	Dímeros	Trímeros
80	0.15	0.13	0.00	0.89	0.11	6.31E-07	2.04E-05	2.14E-06
90	0.17	0.14	0.00	0.83	0.17	6.91E-07	2.08E-05	2.20E-06
100	0.19	0.15	0.01	0.78	0.21	7.31E-07	2.20E-05	2.37E-06

Tabla 3.4.1.6 Efecto de la temperatura de reacción. Conversión, Selectividad y Producción (TOS = 770 min, WHSV = 1.33 h⁻¹)

TOS [min] = 770								
T [°C]	Conversión	Conversión Dimerización	Selectividad			Moles/min gcat		
			Ligeros	Dímeros	Trímeros	Ligeros	Dímeros	Trímeros
80	0.29	0.23	0.00	0.78	0.22	8.27E-07	4.98E-05	4.07E-06
100	0.25	0.22	0.00	0.88	0.12	5.53E-07	3.47E-05	3.54E-06
120	0.18	0.16	0.03	0.92	0.05	5.37E-07	9.17E-06	6.45E-08
150	0.15	0.14	0.05	0.95	0.01	5.20E-07	5.02E-06	6.26E-08

3.5 Efecto de la variación del espacio velocidad

Tabla 3.5.1.2 Efecto del WHSV (TOS = 300 min, 80°C). Conversión, Selectividad y Producción

wcat	Espacio tiempo [h]	WHSV [h ⁻¹]	Conversión	Conversión dimerización	Selectividad			Moles producidos en 300 min		
					Ligeros	Dímeros	Trímeros	Ligeros	Dímeros	Trímeros
0.50	0.14	6.96	0.03	0.03	0.00	0.99	0.01	0.00E+00	9.70E-04	1.78E-05
1.00	0.26	3.80	0.14	0.12	0.00	0.89	0.11	4.13E-04	6.20E-03	6.28E-04
1.50	0.41	2.45	0.19	0.15	0.01	0.81	0.17	6.56E-04	2.05E-02	6.30E-03
2.00	0.50	1.99	0.26	0.18	0.01	0.69	0.30	1.17E-03	3.02E-02	9.59E-03
2.50	0.62	1.61	0.34	0.23	0.01	0.68	0.31	1.49E-03	4.41E-02	1.25E-02
3.00	0.76	1.32	0.40	0.25	0.02	0.62	0.36	1.80E-03	6.29E-02	2.14E-02
3.50	0.89	1.12	0.47	0.28	0.02	0.60	0.38	2.24E-03	8.22E-02	3.59E-02

Apéndices

Tabla 3.5.2.2 Efecto del WHSV (TOS = 300 min, 100°C). Conversión, Selectividad y Producción

wcat	Espacio tiempo [h]	WHSV [h ⁻¹]	Conversión	Conversión dimerización	Selectividad			Moles producidos en 300 min		
					Ligeros	Dímeros	Trímeros	Ligeros	Dímeros	Trímeros
0.50	0.15	6.76	0.05	0.05	0.00	0.93	0.07	1.67E-05	2.82E-03	2.65E-04
1.00	0.30	3.30	0.14	0.12	0.00	0.87	0.13	1.14E-04	6.54E-03	9.78E-04
1.50	0.40	2.48	0.16	0.14	0.01	0.82	0.20	5.97E-04	9.87E-03	9.99E-04
2.00	0.67	1.50	0.23	0.18	0.01	0.80	0.18	7.25E-04	2.30E-02	1.90E-03
2.50	0.70	1.43	0.28	0.22	0.01	0.79	0.20	1.08E-03	2.80E-02	2.93E-03
3.00	0.81	1.24	0.33	0.25*	0.02	0.74	0.24	1.20E-03	3.18E-02	3.14E-03
3.50	0.92	1.09	0.36	0.26*	0.01	0.72	0.29	1.45E-03	3.57E-02	4.05E-03

* Conversiones mayores al valor teórico de equilibrio químico (0.23). El modelo teórico carece de precisión debido a las simplificaciones que tuvieron que ser consideradas para su cálculo (**sección 1.6**).

3.6 Estabilidad catalítica de la alúmina fluorada

Tabla 3.6.2 Estabilidad Catalítica. Conversión, Selectividad y Producción

TOS [min]	Conversión	Conversión dimerización	Selectividad			Mol/min gcat		
			Ligeros	Dímeros	Trímeros	Ligeros	Dímeros	Trímeros
6	0.228	0.088	0.61	0.39	0.00	1.22E-05	7.63E-06	0.00E+00
76	0.231	0.214	0.07	0.93	0.00	2.81E-06	2.44E-05	0.00E+00
146	0.257	0.244 *	0.04	0.95	0.01	2.29E-06	3.44E-05	3.31E-07
216	0.257	0.222	0.03	0.86	0.11	1.91E-06	3.52E-05	1.75E-06
286	0.256	0.210	0.02	0.82	0.15	1.66E-06	3.38E-05	2.68E-06
356	0.260	0.209	0.01	0.80	0.18	1.44E-06	3.25E-05	3.79E-06
426	0.254	0.207	0.01	0.81	0.18	1.25E-06	3.16E-05	4.36E-06
496	0.233	0.194	0.01	0.83	0.16	1.11E-06	2.81E-05	4.53E-06
566	0.231	0.193	0.01	0.84	0.16	9.99E-07	2.82E-05	4.48E-06
636	0.237	0.195	0.01	0.83	0.16	9.99E-07	2.73E-05	5.36E-06
706	0.246	0.196	0.01	0.80	0.19	9.99E-07	2.72E-05	5.36E-06
776	0.240	0.193	0.01	0.81	0.18	9.99E-07	2.78E-05	5.36E-06

* Conversión mayor al valor teórico de equilibrio químico (0.23). El modelo teórico carece de precisión debido a las simplificaciones que tuvieron que ser consideradas para su cálculo (**sección 1.6**).

3.7 Evaluación del comportamiento catalítico de distintos sólidos

Tabla 3.7.2 Diferentes catalizadores. Conversión y Selectividad

Catalizador	Conversión	Conversión Dimerización	Selectividad		
			Ligeros	Dímeros	Trímeros
Al ₂ O ₃ 2.5% Flúor	0.22	0.18	0.01	0.81	0.18
A15	0.24	0.18	0.02	0.77	0.21
A35	0.19	0.18	0.03	0.90	0.07
Zeolita Y, 28% Níquel	0.12	0.12	0.00	0.99	0.01

Apéndices

Apéndice 5. Cinética de la reacción

Apéndice 5.1 Análisis a 80 °C

Tabla A-5.1.1 Constantes de rapidez de reacción de los modelos cinéticos propuestos, 80 °C

W/F _{O5}	k : constante de rapidez de reacción				
	Primer orden irreversible	Segundo orden irreversible	Primer orden reversible	Segundo orden reversible	Segundo orden reversible. Relación estequiométrica
563	1.20E-04	2.67E-04	1.21E-04	2.67E-04	2.75E-04
1105	2.56E-04	5.91E-04	2.71E-04	5.93E-04	6.88E-04
1712	2.14E-04	5.09E-04	2.31E-04	5.11E-04	6.31E-04
2109	2.00E-04	4.66E-04	2.20E-04	4.69E-04	6.10E-04
2616	2.07E-04	4.91E-04	2.35E-04	4.96E-04	7.48E-04
3207	1.85E-04	4.44E-04	2.14E-04	4.50E-04	-----
3723	1.83E-04	4.46E-04	2.17E-04	4.55E-04	-----

Tabla A-5.1.2 Ecuaciones de rapidez de los modelos cinéticos propuestos, 80°C

Modelo propuesto	Ecuación correspondiente al modelo	R ²	Ecuación de rapidez de reacción
Primer orden irreversible	Y = 0.00018 X + 0.033	0.962	r = 0.00018 P _{O5}
Segundo orden irreversible	Y = 0.00045 X + 0.048	0.969	r = 0.00045 P _{O5} ²
Primer orden reversible	Y = 0.00022 X + 0.00038	0.980	r = 0.00022 (P _{O5} ^{-1/0.61} P _{O10})
Segundo orden reversible	Y = 0.00046 X + 0.037	0.972	r = 0.00046 (P _{O5} ^{-2/0.61} P _{O10} ²)
Segundo orden reversible. Relación estequiométrica	Y = 0.001 X - 0.54	0.947	r = 0.001(P _{O5} ^{-2/0.61} P _{O10})

Apéndice 5.2 Análisis a 100 °C

Tabla A-5.2.1 Constantes de rapidez de reacción de los modelos cinéticos propuestos, 100 °C

W/F _{O5}	k : constante de rapidez de reacción				
	Primer orden irreversible	Segundo orden irreversible	Primer orden reversible	Segundo orden reversible	Segundo orden reversible. Relación estequiométrica
621	1.71E-04	4.04E-04	1.77E-04	4.04E-04	4.37E-04
1272	2.31E-04	5.67E-04	2.40E-04	5.69E-04	7.53E-04
1945	1.73E-04	4.32E-04	1.90E-04	4.35E-04	6.15E-04
2617	1.79E-04	4.59E-04	2.14E-04	4.64E-04	1.24E-03
2932	1.95E-04	5.02E-04	2.50E-04	5.11E-04	-----
3833	1.68E-04	4.40E-04	2.36E-04	4.51E-04	-----
4415	1.54E-04	4.05E-04	2.47E-04	4.16E-04	-----

Tabla A-5.2.2 Ecuaciones de rapidez de los modelos cinéticos propuestos, 100°C

Modelo propuesto	Ecuación correspondiente al modelo	R ²	Ecuación de rapidez de reacción
Primer orden irreversible	Y = 0.00015 X + 0.064	0.955	r = 0.00015 P _{O5}
Segundo orden irreversible	Y = 0.00041 X + 0.11	0.963	r = 0.00041 P _{O5} ²
Primer orden reversible	Y = 0.00026 X - 0.063	0.984	r = 0.00026 (P _{O5} ^{-1/0.38} P _{O10})
Segundo orden reversible	Y = 0.00042 X + 0.097	0.966	r = 0.000426 (P _{O5} ^{-2/0.38} P _{O10} ²)
Segundo orden reversible. Relación estequiométrica	Y = -0.00020 X + 1.19	0.087	r = -0.000149 (P _{O5} ^{-2/0.38} P _{O10})

Apéndice 6 Simulación del proceso

Apéndice 6.1 Esquema 2

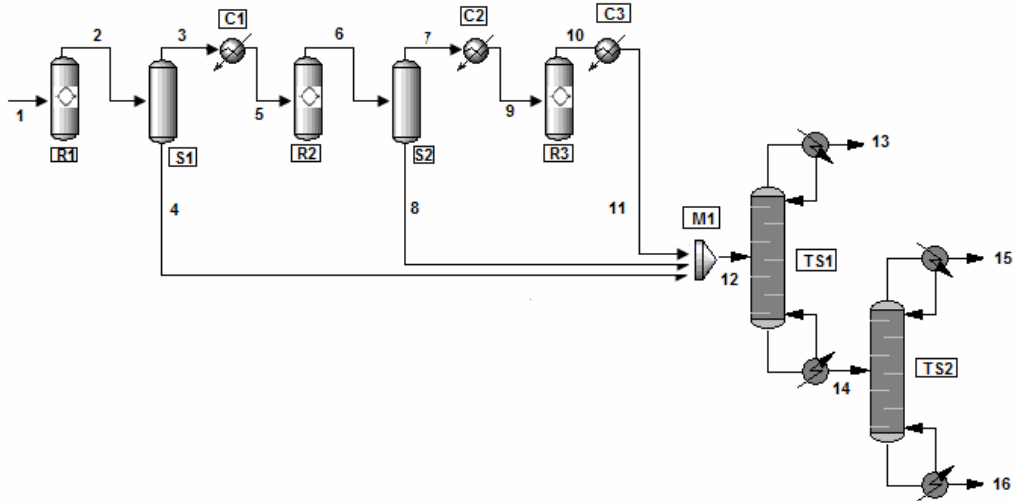


Figura A-6.1.1 Proceso de dimerización de pentenos con alúmina fluorada. Esquema 2

Tabla A-6.1.1 Descripción de las corrientes de proceso (Base de cálculo 100 kmol /h). Esquema 2

Corriente	T [°C]	P [atm]	Fase	Flujo [kmol/h]				
				P5	O5	O10	O15	Total
1	100	0.77	V	45.00	55.00	0.00	0.00	100.00
2	100	0.77	V	45.00	35.23	7.12	1.85	89.19
3	40	0.77	V	34.25	26.32	0.11	0.00	60.69
4	40	0.77	L	10.75	8.90	7.01	1.85	28.50
5	100	0.77	V	34.25	26.32	0.11	0.00	60.69
6	100	0.77	V	34.25	16.86	3.52	0.88	55.51
7	40	0.77	V	28.12	13.65	0.08	0.00	41.86
8	40	0.77	L	6.13	3.21	3.44	0.88	13.66
9	100	0.77	V	28.12	13.65	0.08	0.00	41.86
10	100	0.77	V	28.12	8.74	1.85	0.46	39.17
11	40	0.77	L-V	28.12	8.74	1.85	0.46	39.17
12	40	0.77	L	45.00	20.86	12.29	3.19	81.33
13	30	0.77	L	45.00	20.86	0.00	0.00	183.88
14	171	0.82	L	0.00	0.00	12.29	3.19	278.57
15	161	0.77	L-V	0.00	0.00	11.92	0.00	401.76
16	238	0.82	L	0.00	0.00	0.37	3.18	599.30

Tabla A-6.1.2 Descripción de los equipos de proceso. Esquema 2

Reactores:	T [°C]	P [atm]	Energía de enfriamiento [kJ/h]
R1	100	0.77	-5.62E+05
R2	100	0.97	-2.86E+05
R3	100	1.30	-1.50E+05

Separadores:	T [°C]	P [atm]	Carga térmica [kJ/h]
S1	40	0.77	-1.54E+06
S2	40	0.77	-8.58E+05

Mezclador:
M1

Columnas de destilación:	Presión columna [psia]	Caida de presión [psi]	Tempertura Domo [°C]	Temperatura Fondo [°C]
TS1	11.32	0.70	29.6	171.3
TS2	11.32	0.70	160.7	237.8

Columnas de destilación :	Número de etapas	Etapas de alimentación	Condensador	Relación de reflujo	Carga condensador [kJ/h]	Carga rehevador [kJ/h]
TS1	7	4	Total	2.0	-5.29E+06	5.15E+06
TS2	5	3	Parcial	2.5	-1.23E+06	1.85E+06

Intercambiadores de calor:	Carga térmica [kJ/h]
C1	4.56E+05
C2	3.22E+05
C3	-5.35E+05

Apéndice 6.2 Esquema 3

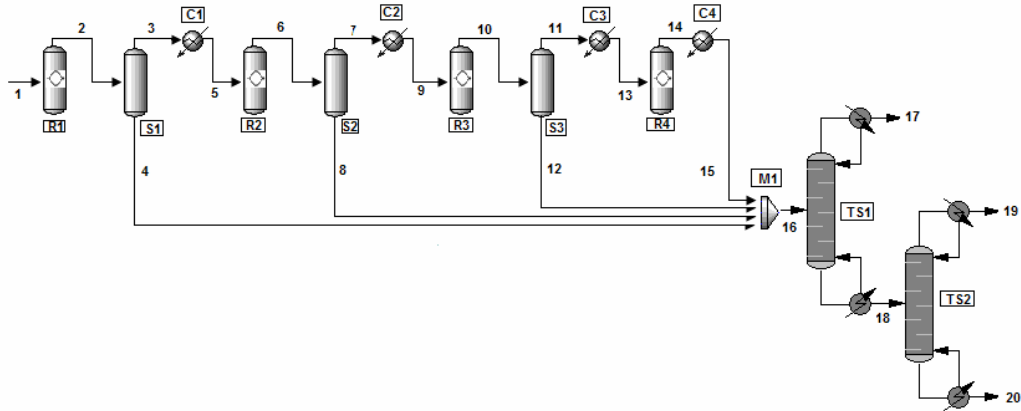


Figura A-6.2.1 Proceso de dimerización de pentenos con alúmina fluorada. Esquema 3

Tabla A-6.2.1 Descripción de las corrientes de proceso (Base de cálculo 100 kmol /h). Esquema 3

Corriente	T [°C]	P [atm]	Fase	Flujo [kmol/h]				
				P5	O5	O10	O15	Total
1	100	0.77	V	50.00	50.00	0.00	0.00	100.00
2	100	0.77	V	50.00	38.35	5.42	0.27	94.04
3	40	0.77	V	43.17	32.76	0.17	0.00	76.10
4	40	0.77	L	6.83	5.59	5.25	0.27	17.94
5	100	0.77	V	43.17	32.76	0.17	0.00	76.10
6	100	0.77	V	43.17	25.13	3.72	0.18	72.19
7	40	0.77	V	38.05	21.94	0.13	0.00	60.12
8	40	0.77	L	5.12	3.19	3.58	0.18	12.07
9	100	0.77	V	38.05	21.94	0.13	0.00	60.12
10	100	0.77	V	38.05	16.83	2.51	0.12	57.51
11	40	0.77	V	34.33	15.07	0.11	0.00	49.51
12	40	0.77	L	3.72	1.76	2.40	0.12	8.00
13	100	0.77	V	34.33	15.07	0.11	0.00	49.51
14	100	0.77	V	34.33	11.56	1.74	0.08	47.71
15	40	0.77	L-V	34.33	11.56	1.74	0.08	47.71
16	40	0.77	L	50.00	22.10	12.98	0.65	85.72
17	30	0.77	L	50.00	22.10	0.00	0.00	72.10
18	165	0.82	L	0.00	0.00	12.97	0.65	13.62
19	161	0.77	L-V	0.00	0.00	12.71	0.00	12.71
20	210	0.82	L	0.00	0.00	0.26	0.65	0.91

Tabla A-6.2.2 Descripción de los equipos de proceso. Esquema 3

Reactores:	T [°C]	P [atm]	Energía de enfriamiento [kJ/h]
R1	100	0.77	-2.30E+05
R2	100	0.89	-1.50E+05
R3	100	1.05	-9.84E+04
R4	100	1.26	-6.65E+04

Separadores:	T [°C]	P [atm]	Carga térmica [kJ/h]
S1	40	0.77	-1.34E+06
S2	40	0.77	-9.83E+05
S2	40	0.77	-7.33E+05

Mezclador:
M1

Columnas de destilación:	Presión columna [psia]	Caida de presión [psi]	Tempertura Domo [°C]	Temperatura Fondo [°C]
TS1	11.32	0.70	29.60	164.60
TS2	11.32	0.70	160.60	209.80

Columnas de destilación :	Número de etapas	Etapas de alimentación	Condensador	Relación de reflujo	Carga condensador [kJ/h]	Carga rehevador [kJ/h]
TS1	7	4	Total	2.0	-5.79E+06	5.18E+06
TS2	5	3	Parcial	2.5	-1.29E+06	1.49E+06

Intercambiadores de calor:	Carga térmica [kJ/h]
C1	5.73E+05
C2	4.59E+05
C3	3.83E+05
C4	-5.71E+05

Apéndice 6.3 Esquema 4

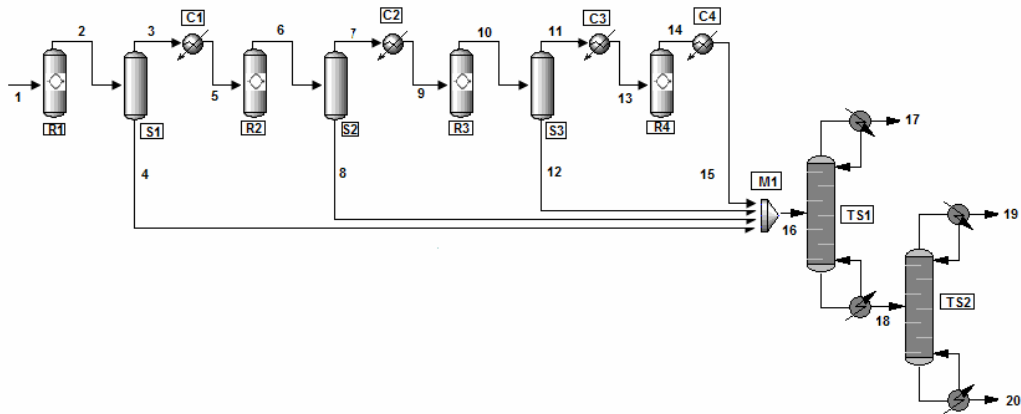


Figura A-6.3.1 Proceso de dimerización de pentenos con alúmina fluorada. Esquema 4

Tabla A-6.3.1 Descripción de las corrientes de proceso (Base de cálculo 100 kmol /h). Esquema 4

Corriente	T [°C]	P [atm]	Fase	Flujo [kmol/h]				Total
				P5	O5	O10	O15	
1	100	0.77	V	45.00	55.00	0.00	0.00	100.00
2	100	0.77	V	45.00	35.23	7.12	1.85	89.19
3	40	0.77	V	34.25	26.32	0.11	0.00	60.69
4	40	0.77	L	10.75	8.90	7.01	1.85	28.50
5	100	0.77	V	34.25	26.32	0.11	0.00	60.69
6	100	0.77	V	34.25	16.86	3.52	0.88	55.51
7	40	0.77	V	28.12	13.65	0.08	0.00	41.86
8	40	0.77	L	6.13	3.21	3.44	0.88	13.66
9	100	0.77	V	28.12	13.65	0.08	0.00	41.86
10	100	0.77	V	28.12	8.74	1.85	0.46	39.17
11	40	0.77	V	24.57	7.57	0.06	0.00	32.20
12	40	0.77	L	3.55	1.18	1.78	0.46	6.97
13	100	0.77	V	24.57	7.57	0.06	0.00	32.20
14	100	0.77	V	24.57	4.85	1.04	0.25	30.71
15	40	0.77	L-V	24.57	4.85	1.04	0.25	30.71
16	40	0.77	L	45.00	18.14	13.27	3.44	79.85
17	30	0.77	L	45.00	18.14	0.00	0.00	63.14
18	171	0.82	L	0.00	0.00	13.27	3.44	16.71
19	161	0.77	L-V	0.00	0.00	12.87	0.00	12.88
20	238	0.82	L	0.00	0.00	0.40	3.44	3.84

Tabla A-6.3.2 Descripción de los equipos de proceso. Esquema 4

Reactores:	T [°C]	P [atm]	Energía de enfriamiento [kJ/h]
R1	100	0.77	-5.62E+05
R2	100	0.97	-2.86E+05
R3	100	1.30	-1.50E+05
R4	100	1.80	-8.27E+04

Separadores:	T [°C]	P [atm]	Carga térmica [kJ/h]
S1	40	0.77	-1.54E+06
S2	40	0.77	-8.58E+05
S2	40	0.77	-5.35E+05

Mezclador:
M1

Columnas de destilación:	Presión columna [psia]	Caida de presión [psi]	Tempertura Domo [°C]	Temperatura Fondo [°C]
TS1	11.32	0.70	29.50	171.30
TS2	11.32	0.70	160.70	237.80

Columnas de destilación :	Número de etapas	Etapa de alimentación	Condensador	Relación de reflujo	Carga condensador [kJ/h]	Carga rehervidor [kJ/h]
TS1	7	4	Total	2.0	-5.07E+06	6.44E+06
TS2	5	3	Parcial	2.5	-1.33E+06	2.00E+06

Intercambiadores de calor:	Carga térmica [kJ/h]
C1	4.56E+05
C2	3.22E+05
C3	2.71E+05
C4	-3.72E+05

Referencias

- ¹ J. M. Smith, *Ingeniería de la cinética química*, 1ª ed, CECSA, México, 1986.
- ² G. Leofanti *et al.*, *Catalyst characterization: characterization techniques*, Catal. Today 34 (1997) 307.
- ³ S. Brunauer y P.H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 59, (1937), 2682.
- ⁴ Brundle, C.R., *Encyclopedia of materials characterization: Surfaces, interfaces, thin films*, Butterworth-Heinemann, Boston, E.U., 1992.
- ⁵ G. Leofanti *et al.*, *Catalyst characterization: applications*, Catal. Today 34 (1997) 329.
- ⁶ Quantachrome Corporation Manual, Autosorb 1, Gas Sorption System.
- ⁷ R. Morrison y R. Boyd, *Organic Chemistry*, 3ª ed, Allyn and Bacon, Inc., USA, 1976.
- ⁸ V.E.F. Heinzen, M.F. Soares y R. A. Yunes, *Semi-empirical topological method for the prediction of the chromatographic retention of cis- and trans-alkene isomers and alkanes*, J. Chromatogr. A. 849 (1999) 495.
- ⁹ B.S. Junkes, *et al.*, *Use of a semi-empirical topological method to predict the chromatographic retention of branched alkenes*, J. Chromatogr. A. 55 (2002), 75.
- ¹⁰ V.J. Cruz, R. Bringué, F. Cunill, J.F. Izquierdo, J. Tejero, M. Iborra y C. Fité, *Conversion, selectivity and kinetics of the liquid-phase dimerisation of isoamylenes in the presence of C1 to C5 alcohols catalysed by a macroporous ion-exchange resin*, J. Catal. 238 (2006) 330.
- ¹¹ N.F. Shah y M.M. Sharma, *Dimerization of isoamylenes: Ion exchange resin and acid-treated clay as catalysts*, React. Polym. 19 (1993) 181.