



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

FACULTAD DE QUIMICA

**ANÁLISIS DE DESEMPEÑO Y EVALUACIÓN DE
PROPUESTAS DE MEJORA EN PLANTAS DE
ALQUILACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE HF EN EL
ALQUILADO PRODUCTO**

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA (PROCESOS)

PRESENTA:

ING. DANIEL EDMUNDO LIRA PONCE

ASESOR DE TESIS:

DR. EDUARDO VIVALDO LIMA

2010





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Cargo	Grado y Nombre
Presidente	Dr. José Antonio Muñoz Arroyo
Secretario	Dr. José Fernando Barragán Aroche
Vocal	M.I. Jorge Arturo Recio Espinosa
1er Suplente	Ing. Celestino Montiel Maldonado
2do Suplente	M.I. José Antonio Ortiz Ramírez

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ LA TESIS

En las instalaciones de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México y la Planta de Alquiler N°1 de la Refinería Ing. Héctor R. Lara Sosa, en Cadereyta Jiménez, N.L.

ASESOR DE TESIS

Dr. Eduardo Vivaldo Lima

RESUMEN

En los procesos actuales de alquilación para la producción de la gasolina de alto octano el alquilado producto y la mezcla de lotes de gasolina Premium en México se obtienen usando ácido fluorhídrico (HF) como catalizador. Se han presentado diversos incidentes y accidentes, causados principalmente por la corrosión con HF en las instalaciones de las plantas de proceso, y quemaduras al personal que labora en ellas. Esto ha generado que diversas licenciadoras de procesos, universidades y centros de investigación en el mundo, tengan programas de desarrollo de nuevas tecnologías para este proceso, usando catalizadores sólidos y líquidos no corrosivos, así como el tratamiento de los productos que contienen trazas de HF en los procesos actuales de alquilación con HF como catalizador. En esta de tesis se presentan un análisis de desempeño operativo de la Planta de Alquilación N°1 de la Refinería Ing. Héctor R. Lara Sosa, localizada en la ciudad de Cadereyta Jiménez, N.L., y la evaluación de propuestas de mejora para la eliminación del HF en el alquilado producto de esta unidad de proceso.

Entre los resultados de esta tesis se incluyen aspectos como el análisis comparativo del desempeño de la planta usando HF y ácido sulfúrico (H_2SO_4) como catalizadores, usando las instalaciones existentes de la Planta de Alquilación N° 1. También se presentan un análisis crítico de la literatura sobre nuevas tecnologías para procesos de alquilación usando catalizadores sólidos y un análisis detallado de propuestas para la eliminación de HF en el alquilado producto.

Entre las contribuciones de esta tesis se encuentran la propuesta de modificación en el sistema de neutralización del HF contenido en el alquilado producto de la Planta de Alquilación N° 1, y el uso de simuladores de proceso (por ejemplo, PetroSim), como una herramienta confiable para el pronóstico de cambios en las variables operacionales de la unidad de proceso, y en especial del sistema de reacción de alquilación.

ABSTRACT

The current processes for the production of high octane gasoline in Mexico, and the mixing of batches that produce the so called “Premium” gasoline, are based in alkylation with hydrofluoric acid (HF) as catalyst. Several incidents and some accidents caused by HF-promoted corrosion on the premises of the processing plants have motivated researchers from licensing companies, universities and research centers in the world, to develop new technologies using non-corrosive and solid catalysts. In this thesis, an analysis of the operation performance of “Alkylation Plant N°1 Refinery Héctor R. Sosa Lara”, located in the city of Cadereyta Jimenez, N.L., Mexico, is presented. A detailed assessment and proposals for the elimination of HF from the alkylate product of this process unit are offered.

Some of the results of this thesis include a comparative analysis of the performance of the plant using sulphuric acid (H_2SO_4) instead of HF as catalyst, using the same units and operational conditions. A thorough review of the literature on new technologies using solid catalysts for alkylation processes, and analysis of proposals for the elimination of HF in the alkylate product, is also presented in this thesis.

Some of the contributions from this thesis include the modification proposal of a system for neutralization of the HF contained in the alkylate product from the N°1 Alkylation Plant, and the use of process simulators (e.g., PetroSim) as reliable tools for prediction of changes in the operational variables of the process units, and in particular in the alkylation reaction system.

AGRADECIMIENTOS

Para mi familia y amigos, por su comprensión y ayuda en momentos malos y buenos. Me han enseñado y apoyado a encarar las adversidades sin perder nunca la dignidad ni desfallecer en el intento. Me han dado todo lo que soy como persona, mis valores, mis principios, mi perseverancia y mi empeño, y todo ello con una gran dosis de amor y sin pedir nunca nada a cambio.

Para el Dr. Eduardo Vivaldo Lima, mi asesor de tesis. Por compartir, sus conocimientos, orientaciones, forma de trabajar, su persistencia, paciencia y su motivación han sido importantes para mi formación como maestro.

Para el Ing. Guillermo Trujillo Rendón, compañero de trabajo pero primeramente amigo. Por su esfuerzo y dedicación, que han fortalecido en mí el sentido de seriedad, responsabilidad y orden de trabajo, sin los cuales no podría tener una formación completa como profesional. Guillermo a través de los años, ha sido capaz de ganarse mi lealtad, admiración y principalmente una amistad, que solo se gana por las virtudes que como humano las tienes.

A los representantes de Pemex Refinación y de la UNAM, que hicieron posible realizar el proyecto de una maestría para el personal de Pemex Refinación, en el cual he participado y se concreta con este trabajo de tesis y sus aportaciones.

A mis amigos Donaciano Nieto, Arturo Recio y Salvador Cervantes, por su apoyo incondicional para realizar esta tesis y primordialmente por su amistad de años.

A todos ellos,

Muchas gracias.

ÍNDICE

	Página
Resumen	iii
Agradecimientos	v
Tabla de Contenidos	vi
Simbología	viii
Índice de figuras	x
Índice de tablas	xii
Índice de anexos	xiii
Capítulo 1. Introducción.	
1.1 Importancia de los procesos de alquilación para PEMEX Refinación.....	1
1.2 Objetivo general.....	4
1.3 Objetivos particulares.....	4
Capítulo 2. Antecedentes.	
2.1 Procesos de alquilación con catalizador líquido.....	6
2.1.1 Proceso de alquilación con H ₂ SO ₄ como catalizador.....	11
2.1.2 Proceso de alquilación con HF como catalizador.....	17
2.2 Comparación de procesos de alquilación con H ₂ SO ₄ , HF y Catalizadores Sólidos.....	41
2.3 Estudio comparativo entre tecnologías con cargas de alimentación de Pemex Refinación.....	44
Capítulo 3. Química del proceso	
3.1 Mecanismo de reacción de alquilación con HF como catalizador.....	48
3.2 Defluorinación catalítica.....	53
3.3 Mecanismo de reacción de alquilación con otras tecnologías.....	59
Capítulo 4. Proceso de la Planta de Alquilación N°1, de la Ref. “Ing. Héctor Rafael Lara Sosa”.	

4.1	Descripción del proceso de alquilación.....	61
4.2	Variables de proceso a controlar.....	76
4.3	Balance general del proceso de alquilación.....	81
4.4	Calidad de cargas y productos de la Planta de Alquilación N°1.....	81
4.5	Historial estadístico de las variables de proceso a controlar.....	85
4.6	Historial estadístico de la calidad de cargas y productos.....	88

**Capitulo 5. Simulación de procesos y diagnóstico de operación de la
Planta de Alquilación N°1.**

5.1	Descripción del diagrama de flujo de proceso de diseño.....	91
5.2	Consideraciones para realizar la simulación de la planta.....	92
	5.2.1 En cargas y productos.....	93
	5.2.2 Para los contaminantes en las cargas.....	95
5.3	Selección de paquete de modelado y componentes.....	96
5.4	Simulación de procesos de la Planta de Alquilación N°1, a condiciones de diseño.....	97
5.5	Simulación de procesos de la Planta de Alquilación N°1, a condiciones reales de operación.....	99
5.6	Situación actual de la operación de la unidad de proceso.....	101
5.7	Detección y Recomendaciones de puntos de oportunidad operativa.....	101

**Capitulo 6. Propuestas de modificación en la unidad de proceso, para
eliminar las trazas de HF libre en el alquilado producto.**

6.1	Análisis de propuestas de modificación, para eliminar las trazas de HF libre en el alquilado producto.....	103
-----	---	-----

Capitulo 7. Conclusiones..... 105

Bibliografía..... 109

SIMBOLOGÍA

Anillos Rasching.- Equipo metálico para separación de componentes

ASAS.- Aceites solubles en ácido

CAA.- Acta de Aire Limpio

CaCl₂.- Cloruro de Calcio

CO.- Monóxido de Carbono

CO₂.- Bióxido de Carbono

C₃[°].- Propileno

C₄[°].- Butileno

C₅[°].- Amileno

CCM.- Cuarto Centralizado de Maquinas

CUP.- China University of Petroleum

DMH.- Di Metil Hexano

DME.- Di Metil Éter

ETBE.- Etil Ter Butil Éter

HF.- Ácido Fluorhídrico

H₂SO₄.- Ácido Sulfúrico

H₂S.- Ácido Sulfihídrico

HCl.- Ácido Clorhídrico

H₂.- Hidrógeno

Hydrisom.- Sección de preparación de carga para plantas de alquilación

H₂O.- Agua

iC₄.- Isobutano

KOH.- Hidróxido de Potasio

L.B.- Límite de Batería

MTBE.- Metil Ter Butil Éter

MON.- Machine Octane Number

NO_x.- Óxidos de nitrógeno

NaOH.- Sosa cáustica ó hidróxido de sodio

Na₂CO₃.- Carbonato de sodio

Pemex.- Petróleos Mexicanos
PVR.- Presión de Vapor Reid
pH.- Potencial de hidrógeno
Pool.- Mezcla de diferentes gasolinas
RON.- Rotatory Octane Number
Riser.- Tubos ascendentes de reacción de alquilación
RSH.- Azufre Mercaptánico
SO_x.- Óxidos de azufre
Stratco.- Licenciador de proceso de alquilación con H₂SO₄
TAME.- Ter Amil Metil Éter
TBA.- Ter-Butanol
TIE.- Temperatura inicial de ebullición
TFE.- Temperatura final de ebullición
TMP.- Tri Metil Pentano
UOP.- Universal Oil Petroleum
W_i.- Solubilidad del isobutano
W_n.- Solubilidad del n-butano
W_p.- Solubilidad del propano
ΔT.- Diferencial de temperatura
%wt.- Por ciento en peso

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Título	Página
1	Función de acidez Hammett, H° , del ácido fluorhídrico y sulfúrico en agua a 25 ° C	8
2	Efecto de agitación sobre la composición del producto	9
3	Efecto de agitación sobre el rendimiento y el producto	10
4	Proceso de alquilación con ácido sulfúrico como catalizador con un reactor de tanque (Exxon, DuPont-Stratco)	12
5	Reactor horizontal de alquilación usado en el proceso con refrigeración de efluente	13
6	Proceso de alquilación con H_2SO_4 como catalizador manejando refrigerante de efluente	14
7	Esquema de un reactor de cascada típico para la alquilación con ácido sulfúrico como catalizador	15
8	Proceso de alquilación con ácido fluorhídrico como catalizador (Phillips)	18
9	Proceso de alquilación con ácido fluorhídrico (UOP)	20
10	Configuraciones de flujo distintos a los reactores	21
11	Capacidad de Procesos de Alquilación en el Mundo	43
12	Diagrama típico de una unidad de alquilación con líquidos iónicos y catalizador sólido respectivamente	44
13	Simulación de la Planta de Alquilación N°1 con H_2SO_4 de catalizador	46
14	Evaluación del sistema de reacción de Alquilación N°1 con H_2SO_4 y HF de catalizador	47
15	Unidad de Alquilación UOP con el sistema de tratamiento de alúmina en el alquilado producto	55
16	Resultados en Planta Piloto de la defluorinación catalítica (Conversión vs Tiempo)	57
17	Integración Conceptual de Equipos para la Defluorinación Catalítica en un Sistema de Fraccionamiento Existente.	58

Figura	Título	Página
18	Diferentes mecanismos de reacción para la alquilación del isobutano y los butenos	60
19	Gráficas de comportamiento de variables de operación a controlar (UOP).	80
20	Niveles de HF e hidrocarburos en el circuito de reacción y fraccionamiento en el incidente del 14 de diciembre de 2004	86
21	Efectos de la diversas variables de operación en el desempeño del proceso de Alquilación, (Operación Real).	87
22	Comportamiento del iC ₄ de recicló por afectación del incremento del n-butano en la carga de refinado fresco.	88
23	Comportamiento del n-butano y RSH en la carga de refinado fresco.	88
24	Comportamiento del iC ₄ de recicló por afectación del incremento del n-butano en la carga de refinado fresco.	89
25	Comportamiento de los fluoruros orgánicos en el alquilado producto respecto a la pureza del HF de recicló.	90
26	Diagrama de flujo de proceso de la Planta de Alquilación N°1, a condiciones de diseño	98
27	Diagrama de flujo de procesos de la Planta de Alquilación N°1, a condiciones reales de operación	100

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Titulo	Página
1	Propiedades fisicoquímicas del HF y H ₂ SO ₄ .	7
2	Alquilación de isobutano con diferentes isómeros de butano usando ácido sulfúrico como catalizador	25
3	Calidad de alquilado en relación al consumo de H ₂ SO ₄ para diversos tipos de olefinas	26
4	Alquilación de isobutano con diferentes olefinas y HF como catalizador	27
5	Análisis de laboratorio por componente de alquilado terminado	29
6	Alquilación de isobutano con butenos con ácido fluorhídrico como catalizador a condiciones favoreciendo productos primarios y equilibrio termodinámico.	30
7	Composición de alquilado de isobutano y olefinas C ₃ – C ₄ con ácido fluorhídrico como catalizador	33
8	Comparación de alquilados producidos cuando el isobutano es alquilado con olefinas C ₃ , C ₄ o C ₅ usando ácido sulfúrico como catalizador	35
9	Propiedades químicas y físicas para el HF como catalizador	39
10	Efectos de la temperatura en algunas propiedades físicas del ácido fluorhídrico	39
11	Efecto de la temperatura en la solubilidad de hidrocarburos en ácido fluorhídrico como catalizador	40
12	Ecuaciones para la variación de la solubilidad en fusión de la temperatura	41
13	Comercialización y desarrollo de los Procesos de Alquilación.	42
14	Comparación del sistema de reacción de alquilación existente de la Comparativo de Procesos de Alquilación con diferentes catalizadores	42
15	Estudio de Alquilación del isobutano con diferentes líquidos iónicos	43
16	Comparación del sistema de reacción de alquilación existente de la Planta Alquilacion N°1 con HF y H ₂ SO ₄ como catalizadores	45

Tabla	Titulo	Página
17	Comparación de los resultados de la simulación en PetroSim y los datos de diseño de la Planta de Alquiler N°1	97
18	Comparación de los resultados de la simulación en PetroSim de la operación real y los datos de diseño de la Planta de Alquiler N°1	99

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Importancia de los procesos de alquilación para PEMEX Refinación

A principios de la segunda guerra mundial, Universal Oil Petroleum (UOP), Stratco y Phillip's Petroleum Company, iniciaron el desarrollo del proceso de Alquilación con la finalidad de producir un combustible para avión de alto octano, a partir de la reacción entre butilenos e isobutano en presencia de catalizadores como el Ácido Fluorhídrico (HF) o Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) y producir gasolina llamada Alquilado. Al término de la segunda guerra mundial, a mediados de los 50's, estas compañías continuaron mejorando sus tecnologías con la finalidad de incrementar la calidad de la gasolina Alquilado y poder usarla para mezcla en "pool" de gasolina automotriz. A principio de los años 60's los procesos de alquilación de combustibles para motor, fueron virtualmente desplazados por nuevas unidades de polimerización, dejando gradualmente fuera de operación las unidades de polimerización existentes. Al principio de la década de los 80's en los Estados Unidos de América, se estableció el retiro de aditivos de plomo de las gasolinas automotrices, con lo que el gran reto de la industria de la refinación del petróleo era cumplir con los nuevos estándares, reglamentación y desempeño de los combustibles automotrices, sobre todo en la parte ambiental. Como consecuencia, en 1990 en la legislación de los Estados Unidos de América, se incluyó la enmienda llamada "Acta de Aire Limpio (CAA)", obligando a la industria de la refinación del petróleo de ese país, a cambiar las estrategias y cumplir con los nuevos estándares, reglamentación y desempeño de los combustibles automotrices, fortaleciendo nuevamente los procesos de alquilación de combustibles para motor. En el caso específico de México se creó el "Grupo de Política de Combustibles", coordinado por la Secretaría de Energía y en el que participa Petróleos Mexicanos (Pemex), entre otras instituciones. A partir de marzo de 1997 los nuevos estándares, reglamentación y desempeño de los combustibles automotrices, buscan minimizar el impacto ambiental de las emisiones de las fuentes móviles, principalmente los motivos para la formación de ozono y monóxido de carbono, como también hidrocarburos tóxicos, SO_x y NO_x .

Para poder cumplir con lo anterior se modificaron las siguientes especificaciones en las gasolinas para uso como combustible automotriz:

- Disminución de la volatilidad de las gasolinas, es decir la reducción de la Presión de Vapor Reid (PVR), principalmente en los meses de verano, con la finalidad de bajar los niveles de ozono.
- Límites menores en el contenido de aromáticos, en especial el benceno, cancerígeno para la salud humana.
- Incremento en la cantidad de oxigenados, como lo son el Metil Ter Butil Éter (MTBE), Etil Ter Butil Éter (ETBE) y el Ter Amil Metil Éter (TAME), los cuales evitan la formación de ozono y monóxido de carbono.
- Reducción de olefinas, mismas que se disminuyeron al procesarse en las unidades de Alquilación, MTBE y TAME.
- Reducción de azufre, para lo cual los procesos de hidrosulfuración de nafta, diesel y gasóleos, están siendo cada vez más severos a través del tiempo.
- Eliminación del plomo, lo que generó pérdida en el octano de las gasolinas, pero se compensó con las gasolinas como el alquilado y reformado usadas en el pool de gasolinas.

Como se muestra con anterioridad el proceso de alquilación es una unidad muy importante en cualquier refinería de México y el Mundo. El alquilado no contribuye a la formación de ozono. Por su alto octanaje y baja PVR resulta un componente excelente para mezcla en el pool de gasolina. El alquilado permite además usar relaciones altas de compresión en los motores de combustión interna, con lo cual se incrementa el rendimiento de kilometraje/litro de gasolina.

Para estar a la vanguardia de los estándares y normas ambientales nacionales y mundiales, son necesarios un estricto control y eficiencia en los procesos de refinación del petróleo y en especial en los procesos en donde el producto de los mismos es parte de una mezcla de gasolinas para la formación de Gasolina Premium, que finalmente su destino son los automóviles en México.

En la actualidad los combustibles automotrices cumplen con las estrictas normativas ambientales, las cuales requieren un bajo contenido de azufre (PVR= 9.0/10.0 y 10.0/11.5 lb/in², oxigenados y 92 octanos de calidad), para lo cual se cuenta con procesos químicos de refinación del petróleo que ayudan a la producción de estas gasolinas, como es el Proceso de Alquilación y producción de Alquilado. Esta gasolina cumple con la calidad requerida para combustible automotriz, RON=95 mín., PVR de 4 a 6 lb/in², sin aromáticos ni azufre. Su aplicación en México es base para la producción de Gasolina Premium, 48.0%vol por lote de Premium.

El sistema de Pemex Refinación cuenta con 4 plantas de procesos de alquilación con ácido fluorhídrico (HF) como catalizador, las cuales están Licenciadas por Phillip's Petroleum Company, en las refinerías "Miguel Hidalgo", "Ing. Antonio Dovalí Jaime", "Ing. Antonio M. Amor" e "Ing. Héctor R. Lara Sosa" en la República Mexicana. Las unidades de Alquilación se dividen en 7 secciones: Tratamiento de Carga, Secadoras de Carga, Reacción de Alquilación, Fraccionamiento y Agotamiento de HF, Regeneración de HF, Tratamiento de Subproductos y Neutralización de Desfogues Ácidos. Se hará énfasis en las secciones de Fraccionamiento y Tratamiento de Subproductos (Butano y Propano).

Los procesos de alquilación licenciados por Phillip's Petroleum Company, no cuentan con sistemas de neutralización de alquilado producto. Sin embargo dentro de las especificaciones de alquilado producto, se establece que el HF presente en esta corriente no debe ser mayor a 1ppmw, así como 10ppmw máximo de fluoruros orgánicos. No obstante, actualmente se tienen valores de HF libre en el alquilado producto, mayores a 1ppmw, causando problemas de corrosión por HF que afectan tuberías, tanques, instrumentos, en los sistemas y líneas de almacenamiento y alquilado almacenado, así

como problemáticas de seguridad y confiabilidad de las instalaciones y al personal de las refinerías.

Considerando que está fundamentado que este HF en el alquilado se puede neutralizar, además de que existen procesos de neutralización de HF en n-butano y propano de estas unidades de proceso. Este trabajo consiste en Diagnosticar y Modificar las Plantas de Alquilación, para la Eliminación de HF en el Alquilado Producto y resolver la problemática actual de esta corriente en los procesos de alquilación.

1.2 Objetivo general

Realizar un análisis de la operación actual, respecto a la de diseño, de la Planta de Alquilación N°1 de la Ref. “Ing. Héctor R. Lara Sosa” de Cadereyta Jim., N.L., mediante el modelado con herramientas de simulación numérica de la planta para determinar las causas de la desviación del contenido de HF en el alquilado producto. Este análisis permitirá proponer y evaluar alternativas de modificación de operación, basadas en la ingeniería de tecnologías actuales y si así se requiere proponer el esquema más adecuado para eliminar el HF contenido en el alquilado producto en este proceso y que pueda ser de aplicación para cualquier planta de alquilación del Sistema de Pemex Refinación.

1.3 Objetivos particulares

- 1) Modelar el proceso de Alquilación N°1, a condiciones de diseño, con el Simulador HYSYS versión 3.1 y/o Petro-SIM.
- 2) Modelar el proceso de Alquilación N°1, a condiciones de operación reales, con el Simulador HYSYS versión 3.1 y/o Petro-SIM.

- 3) Analizar detalladamente los problemas operativos del proceso de Alquilación N°1, a fin de establecer el estatus inicial de la planta de Alquilación N°1, con la ayuda de las simulaciones en HYSYS versión 3.1 y/o Petro-SIM de los puntos previos.
- 4) Elaborar un cuadro comparativo de al menos 3 propuestas de mejora que solucionen ó mitiguen el problema de la presencia de HF en el alquilado producto, tomando como referencia la discrepancia entre los datos actuales contra los de diseño.
- 5) Realizar un análisis crítico de las tecnologías existentes de los procesos de alquilación, con diferentes tipos de catalizador, incluyendo catalizadores sólidos, con la finalidad de disminuir ó eliminar problemas existentes en los procesos de alquilación del Sistema de Pemex Refinación.
- 6) Emitir las conclusiones de rigor, evaluando en su totalidad, con el beneficio esperado, la recomendación del esquema más conveniente, para disminuir y/ó eliminar el HF contenido en el alquilado producto.

Capítulo 2

ANTECEDENTES

2.1 Procesos de alquilación con catalizador líquido

Ipatieff y Grosse en 1933 ⁽⁷⁾, reportaron la primera alquilación catalítica con los reactivos hexano y eteno, usando como catalizador ácido clorhídrico y cloruro de aluminio como promotor. Posteriormente, estos mismos investigadores reportaron la alquilación del isobutano con eteno en presencia de cloruro de aluminio como catalizador, en un rango de temperaturas de 60 a 70°C ⁽⁷⁾. Al mismo tiempo se descubrió la alquilación de isoparafinas con olefinas, a condiciones de temperatura ambiente, en presencia de ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado ⁽⁷⁾. Después de estos descubrimientos se realizaron numerosos experimentos, probando distintos catalizadores, aunque por consideraciones económicas, se estableció que solo el HF y el H₂SO₄ eran rentables para usos comerciales en la alquilación de isobutano y olefinas desde propilenos C₃'s, butilenos C₄'s y amilenos C₅'s.

Así de esta forma, la alquilación usando HF y H₂SO₄ como catalizadores, se hicieron procesos comerciales en la industria de la refinación del petróleo. En los años 40's las primeras unidades de alquilación construidas usaban H₂SO₄ como catalizador y poco tiempo después se usó el HF. Sin embargo, la necesidad de grandes volúmenes de combustibles para la aviación, durante la segunda guerra mundial, motivó la construcción de más unidades de alquilación con HF. Esto se debe a que el HF como catalizador, ofrece a la industria de la refinación, la introducción de propilenos y pentenos en la alquilación de los butenos y de esta forma incrementar los rendimientos de gasolinas de alto octano. Lafferty y Stokeld en 1971 ⁽⁸⁾, establecieron que la elección de HF ó H₂SO₄ como catalizadores de alquilación, depende de los requerimientos y condiciones específicos de las compañías de refinación del petróleo.

Las propiedades más importantes a tomar en cuenta, para la elección del HF ó H₂SO₄ como catalizador en los procesos de alquilación, es la fuerza del ácido por su habilidad

para protonar a las moléculas olefinicas de la alimentación y la solubilidad de los hidrocarburos en el ácido, principalmente el isobutano, ya que la magnitud en la concentración de los iones carbonio formados es fuertemente dependiente de la solubilidad del isobutano en el ácido.

Tabla 1.- Propiedades fisicoquímicas del HF y H₂SO₄ ⁽¹⁰⁾.

Propiedad	HF	H₂SO₄
Peso molecular	20.01	98.08
Punto de ebullición (°C)	19.6	290
Punto de fusión (°C)	-83	10
Ácido al 98%		
Gravedad especifica	0.99	1.84
Viscosidad (cP)	0.256 (0°C)	33.0 (15°C)
Tensión superficial (dinas/cm)	10.2 (27°C)	55.0 (20°C)
Calor especifico (Btu/lb°F)	0.83 (-1°C)	0.33 (20°C)
Acidez Hammett (-H°) a 25°C	10.0	11.1
Ácido al 98% a 25°C	8.9	9.4
Constante dieléctrica	83.6 (0°C)	114.0 (20°C)
Solubilidad del líquido (%peso)		
iC ₄ H ₁₀ en ácido al 100% a 27°C	2.7	-
iC ₄ H ₁₀ en ácido al 99.5% a 13°C	-	0.10
HF en iC ₄ H ₁₀ a 27°C	0.44	-
HF en iC ₃ H ₈ a 27°C	0.9	-

De la tabla 1 puede verse que el ácido sulfúrico tiene una acidez poco mayor que la del ácido fluorhídrico, en un rango comercial de concentraciones de ácido, como se indica por la función de acidez Hammett. La fuerza del ácido, disminuye con la presencia de agua ^(10, 11, 13-20). Este efecto del agua se puede apreciar en la figura 1. La dilución de un ácido

también reduce su acidez, aunque en mucha menor magnitud ⁽¹²⁻²⁰⁾. También es conveniente establecer que una cantidad muy alta de acidez promueve la formación de productos indeseados que vienen de reacciones secundarias. Por lo tanto, dependiendo de la olefina específica usada y las condiciones de reacción. Será necesario determinar la fuerza de ácido y la composición de ácido óptimas.

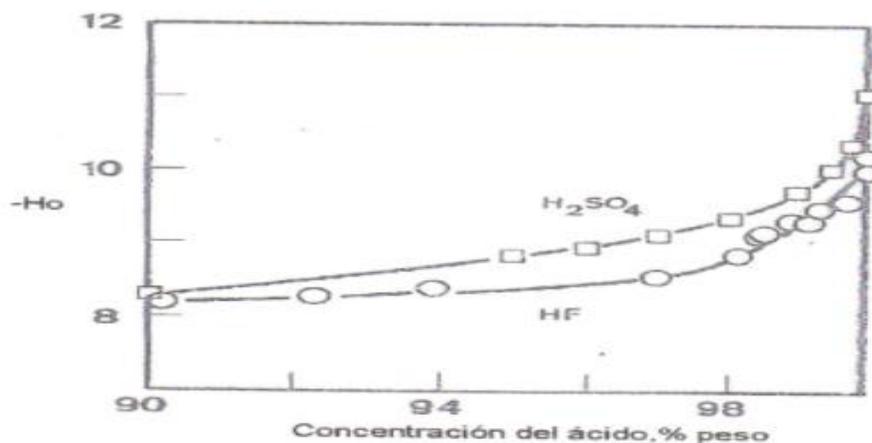


Figura 1. Función de acidez Hammett, H°, del ácido fluorhídrico y sulfúrico en agua a 25 °C ^(10, 11)

La solubilidad del isobutano en ácido, así como la solubilidad del ácido en isobutano, es más alta en el ácido fluorhídrico que en el ácido sulfúrico. La formación de productos indeseados de reacciones secundarias tales como la polimerización es mayor con el HF. Las altas concentraciones de ácido, incrementan la concentración y disminuyen el tiempo promedio de vida de los iones carbonio en la interfase ácido-hidrocarburo, donde las reacciones de alquilación presumiblemente toman lugar ⁽²¹⁾. Entonces, debido a la alta concentración de isobutano en el ácido fluorhídrico, las reacciones de transferencia de hidrógeno entre los iones octil carbonio e isobutano son relativamente mejoradas con respecto a lo que ocurre en el ácido sulfúrico por lo que se incrementa entonces la selectividad a productos primarios tales como el 2, 2, 4-Trimetilpentano, lo cual permite tiempos de contacto más cortos y temperaturas de reacción poco altas a ser usadas en el reactor de alquilación ⁽²¹⁾.

Un aspecto importante desde el punto de vista físico entre ambos catalizadores que incide directamente sobre el diseño del sistema de reacción, es la diferencia en los puntos de ebullición y de fusión. El punto de ebullición más bajo del ácido fluorhídrico permite la regeneración del ácido gastado utilizando un proceso de destilación simple, mientras que el ácido sulfúrico gastado debe ser enviado a una planta de regeneración. El ácido gastado debe ser separado de los productos y de los hidrocarburos sin reaccionar y recirculado a la sección de reacción. Además, el punto de fusión más alto del ácido sulfúrico determina un límite más bajo de la temperatura de reacción, limitando entonces la calidad del alquilado ⁽²¹⁾. La temperatura de reacción mínima que puede ser usada con el ácido sulfúrico es también determinada por la viscosidad alta, la tensión superficial alta, y la densidad del ácido. Estas propiedades, junto con la baja solubilidad del isobutano en el ácido sulfúrico, requieren un mezclado más intenso de las fases hidrocarburo/ácido con el ácido sulfúrico que con el ácido fluorhídrico, si se desean buenos rendimientos y buena calidad de alquilado ⁽²²⁾. Este efecto de mezclado se aprecia en las figuras 2 y 3.

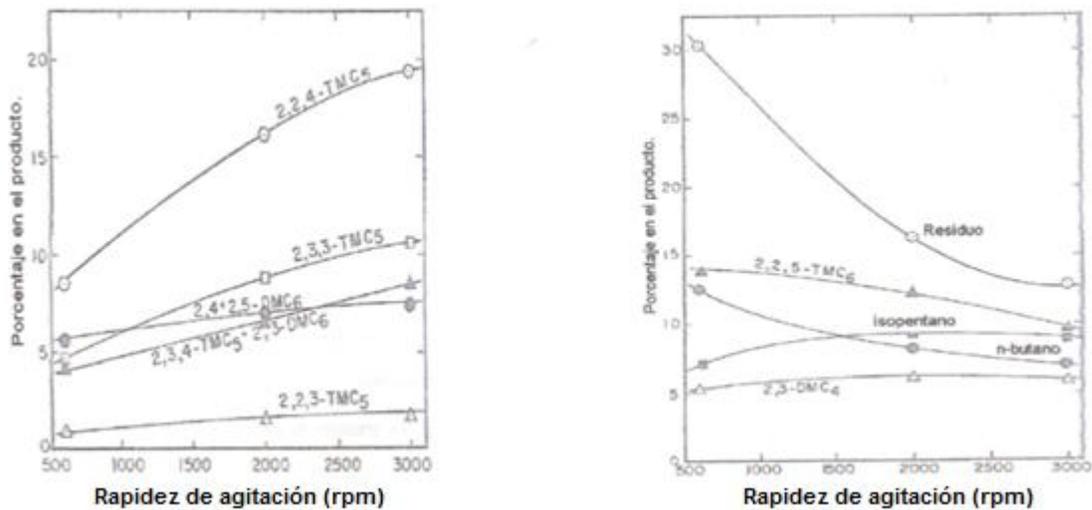


Figura 2. Efecto de agitación sobre la composición del producto ⁽²²⁾

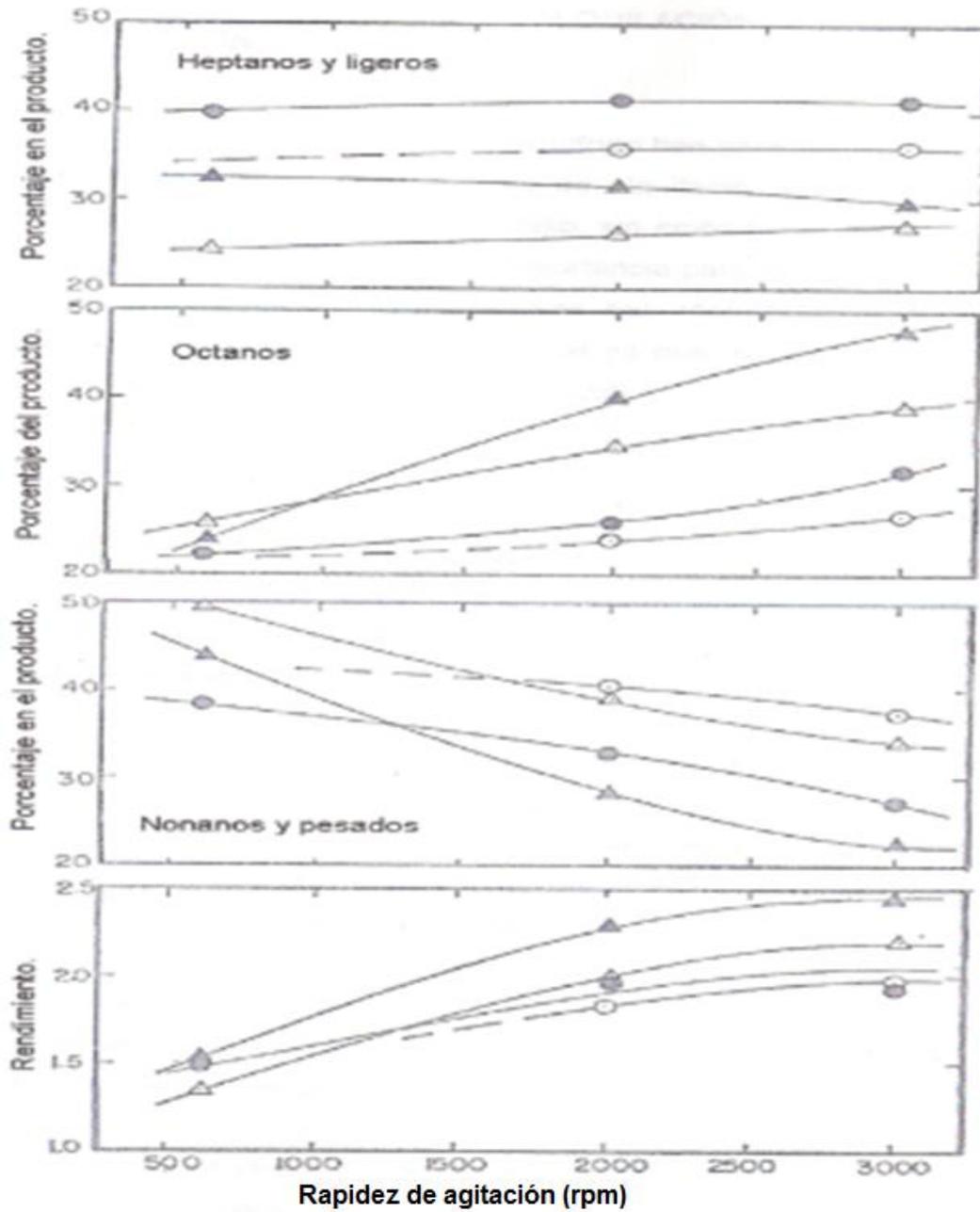


Figura 3. Efecto de agitación sobre el rendimiento y el producto ⁽²²⁾

Procesos comerciales de alquilación con ácidos líquidos como catalizador

El ácido sulfúrico y el ácido fluorhídrico han competido por muchos años para ser elegidos como el catalizador de alquilación preferido para convertir olefinas ligeras a gasolinas. En cada caso, sin embargo, el alquilado producido es el componente de mezclado de importancia para la gasolina sin plomo por su alto número de octano. Los refineros han reconocido del proceso ya evidenciado por el uso actual, ya que el alquilado constituye una fracción significativa del pool de gasolina total.

2.1.1 Alquilación con ácido sulfúrico.

El proceso de alquilación con ácido sulfúrico fue desarrollado durante los años 30`s del siglo XX. A finales de los años 80`s, el proceso con ácido sulfúrico como catalizador contó con cerca del 50% del alquilado para combustibles de motor producido a nivel mundial.

Los procesos modernos con ácido sulfúrico están diferenciados principalmente por el tipo de reactor que es usado. El reactor debe generar un alto grado de dispersión del sistema de dos fases (hidrocarburos y ácido sulfúrico), proporcionando remoción de calor eficiente por refrigeración para conservar temperaturas en el rango de 5-10 °C, y proveer tiempo suficiente para la realización de la reacción. Existen tres tipos de reactores, el contactor Stratco o reactor de tanque (24), el reactor con refrigeración de efluente (40) que cuenta con mucha de la capacidad de operación licenciada y el reactor de auto-refrigeración en cascada (24).

El proceso Stratco o de reactor de tanque, es un sistema que incluye un intercambiador de calor, un tanque y una bomba de recirculación formando una tubería de circulación cerrada como se muestra en el diagrama de flujo simplificado para una unidad moderna Stratco (ver la figura 4). Los tiempos de circuito son de cerca de 1 a 2 minutos, mientras el tiempo promedio de residencia del hidrocarburo en el circuito (tiempo de contacto) es de 20 a 30 minutos.

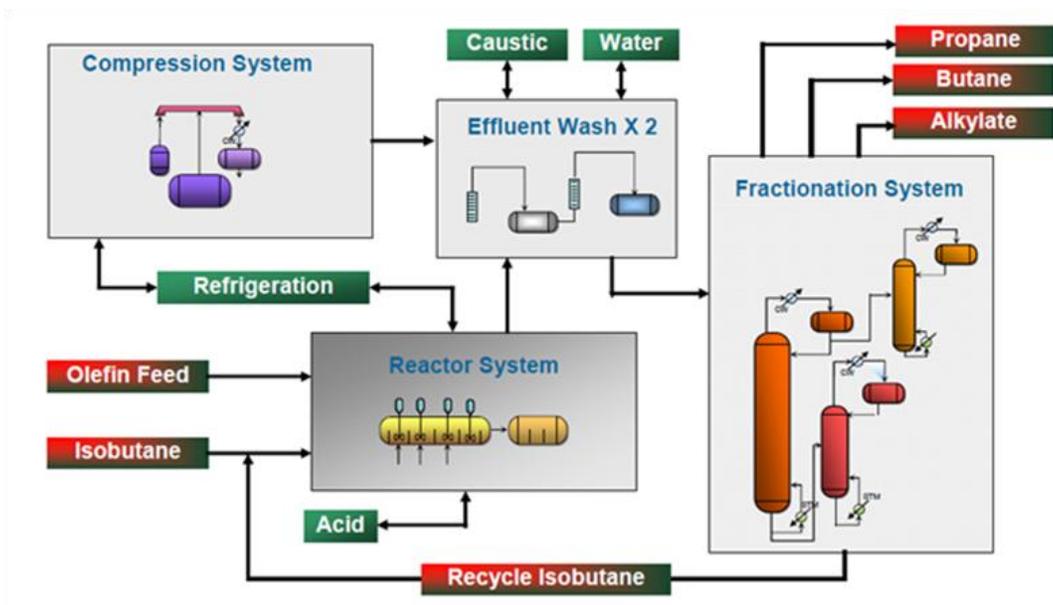


Figura 4. Proceso de alquilación con ácido sulfúrico como catalizador con un reactor de tanque (Exxon, DuPont-Stratco) ⁽²⁴⁾.

Las corrientes de isobutano y olefina se ponen en contacto con ácido sulfúrico en una tubería larga sin enfriar, cerca de la entrada de una bomba centrífuga, la cual provee mezclado y emulsificación. Las temperaturas altas son evitadas con el uso de altas relaciones ácido-hidrocarburo. Entonces, la emulsión entra al enfriador, donde el calor de reacción es removido por medio de un refrigerante. La emulsión es introducida en una columna vertical llamado, el reactor de tanque, donde tienen lugar muchas reacciones de alquilación. En algunos diseños, la columna también sirve como un decantador, y el ácido es removido del fondo y recirculado con la bomba centrífuga.

En el diagrama de flujo mostrado en la figura 4, una corriente continua es tomada del fondo del tanque y llevada al asentador, donde las fases ácida e hidrocarburo son separadas. El ácido es regresado al circuito de retorno y la fase hidrocarburo es sometida a un tratamiento cáustico y acuoso para remover el ácido y los ésteres antes de entrar a la sección de separación, en la cual la mezcla de producto es separada en corrientes de isobutano, alquilado, n-butano y propano, con el isobutano siendo recirculado a la sección

de reacción. Cuando se requiere alquilado para uso en aviación, se necesita una columna rectificadora para reducir la volatilidad del alquilado.

El proceso con refrigeración de efluente cuenta con más del 60% de la producción mundial de alquilado usando ácido sulfúrico como catalizador.

El reactor es un tanque o contactor horizontal con un agitador en un extremo y un banco de tubos, o serpentines de enfriamiento. En el otro extremo del equipo; los tiempos de circulación son del orden de 10 segundos. En la figura 5 se muestra un diseño actual del reactor.

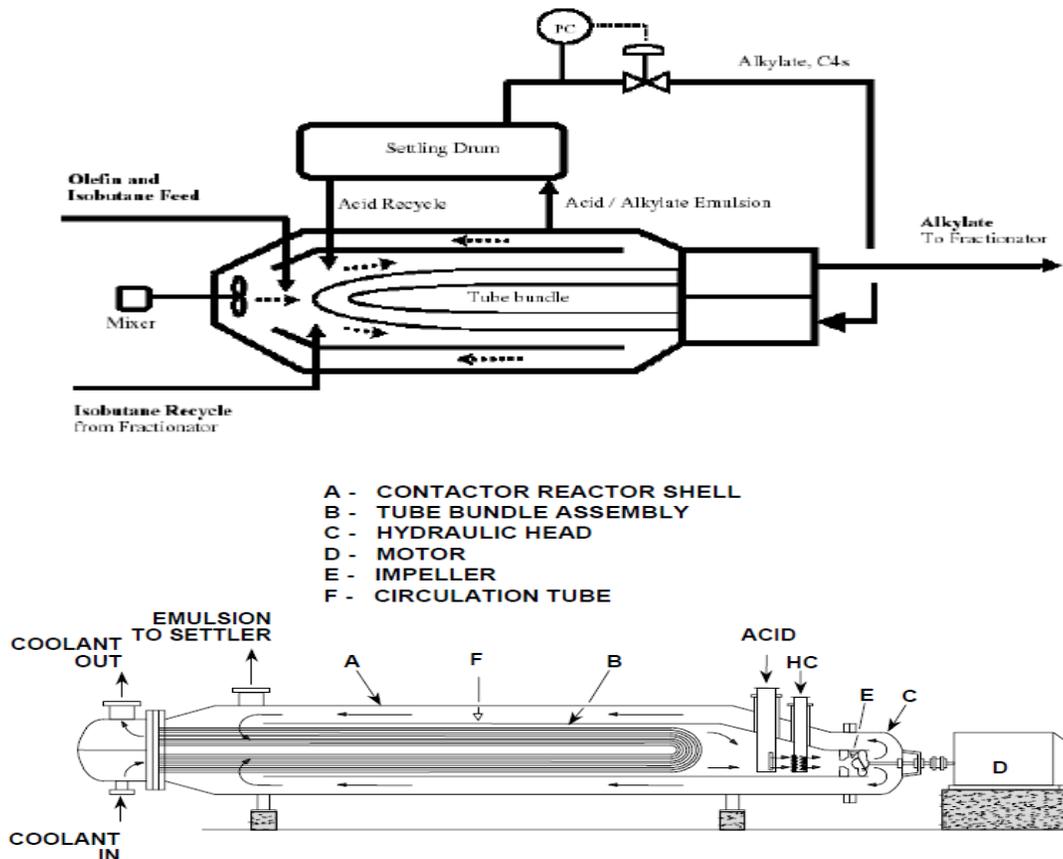


Figura 5. Reactor horizontal de alquilación usado en el proceso con refrigeración de efluente ⁽⁴⁰⁾

En este dispositivo, la alimentación de hidrocarburos, así como la del ácido, se introducen, en el ojo impulsor y ambos se circulan a través de la coraza externa y pasan a través del banco de tubos con la intención de remover el calor de reacción y distribuir la energía del impulsor. Este sistema provee una circulación rápida de ambos reactivos y del catalizador ácido.

Algunas mejoras introducidas en años recientes incluyen: serpentines más largos para aumentar los coeficientes globales de transferencia de calor, mejoramiento en el sistema bomba/agitador y dispositivos de inyección para la introducción de la alimentación de hidrocarburo y ácido en el reactor, lo cual mejora la calidad del alquilado y los costos de refrigeración son más bajos. En la figura 6 se muestra un diagrama de flujo típico del proceso.

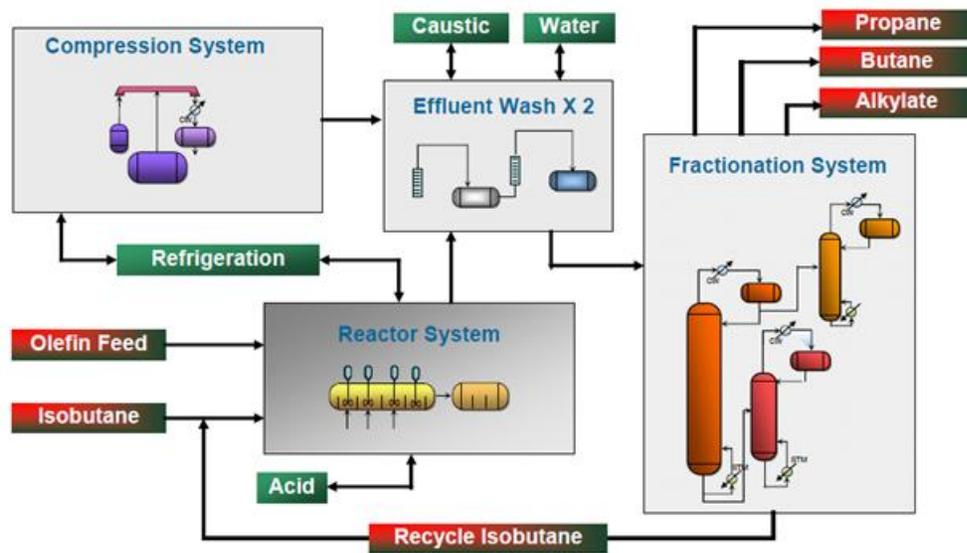


Figura 6. Proceso de alquilación con H₂SO₄ como catalizador manejando refrigeración de efluente ⁽⁴⁰⁾

En el proceso de auto-refrigeración en cascada, los reactores son tanques horizontales grandes, provistos por 3 o 7 etapas de reacción en un extremo del reactor, y un asentador ácido en el otro. Cada etapa está parcialmente llena con una dispersión hidrocarburo-ácido líquido, y una mezcla de gas ubicada arriba del líquido. En la figura 7 se muestra la representación de estos tipos de reactor y un esquema simplificado del proceso ⁽²⁴⁾ pueden ser vistos en las.

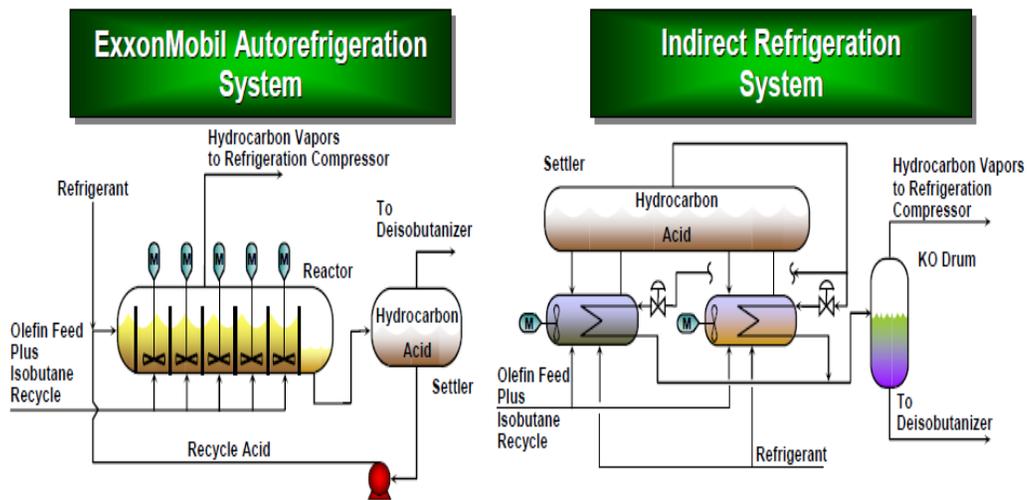


Figura 7. Esquema de un reactor de cascada típico para la alquilación con ácido sulfúrico como catalizador ⁽²⁴⁾

Las corrientes de ácido e isobutano se introducen en la primera etapa del reactor, mientras que la alimentación de olefinas es distribuida en todas las etapas. El isobutano sin reaccionar, el alquilado, y el ácido fluyen de una etapa a la siguiente y eventualmente llegan al asentador de ácido. En este sistema, el enfriamiento es llevado a cabo por vaporización en equilibrio de hidrocarburos ligeros, principalmente isobutano, a la presión del sistema.

Lo anterior elimina la necesidad de una superficie de intercambio de calor. La alimentación de olefina en cada etapa es suministrada justo arriba del agitador y la mezcla emulsificada

de ácido / hidrocarburo. La porción superior de la emulsión es generalmente hidrocarburo continuo y tiene un tiempo de residencia bajo en comparación con la fase ácida, debido a las diferencias en densidad.

Una ventaja aparente de este tipo de reactor es la alta rapidez de reacción del isobutano-olefina, lo cual puede ser considerado cuando se compara con el reactor del tipo de refrigeración en el efluente. Sin embargo, la olefina no es premezclada con el isobutano y tiende a contactar a la fase ácida primero en el punto de inyección, donde existe una emulsión con solución ácida como fase continua. De esta forma pueden ocurrir una gran cantidad de reacciones indeseables, resultando en calidades de alquilado muy bajas. No obstante, se han introducido recientemente varias mejoras en el diseño del reactor ⁽⁴²⁾ como el hecho de que las olefinas se mezclen antes de la zona de reacción con el resto de la corriente de hidrocarburos alimentado y se utilizan conceptos como el espacio-velocidad.

En conclusión, podría decirse que en los procesos catalizados con ácido sulfúrico, el proceso de tanque produce alquilado de mejor calidad, en comparación con los procesos de cascada y de refrigeración de efluente. Sin embargo, como el isobutano sin reaccionar es separado del alquilado por destilación, este proceso tiene costos energéticos altos, llevando a rendimientos más bajos. Además, los costos de refrigeración de estas unidades, son típicamente muy altos.

Si se comparan los procesos de cascada y de refrigeración del efluente, tenemos que cuando se usan alimentaciones y condiciones de operación idénticas, ocurre una mejor calidad de alquilado y bajo consumo de ácido en el proceso de refrigeración del efluente. Sin embargo, los resultados son contradictorios, y se han reportado consumos de ácido más bajos para el reactor de cascada ⁽⁴⁰⁾.

La concentración de ácido sulfúrico se controla por arriba del 90% para proporcionar actividad y selectividad óptimas. La pureza se mantiene con la salida del ácido agotado y su reemplazo con ácido sulfúrico fresco al 98%.

2.1.2 Alquilación con ácido fluorhídrico

El proceso de alquilación con ácido fluorhídrico fue desarrollado a finales de los 30`s y comercializado en los años 40`s. Inicialmente, la capacidad de crecimiento fue más baja que la del ácido sulfúrico, pero en los años 80`s, la capacidad fue aproximadamente equivalente.

Los procesos de alquilación modernos con ácido fluorhídrico se diferencian también por el reactor usado. El proceso Phillips emplea un sistema de circulación de ácido por gravedad llamado también reactor riser ⁽³⁵⁾. El proceso UOP usa un sistema de recirculación de ácido con bombeo y un reactor de intercambio ⁽³⁶⁾.

En las figuras 8 y 9 se presentan diagramas de flujo simplificados de ambas unidades de alquilación modernas con ácido fluorhídrico como catalizador. Como se mencionó anteriormente en el proceso Phillips se utiliza un reactor tipo riser, en el cual la mezcla de hidrocarburos es introducida a través de boquillas. De esta manera, se obtienen altas velocidades debido a la caída de presión, resultando en emulsiones de ácido fluorhídrico líquido e hidrocarburos líquidos que ascienden en el reactor sin enfriamiento. Muchas de las reacciones ocurren en la región de atomización del reactor vertical, donde dispositivos perforados proporcionan la dispersión de la fase hidrocarburo en la fase ácida. La mezcla proveniente del reactor entra al asentador, donde el ácido es separado de la fase hidrocarburo y enviado al fondo del tanque. Una recirculación de ácido fluorhídrico sale continuamente del fondo del asentador debido a la gravedad y es enfriado, en uno o más intercambiadores horizontales con la intención de remover el calor de reacción ⁽³⁵⁾.

La mezcla de hidrocarburos en el asentador, la cual contiene principalmente isobutano, alquilado, pequeñas cantidades de propano, n-butano y ácido fluorhídrico disuelto, pasa al fraccionador principal. La mezcla es entonces separada en una corriente de domo con propano y ácido fluorhídrico, una corriente lateral de isobutano y otra corriente lateral de n-butano, y siendo el producto de fondo es alquilado ⁽³⁵⁾.

Así, la corriente del domo es enviada a un agotador de ácido fluorhídrico para separar el ácido fluorhídrico del propano. Usualmente, las corrientes de n-butano y propano son procesadas para eliminar el ácido fluorhídrico residual. Todas las corrientes salientes de la planta son tratadas con hidróxido de potasio para eliminar trazas de ácido residuales (35).

Las condiciones de operación típicas consisten en temperatura de 2°C a 5°C en el agua de enfriamiento, y presiones en el rango de 6 a 9 bar para mantener los fluidos en estado líquido (35).

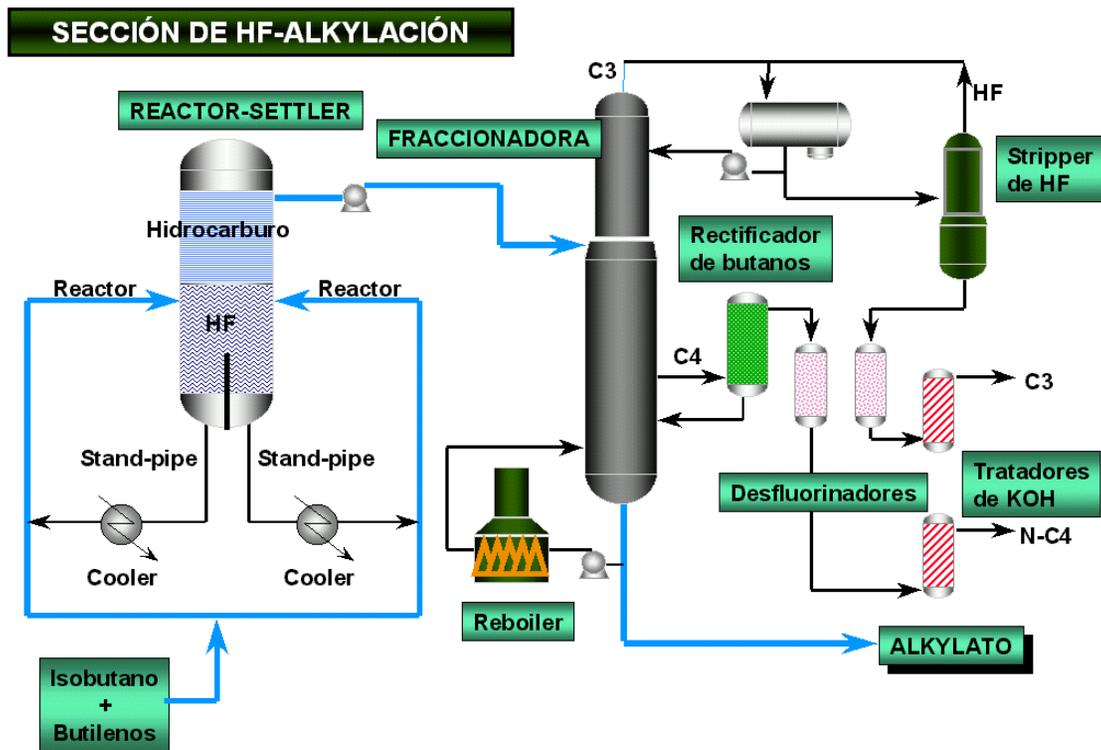


Figura 8. Proceso de alquilación con ácido fluorhídrico como catalizador (Phillips)⁽⁴¹⁾

En el proceso UOP, la mezcla de alimentación de isobutano-olefinas entra a la coraza de un reactor vertical (un intercambiador de calor con varias boquillas posicionadas para mantener la temperatura de reacción al nivel deseado, mientras el ácido fluorhídrico es introducido en el fondo de la coraza).

El calor de reacción es removido con agua de enfriamiento a través de un serpentín de enfriamiento. La mezcla efluente es enviada al asentador, donde el ácido es separado y regresado al reactor-intercambiador. La fase hidrocarburo del asentador es enviada a una columna principal de fraccionamiento, donde el producto alquilado es obtenido del fondo de la torre y recuperado después de tratamiento con hidróxido de potasio.

El isobutano es obtenido como una corriente lateral y recirculado al reactor. La corriente lateral de n-butano es obtenida de la columna fraccionadora y tratada con hidróxido de potasio antes de salir de la planta. El producto de domo de la columna de fraccionamiento (formado principalmente de isobutano, propano y ácido fluorhídrico) es enviado a un agotador de ácido fluorhídrico para recuperar el ácido y después de la separación enviarlo a un decantador; el domo del agotador de ácido fluorhídrico es regresado al domo del agotador para recuperar el ácido y el isobutano. El fondo es enviado a un depropanizador previo a la defluorinización donde se trata con alúmina. Si la unidad está procesando olefinas C₃-C₄ o si la cantidad de propano en la fracción C₄ es muy alta, se requiere un depropanizador interno, localizado entre la columna de fraccionamiento principal y el agotador de ácido fluorhídrico.

En las plantas de alta capacidad, donde se requiere más de un reactor, es deseable contar con un arreglo de los reactores en serie o paralelo. Este diseño resulta en una relación isobutano-olefina efectiva más alta en cada reactor, con los efectos de beneficio consecuentes sobre la calidad del alquilado, como se muestra en la figura 10⁽³⁶⁾. Además, en la configuración de flujo en serie, se puede usar una baja relación de isobutano/olefina, lo que genera un número de octano constante, con costos de operación más bajos^(36,37).

Una diferencia entre las columnas fraccionadoras de los procesos UOP y Phillips es que bajo condiciones de operación normal se envían dos corrientes a la columna fraccionadora principal: la fase hidrocarburo del asentador ácido y la pequeña corriente de ácido gastado que necesita ser regenerado. Esta regeneración interna particular usualmente evita el uso de un regenerador de ácido, lo que representa ahorros económicos importantes⁽²¹⁾.

En el diagrama de flujo mostrado en la figura 9, se muestran algunos tips operativos e identifica variables de operación claves, como aumentar al máximo la tasa de producción, mantener la fuerza del ácido, etc.

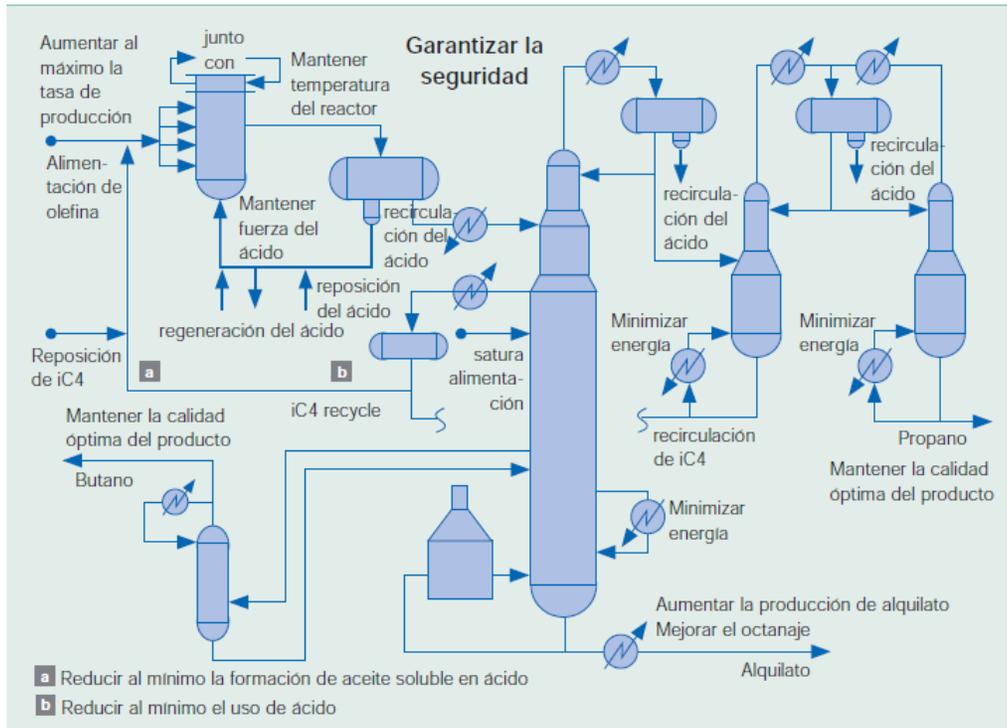


Figura 9. Proceso de alquilación con ácido fluorhídrico (UOP)⁽³⁶⁾

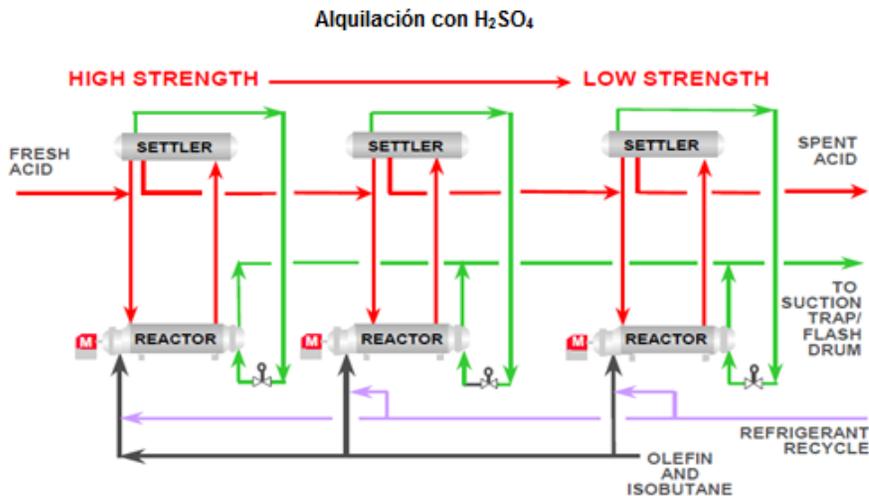
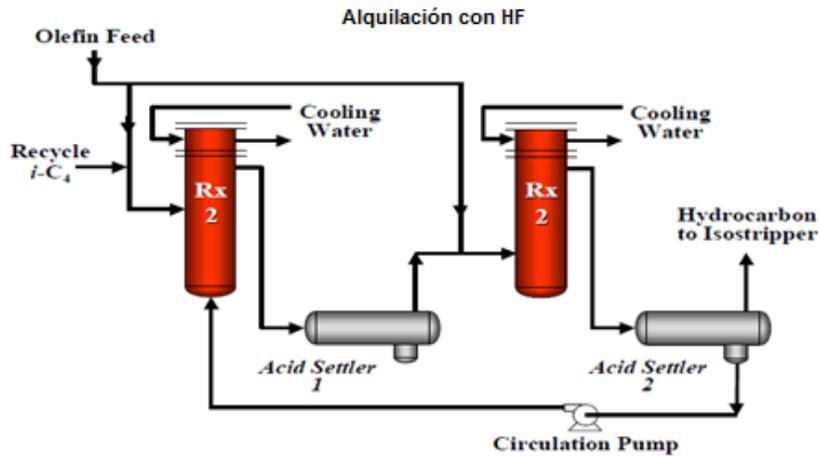


Figura 10. Configuraciones distintas de flujo a los reactores ⁽³⁶⁾

Breve comparación entre los procesos de alquilación con ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico

La comparación directa de los dos catalizadores ácidos no es adecuada ya que cada ácido tiene ventajas y desventajas. Por ejemplo, ocurren algunas diferencias en la calidad del alquilado cuando se usan diferentes olefinas C₄. Para procesos con ácido sulfúrico, se

obtiene una calidad de alquilado ligeramente menor o igual que cuando se usa 2-buteno o 1-buteno, respectivamente, mientras el isobutileno es la alimentación de olefina menos preferida: 2-buteno (RON de 96 a 98) \geq 1-buteno (RON de 95.7 a 97.7) $>$ isobutileno (RON de 91 a 92)⁽³⁷⁾. Cuando se usa ácido fluorhídrico como catalizador, se prefieren las olefinas 2-buteno así como el isobuteno. El 1-buteno produce un alquilado de calidad muy baja: 2-buteno (RON DE 96 A 98) $>$ isobuteno (RON DE 93 A 95) $>$ 1-buteno (RON de 87 a 89)⁽³⁷⁾. Se ha reportado una calidad de alquilado más alta con 1-buteno y ácido fluorhídrico trabajando a temperaturas más altas, pero en el caso del 2-buteno y el isobuteno, se produce un alquilado de más baja calidad cuando se usan mayores rangos de temperatura. En ambos casos se pueden llegar a tener RON de alquilado de 95 a 98⁽³⁷⁻³⁹⁾.

También con el ácido fluorhídrico como catalizador ocurren menos isomerizaciones de 1-buteno y se producen cantidades más bajas de los dimetil-hexanos deseables. Se puede obtener una mejora de 0.75 a 1 en el RON en la calidad del alquilado cuando hay una unidad de MTBE (metil terbutil éter) localizada corrientes arriba de una unidad de alquilación para plantas que manejan ácido sulfúrico como catalizador⁽³⁹⁾ por la remoción de cerca del 90% del isobutileno. Así, se ha reportado un consumo de ácido cuando se usan concentraciones altas de etanol, alcohol butílico terciario (TBA), metil terbutil éter, y dimetil éteres en la alimentación de olefinas a las plantas con ácido sulfúrico como catalizador. En contraste, cuando una unidad de MTBE se encuentra corrientes arriba a una unidad de alquilación con ácidos fluorhídrico como catalizador, disminuye ligeramente la calidad del alquilado.

La presencia de propileno en la alimentación de olefinas tiene diferentes efectos cuando se usan ácido sulfúrico o ácido fluorhídrico como catalizadores. En una unidad con ácido fluorhídrico, la calidad del alquilado obtenida del propileno es relativamente buena (RON de 91-92), pero el consumo de isobutano se incrementa y se producen cantidades relativamente más altas de propano. Se produce un alquilado de más baja calidad con ácido sulfúrico como catalizador (RON de 88-89); sin embargo, no se produce nada de propano y el consumo de isobutano es bajo. En la tabla 5 se presenta el número de RON

del alquilado de acuerdo con el tipo de olefina cargada en el proceso de alquilación con ácido fluorhídrico como catalizador.

En lo que concierne a costos, el impacto del costo del catalizador es mucho mayor cuando se usa ácido sulfúrico como catalizador que cuando se usa ácido fluorhídrico; para ser competitivos, se requiere una planta regeneradora de ácido en el caso de la unidad de ácido sulfúrico. Además, debe considerarse el mayor costo en enfriamiento cuando se usa ácido sulfúrico ⁽²¹⁾.

En lo que respecta a costos de separación, estos son generalmente más altos en el proceso con ácido fluorhídrico debido a varias razones. Primero, más isobutano tiene que ser recirculado, por lo que el fraccionador principal será más grande y tendrá además un mayor requerimiento de energía. Segundo, si el propileno está presente en la alimentación de olefina, tendrá que usarse un depropanizador.

Finalmente, cuando se usan estos tipos de ácidos como catalizador, la seguridad llega a ser muy importante. Ambos tipos de unidades tienen peligros potenciales similares en relación a las condiciones de mezclas hidrocarburo-aire que favorecen fuego y explosión. Sin embargo, surgen diferencias significativas cuando se estudian con mayor detalle los ácidos. Ambos ácidos son peligrosos cuando entran en contacto con la piel de las personas, pero el ácido fluorhídrico es considerablemente más peligroso. Con respecto a las fugas de ácido fluorhídrico, las fugas de ácido sulfúrico son generalmente ilimitadas a los alrededores, pero cuando ocurren fugas de ácido fluorhídrico, el ácido se dispersa más allá del punto de liberación, hacia los alrededores ⁽³⁷⁾, debido a su alta volatilidad. En este sentido, han sido probados con efectividad sistemas de atomización con agua ⁽³⁸⁾, así como el uso de aditivos para reducir la volatilidad y reducir el peligro de un derrame accidental. Obviamente, los riesgos con el ácido fluorhídrico pueden reducirse con la reducción de inventario de ácido en la planta.

Composición de las olefinas en la alimentación

La calidad del alquilado depende de las olefinas usadas y sus interacciones. La composición de la corriente de olefina varía significativamente con las condiciones locales de cada refinería. Sí, por ejemplo, la refinería posee una planta de alcohol butílico secundario, se usa isobuteno para este proceso y las olefinas remanentes entran a la unidad de alquilación. Adicionalmente, la corriente de olefina varía de acuerdo a su fuente (por ejemplo, cracking catalítico o térmico, coquizado, MTBE) y también en función de las condiciones específicas usadas en estas unidades ⁽²¹⁾.

Usualmente, las unidades de cracking catalítico son la principal fuente de olefinas para las plantas de alquilación. En la actualidad, y debido a las condiciones de severidad más altas requeridas para obtener gasolina de alto octanaje demandada en estos tiempos de gasolinas reformuladas, más olefinas están disponibles para ser usadas en las unidades de alquilación, pero al mismo tiempo se obtiene una calidad más baja en la alimentación a las unidades de alquilación. Relacionando lo anterior, en otros casos la fuente de olefinas a la planta de alquilación son las unidades de MTBE que reciben las olefinas totales de las plantas de cracking catalítico para la producción de oxigenados (pentenos) y tienen como efluente olefinas de mejor calidad (contenidos preferenciales de butano) que son enviados a las unidades de alquilación.

El comportamiento de cada olefina individual como reactivo de alquilación depende del tipo de catalizador usado. Un factor muy importante en la elección entre ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico como catalizador en una unidad de alquilación es la composición de la olefina a ser usada ⁽²³⁾. En la alquilación con ácido sulfúrico, la calidad del alquilado producido por la reacción de isobutano con varias olefinas C₄ es aproximadamente como sigue: 2-buteno > 1-buteno >> isobuteno ⁽²⁴⁾. En la planta de alquilación usando ácido sulfúrico como catalizador el mejor desempeño se obtiene cuando el 2-buteno alquila al isobutano, aunque el 1-buteno también da buenos resultados debido a la isomerización rápida de 1-buteno a 2-buteno. En la tabla 2 se comparan las composiciones a varios isómeros de butano, cuando se usa ácido sulfúrico como catalizador.

Tabla 2. Alquilación de isobutano con diferentes isómeros de butano usando ácido sulfúrico como catalizador ⁽²³⁾

Alquilado	Componentes olefínicos		
	Isobuteno	1-Buteno	2-Buteno
Composición, % vol.			
C ₅ – C ₇	15	6	10
C ₈	59	90	77
C ₉ ⁺	26	4	13
Composición C ₈ , % vol.			
2, 2, 4-TMP	48	41	43
2, 2, 3-TMP	3	4	4
2, 3, 4-TMP	15	20	18
2, 3, 3-TMP	19	25	24
DMH	15	10	11

Se observa en la tabla 3 que la composición de la fracción C₈ es equitativamente uniforme a pesar de los isómeros de butano usados. Sin embargo, el isobuteno tiende a oligomerizarse y produce otros productos de menor calidad, produciendo cantidades altas de productos C₉₊ en el alquilado. Se obtienen consumos altos de ácido cuando el isobuteno está presente en la alimentación de olefina, en comparación a los n-butenos. También se obtienen consumos de ácido altos cuando el isobuteno está presente en la alimentación de olefina, en comparación a los n-butenos. Además de lo anterior, se obtienen diferentes cantidades de alquilado y consumos de ácidos cuando hay olefinas diferentes de los butenos en la corriente de olefina. En comparación la alquilación del propileno respecto a los butenos, genera consumos muy altos de ácido fresco en las plantas de ácido sulfúrico y producen alquilado con octano muy bajo. Cuando se adiciona pentenos a la unidad de alquilación, se ha reportado consumo de ácido más alto y una calidad de alquilado ligeramente baja, en comparación con la alimentación de olefina C₄⁻ típica, aunque el consumo de ácido ha sido reportado ser más bajo para pentilenos que para propileno ^(43,44,45), como se ilustra en la tabla 3.

Tabla 3. Calidad de alquilado en relación al consumo de ácido sulfúrico para diversos tipos de olefinas ^(43, 44,45)

Material olefínico inicial	Propeno	40% propeno 60% butenos	Butenos	Pentenos
Consumo de iC_4 , litros por litro de olefina	1.275	1.17	1.106	0.965
Consumo de ácido (kg de H_2SO_4 al 98% / 100 L de alquilado)	21-23	11.5-15.5	4.8-7.2	11.5
RON	89-92	93-95	94-97	92-93
MON	88-90	91-93	92-94	91

Debido al costo relativamente alto del ácido sulfúrico ⁽⁴⁶⁾, los operadores están frecuentemente limitados al uso de butenos como el único tipo de alimentación, para así consumir la menor cantidad posible de ácido.

Por otro lado, en el proceso con ácido fluorhídrico el tipo de olefina cargada no tiene impacto real sobre el consumo de ácido, el cual puede ser menor de 0.05 kg de ácido fluorhídrico por barril de producto ⁽⁴⁷⁾. Sin embargo, la naturaleza de la olefina tiene un impacto claro sobre la cantidad final de proceso, obteniendo más alquilado con 2-buteno. Con el isómero 1-buteno se obtienen alquilados con un octano más bajo, ya que la isomerización de este isómero a 2-buteno ocurre en una cantidad mucho menor con ácido fluorhídrico como catalizador, produciendo cantidades más altas de dimetil-hexanos no deseados, como puede ser visto en la tabla 4 ⁽⁴⁷⁾.

Tabla 4. Alquilación de isobutano con diferentes olefinas y HF como catalizador ⁽⁴⁷⁾

Composición de alquilado (% wt)	Tipo de olefina			
	Propileno	2-Buteno	1-Buteno	Olefinas mezcladas (propileno, butano, penteno)
Isopentano	4.8	2.2	2.7	3.7
C ₆ 's	3.9	1.8	1.7	2.9
C ₇ 's	45.8	2.8	1.7	2.9
2, 2, 4-TMP	21.7	49.0	39.7	35.6
Otros TMPs	8.8	32.2	25.9	18.6
DMH	3.5	9.2	20.0	7.2
C ₉₊	11.5	2.8	7.3	6.5
RON	90.6	96+	94	93

No se muestran los resultados con isobuteno en la tabla 4, pero el alquilado producido de esta olefina tiene aproximadamente el mismo octano que los obtenidos de una mezcla típica formada por butenos de la planta FCC, y no se observa ninguna pérdida significativa de octano cuando es removido el isobuteno de la alimentación a la unidad de alquilación. Como puede apreciarse en la tabla 4, el propileno produce alquilado de calidad relativamente alta, en contraste con el bajo octano obtenido de esta olefina en una planta de ácido sulfúrico como catalizador. Sin embargo, no es conveniente el uso de cantidades altas de propileno en la alimentación, ya que esto provoca cantidades altas de propano en el producto, como una consecuencia de reacciones de transferencia de hidrógeno.

Se han establecido comparaciones experimentales para alquilados producidos usando ácido fluorhídrico ⁽²⁵⁾ y ácido sulfúrico ⁽²⁶⁾ como catalizadores, cuando se usan como olefinas butenos relativamente puros. Desafortunadamente, las relaciones externas de isobutano a olefinas fueron pequeñas para las pruebas con ácido sulfúrico, dando como resultado alquilados pobres en cuanto a calidad. En el caso de ácido sulfúrico se ha reportado la producción considerablemente mayor de 2, 2, 4-trimetilpentano y dimetilhexanos cuando se usaron como olefinas el isobuteno y el 2-buteno. Estos son los productos predichos para estas olefinas, de acuerdo a los mecanismos de reacción aceptados generalmente y que posteriormente serán analizados en este trabajo ^(25,27,28).

Entonces, se establece que el ácido fluorhídrico es un mejor catalizador para producir alquilado de alta calidad cuando se usan 2-buteno e isobuteno como olefinas y el ácido sulfúrico es mejor cuando la olefina es 1-buteno. En las unidades de alquilación con ácido fluorhídrico el consumo de catalizador permanece sin cambio, pero se procesa más ácido fluorhídrico agotado en el regenerador de ácido. De ahí que los procesos con ácido fluorhídrico tengan una mejor posición relativa al consumo de ácido para las olefinas ricas en propileno. Una desventaja de los procesos con ácido fluorhídrico es la cantidad más alta de auto-alquilación, causando un incremento en el consumo de isobutano ⁽²³⁾.

La mayor flexibilidad de las unidades que utilizan ácido fluorhídrico como catalizador, en comparación con las plantas que utilizan ácido sulfúrico, ofrece a los refineros la posibilidad de maximizar el barril-octano por el procesamiento del rango completo de olefinas C₃-C₅, sujeto a los límites de disponibilidad de isobutano. Más aún, la isomerización de 1-buteno a 2-buteno (proceso hydrisom) es usado para maximizar el octano en las plantas que utilizan ácido fluorhídrico como catalizador.

Análisis de alquilado con catalizadores ácidos líquidos

La alquilación catalítica de isobutano con olefinas ligeras, usualmente butenos, resulta en la producción de una mezcla compleja de hidrocarburos, conteniendo cerca de 20% con componentes C₅-C₇, del 60 al 65% de octanos, y del 15 al 20 % de compuestos con peso molecular alto. La fracción de C₈ está formada principalmente por trimetil-pentanos (\approx 80%), las cuales son las isoparafinas más valiosas desde el punto de vista de octanos, el resto de los productos C₈ son principalmente dimetil-hexanos (26). La distribución del producto y los rendimientos dependen de las variables de reacción. Se ha invertido mucho trabajo en entender el mecanismo de reacción con la intención de ser capaz de dirigir la reacción hacia la formación de los compuestos deseados y así incrementar la calidad del alquilado.

Se forman los mismos compuestos cuando se usan diferentes olefinas, pero sus proporciones varían significativamente de una olefina a otra. La causa de que no se

formen isómeros específicos, mientras que se observan otros aparentemente inexplicables, ha hecho necesario determinar las trayectorias de reacción preferenciales. Existen análisis detallados de los diferentes componentes de alquilado en diversas referencias ^(29,30). En la tabla 5 se presenta la composición de un alquilado desglosado tomada de pruebas experimentales ⁽²⁹⁾.

Los productos primarios serían, teóricamente, procedentes de la adición directa de la olefina al grupo isoalquilo, usualmente isobutano. Así, cuando el isobutano es alquilado con 1-buteno, 2-buteno, o isobuteno, los productos primarios esperados serían el 2,2-dimetilhexano, 2,2 3-trimetilpentano, y el 2, 2, 4-trimetilpentano, respectivamente. Se han realizado algunos experimentos, usando ácido fluorhídrico como catalizador, a condiciones que favorecen los productos primarios (tiempo de contacto corto) y a condiciones favoreciendo el equilibrio termodinámico (tiempos de contacto largos) ^(31,32). Los datos se presentan en la tabla 6.

Tabla 5. Análisis de laboratorio por componente de alquilado terminado ^(29,30)

Componente	Alquilado con H ₂ SO ₄ (% vol).	Alquilado con HF (% vol).
Propano	0.05	-
Isobutano	0.04	0.13
n-Butano	0.92	4.87
Isopentano	8.76	5.10
n-Pentano	0.23	0.01
2, 2-Dimetilbutano	-	-
2, 3-Dimetilbutano	5.36	2.38
2-Metilpentano	1.29	0.91
3-Metilpentano	0.64	0.40
2, 2-Dimetilpentano	0.25	0.17
2, 4-Dimetilpentano	3.62	1.95
2, 2, 3-Trimetilbutano	0.01	-
3, 3-Dimetilpentano	0.01	-
2, 3-Dimetilpentano	2.15	1.31
2-Metilhexano	0.22	0.24

3-Metilhexano	0.14	0.12
3-Etilpentano	0.01	0.01
2, 2, 4-Trimetilpentano	24.23	38.45
2,2,3, 3-Tetrametilbutano	Cualitativamente ausente	Cualitativamente ausente
2, 2-Dimetilhexano	0.04	-
2, 4-Dimetilhexano	2.89	4.19
2, 5-Dimetilhexano	4.94	3.57
2, 2, 3-Trimetilpentano	1.53	1.35
3, 3-Dimetilhexano	Cualitativamente ausente	Cualitativamente ausente
2, 3, 4-Trimetilpentano	13.15	9.63
2, 3-Dimetilhexano	3.41	4.90
2-Metilheptano	0.08	0.09
2, 3, 3-Trimetilpentano	11.47	8.14
3,4-Dimetilhexano	0.23	0.19
3-Metilheptano	0.23	0.19
2,2, 5-Trimetilhexano	7.20	3.20
Pesados	6.9	8.5
Total	100	100

Tabla 6. Alquilación de isobutano con butenos con ácido fluorhídrico como catalizador a condiciones favoreciendo productos primarios y equilibrio termodinámico

Olefina	Favoreciendo producto primario			Favoreciendo equilibrio termodinámico			Comp. Equil.
	1-Buteno	2-Buteno	Isobuteno	1-Buteno	2-Buteno	Isobuteno	
Temp. (° C)	-10	-10	-11	49	49	47	41
T. de Contac. (min)	5	5	5	250	250	259	
Octanos (%)							
2,2,4-TMP	14.0	38.9	74.8	32.5	37.0	39.7	29.6
2,4-DMH	5.2	4.5	8.4	43.6	33.9	31.5	56.8
2,3,4- TMP	21.3	39.1	16.8	12.0	11.9	17.8	4.5
2,3, 3- TMP	-	14.2	-	-	8.3	5.0	3.4
2, 3-DMH	59.5	3.3	-	11.9	8.9	6.0	5.7
C ₈ en C ₅ +alq. (%wt)	63.1	80.4	64.5	39.2	35.7	41.2	

Se observa en la tabla 6 que el isobutano alquilado con 1-buteno forma 2,3-Dimetilhexano como producto primario; con 2-buteno, forma 2,2,4-Trimetilpentano y 2,3,4-Trimetilpentano en cantidades iguales; y con isobutileno, forma 2,2,4-Trimetilpentano. Además, bajo condiciones que favorecen el equilibrio termodinámico, la cantidad de 2,4-Dimetilhexano aumenta, como sería esperado. Estos resultados muestran que los re-arreglos de los iones carbonio alquilo formados ocurre rápidamente, resultando en una distribución amplia de isómeros diferentes.

Sin embargo, no todos los productos formados durante la alquilación proceden de las reacciones primarias esperadas, en las cuales todas las olefinas y una parte importante del isobutano son consumidas. También ocurren reacciones secundarias, usualmente más lentas que las reacciones primarias, durante el proceso de alquilación, debido a la reacción de productos primarios con ellos mismos o con isobutano adicional. Algunos autores⁽²²⁾ han encontrado, en sistemas con ácido sulfúrico como catalizador, que ningún buteno estuvo presente en el producto después de 15 a 60 segundos de tiempo de residencia, lo cual es mucho menor que los valores usados industrialmente, pero además que la cantidad de iso-octanos todavía se incrementa y los pesados disminuyen cuando el tiempo de residencia se incrementó ligeramente. Otros autores⁽⁴⁸⁾ también encontraron un incremento en el rendimiento y número de octano del alquilado cuando el tiempo de residencia se incrementó de 1 a 5 minutos.

Cuando se usa isobuteno como la olefina alimentada, la fracción C_8 es cerca del 60% en volumen del alquilado, con 80% de esta fracción siendo trimetil-pentanos. El isómero de octano favorecido es el 2,2,4-trimetilpentano, formado por adicción directa de isobutano con isobuteno⁽²⁴⁾. Se observa cerca del doble en la cantidad de isopentano en el producto, en comparación con los alquilados producidos cuando se usa n-buteno⁽²⁴⁾. Esto indica que se favorece con esta olefina (n-buteno), la formación de cationes grandes por reacciones de oligomerización, la cual después de la fragmentación por escisión β lleva a la formación de grandes cantidades de isopentano y compuestos C_9^+ ⁽²¹⁾.

Las similitudes entre los alquilados con 2-buteno y 1-buteno ⁽²⁴⁾ son explicadas por isomerización rápida vía el éster-secbutilo (21) cuando el ácido sulfúrico es el catalizador, con 2-buteno siendo el isómero preferido. Ya que la isomerización no se efectúa hasta la finalización, se obtiene una cantidad de dimetil-hexanos ligeramente más alta con 1-buteno en comparación con el 2-buteno ⁽²⁴⁾. Entonces, con los n-butenos podemos contar con cerca del 70% del alquilado siendo trimetil-pentanos y con más del 85% siendo la fracción C₈.

Cuando se usa propileno como olefina, cerca del 50% en volumen del alquilado es 2,3-Dimetilpentano, y los dimetil-pentanos totales se cuantifican en cerca del 70% en volumen del producto. Se observan algunos trimetil-pentanos, probablemente formados por medio de reacciones de auto alquilación ⁽²⁴⁾.

Se observa una distribución de producto significativamente diferente, cuando se usa el ácido fluorhídrico como catalizador en comparación con los alquilados que utilizan ácido sulfúrico como catalizador. En la tabla 7 se muestra la composición de productos en planta piloto producidos bajo condiciones dirigidas a la maximización de octano a partir de alimentaciones con olefinas puras utilizando ácido fluorhídrico como catalizador ⁽⁴⁹⁾. Se puede apreciar que menos del 50% en peso del producto son dimetil-pentanos, formados por adición directa de moléculas C₃ y C₄, en comparación con las cantidades obtenidas con ácido sulfúrico como catalizador. Se puede explicar este resultado considerando a las reacciones de auto-alquilación, las cuales son responsables por la formación de isoparafinas C₈ de olefinas diferentes a los butenos y son de gran importancia cuando el catalizador es ácido fluorhídrico. Otra diferencia importante observada cuando se comparan las composiciones de alquilado con ácido sulfúrico y con ácido fluorhídrico como catalizador es que con 1-buteno como olefina alimentada, es que se obtiene una mucha mayor cantidad de dimetil-hexanos (menos valioso), si el ácido fluorhídrico es el catalizador. Esto se debe a que la isomerización de 1-buteno a 2-buteno se efectúa más lentamente en ácido fluorhídrico que en ácido sulfúrico. Se consigue una mejor calidad cuando se usa como la olefina alimentada el 2-buteno.

Tabla 7. Composición de alquilado de isobutano y olefinas C₃-C₄ con ácido fluorhídrico como catalizador ⁽⁴⁹⁾.

Componente , % peso	Olefina			
	C ₃ H ₆	i-C ₄ H ₈	C ₄ H ₈ -2	C ₄ H ₈ -1
C ₅ isopentano	1.0	0.5	0.3	1.0
C ₆ 's				
Dimetilbutanos	0.3	0.8	0.7	0.8
Metilpentanos	-	0.2	0.2	0.3
C ₇ 's				
2, 3-Dimetilpentano	29.5	2.0	1.5	1.2
2, 4-Dimetilpentano	14.3			
Metilhexanos				
C ₈ 's				
2, 2, 4-TMP	36.3	66.2	48.6	38.5
2,2, 3- TMP	-	-	1.9	0.9
2,3, 4-TMP	7.5	12.8	22.2	19.1
2,3, 3-TMP	4	7.1	12.9	9.7
Dimetilhexanos	3.2	3.4	6.9	22.1
C ₉ + productos	3.7	5.3	4.1	5.7

El número de octano del alquilado con isobuteno es aproximadamente el mismo que el octano que se obtiene de una mezcla típica de butenos. No se ha observado ninguna pérdida significativa de octano cuando el isobuteno es removido de la alimentación a las unidades de alquilación con ácido clorhídrico como catalizador ⁽⁴⁷⁾. En contraste, se logra una calidad de alquilado más baja en los sistemas de isobutileno con ácido sulfúrico como catalizador, lo cual es mucho más parecido al alquilado con propileno.

En relación a la existencia de pentenos en las olefinas de alimentación a una unidad de alquilación, en el pasado y como una consecuencia de la caída significativa en la demanda por gasolina de aviación después de la Segunda Guerra Mundial, los pentenos fueron eliminados de las alimentaciones de alquilación y fueron mezclados directamente en el pool de gasolinas. Debido al rigor en leyes ambientales, puede ser necesario remover los pentenos del pool de gasolinas debido a sus características precursoras de ozono; de esta

manera, el interés en la adición de pentenos para la producción de alquilado creció nuevamente.

Hay información en la literatura acerca de las reacciones involucradas en la alquilación con pentenos, y cómo los diferentes isómeros de penteno afectan la distribución del producto en el alquilado producido. Ciertos autores ⁽²⁸⁾ han reportado que cuando el isobutano es alquilado con 2-penteno usando ácido sulfúrico como catalizador a 10°C, se forma un alquilado conteniendo 55 a 60% en peso de isoparafinas C₉ y de 11 a 15% en peso de isopentano. Sin embargo, cuando se usan los isómeros 2-metil 1-buteno y 2-metil 2-buteno, se forman muy pocas isoparafinas C₉ y se obtienen cantidades muy altas de isopentano, isoparafinas C₆ y isoparafinas C₇ ^(24,50).

Investigaciones recientes ⁽⁵¹⁾ han ayudado a entender mejor la alquilación con pentenos. La distribución de productos obtenida cuando se usan diferentes isómeros de penteno con ácido sulfúrico como catalizador ha permitido plantear posibles mecanismos de reacción. Los resultados obtenidos, se muestran en la tabla 8, indican que se producen alquilados similares con los 2 n-pentenos, pero que éstos son significativamente diferentes de los obtenidos con el isómero 2-metil 2-buteno. Cerca del 50% del alquilado son isoparafinas C₉ en el primer caso, mientras los trimetil-pentanos son isoparafinas predominantes (cerca del 40%) con el isómero ramificado. Una cantidad ligeramente más alta de isopentano es también producida en este último caso. A pesar de estas diferencias, la calidad del alquilado no varía mucho de un isómero de penteno a otro. Los resultados sugieren que el 1-penteno isomeriza a 2-penteno antes de ser alquilado, en forma similar a lo que ocurre durante la alquilación de 1-buteno con ácido sulfúrico como catalizador.

Tabla 8. Comparación de alquilados producidos cuando el isobutano es alquilado con olefinas C₃, C₄ o C₅ usando ácido sulfúrico como catalizador ⁽⁵¹⁾

	Propileno	n-Butenos	Mezcla C ₄ ⁼	Isobutileno	1-penteno		2-penteno		2-metil 2buteno	
Temp. ° C	9	10	10	10	4.5	10	1.5	9.5	4.5	10
I/O	8.6	7.2	7.8	8.0	7.3	7.3	7.5	7.5	8.2	8.2
Acidez, H ₂ SO ₄	94.5	94.4	94.7	94.2	94.4	94.5	94.5	94.6	94.5	94.4
Isoparaf. %peso										
iC ₅	3.0	2.2	4.0	7.8	11.0	11.8	12.3	14.0	14.5	13.0
nC ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.7	0.5	0.6	0.0	0.0
C ₆ 's	3.8	2.6	3.9	5.8	1.4	1.5	1.2	1.4	6.2	5.8
C ₇ 'S	67.4	2.7	3.8	5.6	1.6	1.8	1.1	1.3	3.6	3.6
TMP's	11.6	80.0	66.0	54.0	30.9	32.1	20.0	22.3	39.4	40.0
DMH's	1.9	8.1	9.8	8.5	3.5	3.7	2.1	2.7	5.2	5.6
Metilheptanos	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₉ 's	1.2	1.0	2.7	5.6	46.7	44.0	58.5	52.4	11.2	12.7
C ₁₀ 's	8.7	0.7	2.1	4.3	2.2	2.3	2.1	2.5	11.9	10.6
C ₁₁ 's	1.9	2.6	6.5	7.7	1.0	1.0	0.7	1.5	6.0	6.2
C ₁₂ 's	0.5	0.1	0.9	0.6	0.9	0.9	1.3	1.2	1.4	1.6
C ₁₃ 's	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2	0.1	0.1	0.4	0.7
C ₁₄ 's	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2
RON	89.0	97.8	94.6	93.2	91.7	91.3	90.7	91.1	91.4	91.2
MON	87.1	93.9	91.5	90.3	88.7	88.4	87.8	88.1	88.9	88.8
C ₅ 's/C ₄ 's	0.79	0.85	1.0	1.3	8.3	8.3	10.7	10.8	2.3	2.2
TMPs/DMH	6.1	9.9	6.7	6.4	8.8	8.7	9.6	8.3	7.6	7.1
C ₉ 's/pesados	0.11	0.23	0.28	0.44	11.1	10.0	13.9	9.4	0.56	.66

Puede concluirse que los TMH⁺s se forman cuando el 2-penteno reacciona con los cationes ter-butilo para formar TMH⁺s, los cuales además isomerizan y sufren transferencia de hidrógeno del isobutano o de los primeros pesados para formar los TMHs observados ⁽⁵²⁾.

Catálisis con ácido fluorhídrico

El ácido fluorhídrico ha sido empleado por muchas décadas como un catalizador para reacciones químicas orgánicas. A pesar de que ha venido en aumento su uso a lo largo del tiempo, el número total de publicaciones en este tema es pequeño. Esto se debe a las dificultades técnicas para el manejo del ácido fluorhídrico en el laboratorio que es la fuente de muchas publicaciones científicas. En esta sección lo que trataremos de hacer es una discusión de las propiedades catalíticamente significativas del ácido fluorhídrico, las técnicas empleadas para su uso, riesgos y precauciones así como las ventajas y desventajas sobre otros catalizadores para la producción de ciertos productos.

El estudio en los laboratorios sobre la acción del ácido fluorhídrico en los compuestos químicos orgánicos comenzó en los años 30's ⁽⁷⁾. Previo a esos años había sido usado como un reactivo para la preparación de fluoruro contenido en compuestos orgánicos y como un agente polimerizante y deshidratante muy poderoso⁽¹²⁾. Hubo indicaciones en ese tiempo del efecto que el ácido fluorhídrico produce desde el punto de vista catalítico sobre las sustancias orgánicas pero que al mismo tiempo dichas expectativas se venían abajo debido a la naturaleza corrosiva del material. Existen documentos publicados sobre la alquilación catalítica de isoparafinas con olefinas en la cual el catalizador usado fue el tri-fluoruro de boro con polvos de níquel usando agua como promotor de la reacción⁽¹¹⁵⁾.

Análisis de las propiedades químicas y físicas del ácido fluorhídrico como catalizador

El término ácido fluorhídrico es usado como el nombre para la sustancia conteniendo hidrógeno y flúor. Se ha usado la formula HF, a pesar de que se ha demostrado que el vapor coexiste en equilibrio con una estructura polimérica ⁽⁷⁸⁾. Por implicación el material líquido y cristalino son por igual más altamente polimerizados. Cuando se quiere hacer énfasis en el hecho de que el material está designado como libre de agua, se usa el término de ácido fluorhídrico anhidro. El término ácido fluorhídrico anhidro es

contradictorio ya que el ácido fluorhídrico es el nombre de la solución acuosa. Por otro lado no siempre es necesario o deseable para el trabajo catalítico el tener un material completamente anhidro. El material comercial etiquetado como anhidro tiene un cierto contenido de agua ⁽⁷⁸⁾.

Junto a las propiedades químicas que facilitan al ácido fluorhídrico catalizar reacciones químicas orgánicas, sus propiedades físicas son importantes en su uso (tablas 9 y 10). El hecho de que es un líquido muy poco viscoso, con un punto de ebullición y fusión bajo muy bajo da ventajas importantes sobre otros agentes para las mismas reacciones. A continuación se presentan algunas descripciones, con cierto detalle, de algunas de las propiedades físicas y químicas del ácido fluorhídrico ⁽⁷⁸⁾.

Para experimentos simples de laboratorio, el punto de ebullición bajo es una desventaja menor, ya que se requieren recipientes cerrados, si la temperatura requerida es la temperatura ambiente o superior. También significa que tales experimentos deberían realizarse con boquillas de desfogue. Esto, sin embargo, es una ventaja considerable en el uso comercial ya que esto permite que el catalizador no se congele cuando se usan temperaturas bajas. Los valores bajos tanto de viscosidad como de tensión superficial ayudan en el mezclado íntimo en reacciones heterogéneas, y aceleran mucho el tiempo de asentamiento en instalaciones grandes. La baja viscosidad también hace posible usar tuberías y bombas más pequeñas. La baja tensión superficial así como también la baja viscosidad, sin embargo permiten fugas en el equipo mucho más serias, por lo que las juntas y sistemas de bloqueo deben ser analizados muy cuidadosamente. Se recomienda que las conexiones sean soldadas ⁽⁷⁸⁾.

Los datos de solubilidad son muy importantes en el uso del catalizador. La alta solubilidad de los compuestos conteniendo oxígeno, nitrógeno, y azufre así como la solubilidad muy significativa de los hidrocarburos en el ácido fluorhídrico y la solubilidad del ácido fluorhídrico en estas sustancias, permite al catalizador funcionar en fase líquida. Esto proporciona ventajas importantes en rapidez de reacción y selectividad ⁽⁷⁸⁾.

La propiedad química más importante para el potencial catalítico es, indudablemente, la extremadamente alta acidez del ácido fluorhídrico. Es entre las sustancias líquidas, la cual, en estado puro, tiene la acidez más alta y a pesar de este factor es considerado que en solución acuosa es un ácido débil. Esto último no es un criterio tan cierto en relación a la acidez de la sustancia; de hecho su calor molar de neutralización en solución acuosa es más alto que otros ácidos minerales fuertes ⁽⁷⁸⁾. Para ácidos débiles éste es un uniformemente más bajo. Una explicación de ésto está dada por algunos autores ⁽⁷⁹⁾ en el sentido de que las sustancias apreciablemente solubles en ácido fluorhídrico se comportan como bases o sales y esto en sí mismo muestra la fuerte acidez del líquido desempeñando papeles de solvente.

Otra propiedad química esencial catalíticamente importante es la poderosa acción deshidratante del ácido fluorhídrico. Pocos son los agentes de secado químico que han sido encontrados para extraer agua. La importancia catalítica de esta propiedad está en las reacciones en las cuales el agua es un producto. Hay una situación aparentemente paradójica en este extremadamente poderoso efecto de deshidratación. Se esperaría que los materiales se degradaran rápidamente debido a la remoción de todo el oxígeno contenido en las sustancia al quitar el agua de los elementos, lo cual no ocurre y la razón es probablemente su extremadamente alta acidez. Todo este oxígeno contenido en la sustancia son bases relativas al ácido fluorhídrico y forman iones positivos en solución por el suministro de un protón ⁽⁷⁹⁾. Estos iones positivos son mucho más resistentes a la deshidratación.

Tabla 9. Propiedades químicas y físicas para el ácido fluorhídrico como catalizador

Punto de fusión	-83 °C ⁽⁸⁰⁾
Punto de ebullición	19.6 °C ⁽⁸⁰⁾
Temperatura crítica	230.2 °C ⁽⁸¹⁾
Presión crítica	1325 lb/in ² ⁽³⁵⁾
Calor de fusión por gramo	54.7 cal. ⁽⁸²⁾
Calor de vaporización por gramo a 748mm. Y 19 °C	97.5 cal. ⁽⁸³⁾
Calor de formación a 32° C por gramo	3220 cal. ⁽⁸⁴⁾
Densidad a 0 ° C	1.002 gr/cm ³ ⁽⁸⁵⁾
Tensión superficial a 0 ° C	10.2 dinas/cm ⁽⁸⁵⁾
Viscosidad a 0 ° C	0.256 centistokes ⁽⁸⁶⁾
Presión de vapor a 0 ° C	360mmHg ⁽⁸⁰⁾
Constante dieléctrica 0 ° C	83.6 ⁽⁸⁷⁾
Densidad de vapor saturado a 166 ° F	0.6243 lb/ft ³ ⁽³⁵⁾
Energía libre: ½ H ₂ (gas) + ½ F ₂ (gas) → HF (gas)	$\Delta G = 58032 + 2.41 T$ ^{(88) T=°K} ΔG a 536.6° R= -57240 ⁽⁸⁸⁾ ΔS a 536.6° R= 2.41 ⁽⁸⁸⁾

Tabla 10. Efectos de la temperatura en algunas propiedades físicas del ácido fluorhídrico

Presión de vapor.	
log P= 7.37 – 1315/T	P=mmHg T=° K ⁽⁸⁰⁾
Log P=7.3739 – 1316.79/T	P=mmHg T=° K ⁽⁸⁹⁾
Densidad en gr/cm ³ .	
D=1.0020 – 0.0022625T -3.125*10 ⁻⁶ T ²	T=° C ⁽⁸⁵⁾
Tensión Superficial en dinas/cm.	
Y= 40.7(1-T/503.2)*1.78	T=° C ⁽⁸⁵⁾
Variación de la densidad gaseosa y el peso molecular con la temperatura y la presión.	
$\text{Log } K = 40000/4.579T - 43.145$ $K = (m-20)/(m-120)^6 * 10^{10} / P^5$ ó $\text{log } K = 8910/T - 43.65$	T=° K P=mmHg M=peso molecular ⁽⁷⁹⁾ T=° K ⁽⁹⁰⁾
Constante dieléctrica	⁽⁸⁷⁾

T° C	D
-73	174.8
-42	134.2
-27	110.6
0	83.6
Capacidad calorífica a presión constante.	
T° K	Cp (líquido) ^(82,91)
200	13.45
210	13.72
220	14.12
230	14.60
240	15.10
250	15.65
260	16.20
270	16.75

Tabla 11. Efecto de la temperatura en la solubilidad de hidrocarburos en ácido fluorhídrico como catalizador ⁽³⁵⁾

Solubilidad en fase líquida (%peso)				
° C	Isobutano en HF	HF en propano	HF en isobutano	HF en n-butano
0	1.95	0.42	0.22	0.17
5	2.1	0.49	0.25	0.19
10	2.2	0.55	0.29	0.22
15	2.4	0.65	0.33	0.25
50	3.6	1.8	0.87	0.67
60	4.0	2.3	1.2	0.88

Las solubilidades en la tabla 11 del propano, isobutano, y n-butano en ácido fluorhídrico y las solubilidades en fase líquida del ácido fluorhídrico en estos tres hidrocarburos, se calcularon en un rango de temperatura de 0 a 50° C, estos datos provienen de las ecuaciones que se muestran en la tabla 12.

Tabla 12. Ecuaciones para la variación de la solubilidad en función de la temperatura
(92, 93,94)

Solubilidad del isobutano en HF	$\log_{10}W_i = -630.3/T+2.69027$ (92)
Solubilidad del n-butano en HF	$\log_{10}W_n = -569.0/T+2.32359$ (92)
Solubilidad del propano en HF	$\log_{10}W_p = -605.2/T+2.74152$ (92)
Solubilidad del HF en isobutano	$\log_{10}W_{HF} = -1010.6/T+3.30518$ (92)
Solubilidad del HF en n-butano	$\log_{10}W_{HF} = -1061.8/T+3.30173$ (92)
Solubilidad del HF en propano	$\log_{10}W_{HF} = -1225.3/T+4.24192$ (92)

Donde $T = ^\circ K$; W_i , W_n y W_p son las solubilidades del isobutano, n-butano, y propano, respectivamente, en porciento en peso para el ácido fluorhídrico como catalizador en fase líquida, y W_{HF} es la solubilidad del ácido fluorhídrico en porciento en peso para la fase hidrocarburo ^(92, 93,94).

A través del tiempo, la industria petrolera ha tenido preferencia por el proceso de alquilación con HF como catalizador. Sin embargo las altas condiciones de seguridad que requiere, así como los gastos en mantenimiento por la corrosión en las unidades, ha permitido que los procesos de alquilación con H_2SO_4 se incrementen en las refinerías del mundo como lo muestra la figura 11. Los procesos de alquilación con catalizadores sólidos constituyen el nuevo objetivo de los licenciadores; sin embargo, siguen sin tener éxito suficiente como para poder desplazar a los catalizadores líquidos.

2.2 Comparación entre los procesos de alquilación con H_2SO_4 , HF y Catalizadores Sólidos

En general, el avance tecnológico y los requerimientos de seguridad al personal, instalaciones y medio ambiente, han propiciado que las licenciadoras, desarrollen nuevas tecnologías de alquilación, en las que se utilicen catalizadores sólidos o líquidos que sustituyan al HF y H_2SO_4 (ver la tabla 13). En la tabla 14 se comparan los rendimientos y costos de algunos catalizadores sólidos y líquidos que se pretenden sacar al mercado

como un producto industrial. No obstante las capacidades de alquilación a nivel mundial siguen dominadas por los procesos con HF y H₂SO₄ en un 50/50, aproximadamente, como se indica en la figura 13 ⁽¹¹⁸⁾. Los procesos con catalizadores sólidos varían sus temperaturas de los 0 a 100°C y las presiones de 2.0 a 70.0 kg/cm²_g ⁽¹¹⁸⁾.

Tabla 13.- Comercialización y desarrollo de los Procesos de Alquilación

Proceso de Alquilación	Licenciador
H ₂ SO ₄ como catalizador	Stratco, Kellogg, EMRE (ExxonMobi)
HF como catalizador	UOP, Conoco Phillips
Ácidos Sólidos como catalizador	ABB Lumus/Akzo, Haldor Topsoe, UOP
Líquidos Iónicos como catalizador (Solo para el 2C ⁼)	China University of Petroleum (CUP)

Tabla 14. Comparativo de Procesos de Alquilación con diferentes catalizadores ⁽¹¹⁸⁾

HAL-100^{TM5} Catalizador Sólido UOP

Comparison of Alkylation Options

	<i>Alkylene + Butamer*</i>	<i>HF + Butamer*</i>	<i>Onsite Regen H₂SO₄ + Butamer*</i>
Total Feed from FCC, BPSD	7,064	7,064	7,064
C₅⁺ Alkylate	8,000	7,990	7,619
C₅⁺ Alkylate RON	95.0	95.2	95.0
MON	92.9	93.3	92.2
(R+M)/2	94.0	94.3	93.6
C₅⁺ Alkylate D-86, °F			
50%	213	225	216
90%	270	290	296
Economics			
Variable Cost of Production, S/bbl**	2.57	0.82	1.37
Fixed Cost of Production	1.88	2.43	3.53
Total Cost of Production	4.45	3.25	4.90
EEC, SMM	46.5	40.5	63.3

*All cases include a Butamer to maximize feed utilization

**Raw Materials are not included

Tabla 15.- Estudio de la Alquilación del isobutano con diferentes líquidos iónicos
(117)

additives	Yield of alkylate, % (to volume of butene in feed)	Composition of alkylate, %		
		C5~C7	C8	C9+
none	158%	27.5	44.28	28.17
Zn (II)	160%	30.7	45.6	23.7
Fe (II)	162%	30.8	48.6	20.6
Cu (II)	172%	17.9	58.9	23.2
Cu (I)	171%	19.0	58.5	22.5
Fe (III)	167%	19.1	51.1	29.8

Reaction temperature:45°C; Paraffin/olefine ratio: 15; reaction time:15min;
agitation speed: 800 rpm.

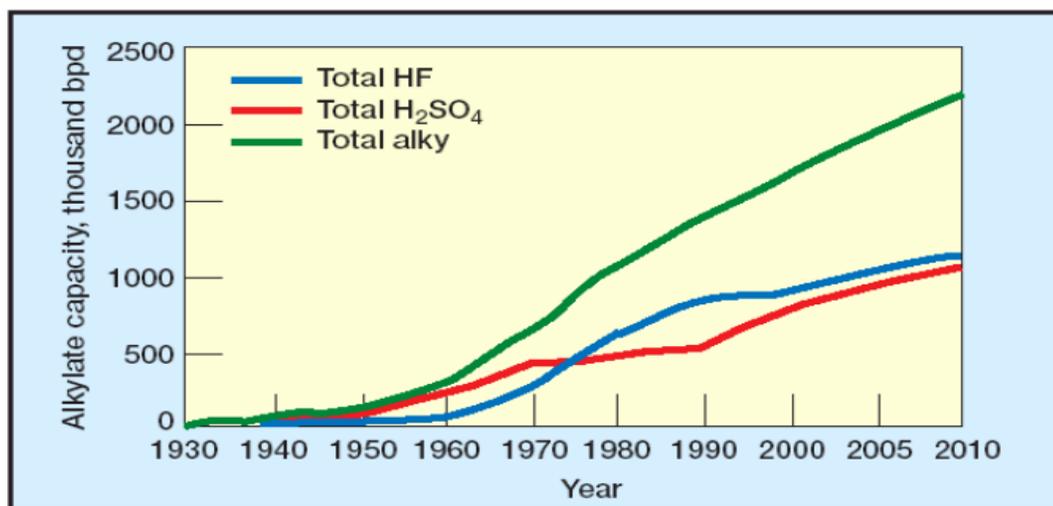


Figura 11. Capacidad de Procesos de Alquilación en el Mundo ⁽¹¹⁷⁾

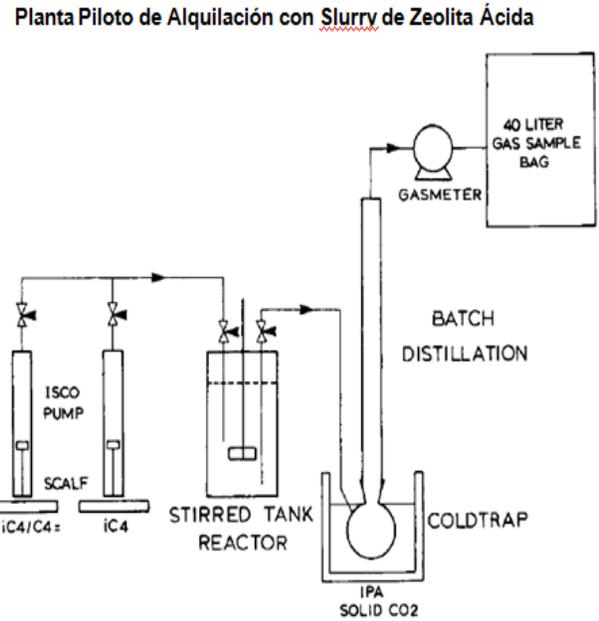
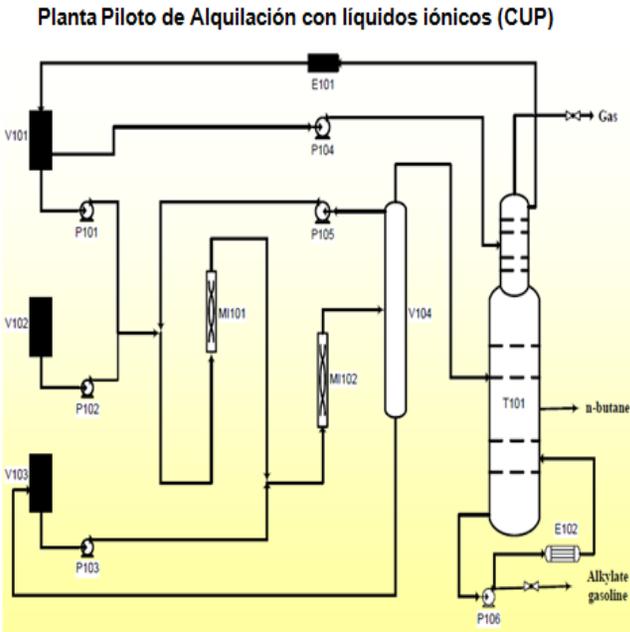


Figura 12.- Diagrama típico de una unidad de alquilación con líquidos iónicos y catalizador sólido respectivamente ⁽¹¹⁷⁾

2.3. Estudio comparativo entre tecnologías con cargas de alimentación de Pemex Refinación.

Como resultado del análisis de tecnologías alternativas con catalizadores diferentes al HF o H₂SO₄, para los procesos de alquilación, se concluye que los catalizadores sólidos y de iones líquidos como aún no son viables, rentables ni probados industrialmente, como para ser una alternativa tecnológica viable de procesos de alquilación. Por tal razón se simuló la operación de la Planta de Alquilación N°1, considerando el sistema de reacción de alquilación existente usando H₂SO₄ y HF como catalizadores, con la finalidad de verificar la posibilidad de cambiar el tipo de catalizador de HF a H₂SO₄, sin modificaciones fuertes a la planta. Los resultados de esta comparación se muestran en la tabla 16.

Tabla 16.- Comparación del sistema de reacción de alquilación existente de la Planta de Alquilación N°1, con HF y H₂SO₄ como catalizadores.

Reactor EA-203 A/B		
Variables	HF	H₂SO₄
API	69.56	70.51
PM	112.1	107.3
MON	93.52	89.38
RON	95.95	92.06
PVR psia	2.476	3.685
Gravedad Especifica	0.7038	0.7005
Rendimiento Bls/día	6070	6564
Consumo de ácido por C.Op'n kg	0.003262	0.2161
Ácido en el reactor m ³	578.8	578.8
Pureza del ácido de reciclo %wt	78.58	78.58
Húmedad en el ácido de reciclo %wt	1.2	1.2
Relación iC ₄ /Olefina estequiométrica	1.106	1.235
Relación iC ₄ /Olefina volumétrica	14.45	14.45
iC ₄ consumido en la reacción	3,960	4,424
Pureza del iC ₄ de reciclo %Vol	82.26	82.26
Relación Ácido/HC's	3.5	3.5
Eficiencia de mezclado	75%	75%
Temperatura de reacción °C	38	38
Presión de Reacción Bar _a	5.884	5.884
Tiempo de residencia en reactor seg	744.4	744.4
Producción de asas Bls/día	124.8	59.39

Como indican los resultados de este análisis comparativo, no es viable cambiar de catalizador, de HF a H₂SO₄, ya que ésto implica realizar modificaciones al sistema de reacción y precalentamiento de carga a la sección de fraccionamiento, como se muestra en el diagrama de flujo de proceso de la Planta de Alquilación N°1 con H₂SO₄ como catalizador (ver figura 15). Además, el realizar estas modificaciones implica pérdidas de producción. La pérdida de 4.05 del índice de octano, impacta gravemente en la preparación del pool de gasolina premium y en la utilidad de la refinería, sin importar la diferencia de producción de alquilado que es 494 BSPD mas con H₂SO₄ por el bajo octano de este alquilado.

Simulación del sistema de reacción EA-203 A/B con HF y H₂SO₄ de catalizador Fig.13

Simulación de la Planta de Alquilación N°1 con H₂SO₄ de catalizador Fig.14

Capítulo 3

QUÍMICA DEL PROCESO

3.1 Mecanismo de reacción de alquilación con HF como catalizador ⁽¹¹⁶⁾

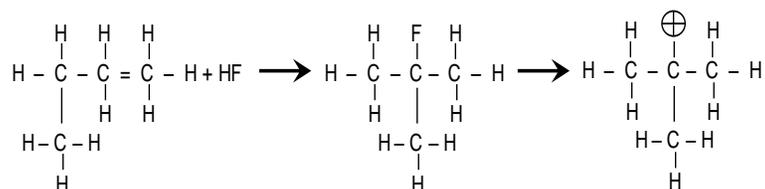
El objetivo de la sección de reacción de alquilación, a partir de mezclar butilenos con isobutano, en presencia de ácido fluorhídrico como catalizador, es el de obtener un producto alquilado. En general la alquilación puede definirse como la introducción de un radical alquilo por sustitución o adición a un compuesto orgánico.

La alquilación es un ejemplo clásico de una ó varias reacciones que proceden por un mecanismo vía ion carbonio. Para cuantificar las diferentes especies moleculares que componen el alquilado, es necesario mostrar los diferentes pasos y tipos de reacción que se llevan a cabo, como se muestra en el mecanismo de reacción de alquilación:

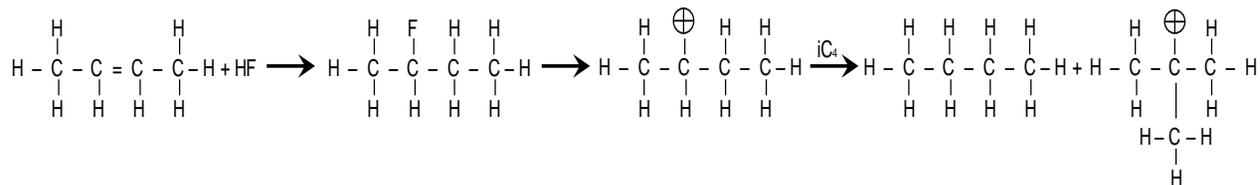
3.1.1 Iniciación ⁽¹¹⁶⁾

Los pasos de la Iniciación, generan cationes butil terciarios, que subsecuentemente se propagan en la reacción de alquilación.

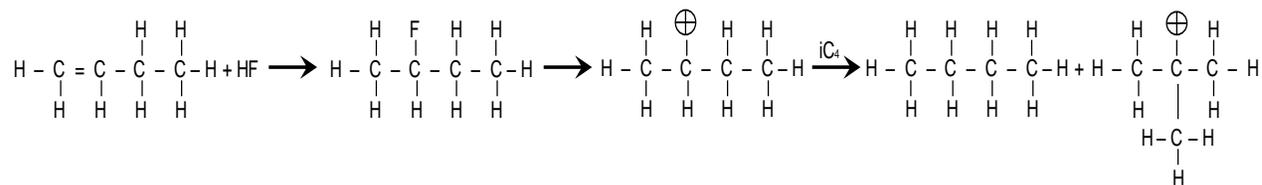
(1)



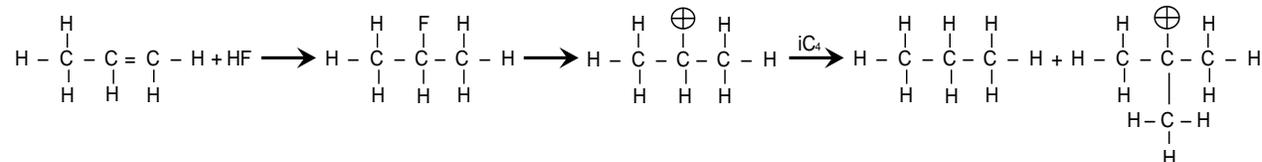
(2)



(3)



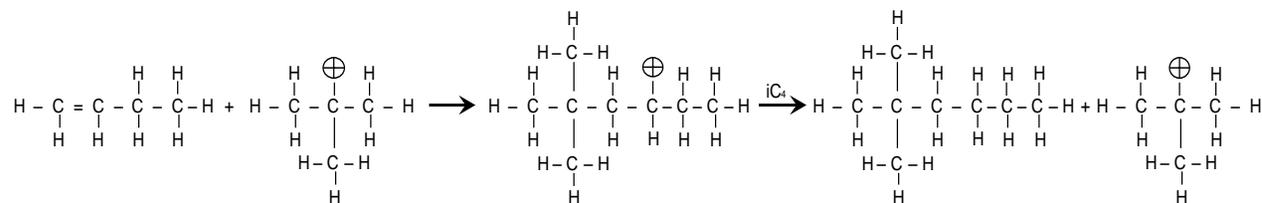
(4)



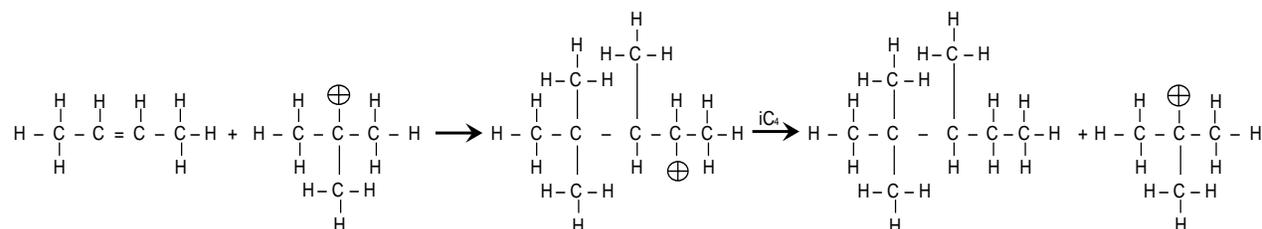
3.1.2 Propagación ⁽¹¹⁶⁾

La propagación involucra a las reacciones de los cationes butil terciarios con las olefinas, para crear un ion carbonio largo, el cual reacciona con el $i\text{C}_4$ y forma Di-Metil Hexano (DMH) y Tri-Metil Pentano. Los hidruros por abstracción, generan isoparafinas plus y nuevos cationes butil terciarios, los cuales se arrastran en una reacción en cadena.

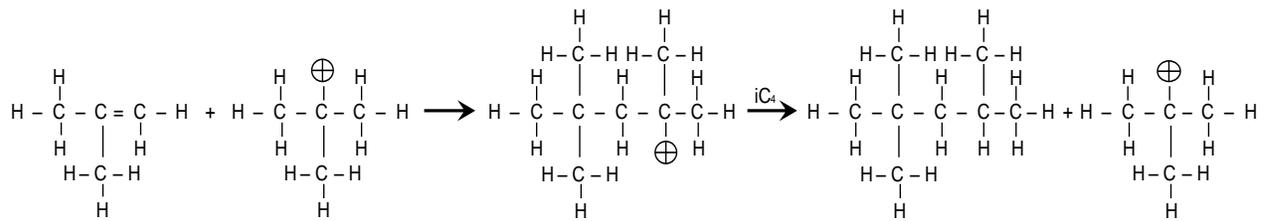
(5)



(6)



(7)

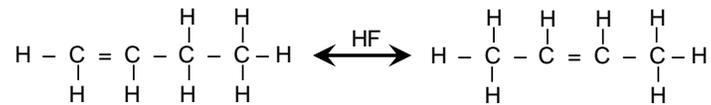


3.1.3 Isomerización ⁽¹¹⁶⁾

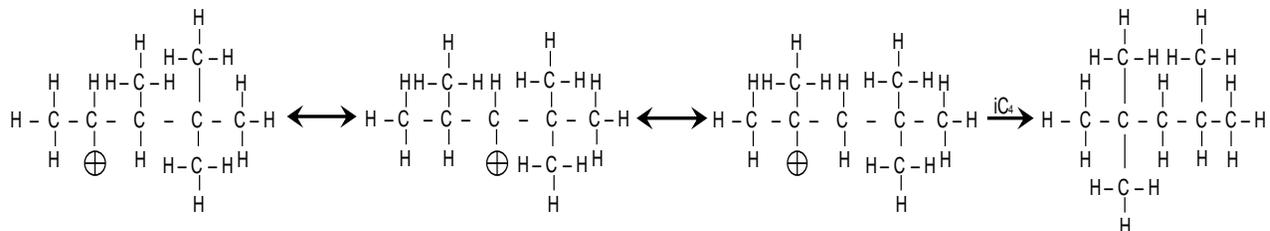
Los ejemplos que se muestran, son 5 posibles tipos y pasos de isomerización que pueden ocurrir en el reactor de alquilación. La reacción (8) es muy importante para la producción de un alquilado con buena calidad en el número de octano, ya que la isomerización del 1-buteno a 2-buteno se favorece por el equilibrio termodinámico, se reduce la producción de los dimetil-hexanos (RON de 55 a 76), y se incrementa la producción de trimetil-pentanos (RON 95 mín.).

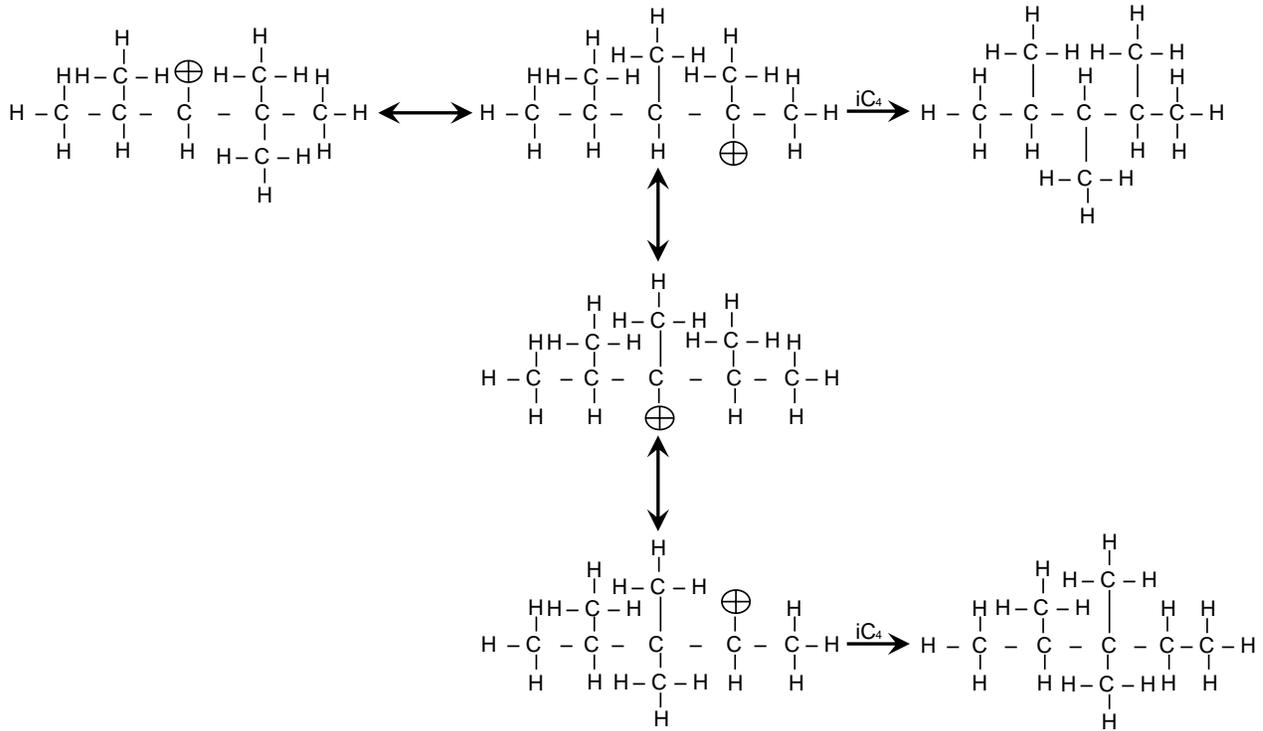
La reacción (9), es un ejemplo de los múltiples pasos posibles, involucrados en la isomerización de iones carbonio largos.

(8)



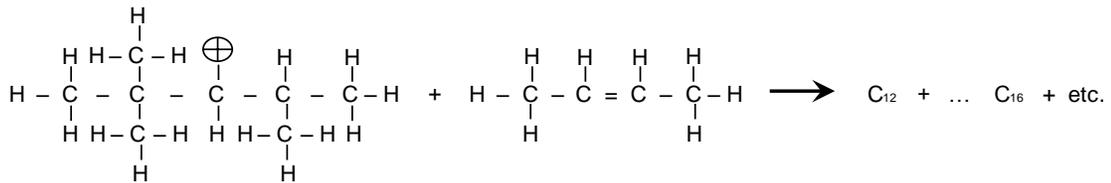
(9)





3.1.4 Polimerización ⁽¹¹⁶⁾

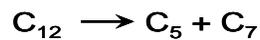
El resultado de la reacción de polimerización son parafinas pesadas, las cuales son indeseables en el sistema de reacción ya que disminuyen la pureza del HF de reciclo, incrementan la temperatura final de ebullición y reducen el octano en el alquilado producto.



3.1.5 Cracking ⁽¹¹⁶⁾

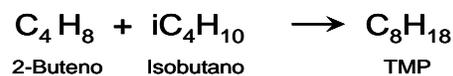
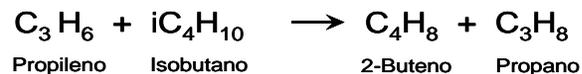
Fragmentación

Los cationes de polímeros largos, son susceptibles a reacciones de cracking, formando fragmentos de varias moléculas con diferentes pesos moleculares, entonces estos fragmentos pueden sufrir extensiones en la alquilación.

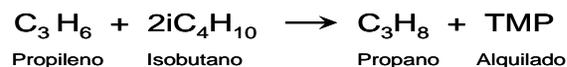


3.1.6 Transferencia de hidrógeno ⁽¹¹⁶⁾

La reacción de transferencia de hidrógeno es más pronunciada cuando se trata de alimentación de olefinas ricas en propileno. El mecanismo de reacción también es vía ion carbonio. Desde el punto de vista del número de octano del alquilado esta reacción de transferencia puede ser deseable, ya que el TMP tiene un número de octano sustancialmente mayor que el del DMH. Sin embargo, el consumo de isobutano es mayor que en la reacción de alquilación de butilenos, debido a que se requieren 2 moléculas de iC_4 para la alquilación del propileno y formar 1 molécula de alquilado, lo cual no es económicamente atractivo.



La transferencia de hidrógeno en una reacción global es la siguiente:



3.2 Defluorinación ⁽¹¹⁸⁾

Muchos procesos han desarrollado esfuerzos recientes en el área de alquilación con HF, que han tenido directamente acercamientos hacia mejoras para procesos seguros y direccionados hacia afectaciones ambientales. Algunos de estos artículos han sido discutidos en diversas ocasiones como opciones de diseño tal que se reduzca el inventario de ácido en los sistemas de reacción y asentamiento y poder ser integrados en programas de reparación general con la finalidad de reducir riesgos.

Estos artículos proveen una actualización en el desarrollo de programas dirigidos hacia métodos de mejora para defluorinación de productos. El resultado de estos datos indica una reducción potencial en el consumo de ácido y alúmina, así como una reducción en los requerimientos de tratamiento de químicos gastados. Esta técnica es de particular interés para la reducción de inventarios de ácido en las unidades de alquilación con HF.

3.2.1 Efecto de las variables de reacción en los fluoruros orgánicos ⁽¹¹⁸⁾

En las unidades de alquilación con HF los fluoruros orgánicos se producen en una reacción intermedia por la adición del HF a una olefina. Muchos de estos fluoruros orgánicos reaccionan, produciendo principalmente productos hidrocarburos (alquilado), a esas condiciones de reacción. Sin embargo, algunos residuos de estos fluoruros permanecen en el efluente del reactor debido a la cinética y posibles limitaciones de equilibrio.

Las principales variables de reacción que afectan la formación de fluoruros orgánicos, son la pureza del ácido, el tiempo y la temperatura de reacción de alquilación con HF. Un incremento en cualquiera de estas variables reducirá la formación de fluoruros orgánicos. Sin embargo, esto tiene consecuencias negativas que deben considerarse, tales como el incremento en la pureza del ácido y la temperatura de reacción, reduciendo el octano del alquilado, aumentando también el tiempo de residencia y con ello, el inventario de ácido.

Desde los años 1960's y 1970's, muchos sistemas de reacción de UOP incluyeron un mezclador-asentador en el efluente del reactor. Este mezclador (o time tank), fue diseñado para proveer una extensión del periodo de contacto del ácido-hidrocarburo en el asentador. Se ha intentado la operación en estas unidades con una reducción en la pureza de ácido y maximizar el octano producto. Altos tiempos de residencia en el mezclador provocan la reducción en la pureza del ácido y los fluoruros orgánicos en el efluente. El inventario de ácido en el mezclador constituye aproximadamente 70% del ácido en la unidad.

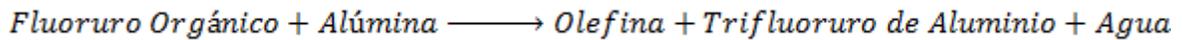
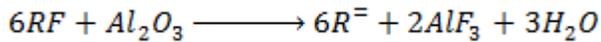
Desde los años 1980's, se ha hecho énfasis en la reducción del inventario de ácido y requerimientos de almacenamiento, lo que permitiría eliminar el mezclador en el diseño de nuevas unidades de alquilación con HF. Se ha reconocido que puede existir un incremento en los fluoruros orgánicos, pero esto también debe extenderse a un incremento en la pureza del ácido. La tendencia en la reducción del octano en el alquilado por una alta pureza del ácido debe ser contrarrestada con un incremento en la cantidad de isobutano de reciclo.

En años recientes se han requerido unidades de alquilación con HF que contienen altas cantidades de olefinas y altos niveles de contaminantes. Los sistemas de regeneración de ácido tienen corridas que se cierran en límites de diseño, haciendo más difícil asegurar incrementos en la pureza de ácido y tiempos de residencia. Los tiempos de residencia se han ido reduciendo por las altas relaciones de carga y reciclo, con lo que se ha ido reduciendo el inventario de ácido. Las tendencias han sido el resultado de incrementos en los niveles de fluoruros orgánicos existentes en la sección de reacción.

3.2.2 Tratamiento con Alúmina ⁽¹¹⁸⁾

Virtualmente todas las unidades de alquilación con HF que producen propano, LPG, butano y alquilado producto, tienen tratadores de alúmina, los cuales tienen la finalidad de eliminar las trazas de fluoruros orgánicos sobre la alúmina a temperaturas elevadas, como

complemento en el procesamiento de productos. Las reacciones generales de este tratamiento son las siguientes:



Durante la operación normal de estos tratadores de alúmina existe un desgaste en la alúmina, la cual debe ser cambiada y recargada con alúmina nueva. La alúmina gastada debe ser enviada al almacén de productos gastados o en algunos países se dispone como tierra de relleno.

Si el contenido de fluoruros orgánicos en las corrientes de butano y alquilado producto son muy altas, eventualmente es posible integrar las instalaciones para el tratamiento con alúmina, como se muestra en la figura 15. No obstante, en muchos de estos casos esto no es una solución deseable ya que se incrementan significativamente los volúmenes de alúmina fresca y producción de alúmina gastada la cual debe disponerse al almacén de productos gastados o como tierra de relleno.

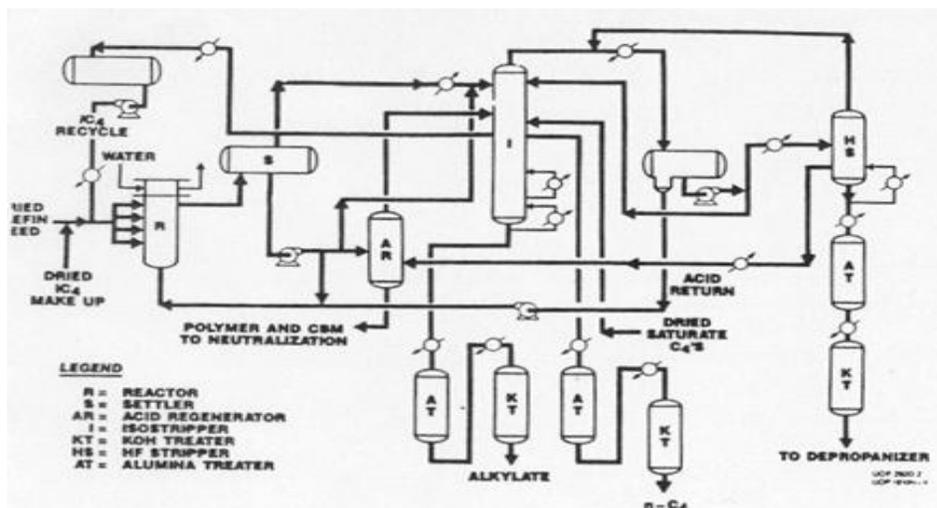
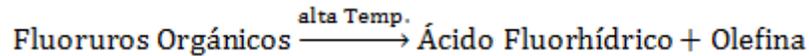
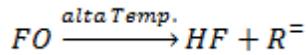


Figura 15.- Unidad de Alquilación UOP con el Sistema de Tratamiento de Alúmina en el Alquilado Producto ⁽¹¹⁸⁾

3.2.3 Defluorinación Catalítica ⁽¹¹⁸⁾

La defluorinación catalítica es la descomposición de fluoruro orgánico, generando HF y la olefina correspondiente; la reacción es la siguiente:



En contraste con las reacciones de tratamiento de alúmina el HF producido por la defluorinación catalítica se dispone para su recuperación y reciclo al propio proceso. Esta defluorinación se arrastra térmicamente por altas temperaturas; es por ello que es deseable la presencia de un catalizador para mantener una alta conversión a temperaturas moderadas.

UOP realizó recientemente un estudio de la defluorinación catalítica, en donde la carga utilizada era rica en butano. El estudio se enfocó a la parte intermedia de la fraccionadora principal (Isostripper) de la unidad de alquilación. El contenido de pentanos y pesados era del 10% peso en adición a los butanos. El contenido de fluoruros orgánicos muestreado era cercano a las 1600 ppm en peso. La carga utilizada dio apertura a varios catalizadores sólidos potenciales de cama fija convencional como reactores de defluorinación catalítica en la planta piloto. El resumen de los resultados del sistema catalítico más efectivo se muestra en la figura 16, en donde fue posible una conversión de fluoruros orgánicos por encima del 90% a condiciones de temperatura relativamente moderadas y un alto espacio velocidad. El sistema catalítico permaneció estable por encima de las 600 hrs. acumuladas de corrida del catalizador, tomando este dato como la vida media del catalizador.

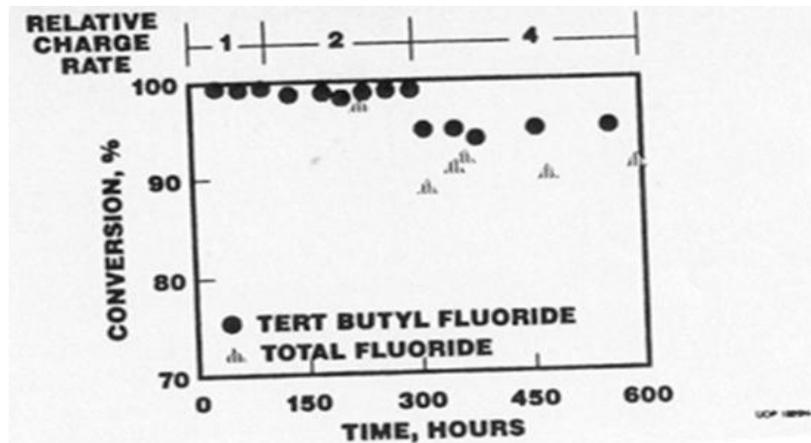


Figura 16.- Resultados en Planta Piloto de la Defluorinación Catalítica (Conversión vs tiempo) ⁽¹¹⁸⁾

Estos resultados motivaron el desarrollo de trabajos adicionales en donde se requiere proveer sistemas catalíticos de defluorinación catalítica con una larga estabilidad térmica.

Adicionalmente la investigación con cargas comerciales, contribuyó a la estabilidad de los efectos de la composición de la carga sobre la cinética de la defluorinación y desactivación del catalizador.

La figura 17 ilustra la integración conceptual de equipos y la defluorinación catalítica en un sistema existente de fraccionamiento. Los butanos y alquilado producto contenidos en las corrientes líquidas son fraccionados de los platos de la fraccionadora principal y bombeados a un reactor de defluorinación. Estas cargas a los reactores de defluorinación deben ser precalentadas para proveer un control de temperatura de defluorinación. El efluente defluorinado se regresa a la torre fraccionadora para que el HF generado en la defluorinación se envíe al reactor de alquilación, por destilación hacia el domo de la fraccionadora principal (Isostripper) de la unidad de alquilación.

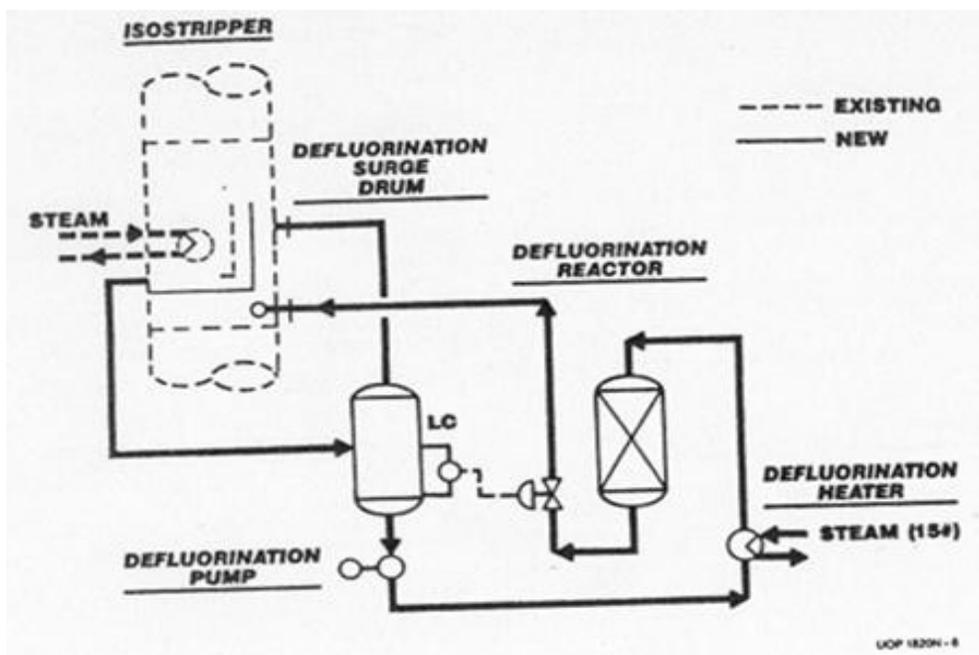


Figura 17.- Integración Conceptual de Equipos para la Defluorinación Catalítica en un Sistema de Fraccionamiento Existente ⁽¹¹⁸⁾

3.2.4 Efectos de la defluorinación sobre el consumo de químicos ⁽¹¹⁸⁾

Para definir el impacto potencial de la defluorinación sobre el incremento de HF y el consumo de alúmina de una unidad de alquilación con capacidad de producción de 5,000 BSPD de alquilado, se establecieron 3 casos de estudio:

Caso 1. Es el caso base con un sistema de reacción con alto inventario de HF mezclador-asentador, e incluye en la operación base tratadores de alúmina para el propano producto.

Caso 2. Asume que el sistema de reacción ha sido modificado para reducir el inventario de HF por la eliminación del mezclador. El consumo de ácido se incrementa debido al incremento de los fluoruros orgánicos en el efluente del reactor. La instalación de tratadores de alúmina en las corrientes de butano y alquilado producto reduce los fluoruros productos por debajo de su nivel inicial, pero el consumo de alúmina se incrementa a 380,000 libras por año.

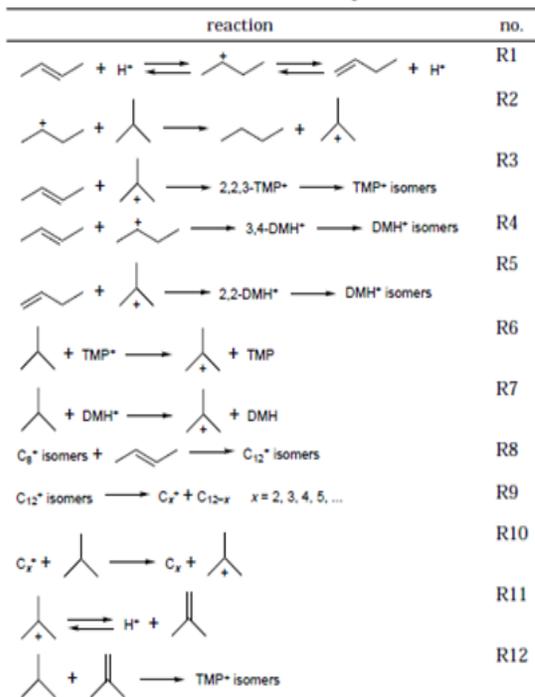
Caso 3. Ilustra la proyección de los efectos utilizando un tratamiento de alúmina para una defluorinación catalítica. Esto asume que el reactor de defluorinación catalítica opera a una conversión de fluoruros orgánicos por encima del 90%. En este caso el consumo de ácido se reduce por debajo del nivel del caso base, las reducciones deben ser significativas tanto para el consumo de ácido como de alúmina, comparadas con la operación del tratamiento de alúmina del caso 2.

Los estudios de laboratorio muestran que la defluorinación catalítica es una opción potencialmente efectiva para la reducción de fluoruros en los productos, así como para la reducción del consumo de HF y requerimientos de disposición de alúmina gastada. El estudio del diseño conceptual indica que el sistema de reacción de defluorinación puede integrarse eficientemente en los sistemas de fraccionamiento existentes, desarrollando trabajos adicionales que se requieran para proveer la estabilidad de estos catalizadores con cargas comerciales, en donde el consumo de alúmina para el tratamiento de butano y alquilado, incrementa los costos a razón de 230,000 USD/año (0.6USD/lb de alúmina).

3.3 Mecanismo de reacción de alquilación con otras tecnologías ⁽¹¹⁸⁾

Los avances en tecnologías de alquilación con catalizadores sólidos y líquidos iónicos se basan en mantener catalizadores ácidos. En muchos o la mayoría de los casos los soportes de los catalizadores son con HF, compuestos fluorados o aluminio, bromo o circonio. De cualquier forma, mantienen los fundamentos de los inicios de la alquilación de isobutano con butenos. En la figura 18 se presenta un resumen de los diferentes mecanismos de reacción que se han encontrado para catalizadores sólidos.

Catalizador USHY Zeolita Ultra Estable H-Y Princeton University
 Mechanism for Isobutane/Butene Alkylation over USHY



Catalizador Y-Zeolita Universidad Simon Bolivar

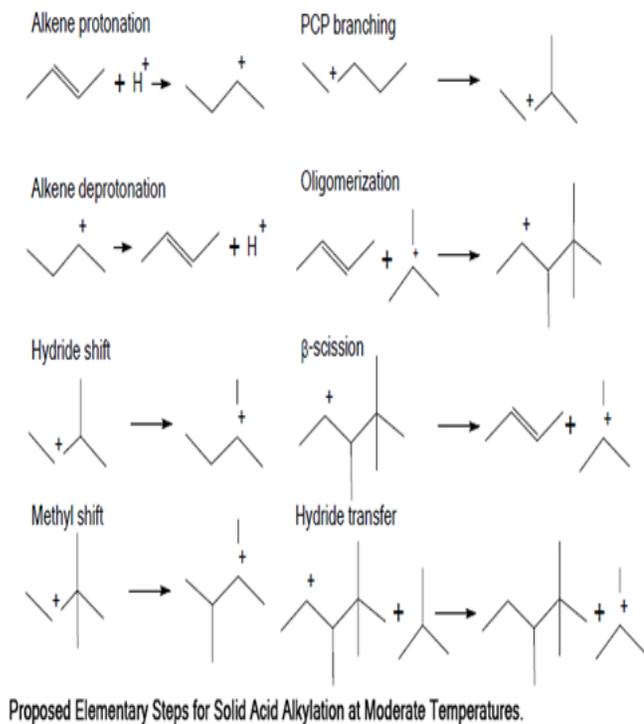


Figura 18.- Diferentes mecanismos de reacción para la alquilación del isobutano y los butenos ⁽¹¹⁵⁾

Compañía	Catalizador	Estado	Temperatura de Operación °C	RON
University of Southern California, Los Angeles CA	Polipiridina hidrofluorada (Relación 90%HF/10%PP) con CO ₂ como solvente	Sólido	20	91.3
Fisher-Tropsch	Resina ácida con ácido fosfórico sólido (TSA)	Sólido	150	87.0
University of Southern California, Los Angeles CA	Ácido trifluorometano sulfónico	Sólido	20	86.3
University of Southern California, Los Angeles CA	Polietenilamina/HF (PEIHF relación PEI 1: HF 22)	Líquido	36	93.7

Capítulo 4

PROCESO DE LA PLANTA DE ALQUILACIÓN N°1, DE LA REFINERÍA “ING. HÉCTOR RAFAEL LARA SOSA” ⁽¹¹¹⁾

4.1 Descripción del proceso de alquilación

La función de la Planta es obtener una gasolina de alto número de octano, con una presión de vapor Reid máxima de 6.0 lb/in^2_g , denominada generalmente alquilado, a partir de la reacción del isobutano con olefinas, principalmente butilenos, en presencia de ácido fluorhídrico, que actúa como catalizador. La corriente de butilenos proviene principalmente de la Planta de Alquilación No.2 (refinado tratado), de la Planta de MTBE (corriente de refinado) y secundariamente de las Plantas FCC, todas localizadas en Cadereyta, N.L., en tanto que el isobutano proviene de esferas de almacenamiento.

La Planta de Alquilación No. 1 tiene la flexibilidad de operar con cargas de refinado de MTBE en un amplio rango de butanos. Se pueden manejar 3 casos de operación, los cuales son definidos en función del contenido de n-butano en la carga:

- a) **Caso Base**, carga de diseño original con un contenido de 15.8 % peso.
- b) **Caso Promedio de operación**, carga con 19.7% peso.
- c) **Caso Máximo o Crítico**, carga con 25 % peso.

La capacidad, rendimiento y flexibilidad de la unidad de Alquilación N°1, de la Ref. “Ing. Héctor R. Lara Sosa”, se definen por:

- El Factor de Servicio, para una operación de 8,000 horas por año, es de 91%.
- La Capacidad y Rendimiento de diseño, es para producir 5,888 BPSD de alquilado. La capacidad máxima será igual a la de diseño y la capacidad mínima será 2,940 BPSD.

- El Rendimiento mínimo de producción de alquilado, debe ser de 1.68 bl alquilado/bl de olefinas totales.

Para la descripción del proceso se consideran las siguientes secciones:

- Sección de Preparación de Carga-Reacción “Hydrisom”.
- Sección de Secado-Alquilación.
- Sección de Fraccionamiento.
- Sección de Columna Debutanizadora-Neutralización.
- Sección de Tratamiento de Efluentes y Manejo de Químicos.

4.1.1 Sección de Preparación de Carga-Reacción Hydrisom

La finalidad de esta sección es preparar la carga (el refinado) proveniente de la Unidad de MTBE, pasando la corriente por un reactor-tubular empacado con alúmina impregnada con 0.05% peso de paladio. Es allí donde se llevan a cabo varias reacciones de las cuales las dos más importantes son: la conversión del butadieno a 1-buteno y la isomerización del 1-buteno a 2-buteno. Otra función de esta sección es eliminar los hidrocarburos ligeros y el dimetil-éter en una torre agotadora para enviarla finalmente a la sección de reacción en donde se lleva a cabo la reacción de alquilación y se obtienen los productos deseados.

La corriente de refinado proveniente de la Unidad de MTBE entra de L.B. a 6.0 kg/cm^2_g y 38°C , se recibe en el Tanque de Balance de Hydrisom FA-101 a 3.9 kg/cm^2_g y 38°C , al cual se le ha instalado internamente una malla coalescedora para separar el agua de la corriente de refinado. Del tanque FA-101 el refinado es succionado por la Bomba de Alimentación a Hydrisom GA-101 A/B con una presión de descarga de 35.2 kg/cm^2_g y enviado a la sección de reacción. La función de la bomba es elevar la presión lo suficiente para alcanzar las condiciones de reacción de hidro-isomerización. Antes de entrar al reactor, el refinado se precalienta, primero en el Intercambiador de Carga a Hydrisom/Fondos del Agotador de DME EA-101A/F, saliendo a una temperatura de 56°C , y después en el Precalentador de Carga a Hydrisom EA-102 A/H a 57°C . La temperatura

óptima de entrada al reactor variará de acuerdo a la composición, la edad del catalizador y a la conversión de reacción deseada. Con catalizador fresco, la alimentación al reactor puede incluso, requerir enfriarse, debido a la alta actividad de éste. A la salida del EA-101 A/F se inyecta una corriente de hidrógeno. El hidrógeno es requerido en la reacción para convertir las trazas de butadieno (que trae el refinado), a buteno, como la reacción de isomerización de 1-buteno a 2-buteno, aunque en este último caso no se consume el hidrógeno. La corriente de hidrógeno se recibe en L.B a $10.0 \text{ kg/cm}^2_{\text{g}}$ y 37°C . En el Tanque Separador de Hidrógeno FA-214 se eleva su presión mediante el Compresor de Hidrógeno GB-101 A/B a $34.1 \text{ kg/cm}^2_{\text{g}}$. Posteriormente se mezcla con la corriente de refinado.

La cantidad de hidrógeno adicionada es muy pequeña. De acuerdo con la composición de diseño se requieren aproximadamente 2.5 moles de hidrógeno por cada mol de butadieno. Esta cifra puede variar un poco, dependiendo de la composición. Aunque no exista butadieno en la alimentación es necesario continuar agregando hidrógeno para la reacción de isomerización.

La corriente hidrógeno/refinado precalentada pasa al Mezclador de Hidrógeno-Carga ME-101 y después al Reactor de Hydrisom DC-101. La mezcla refinado e hidrógeno en fase líquida, descienden sobre la cama del catalizador (alúmina impregnada con paladio).

En el reactor se llevan a cabo varias reacciones; como ya se mencionó las dos más importantes son: la conversión de butadieno a buteno y la isomerización de 1-buteno a 2-buteno. Las reacciones son exotérmicas y la ΔT del reactor es de aproximadamente 10°C .

No todo el hidrógeno que entra al reactor se consume. Los componentes ligeros que entran con el hidrógeno (tales como el nitrógeno y metano) salen del reactor sin reaccionar y deben de removerse de las olefinas antes de enviarse a la sección de Secado-Alquilación, por lo que se envían al Agotador de DME (Dimetil-Éter) DA-101, previo precalentamiento en el Calentador de Carga al Agotador de DME EA-103 a 125°C . Así mismo, también se eliminan las trazas de DME que puedan haberse arrastrado. Estos

componentes ligeros se separan por el domo del agotador mientras que por el fondo se obtienen las olefinas.

Con el fin de remover las trazas de metanol que trae esta corriente, a los vapores que salen por el domo de la torre, se les adiciona una corriente de agua tratada para lavarlos y eliminarlos. Esta agua se recibe de L.B. a $35.0 \text{ kg/cm}^2_{\text{g}}$ y 100°C y se acondiciona con el Enfriador de Agua de Proceso EA-229 A/B para su inyección a control de flujo a la corriente de vapores de la DA-101. La mezcla se enfría en el Condensador del Agotador de DME EA-105 a 61°C , para su posterior separación en el Acumulador del Agotador de DME FA-102 a $15.5 \text{ kg/cm}^2_{\text{g}}$ y 61°C . Tanto el agua como el metanol se colectan en la bota separadora del acumulador del agotador FA-102 de donde se envían al drenaje. Los productos ligeros así como el DME y el hidrógeno, dejan el acumulador del agotador a control de presión y se envían al cabezal de gas combustible a $4.0 \text{ kg/cm}^2_{\text{g}}$ y 44°C .

Los hidrocarburos recibidos en el acumulador de reflujo se retornan en su totalidad a la columna como reflujo, por medio de la Bomba de Reflujo del Agotador de DME GA-102 A/B a $19.0 \text{ kg/cm}^2_{\text{g}}$, a flujo regulado por medio de un control en cascada nivel-flujo.

El calor necesario para efectuar la separación en la torre es proporcionado por el Rehervidor del Agotador de DME EA-104, localizado internamente en la torre agotadora. Por el fondo de la torre agotadora se obtienen las olefinas producto, las cuales se enfrían en el intercambiador de carga a hydrisom/fondos del agotador de DME EA-101 A/F y en el Enfriador de Olefinas EA-106 A/B a 38°C , enviándose a control de flujo en cascada con nivel a la torre DA-101 a la sección de secado-alquilación, a una presión de $13.6 \text{ kg/cm}^2_{\text{g}}$.

4.1.2 Sección de Secado-Alquilación

En esta sección se mezclan diferentes corrientes para enviarse al reactor de alquilación. En L.B. se reciben dos corrientes de olefinas: una proviene de la Unidad FCC a $13.4 \text{ kg/cm}^2_{\text{g}}$ y 38°C , y la otra es refinado tratado de la Planta de Alquilación N°2, que entra a $6.0 \text{ kg/cm}^2_{\text{g}}$ y 38°C . Esta es la corriente que normalmente se procesa, la cual se recibe en

el Tanque de Balance de Butilenos FA-201, al cual se le ha instalado internamente una malla coalescedora para separar el agua de la corriente de butileno. El tanque opera a 3.8 kg/cm²_g y 38°C. De este tanque, los butilenos son succionados por la Bomba de Alimentación de Butilenos GA-201 A/B y enviados a los Secadores de Carga Olefínica FF-201 A/B, a una presión de descarga de 17.0 kg/cm²_g. Antes de entrar a los secadores se mezclan con una corriente de isobutano fresco proveniente del Tanque de Balance de Isobutano FA-203, por medio de la Bomba de Alimentación de Isobutano GA-203 A/B, a 17.0 kg/cm²_g. El tanque recibe el isobutano de L.B. a 8.0 kg/cm²_g y 38°C, controlando su flujo por medio de un control cascada nivel-flujo.

En los secadores se absorbe el agua contenida en la mezcla olefinas-isobutano. De los dos secadores, uno opera normalmente mientras el otro se regenera. La regeneración se efectúa cada 24 horas. Los secadores operan a 13.6 kg/cm²_g y 39°C. Estos secadores están empacados de alúmina desecante para su operación.

A la mezcla seca de olefinas-isobutano efluente de los secadores, se le une la corriente de butilenos proveniente de la sección de Hydrisom, para entrar al mezclador tipo "T" ME-201, en donde se mezcla también la corriente de isobutano de recirculación proveniente de la sección de fraccionamiento, para finalmente enviarse a la sección de alquilación.

En esta sección se lleva a cabo la reacción de alquilación de la mezcla isobutano-olefinas en presencia de HF. La mezcla de hidrocarburos que sale del mezclador se envía a los Enfriadores de Ácido EA-203 A/B, a 12.8 kg/cm²_g y 38°C, en donde se combina con el ácido fluorhídrico recuperado proveniente del fondo del asentador de ácido a 41°C para dirigirse como alimentación al Asentador de Ácido DA-201, en donde se separa el ácido de los hidrocarburos.

A las líneas de salida del domo de los enfriadores de ácido por las que circula la mezcla hidrocarburos-HF que van al asentador de ácido se les conoce como "tubos verticales ascendentes" o "reactores elevadores", y es en donde se llevan a cabo las reacciones de alquilación. En las líneas de salida de agua de enfriamiento del EA-203 A/B se adiciona un

analizador de Ion fluoruro el cual es un instrumento nuevo utilizado para monitorear fugas de HF.

El asentador de ácido es un recipiente vertical, el cual se localiza a 15m sobre los enfriadores EA-203 A/B. El asentador de ácido DA-201 recibe la mezcla de los reactores elevadores entrando a éste abajo del plato del fondo. En este equipo se separan del HF los hidrocarburos, productos de la reacción.

Los hidrocarburos se separan dentro del asentador por diferencia de densidades, quedando éstos en la parte superior, mientras el HF, por su mayor densidad se acumula en el fondo. Los hidrocarburos se extraen por la parte lateral del mismo, enviándose a la sección de fraccionamiento, a 9.6 kg/cm²_g y 41°C.

Al asentador retornan, para reutilizarse, tanto la corriente de ácido de alta pureza proveniente de agotador de Acido DA-205, como la corriente de ácido recuperado de las piernas de los tanques acumuladores de reflujo de las columnas deisobutanizadora y depropanizadora.

Del asentador de ácido, el ácido acumulado en el fondo fluye a los enfriadores de ácido EA-203 A/B de donde parte se mezcla con los hidrocarburos para dirigirse a los reactores elevadores y parte se envía para regenerarse (eliminando las impurezas formadas), en la Columna Regeneradora de Ácido DA-202, por medio de la Bomba de Alimentación a Regeneradora de Ácido GA-204. Posteriormente se envía a control de flujo, al Vaporizador Ácido EA-204, y de ahí a la columna DA-202.

La regeneración del ácido tiene el propósito de mantener el HF a la mayor pureza posible (95% peso). El ácido se va degradando con el uso formando fluoruros orgánicos y aceites solubles en ácido (ASAS), por lo que es necesario regenerarlo para eliminar estas impurezas. Ésto se lleva a cabo en una Columna Regeneradora de Ácido DA-202, la cual opera en los domos a 9.5 kg/cm²_g y 148°C y en los fondos a 9.5 kg/cm²_g y 149°C. La regeneración del ácido se efectúa introduciendo dos corrientes de iC₄'s provenientes del

fondo de la columna depropanizadora. Una de las corrientes entra por el domo en el plato No. 3 como reflujo y la otra, previo calentamiento, entra por el fondo de la columna como corriente de agotamiento. Por el domo de la columna DA-202 sale el ácido concentrado junto con los hidrocarburos para reutilizarse en el asentador de ácido. Por el fondo de la regeneradora salen las impurezas, el agua y los aceites solubles en ácido (ASAS) para lavarse y neutralizarse con una solución de sosa cáustica al 5% peso, eliminándole el HF libre que pueda arrastrar.

Esto se efectúa en el Tanque de Lavado Cáustico de Asas FA-204 al cual se le ha instalado un Calentador del Tanque Lavador de Asas. EA-250, previa mezcla con la corriente de fondos de la DA-202 en el Mezclador de solución Cáustica-ASAS ME-202. La corriente de solución de sosa cáustica se precalienta antes de mezclarse, en el Calentador/Enfriador de Asas Cáusticas EA-206 A/C.

Una vez neutralizadas las ASAS se envían al tanque de Almacenamiento de Combustóleo FB- 301, para quemarse junto con el combustóleo en el calentador de fuego directo de la columna deisobutanizadora BA-201 A/B. La solución de sosa cáustica se recircula mediante la Bomba de Circulación de ASAS Cáusticas GA-205 A/B.

4.1.3 Sección de Fraccionamiento

La finalidad de esta sección es separar el propano, el butano e isobutano del alquilado producto. Las corrientes de propano y butano se tratan antes de enviarse como producto.

4.1.4 Columna Deisobutanizadora DA-203

Los hidrocarburos procedentes del asentador de ácido se envían con la bomba GA-207 A/B a control de flujo, al intercambiador-fondos de la deisobutanizadora EA-208 a 56°C, y posteriormente al calentador de carga a la deisobutanizadora EA-209 para precalentarse hasta 70°C, para dirigirse a la columna deisobutanizadora DA-203, entrando por el plato No. 39. En esta columna se separa el propano y el isobutano por el domo, el butano y el

alquilado producto se separan por el fondo. Para efectuar la separación de componentes se suministra calor en el fondo por medio del calentador de fuego directo de la columna deisobutanizadora BA-201 A/B y por el plato 39, por medio del calentador con vapor de la deisobutanizadora EA-211, saliendo a 76°C.

Por el domo de la columna que opera a 11.3 kg/cm²_g y 74°C, se obtienen los vapores de HF, propano e isobutano, los cuales pasan por el condensador de la deisobutanizadora EA-210 A/F, saliendo a 43°C, y la fase líquida se recibe en el Acumulador de la deisobutanizadora FA-206 que opera a 10.2 kg/cm²_g.

El acumulador FA-206 cuenta con una pierna en donde se separa el ácido fluorhídrico y se envía a control de nivel al asentador de ácido para su reutilización.

De los hidrocarburos líquidos separados en el acumulador FA-206, una parte se retorna al plato No. 49 de la columna como reflujo, por medio de la bomba de reflujo de la deisobutanizadora GA-208 A/B, a una presión de descarga de 15.3 10.2 kg/cm²_g; otra parte se envía como alimentación a control de flujo, a la columna depropanizadora, por medio de la bomba de alimentación a la depropanizadora GA-210 A/B; una última parte, se envía a enfriarse en el enfriador isobutano recirculado de la deisobutanizadora EA-217A/C a 38°C para utilizarse como iC₄ de recirculación, uniéndose con una parte de los hidrocarburos del fondo de la columna depropanizadora.

Del producto del fondo de la DA-203, una parte se enfría en el Enfriador de la Corriente de Lavado de la bomba de alimentación a la deisobutanizadora EA-212A/C, y se envía como sello líquido a la bomba de alimentación a la deisobutanizadora GA-207 A/B y otra parte se envía como alimentación a la columna debutanizadora DA-206 por medio de un control en cascada nivel-flujo.

4.1.5 Columna Depropanizadora DA-204

Una de las corrientes de hidrocarburo del acumulador de reflujo de la columna deisobutanizadora es succionada por la bomba de alimentación a la depropanizadora GA-210 A/B. Se precalienta en el intercambiador Carga/Fondos de la Depropanizadora EA-213A/F y se alimenta al plato No. 11 de la Columna Depropanizadora DA-204. Por el domo de la DA-204, que opera a $20.1 \text{ kg/cm}^2_{\text{g}}$ y 56°C , se separan el propano y el HF, el cual se condensa en el Condensador de la Depropanizadora/Agotador HF EA-214 y se colecta en el Acumulador de Depropanizadora/Agotador HF FA-207 a $19.7 \text{ kg/cm}^2_{\text{g}}$. El HF colectado en el acumulador se separa en una pierna localizada en el fondo del mismo y se envía a control de nivel al asentador de ácido para reciclarse.

Los hidrocarburos colectados en el acumulador FA-207 son enviados por la Bomba de Reflujo de la Depropanizadora GA-211 A/B a $22.9 \text{ kg/cm}^2_{\text{g}}$, una parte como reflujo a la columna a control cascada temperatura/flujo, y la otra parte al Agotador Ácido DA-205. Los vapores no condensados recibidos en el FA-207 pasan al Absorbedor de Gas de Venteo FA-208, en donde se enfrían y condensan para recuperar el propano y el HF. Los gases no-condensables son venteados periódicamente hacia el Neutralizador de Relevo Ácido DA-207. Los hidrocarburos pasan al rehervidor de vapor tipo kettle EA-215 de la Depropanizadora, por el fondo de la columna, una parte de los hidrocarburos se evapora para retornar al fondo de la columna, y la otra, los hidrocarburos pesados, se enfría primero en el intercambiador EA-213A/F y después en el Enfriador de Fondos de la Depropanizadora EA-216A/B para dividirse en 6 corrientes: Una de las corrientes se envía como sello a la Bomba de Reflujo de la Deisobutanizadora GA-208 A/B; otro como sello a la Bomba de Alimentación a la Depropanizadora GA-210 A/B; otra más como $i\text{C}_4$ de recirculación, uniéndose primero con la corriente de domos de la columna deisobutanizadora; la cuarta corriente se envía como $i\text{C}_4$ de reflujo a la Columna Regeneradora de Ácido DA-202; una más como $i\text{C}_4$ agotado a la torre agotadora de ácido; y la última como sellos a la Bomba de Alimentación de torre Regeneradora de Ácido GA-204.

4.1.6 Neutralizador de Relevo Ácido DA-207

La función de este equipo es neutralizar todos los gases de relevo ácidos así como los no-condensables ácidos del domo del tanque acumulador de propano FA-207, haciéndolos reaccionar en contracorriente con una solución cáustica. Los gases no condensados en el absorbedor de gas de venteo FA-208 son venteados periódicamente hacia el neutralizador DA-207 en donde entran por un tubo sumergido en una solución cáustica (aprox. 5% de NaOH).

Los productos provenientes del cabezal de relevo ácido así como del domo del tanque de balance de ASAS FA-205 llegan también al neutralizador, solo que estas corrientes se introducen en una parte más alta que los gases del Absorbedor de Gas FA-208. Por el fondo del neutralizador se tiene la Bomba de Circulación de Corriente Cáustica GA-216 A/B a una presión de 6.2 kg/cm^2_g , la cual recircula la solución cáustica del fondo al domo, lavando los gases que ascienden a través de éste, al ponerse los flujos en contracorrientes. Los gases salen por el domo del neutralizador hacia el Tanque Separador de Hidrocarburos FA-301 para finalmente irse al quemador.

4.1.7 Agotador de Ácido DA-205 y Tratamiento de Propano Producto

El propano con pequeñas cantidades de HF, se envía a control de flujo al Agotador de Ácido, DA-205, que opera en domos a 21.1 kg/cm^2_g y 56°C y por los fondos a 21.1 kg/cm^2_g y 61°C .

La función del agotador es separar y recuperar la mayor cantidad posible de HF por el domo de la columna para reutilizarse. Esta columna está empacada con anillos Rasching de carbón de 3/4". Para eficientar la operación se le adiciona un sistema redistribuidor. Para efectuar la separación en el agotador se tiene el Rehervidor del Agotador de Ácido EA-218, el cual proporciona el calor necesario al fondo de la columna para evaporar el HF. El ácido separado por el domo se envía de regreso, a control de presión al tanque

acumulador de reflujo de la depropanizadora FA-207 previo paso por el Condensador de Depropanizadora/Agotador de HF EA-214.

El propano, aún con trazas de HF y fluoruros orgánicos, sale por el fondo de la agotadora, dividiéndose en dos corrientes: una que se enfría en el Enfriador de Propano EA-219 A/E y se bifurca enviando una parte como sello a la bomba de reflujo de la depropanizadora GA-211 A/B y otra normalmente sin flujo, que se envía a mezclarse con la corriente de recirculación de isobutano proveniente del domo de la deisobutanizadora y del fondo de la depropanizadora.

La otra corriente que sale del fondo del agotador, se sobrecalienta al pasar primero por el Intercambiador Carga/Efluente de Defluorinador de Propano EA-220 a una temperatura de 59°C. Luego pasa al Calentador de Carga al Defluorinador de Propano EA-221, donde se calienta a una temperatura de 177°C. De ahí pasa al Tanque Defluorinador de Propano FA-209 A/B en flujo descendente, en donde se disminuye el contenido de fluoruros orgánicos del propano a valores entre 0-10 ppm en peso. Los defluorinadores están empacados con alúmina activada, la cual reacciona con los fluoruros orgánicos descomponiéndolos en olefinas y HF. A su vez, la mayor parte del HF reacciona con la alúmina activada para formar fluoruro de aluminio y agua, enviándose éstos por la purga a la fosa FE-203.

El efluente de los defluorinadores se enfría al pasar a través del intercambiador EA-220 y del Condensador de Propano EA-222 equipo tipo placas selladas, saliendo a una temperatura de 38°C, para dirigirse al Tratador de Propano con KOH FA-210.

El tratador de propano es un recipiente vertical empacado con hojuelas de KOH, en donde la corriente de propano fluye ascendentemente y reaccionando las trazas de HF con el KOH para formar fluoruro de potasio y agua. Estos productos forman un lodo que debe purgarse periódicamente hacia la fosa FE-203.

El propano libre de fluoruros orgánicos sale por el domo del tratador de KOH, hacia la Bomba de Propano Producto GA-212 A/B a una presión de $22.7 \text{ kg/cm}^2_{\text{g}}$ para ser enviado como producto a L.B. a control de presión.

4.1.8 Columna Debutanizadora DA-206 y Tratamiento de n-Butano

La corriente principal del fondo de la columna deisobutanizadora DA-203, se envía a control de cascada nivel-flujo como alimentación a la Columna Debutanizadora DA-206, por el plato 25 ó 29. La finalidad de esta columna es la de separar por el domo los n-butanos y por el fondo obtener el alquilado producto.

Los vapores que salen por el domo que opera a $5.3 \text{ kg/cm}^2_{\text{g}}$ y 59°C se condensan en el Condensador de la Debutanizadora EA-223A/B a 43°C , recibándose en el Acumulador de la Debutanizadora FA-211. El líquido colectado es enviado por la Bomba de Reflujo de Debutanizadora GA-213 A/B a una presión de descarga de $8.8 \text{ kg/cm}^2_{\text{g}}$, una parte como reflujo a la columna, y la otra como producto a tratamiento hacia los defluorinadores.

La corriente de hidrocarburos fluye por el fondo de la columna, hacia el Rehervidor de la Debutanizadora tipo Kettle EA-224, el cual proporciona por medio de vapor, el calor necesario para efectuar la separación del n-butano del alquilado. Por el domo de éste salen los hidrocarburos vaporizados, retornando a la columna, y por el fondo del rehervidor sale el alquilado, para enfriarse al pasar primero por el intercambiador EA-208, enfriándose a 66°C , y después en el Enfriador de Alquilado Producto EA-228A/B.

El alquilado frío se envía a control de presión por medio de la Bomba de Alquilado Producto GA-215 A/B a $8.9 \text{ kg/cm}^2_{\text{g}}$. El alquilado se envía a límite de batería a $6.5 \text{ kg/cm}^2_{\text{g}}$ y 38°C .

El n-butano producto procedente del acumulador de reflujo FA-211 es tratado antes de salir de la Unidad. Para ello se sobrecalienta pasando primero por el Intercambiador Carga-Efluente a Defluorinador de Butano EA-225 y después por el Calentador de

Carga/Efluente a Defluorinador de Butano EA-226, saliendo a una temperatura de 204°C. De ahí pasa por el Tanque de Defluorinador de Butano FA-212 A/B, en flujo descendente, en donde se reduce el contenido de fluoruros orgánicos a valores entre 0-10 ppm en peso. Los defluorinadores están empacados con alúmina activada, la cual reacciona con los fluoruros orgánicos, descomponiéndolos en olefinas y HF. A su vez, la mayor parte de HF reacciona con la alúmina activada para formar fluoruro de aluminio y agua que debe purgarse periódicamente hacia la fosa de neutralización FE-203.

La corriente efluente de los defluorinadores se enfría al pasar a través del intercambiador EA-225, saliendo a 79°C, y posteriormente en el Condensador de Butano EA-227A/B para dirigirse al tratador de butano FA-213.

El tratador de n-butano es un recipiente vertical empacado con hojuelas de hidróxido de Potasio (KOH) por donde la corriente de n-butano fluye ascendentemente, reaccionando las trazas de HF que trae este con el KOH para formar fluoruro de potasio y agua. Estos últimos productos se asientan en el fondo del tratador, teniendo que ser purgados periódicamente hacia la fosa de neutralización FE-203.

El n-butano producto libre de fluoruros orgánicos sale por el domo del tratador hacia la Bomba de Butano Producto GA-214 A/B para ser enviado, a control de presión, como n-butano producto a L.B., a 6.0 kg/cm²_g y 38°C.

4.1.9 Sección de Tratamiento de Efluentes y Manejo de Químicos

En esta sección se realiza la neutralización con cloruro de calcio de las corrientes cáusticas gastadas provenientes de esta planta.

4.1.10 Fosas FE-201, FE-202 y FE-203

La función de la Fosa de Mezclado de Sosa Gastada FE-201 es la de coleccionar, mezclar y neutralizar las diferentes corrientes de sosa gastada de esta unidad.

Las corrientes intermitentes de sosa gastada provenientes del neutralizador de ácido DA-207, por medio de la bomba GA-216A/B y del tanque lavador cáustico FA-204 por medio de la bomba GA-205, se colectan en la fosa de mezclado de sosa gastada FE-201. Esta fosa tiene una capacidad aproximada de 136 m³. La sosa gastada es neutralizada con una solución al 32% peso de cloruro de calcio (CaCl₂).

Con el fin de efectuar un buen mezclado se cuenta con un sistema de inyección de aire cuya tubería llega al fondo de la fosa, en donde se tiene un arreglo que permite que con el burbujeo se logre una reacción de neutralización eficiente, se mantengan suspendidos los sólidos formados y se transfiera su contenido a la fosa de precipitación de fluoruro de calcio FE-202. Se tiene una línea de dosificación de solución al 5% peso de NaOH, la cual se utiliza para ajustar el pH en la fosa y tener una adecuada precipitación.

La mezcla de sosas neutralizadas fluye hacia la Fosa de Precipitación de Fluoruro de Calcio FE-202, manteniendo un tiempo de residencia adecuado para asegurar una apropiada precipitación de fluoruro de calcio, el cual se eliminará cada 4 o 6 meses por medio de una aspiradora o bomba de vacío hacia un camión, para su disposición final como relleno de suelos. Este lodo contendrá aproximadamente 30% de sólidos. Finalmente, el agua clarificada de esta fosa se envía al sistema general de tratamiento de efluentes de la refinería.

La sección cuenta con una tercera fosa, FE-203, Fosa Neutralizadora de Soluciones Cáusticas Gastadas, en donde se colectan los drenajes y drenes ácidos, así como las purgas de los tratadores de KOH. Esta fosa también cuenta con un arreglo de tubería en el fondo de la misma en donde se inyecta aire para mezclado. La neutralización se efectúa por medio de la adición manual de carbonato de sodio (Na₂CO₃). El vaciado del líquido neutralizado en esta fosa se efectúa por medio de la bomba de neutralización de soluciones cáusticas gastada GA-219 A/B, la cual podrá recibir la fosa FE-201.

Las tres fosas cuentan con tomas de muestras para poder analizar sus respectivos contenidos. La fosa FE-203 cuenta con una línea de recirculación, la cual entra en

funcionamiento cuando el agua colectada en la fosa FE-203 contenga cantidades significativas de ácido.

4.1.11 Tanque de Dilución de Solución Cáustica FB-203

En el tanque de dilución de solución cáustica FB-203, se prepara la solución al 5% en peso de NaOH que se utiliza en el neutralizador DA-207, en el tanque de lavado cáustico de asas FA-204 y la fosa FE-201.

La sosa con una concentración del 48% en peso se recibe en el tanque atmosférico FB-203. Para hacer la dilución se tiene una línea de condensado localizada en la línea de succión de la bomba GA-217. Una vez que se haya hecho nivel de sosa y se haya completado con la cantidad requerida de condensado se recircula hacia el mismo tanque FB-203. Sobre la línea de succión de la bomba se tiene una toma de muestra poniendo en operación la bomba GA-217 ó GA-220 para analizar y decidir cuándo se encuentra preparada la solución de sosa al 5%. Una vez lista esta operación se envía la solución de sosa para reposición en los equipos DA-207 y FA-204.

4.1.12 Tanque de Cloruro de Calcio FB-204

El tanque FB-204 es de preparación de la solución de cloruro de calcio al 32% en peso, la cual se utiliza en la fosa FE-201. Se suministra el cloruro de calcio por medio de una pipa y se introduce al tanque por la boquilla especial de alimentación de cloruro de calcio. La dilución se prepara inyectando condensado de baja por medio de la línea de succión de la Bomba de Cloruro de Calcio GA-218. La mezcla se efectúa recirculando al tanque por una línea y una vez preparada la solución se envía a la fosa FE-201 mediante la bomba GA-218.

El tanque FB-204 es un tanque atmosférico y cuenta con un indicador de nivel. La verificación de la concentración de la dilución se realiza tomando una muestra de la toma localizada en la succión de la bomba GA-218.

4.2 Variables de proceso a controlar ⁽¹¹⁸⁾

4.2.1 Temperatura de reacción de alquilación (Ver figura 19)

La temperatura de reacción es una de las más importantes variables de proceso, porque tiene una influencia significativa en el número de octanaje del producto. Prácticamente todos los reactores de unidades de alquilación se operan por debajo de los 38°C (100°F). El control de la temperatura de reacción a este nivel, o por abajo, es crítico, debido a la considerable cantidad de calor producido por la reacción. A temperaturas por arriba de los 38°C (100°F), puede ocurrir un descenso en el número de octano del alquilado, un incremento en la temperatura final de ebullición y a veces un incremento en el consumo de isobutano. Por encima de los 49°C (120°F), las reacciones secundarias se tornan excesivas y se da un deterioro rápido en la calidad del alquilado, en caso de llegar a una emergencia por manejar temperaturas de 49°C (120°F) ó más en el ácido de reciclo de la sección de reacción de alquilación, se recomienda que la alimentación de butilenos se corte a la unidad de alquilación.

4.2.2 Tiempo de residencia en el reactor de alquilación (Ver figura 19)

De acuerdo a como se reduzca el tiempo de residencia en el reactor de alquilación, se incrementará la producción de fluoruros orgánicos en el alquilado producto. Sin embargo esta reducción de tiempo de residencia en el reactor, está limitada por la capacidad de asentamiento del HF en el Asentador de HF DA-201, en caso contrario el incremento del tiempo de residencia en el reactor de alquilación, ocasiona el arrastre de HF en mezcla con hidrocarburos a la sección de fraccionamiento, este exceso de HF en la sección de fraccionamiento ocasiona corrosión en los platos superiores de la fraccionadora principal DA-203, alquilado producto manchado y con HF libre.

4.2.3 Presión del sistema de reacción de alquilación

La presión del sistema de reacción de alquilación, no es una variable de control crítica. Sin embargo, debe ser lo suficientemente alta para mantener todo el hidrocarburo en estado líquido, ya que cualquier burbuja de vapor evita que el HF se asiente.

4.2.4 Relación isobutano-olefinas (Ver figura 19)

La relación isobutano-olefinas normalmente debe ser 12:1 lo que asegura en forma adecuada la reacción entre butilenos e isobutano, si se aumenta esta relación, aumenta el número de octano, disminuye la temperatura final de ebullición del alquilado producto, disminuye la producción de ASAS y su concentración en el HF de recicló. Debido a las ventajas de altas relaciones isobutano-olefinas, históricamente se ha maximizado el flujo del isobutano de recicló, de acuerdo con la capacidad de la torre deisobutanizadora DA-203 para este caso. La principal razón de ésto es por cuestiones energéticas de la unidad. Una limitación en el uso de valores altos de esta relación es el arrastre de HF en el isobutano de recicló, debido a altos tiempos de residencia en el reactor de alquilación.

4.2.5 Concentración ó pureza del HF de recicló (Ver figura 19)

La pureza del HF de recicló es resultado principalmente de una operación eficiente de las secadoras de carga, el contenido de 1,3-butadieno y azufre total en la corriente de butilenos de carga, las condiciones de operación de la sección de reacción, así como el índice y la eficiencia de regeneración del HF. La acción del HF de recicló en las reacciones es un fenómeno complejo y depende del tipo y de las cantidades de los diluentes, como se explica en el capítulo 2 de esta tesis.

El aumento en el contenido de los contaminantes de la corriente de butilenos de carga, reduce la pureza y fuerza del HF. La pureza óptima del HF de recicló varia en todas las unidades de alquilación, dependiendo del diseño, inventario de HF, contaminantes en la corriente de butilenos de carga y de las condiciones de operación. En general, se

recomienda que la pureza de HF de recicló se mantenga entre 88.0 y 93.0% peso de HF ⁽¹¹⁸⁾. Si la pureza del HF de recicló es baja, se tendrá un alto contenido de fluoruros orgánicos en los productos (propano, n-Butano y alquilado). Otro problema ocasionado por esta causa es que el HF de recicló es más difícil de asentar, generando un arrastre de HF al sistema de fraccionamiento de isobutano. En algunos casos en los que las unidades operan con altas purzas de HF de recicló en el rango de 92.0 a 93.0% peso, se mejora el asentamiento del HF y disminuye el arrastre de HF a la sección de fraccionamiento de isobutano; sin embargo, disminuye notablemente el número de octano en el alquilado producto.

El contenido de agua (H₂O) en el HF de recicló, está en función del desempeño de las secadoras de carga, la torre agotadora de DME y la eficiencia de la torre de regeneración de HF. Normalmente la concentración del agua en el HF de recicló debe estar en el rango de 0.5 y 1.0% en peso.

Cuando se tienen concentraciones de agua mayores a 1.0% en peso en el HF de recicló, las velocidades de corrosión en el acero al carbón son muy altas. Históricamente las concentraciones de 5.0% en peso de agua ó más en el HF de recicló, se consideran puntos extremos de daños de corrosión en materiales y se recomienda que la alimentación de butilenos se corte a la unidad de alquilación y se elimine la humedad en la regeneradora de HF, hasta disminuir al rango de agua entre 0.5-1.0% en peso.

Concentraciones menores a 0.5% peso de agua en el HF de recicló, ocasionan pérdida del número de octano en el alquilado producto y una temperatura final de ebullición alta por el incremento en la formación de ASAS.

4.2.6 Relación HF de recicló-Hidrocarburos (Ver figura 19)

Normalmente la relación HF de recicló-Hidrocarburos debe ser 4:1 (en procesos con licencia de UOP esta relación se maneja en un rango de 0.7 a 1.5). Si se usan valores menores se favorece la formación de ASAS y fluoruros orgánicos en los productos, así

como también disminuye la producción de alquilado. Valores mayores a 4 no tienen beneficio alguno, a menos de querer una mejor turbulencia en el reactor de alquilación.

Para el caso de la Planta de Alquilación N°1 con licencia de Phillip's Petroleum Company, no se tiene un control del flujo del HF de reciclo, ya que éste se encuentra en movimiento por la diferencial de densidad entre el HF de reciclo y los hidrocarburos del asentador de HF DA-201.

4.2.7 Número de octano del alquilado producto (Ver figura 19)

La producción de combustibles para motores de alto octano, es la razón principal para la existencia de los procesos de alquilación. El número de octano del alquilado producto está en función de las condiciones de operación del sistema de reacción de alquilación y de las propiedades de alimentación de butilenos discutidas con anterioridad. Las razones principales para una reducción del número de octano en el alquilado producto son:

- Incremento en la temperatura de reacción de alquilación.
- Reducción de la relación isobutano-olefinas.
- Disminución de la concentración de 2-buteno en la alimentación de butilenos al sistema de reacción de alquilación.

En algunas unidades de alquilación el número de octano para combustibles automotrices se incrementa fraccionando el alquilado pesado, lo que permite su uso como combustible para aviación.

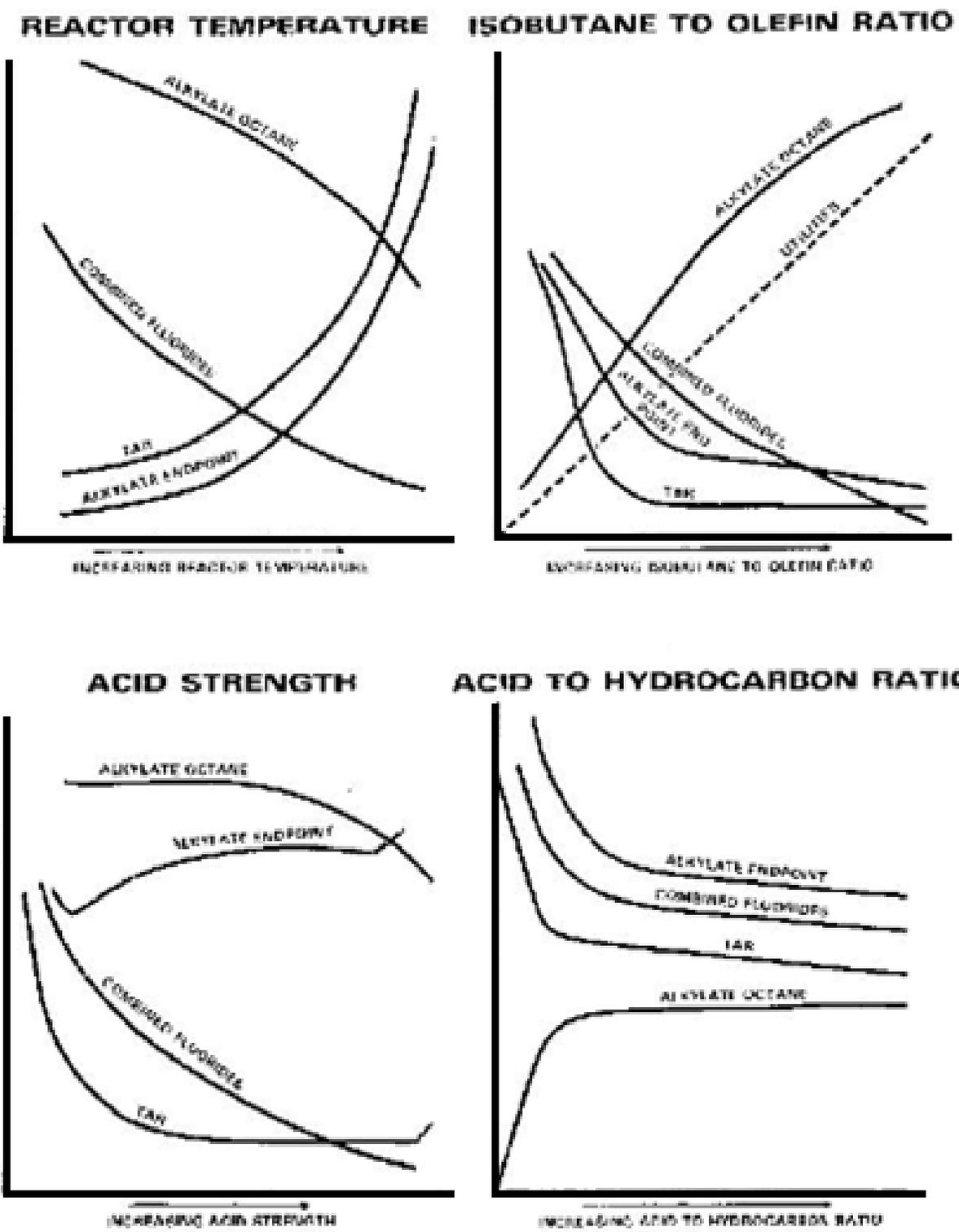
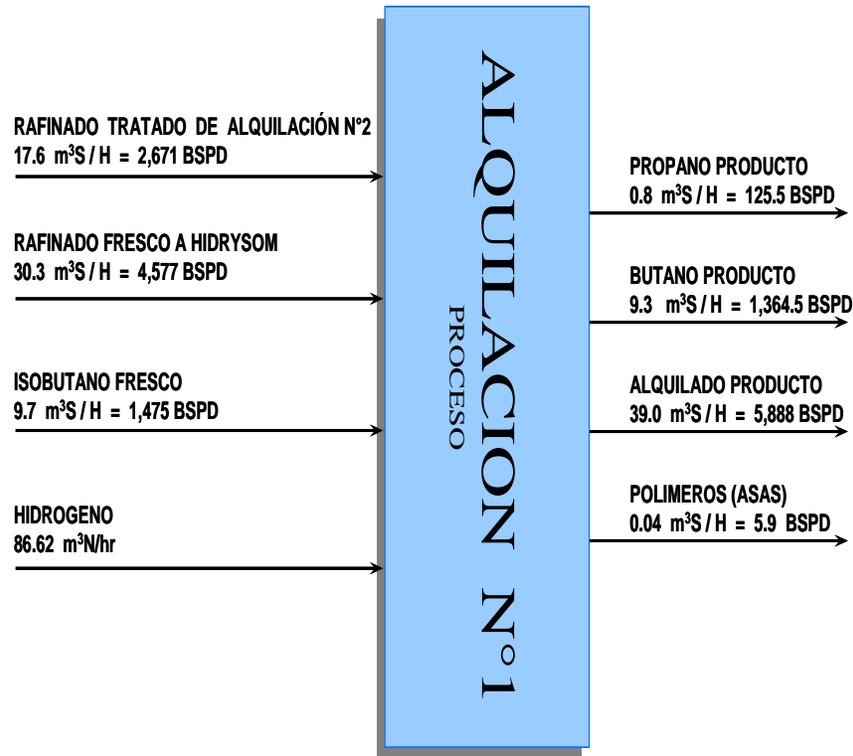


Figura 19.- Gráficas de comportamiento de variables de operación a controlar ⁽¹¹⁷⁾

4.3 Balance general de la Planta de Alquilación N°1

4.3.1 Diagrama de Balance General de Proceso de la Planta de Alquilación N°1



4.4 Calidad de Cargas y Productos de la Planta de Alquilación N°1

Para el caso de este trabajo, se tomaron como base las especificaciones en las corrientes de la alimentación y sus composiciones promedio de operación actual de la planta, indicadas en el "Estudio de Modernización de la Planta de Alquilación N° 1 de la Refinería Ing. Héctor Lara Sosa" en Cadereyta de Jiménez, N.L.", el cual fue aprobado por Pemex-Refinación en enero de 2003.

4.4.1 Calidad de Cargas de Alimentación a la Sección de Hydrisom y Secadoras

	Rafinado de MTBE	Rafinado tratado de Alquilación N°2	Butano-Butileno de Catalíticas
Componente	%peso	%peso	%peso
Etano	0.1	0.0	0.0
Propano	2.3	0.0	3.2
Propileno	0.7	0.0	1.6
Isobutileno	8.1	1.6	13.5
1-Buteno	5.8	12.4	11.3
2cis-Buteno	11.0	12.6	10.8
2trans-Buteno	19.7	22.7	14.7
Isobutano	32.1	31.7	32.0
n-Butano	19.7	18.6	12.7
Isopentano	0.2	0.2	0.0
n-Pentano	0.1	0.1	0.0
Impurezas	ppm peso	ppm peso	ppm peso
1,3-Butadieno	2000.0	0.0	2000.0
Agua	1000.0	20.0	Saturado
Azufre total	20.0	20.0	20.0
Azufre mercaptánico	20.0	20.0	5.0
Di Metil Éter (DME)	300.0 máx.	0.0	0.0
MTBE	5.0 máx.	0.0	0.0
Ter-Butanol (TBA)	5.0 máx.	0.0	0.0
Metanol	50.0 máx.	0.0	0.0

iC₄ de reposición	
Componente	%peso
Etano	0.5
Propano	5.0
Propileno	3.0
Isobutileno	0.0
1-Buteno	1.0
2cis-Buteno	0.0
2trans-Buteno	0.0
Isobutano	89.77
n-Butano	0.5
Isopentano	0.1
n-Pentano	0.0
Impurezas	ppm peso
1,3-Butadieno	0.0
Agua	300.0 máx.
Azufre total	2.0
Azufre mercaptánico	2.0
Di Metil Éter (DME)	0.0
MTBE	0.0
Ter-Butanol (TBA)	0.0
Metanol	0.0

Hidrógeno (H₂)	
Componente	%peso
Hidrógeno	82.0 mín.
Metano	7.2
Etano	5.5
Propano	3.5
Isobutano	0.5
n-Butano	0.5
Isopentano	0.4
n-Pentano	0.4
Impurezas	ppm peso
Agua	30.0
H ₂ S	0.4
HCl	0.1
CO	5.0
CO ₂	5.0

HF fresco	
Componente	%peso
Grado	Anhído
HF	97.0 mín.

4.4.2 Calidad de Productos de Alquilación.

Propano (C ₃)	
Componente	%vol.
Pureza de propano	95.0 mín.
Impurezas	ppm peso
HF libre	1.0
Fluoruros orgánicos	10.0
PVR, lb/in ² _g @ 37.8°C	15.1 máx.

n-Butano (C ₄)	
Componente	%vol.
n-Butano	95.0 mín.
Isobutano	4.5
Alquilado	0.5
Impurezas	ppm peso
HF libre	1.0
Fluoruros orgánicos	10.0
PVR, lb/in ² _g @ 37.8°C	5.0 máx.

Alquilado	
RON	95.7 mín.
HF libre	1.0 ppm peso
Fluoruros orgánicos	10.0 ppm peso
PVR, lb/in ² _g @ 37.8°C	6.0 máx.

ASAS	
HF libre	5.7%vol.
Agua	0.1%vol.
Peso Especifico @ 20/4°C	0.9132
Peso Molecular	185.0
Destilación	°C
TIE	64.9
10%	131.3
30%	199.7
50%	276.2
70%	340.6
TFE	350.8
% de volumen destilado	81.0
% de recuperado	18.0
% pérdidas	1.0
Viscosidad cinemática @ 40%	5.98 cSt
Viscosidad cinemática @ 100°C	1.81 cSt
Se tomo una muestra de ASAS durante el periodo de recopilación de información en noviembre del 2002, a la cual le evaluaron sus características en el IMP, ya que fue un periodo con el contenido más alto de contaminantes en la carga.	

4.5 Historial estadístico de las variables de proceso a controlar, de la Planta de Alquilación N°1

Como fundamento de eventos sucedidos en la Planta de Alquilación N°1 de la refinería de Cadereyta, respecto a la presencia de HF libre en el alquilado producto, se hace mención al incidente ocurrido en esta unidad de proceso el día 14 de diciembre de 2004 a las 06:00hrs ⁽¹¹⁹⁾, por lo cual se menciona textualmente la síntesis del incidente:

"Fuga en toma de alta de transmisor de flujo FX-9304, observándose contaminación con HF en los circuitos de fondos de la fraccionadora principal DA-203 hacia el calentador BA-201 A/B y línea de salida de alquilado. Optándose por dejar fuera de operación la unidad".

En la figura 20 de nivel de HF e hidrocarburos contra horario, en el circuito de reacción y fraccionamiento, indica que este evento puede presentarse nuevamente. Este hecho manifiesta la importancia de incluir en la planta un sistema de neutralización de HF en el alquilado producto. Eventos como éste y variaciones en las variables de proceso de la unidad, como lo es el contenido del n-Butano en la carga, el cual se incremento de 14.5%Vol. (diseño) hasta 29.5%Vol. (real), hacen relevante una revisión estadística de las variables de proceso más importantes a controlar.

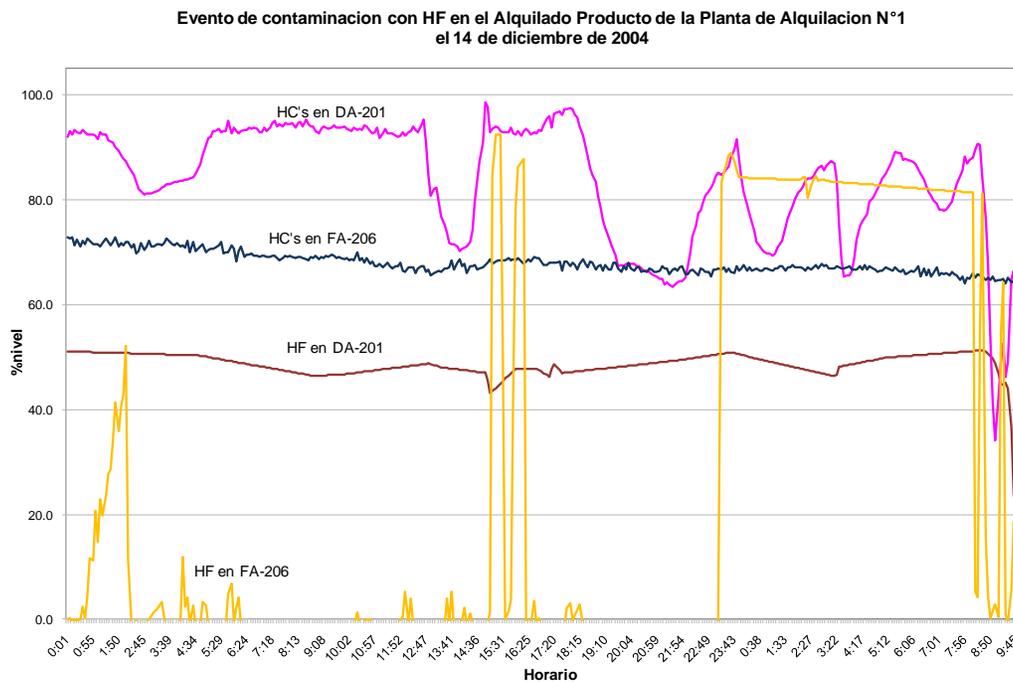


Figura 20. Niveles de HF e hidrocarburos en el circuito de reacción y fraccionamiento en el incidente del 14 de diciembre de 2004 ⁽¹¹⁹⁾

UOP y otros licenciadores recomiendan controlar otras variables, tales como, la relación iC_4 /Olefinas, relación HF/Hidrocarburos, Fluoruros en el alquilado y producción de asas. En las figura 19 se muestra la tendencia del comportamiento típico de las variables claves a controlar.

Tomando como guía la figura 19, se realizó una revisión a las variables de operación de la Planta de Alquilación N°1 con la finalidad de verificar que la unidad opera históricamente dentro de los rangos establecidos por las recomendaciones de los licenciadores, como se muestra en la figura 21.

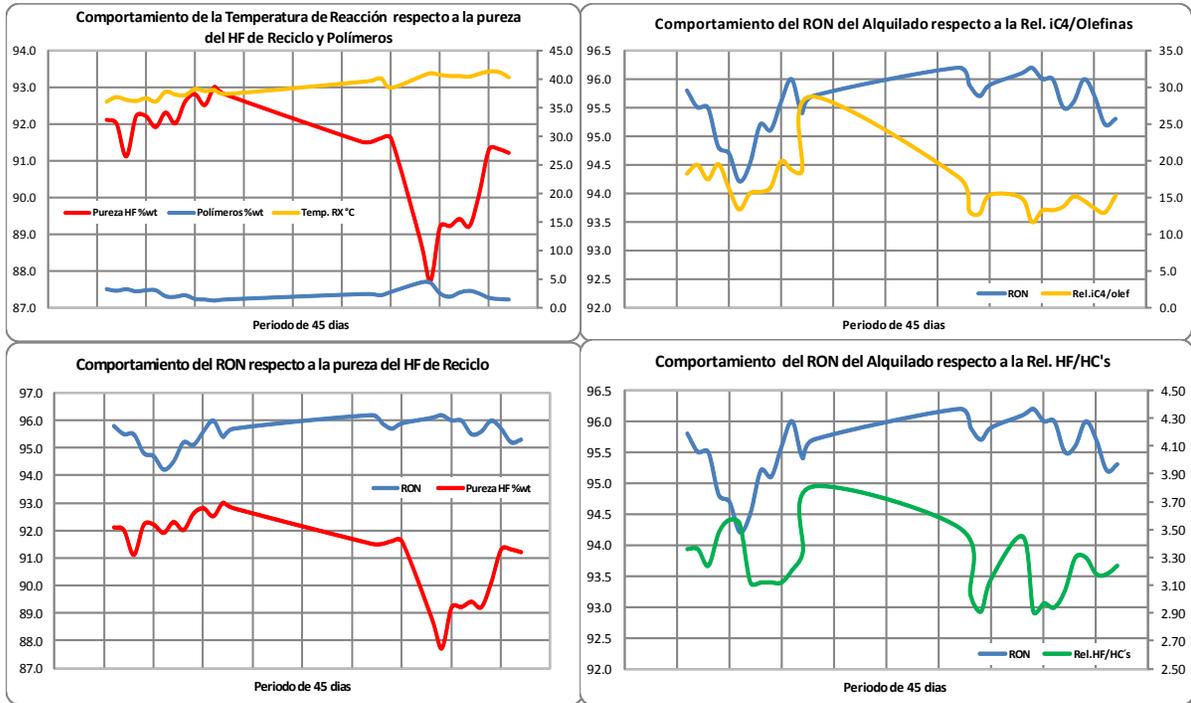


Figura 21.- Efectos de la diversas variables de operación en el desempeño del proceso de Alquilación, (Operación Real) ⁽¹¹⁹⁾

De acuerdo a la revisión de las variables claves de operación de la Planta de Alquilación N°1. Se concluye que mantener las variables de producción de asas, pureza de HF y relación HF/Hidrocarburos, no se controlan en un rango pequeño de desviación y como consecuencia afecta al octano del alquilado como un comportamiento típico de las variables claves de operación. Sin embargo la mayor parte del tiempo están con valores operativos en los que la calidad del octano en el alquilado es buena, siempre por encima de 95.0. Esto se debe a las variaciones del contenido de n-butano y contaminantes en la carga (ver figuras 22 y 23), que favorecen la producción de asas y degradación de la pureza del Hf de reciclo.

Estos cambios en la carga han modificado el comportamiento normal de las variables de operación, como lo es el contenido de n-Butano en la carga fresca, el cual afecta directamente en la reducción de la pureza del isobutano de reciclo, incrementando el contenido de n-Butano en esta misma corriente, como se muestra en la figura 24.

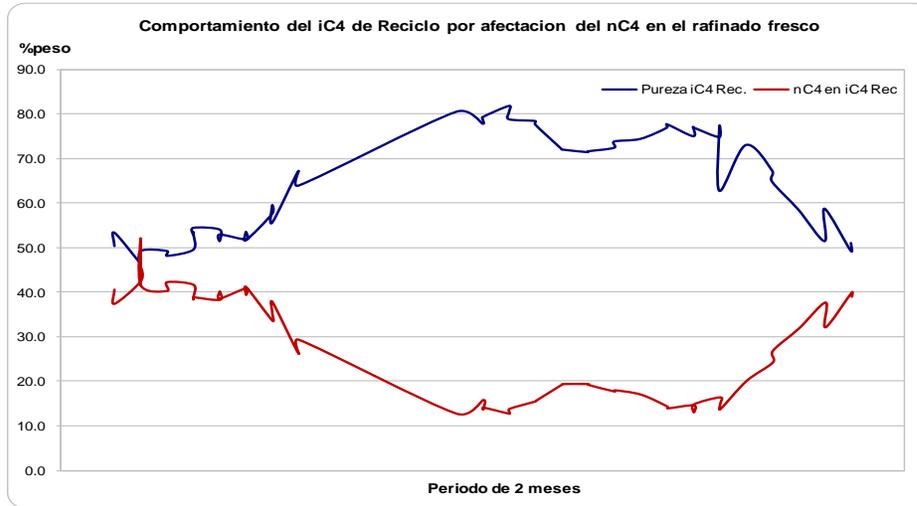


Figura 24.- Comportamiento del iC₄ de reciclo por afectación del incremento del n-butano en la carga de refinado fresco ⁽¹¹⁹⁾

Otra de las variables que estadísticamente afectan la calidad del alquilado producto, es el contenido de fluoruros orgánicos en esta corriente, como se muestra en la figura 25. Estos fluoruros en el alquilado son defluorinados catalíticamente en los calentadores de fuego directo, formando HF que se arrastra en la corriente de alquilado producto. es por ello que se requiere la instalación de un sistema de neutralización de HF en el alquilado producto. No se presenta un gráfico del contenido de agua en el alquilado producto de la Planta de Alquilación N°2 (Planta con sistema de neutralización de HF en el alquilado producto existente), ya que el contenido del agua es cero.

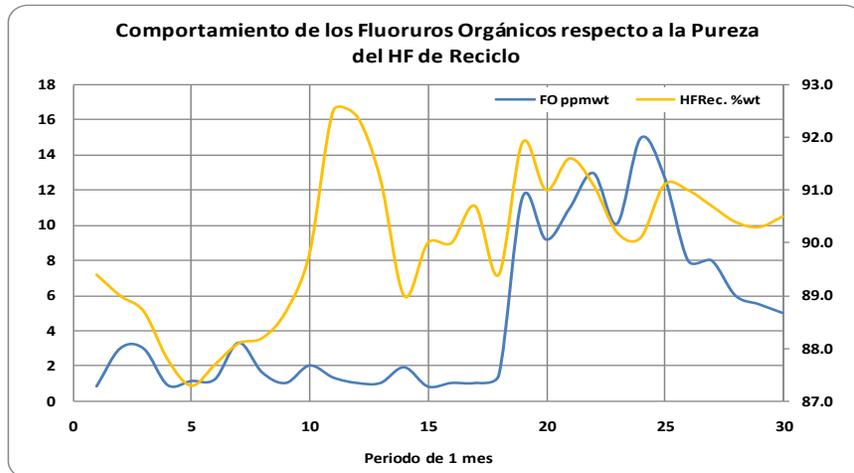


Figura 25.- Comportamiento de los fluoruros orgánicos en el alquilado producto respecto a la pureza del HF de reciclo ⁽¹¹⁹⁾

Capitulo 5

SIMULACIÓN DE PROCESOS Y DIAGNÓSTICO DE OPERACIÓN DE LA PLANTA DE ALQUILACIÓN N°1

La Planta de Alquilación N° 1 fue diseñada originalmente para producir 5,888 BPSD de alquilado a partir de isobutano de alta pureza y una mezcla de butenos de FCC ó de la Planta de Alquilación N° 2 y refinado de la Planta de MTBE de la Refinería “Ing. Lara Sosa” en Cadereyta de Jiménez, N.L.”. Con la finalidad de descartar posibles cambios en las variables de diseño original, así como causas operacionales que generen la presencia de HF en el Alquilado producto, se realizó una Simulación de Procesos y Diagnostico de Operación de la Unidad.

5.1. Descripción del diagrama de flujo de proceso de diseño

El planteamiento para la simulación de la Planta de Alquilación N° 1, se desarrollo basado en plasmar las condiciones de diseño original de la unidad, incluyendo las calidades de las corrientes, productos, subproductos y producción, con la finalidad de dar confiabilidad al modelo de simulación, el cual fue realizado con los simuladores HYSYS versión 3.1, PetroSim y Aspen HYSYS 2007. Posteriormente, el modelo de simulación fue modificado a las condiciones reales de operación, para poder realizar un diagnóstico de la operación de la planta de Alquilación N°1. En la simulación no se consideraron los sistemas de tratamiento del propano y n-butano productos. Sólo se considero para el alquilado producto, lo cual se explica en la sección de ingeniería básica Anexo III.

La descripción del proceso se explicó en el Capitulo 4 en especifico el punto 4.1.

5.2. Consideraciones para realizar la simulación de la planta

Para el desarrollo de la simulación de la Planta de Alquilación N°1, se consideraron diferentes escenarios de operación y variables de proceso como se menciona a continuación:

- **Caso Base**, carga de diseño original con un contenido de 15.8 % peso de n-butano.
- **Caso Promedio de operación ó Máximo Crítico**, carga con 25 % peso de n-butano.
- Diferentes presiones de operación en las torres deisobutanizadora DA-203 y debutanizadora DA-206.
- Contenido de contaminantes en la carga de refinado fresco.
- Diferentes temperaturas de entrada de carga a las torres deisobutanizadora DA-203 y debutanizadora DA-206.
- Desulfuración de la carga de refinado fresco en el reactor de hydrisom DC-101.
- Comportamiento de la sección de reacción de alquilación con HF y H₂SO₄, sin modificar las instalaciones de la unidad existente (Esto se explica en el Cap. 7 Estudio comparativo entre tecnologías con cargas de alimentación de Pemex Refinación).

5.2.1. En cargas y productos

Las composiciones de las cargas que se consideraron son las siguientes:

RAFINADO DE MTBE	DISEÑO	REAL
COMPONENTE	%PESO	%PESO
Etano	0.0	0.1
Propano	4.07	2.3
Propileno	2.0	0.7
Isobuteno	1.22	8.1
1-Buteno	14.17	5.8
2-cis Buteno	10.54	11.0
2-trans Buteno	14.47	19.7
Isobutano	37.46	32.1
n-Butano	15.7	19.7
Isopentano	0.0	0.2
n-Pentano	0.0	0.1

RAFINADO TRATADO DE PLANTA DE ALQUILACIÓN Nº 2	DISEÑO	REAL
COMPONENTE	%PESO	%PESO
Etano	0.0	0.0
Propano	0.01	0.0
Propileno	0.0	0.0
Isobuteno	0.19	1.6
1-Buteno	5.28	12.4
2-cis Buteno	17.51	12.6
2-trans Buteno	26.20	22.7
Isobutano	32.82	31.7
n-Butano	17.79	18.6
Isopentano	0.0	0.2
n-Pentano	0.20	0.1
BUTANO-BUTILENO DE FCC's	DISEÑO	REAL
COMPONENTE	%PESO	%PESO
Propano	2.76	3.190

Propileno	1.43	1.611
Isobuteno	13.67	13.500
1-Buteno	11.50	11.340
2-cis Buteno	11.55	10.800
2-trans Buteno	15.27	14.680
Isobutano	30.72	32.000
n-Butano	12.63	12.680

ISOBUTANO DE REPOSICIÓN	DISEÑO	REAL
COMPONENTE	%PESO	%PESO
Etano	0.0	0.5
Propano	0.72	5.0
Propileno	0.0	3.0
1-Buteno	0.0	1.0
Isobutano	85.64	89.77
n-Butano	13.64	0.5
Isopentano	0.0	0.1
n-Pentano	0.0	0.0

Las composiciones de los productos que se consideraron son las siguientes:

Alquilado	
RON	95.7 mín.
HF libre	1.0 ppm peso
Fluoruros orgánicos	10.0 ppm peso
PVR, lb/in ² _g @ 37.8°C	6.0 máx.

Propano (C₃)	
Componente	%vol.
Pureza de propano	95.0 mín.
Impurezas	ppm peso
HF libre	1.0
Fluoruros orgánicos	10.0
PVR, lb/in ² _g @ 37.8°C	15.1 máx.

n-Butano (C₄)	
Componente	%vol.
n-Butano	95.0 mín.
Isobutano	4.5
Alquilado	0.5
Impurezas	ppm peso
HF libre	1.0
Fluoruros orgánicos	10.0
PVR, lb/in ² _g @ 37.8°C	5.0 máx.

5.2.2. Para los contaminantes en las cargas

Las composiciones de los contaminantes en las cargas que se consideraron son las siguientes:

RAFINADO DE MTBE	DISEÑO	REAL
IMPUREZAS	PPM PESO	PPM PESO
1,3 Butadieno	2000	1497
Agua	1000	1350
Azufre Total	20	20
Azufre Merc.	20	20
DME	300 máx.	300
MTBE	5 máx.	5
TBA	5 máx.	5
Metanol	50 máx.	50

RAFINADO TRATADO DE PLANTA DE ALQUILACIÓN Nº 2	DISEÑO	REAL
IMPUREZAS	PPM PESO	PPM PESO
1,3 Butadieno	0	0.0
Agua	20	0.0
Azufre Total	20	0.0
Azufre Merc.	20	0.0

BUTANO-BUTILENO DE FCC's	DISEÑO	REAL
IMPUREZAS	PPM PESO	PPM PESO
1,3 Butadieno	2000	2000
Agua	1000	Saturada
Azufre Total	20	20

ISOBUTANO DE REPOSICIÓN	DISEÑO	REAL
IMPUREZAS	PPM PESO	PPM PESO
Agua	300 MAX	0.0
Azufre Total	2.0	0.0
Azufre Merc.	2.0	0.0

5.3. Selección de paquete de modelado y componentes

Las consideraciones para el paquete de modelado fueron las siguientes:

- 1.- La lista de componentes se seleccionó de la base de datos de HYSYS y PetroSim.
- 2.- El método de solución de la simulación fue con la ecuación de estado Peng Robinson.
- 3.- El sistema de reacción de alquilación se seleccionó de la base de cálculo de PetroSim.
- 4.- El sistema de reacción del reactor DC-101 se cálculo con la ecuación de estado Peng Robinson.

5.4. Simulación de procesos de la Planta de Alquilación N°1, a condiciones de diseño

Como referencia de los datos cargados en la simulación de diseño, fueron para las cargas los mencionados en el los puntos 5.2.1 y 5.2.2, de donde los resultados fueron los que se muestran en la tabla 17.

Tabla 17.- Comparación de los resultados de la simulación en PetroSim y los datos de diseño de la Planta de Alquilación N°1

Reactor EA-203 A/B			iC ₄ Rec			nC ₄		
Variables	Diseño	Simulación	Variables	Diseño	Simulación	Variables	Diseño	Simulación
T Rx °C	38	38	T °C	38	39.8	T °C	43.3	43.3
P Rx bar _a	5.88	5.88	P bar _a	13.58	13.58	P bar _a	6.21	6.21
Bls/día Alq.	5,888	5,888	Bls/día	45,840	55,150	Bls/día	1,364	1,803
RON	95.5	95.95	C ₃ %Vol	8.83	7.76	C ₃ %Vol	0	0
MON	92	93.52	iC ₄ %Vol	82.26	82.71	iC ₄ %Vol	2.35	7.08
%wt HF	78.58	78.58	nC ₄ %Vol	8.87	9.54	nC ₄ %Vol	97.03	79.24
%H ₂ O en HF	1.2	1.2	C ₅ ⁺ %Vol	0.04	0	C ₅ ⁺ %Vol	0.62	13.68
Rel HF/HC's	3.5	3.5						
Rel iC ₄ /Olef	12	14.45						

En la tabla 17, se puede identificar como puntos más relevantes, que el modelo de simulación reproduce los resultados de los diagramas de flujo de proceso de diseño original; sin embargo, se encontró un error en la presión de las torres DA-203 y DA-206, desde su diseño original, ya que la presión que indican los PFD's es absoluta, aproximadamente 1.0 kg/cm² menos que la presión a la que debe operar (6.5 kg/cm²_g). Ésto provoca el arrastre de alquilado e isobutano en la corriente de n-butano producto disminuyendo su pureza de 97.03 a 79.24%vol.. Lo mismo sucede en la torre DA-203, arrastrando el n-butano a la corriente de isobutano de recicló, en donde se incrementa el contenido de n-butano de 8.87 a 9.54%vol.

Diagrama de flujo de proceso de la Planta de Alquiler N°1, a condiciones de diseño Fig. 26

5.5. Simulación de procesos de la Planta de Alquilación N°1, a condiciones reales de operación

Para este caso, considerando el error en las presiones de las torres DA-203 y DA-206, así como el contenido del n-butano en la carga de 21.2%vol., los resultados se muestran en la tabla 18.

Tabla 18.- Comparación de los resultados de la simulación en PetroSim de la operación real y los datos de diseño de la Planta de Alquilación N°1.

Reactor EA-203 A/B			iC ₄ Rec			nC ₄		
Variables	Diseño	Simulación	Variables	Diseño	Simulación	Variables	Diseño	Simulación
T Rx °C	38	42	T °C	38	40	T °C	43.3	43
P Rx bar _a	5.88	6.2	P bar _a	13.58	13.6	P bar _a	6.21	6.42
Bls/día Alq.	5,888	5,886	Bls/día	45,840	53,660	Bls/día	1,364	768
RON	95.5	94.85	C ₃ %Vol	8.83	7.96	C ₃ %Vol	0	0
MON	92	93.43	iC ₄ %Vol	82.26	85.31	iC ₄ %Vol	2.35	7.12
%wt HF	78.58	85.1	nC ₄ %Vol	8.87	6.74	nC ₄ %Vol	97.03	92.81
%H ₂ O en HF	1.2	1.3	C ₅ ⁺ %Vol	0.04	0	C ₅ ⁺ %Vol	0.62	0.07
Rel HF/HC's	3.5	3.68				T °C ent. Carga a DA-206	138	127
Rel iC ₄ /Olef	12	19.4						

En la simulación de la Planta de Alquilación N°1 a las condiciones de operación reales, se realizaron ajustes en las presiones de las torres DA-203 y DA-206, operando a las presiones de fondo y domo de 11.6/11.2 kg/cm²_g y 6.5/5.8 kg/cm²_g, respectivamente. Así mismo se disminuyó la temperatura de entrada de carga a la DA-206, de 138 a 127°C. Con esto se mejoró la pureza del n-butano producto hasta 92.81%vol y se disminuyó el contenido de isobutano en esta corriente hasta 7.12%vol y a 0.07%vol de alquilado. Estos ajustes se llevaron a cabo en la planta por el personal de operación y se reflejaron los ajustes con desviaciones de 0.5%vol. en cada uno de los componentes de acuerdo a datos de laboratorio.

Diagrama de flujo de procesos de la Planta de Alquiler N°1, a condiciones reales de operación Fig. 27

5.6. Situación actual de la operación de la unidad de proceso

Actualmente la Planta de Alquilación N°1 se encuentra operando en forma relativa estable, ya que debe mantener las condiciones de operación de acuerdo a los requerimientos y cambios en los procesos de la refinería. Todos los requerimientos y cambios incluyen el incremento del n-butano en la carga, considerar la defluorinación catalítica del alquilado en los hornos BA-201 A/B, realizar un programa de limpieza de cambiadores de calor en línea o paro de unidad a mediano plazo con la finalidad de evitar decrementos de eficiencia de intercambio de calor, como se ve en el EA-217 A/C (Enfriador del isobutano de recicló), en donde la diferencial de temperatura es 0°C. Ésto afecta la temperatura de reacción de alquilación, la cual está operando a 42°C, favoreciendo la formación de fluoruros orgánicos en las corrientes de propano, n-butano y alquilado producto, incrementando los consumos de alúmina en los defluorinadores de propano y n-butano, así como el KOH de sus respectivos tratadores de productos. También se incrementa la presencia del HF en el alquilado producto por la defluorinación catalítica antes mencionada. Los cambios también consideran instalar un sistema de neutralización de HF en la corriente de alquilado producto como un tratamiento a la corriente. Por último otro cambio consiste en intentar mantener la carga de diseño a la unidad ya que se encuentra por debajo de su diseño en forma constante. Con esto se busca incrementar las utilidades del centro de negocios y la unidad de proceso.

5.7. Detección y Recomendaciones de puntos de oportunidad operativa

Los puntos de oportunidad detectados de acuerdo al análisis general de operación de la unidad de Alquilación N°1, son los siguientes:

- 1.- Modificar las condiciones de operación de acuerdo a los requerimientos y cambios en los procesos de la refinería, sólo si se establecen y justifican técnicamente de acuerdo a los conceptos de confiabilidad operacional.

2.- Elaborar y cumplir un programa de limpieza de cambiadores de calor en línea o a paro de unidad a mediano plazo.

3.- Realizar un análisis técnico para detectar la mejor temperatura de operación de reacción de alquilación, valorando los resultados contra los recomendados por los licenciadores.

4.- Verificar y validar los resultados de laboratorio de fluoruros orgánicos y HF libre en las corrientes de propano, n-butano y alquilado a través de su tratamiento de productos.

5.- Incrementar y operar la unidad de proceso a su capacidad de diseño, producir 5'888 BSPD de alquilado producto, solicitando materia prima a otras refinerías cuando no se tenga el inventario necesario en la Ref. Ing. Héctor R. Lara Sosa.

6.- Considerar la defluorinación catalítica en las corrientes de n-butano y alquilado producto, realizando análisis con tubos dreagüer para HF libre en hidrocarburos, en los serpentines a la entrada y salida del calentador BA-201 A/B.

7.- Instalar un sistema de neutralización de HF en el alquilado producto, metiendo a operar el tanque de neutralización de HF en el alquilado FA-215.

8.- Instalar un enfriador de carga a la torre DA-206, con la finalidad de tener un control en la temperatura de entrada de carga, ya que actualmente depende de la diferencial de energía que se genera por la pérdida de presión en la válvula FV-9005.

Capítulo 6

PROPUESTAS DE MODIFICACIÓN EN LA UNIDAD DE PROCESO, PARA ELIMINAR LAS TRAZAS DE HF LIBRE EN EL ALQUILADO PRODUCTO

6.1. Análisis de propuestas de modificación (ver recomendación 7 del Capítulo 5), para eliminar las trazas de HF libre en el alquilado producto

Para realizar las propuestas de modificación, para eliminar las trazas de HF libre en el alquilado producto, se deben tomar en cuenta los siguientes puntos:

- 1.- Disponibilidad de infraestructura existente y su capacidad en la unidad de proceso.
- 2.- Disponibilidad de cáusticos para el tratamiento del HF en el alquilado producto.
- 3.- Que el proceso a elegir ya esté probado industrialmente.
- 4.- Solubilidad de las sales de flúor en agua formadas en la reacción.
- 5.- Disponibilidad del tratamiento del cáustico gastado.
- 6.- Periodo estimado de realización del proyecto de 4 a 6 meses, con recursos propios del sector de operación.
- 7.- Realizar el proyecto con la unidad en operación normal.
- 8.- Realizar un análisis de tecnologías alternativas de neutralización de HF en el alquilado producto.
- 9.- Una tasa de retorno de inversión del 12.0%.

10.- Reducción de riesgos a las instalaciones y personal por altas velocidades de corrosión generada por el HF en el circuito de alquilado producto.

Capítulo 7

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede concluir que:

- No es viable cambiar de catalizador de HF a H₂SO₄, en la Planta de Alquilación N°1, ya que ésto implica realizar modificaciones al sistema de reacción y precalentamiento de carga a la sección de fraccionamiento con costos muy elevados, cercanos al 40% del costo total de una unidad nueva de alquilación.
- Los simuladores de proceso Hysys y PetroSim generan modelos de simulación confiables que reproducen los resultados de los diagramas de flujo de proceso de diseño y pueden ser usados para pronosticar afectaciones de ajustes operativos en las unidades de proceso.
- Se determinó que los catalizadores sólidos y de iones líquidos, no son viables, rentables ni probados industrialmente, como para ser una alternativa tecnológica de procesos de alquilación viable en estos momentos.
- Considerar la defluorinación catalítica en las corrientes de n-butano y alquilado producto, que se llevan a cabo en los calentadores de fuego directo BA-201 A/B.
- Instalar un enfriador de carga a la torre DA-206, con la finalidad de tener un control en la temperatura de entrada de carga en un rango de 3 a 12°C de ΔT , ya que actualmente depende de la diferencial de energía que se genera por la pérdida de presión en la válvula FV-9005, que no es suficiente para el manejo de 23.0% de n-butano en la carga.
- Instalar un sistema de neutralización de HF en el alquilado producto, metiendo a operar el tanque de neutralización de HF en el alquilado producto FA-215.

BIBLIOGRAFÍA

1. Trammell, W. D., Chem. Eng., 80(10):68 (1973).
2. Prescott, J., Chem. Eng., 80(10):68 (1973).
3. U.O.P., "The Clean Air and The Refining Industry", Des Plaines, IL, 1991.
4. Secretaría de Energía: "Política Integral de Combustibles en México", México, D.F., 1995.
5. Petróleos Mexicanos (PEMEX): "Plan Tecnológico de PEMEX Refinación (Parte 1 y 2)", 1997.
6. Albright, L. F.: Oil Gas J., 88(46):79 (1990).
7. Ipatieff, V. N., and A.V. Grosse: J. Am. Chem. Soc., 57:1616 (1935).
8. Lafferty, W. L., and R.W. Stokeld: Adv. Chem. Ser., 103:130 (1917).
9. Weast, R. C., M. J. Astle, and W. H. Beyer (eds.): "Handbook of Chemistry and Physics", 67th ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1986.
10. Hyman, H. H., M. Kilpatrick, and J. J. Katz: J. Am. Chem. Soc., 79: 3668 (1957).
11. Paul, M. A., and F. A. Long: Chem. Rev., 57: 1 (1957).
12. Simons, J. H. and R. D. Dresdner: J. Am. Chem. Soc., 66: 1070 (1944).
13. Campbell, I. M.: "Acidity and Properties of Major Industrial Acids", 1st ed., Chapman & Hall, London, UK, 1992.
14. Simons, J.H.: "Fluorine Chemistry", 1st ed., Academic Press, New York, 1950.
15. Pauling, L.: J. Chem. Educ., 33:16 (1956).
16. Hammett, L. P., and A. J. Deyrup: J. Am. Chem. Soc., 54:2721 (1932).
17. Hammett, L. P., and M. A. Paul: J. Am. Chem. Soc., 56: 827 (1934).
18. Lewis, G. N., and J. Bigeleisen: J. Am. Chem. Soc., 65: 1144 (1943).
19. Brand, J. C. D.: J. Chem. Soc., 152(1): 997 (1950).
20. Bell, R. P., K. N. Bascombe, and I. C. Mc Cowbrey: J. Chem. Soc., 158(2): 1286 (1956).
21. Corma, A., and A. Martinez: Catal Rev., 35 (4):483 (1993).
22. Mosby, J. F. and L.F. Albright: Ind. Eng. Chem. Res., 5(2): 183 (1966).
23. Albright, L. F.: Chem. Eng., 73 (21): 209 (1966).
24. Cupit, C. R., J. E. Gwyn, and E. C. Jernigan: Petro/Chem. Eng., 33(13): 203 (1961).

25. Kennedy, R. M.: "Catalysis", Edited by P. H. Emmett, Reinhold, New York, 1958.
26. Zimmerman, C. A., J. T. Kelly, and J. C. Dean: Ind. Eng. Chem. Res., Jan 124 (1962).
27. Iverson, J. O., and L. Schmerling: "Advances in Petroleum Chemistry and Refining", Vol. 1, Edited by K. A. Kobe and J. J. McKetta, Interscience, New York, 1958.
28. Shmerling, L. "The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons", Vol. 3, Edited by B. T. Brooks and others, Reinhold, New York, 1955.
29. Simmons, M. C., and T. R. Kelly: "Gas Chromatographic", Second Int. Symp., Academic Press, New York, 1991.
30. Hudson, T., and G.E. Hays: "Industrial and Laboratory Alkylations", ACS Symp. Ser., 55, ACS, Washington, D. C., 1977.
31. Gorin, M. A., C.S. Kuhn, and C. B. Miles: Ind. Eng. Chem., 38: 795 (1946).
32. Prosen, E. J., K. S. Pitzer, and E. D. Rossini: J. Res. Natl. Bur. Stand., 34: 255 (1945).
33. Chapin, L. E., G. C. Liolios, and T. M. Robertson: Hydrocarbon Process, 64 (9): 67 (1985).
34. Chapin, L. E., G.C. Liolios, and T.M. Robertson: Hydrocarbon Process, 67 (9): 84 (1988).
35. Phillips Petroleum Company: "Hydrofluric Acod Alkylation", Bartlesville, Ok, 1946.
36. Hammershaimb, H. U., and B. R. Shah: Hydrocarbon Process, 64 (6): 73 (1985).
37. Albright, L. F. : Oil Gas J., 88(48): 70 (1990).
38. Van Zele, R. L. and R. Diener: Hydrocarbon Process, 69(6): 77 (1990).
39. Masters, K. R., and E. A. Prohaska: Hydrocarbon Process, 67 (8): 48 (1988).
40. Dunham, D.: Hydrocarbon Process, 84(9): 93(2005).
41. Hutson Jr., T.: "Phillips HF Alkylation Process", in Handbook of Petroleum Refining Processes (R. A. Meyers, Ed.), McGraw-Hill, New York, 1986.
42. Lerno, H., and V. A. Citarella: Hydrocarbon Process, 70(11): (1991).
43. Putney, D.H.: Adv. Pet. Chem. Ref., 2: 315 (1959).
44. Iverson, J. O., and L. Schmerling: Adv. Pet. Chem. Ref., 1: 336 (1958).
45. Schneider, A., and R. M. Kennedy: J. Am. Chem. Soc., 73: 5013 (1951).
46. Chapin, L. E., G. C. Liolios, and T.M. Robertson: Hydrocarbon Process, 64 (9): 67 (1985).

47. Pfile, M. E.: "Alkylation Process Fundamentals, Refining Process Services", presents at Symposium on Technology for Gasoline Production and Octane Enhancement, Houston, TX, 1987.
48. Li, K. W., R. E. Eckert, and L. F. Albright: "Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 9: 434 (1970).
49. Shan B. R.: "U. O. P. HF Alkylation Process", in Handbook of Petroleum Refining Process (R. A. Meyers, Ed.), McGraw-Hill, New York, 1986.
50. Durret, L. R., L. M. Taylor, C.F. Wantland, and J. Droretzly: Anal Chem., 35: 637 (1963).
51. Albright, L.F., and K. E. Kranz: Prepr. Am Chem. Soc. Div. Pet. Chem., New York City Meeting, (1991).
52. Albright, L. F., M. A. Spalding, J. Faunce, and R.E. Eckert: Ind. Eng. Chem. Res., 27: 91 (1988).
53. Miron, S., and R. J. Lee: J. Chem. Eng. Data., 8: 150 (1963).
54. Ciaipetta, F. G.: Ind. Eng. Chem., 37: 1210 (1945).
55. Schmerling, L.: J. Am. Chem. Soc., 68: 275 (1946).
56. Albright, I. f.: "Industrial and Laboratory Alkylations", ACS Symp. Ser., 55, ACS, Washington, D.C., 1977.
57. Whitmore, F. C.: J. Am. Chem. Soc., 54: 3274 (1932).
58. Whitmore, F.C.: Ind. Eng. Chem., 26:94 (1934).
59. Birch, S.F., and A. E. Dustan: Trans. Faraday Soc., 35:1013 (1939).
60. Schmerling, L.: Ind. Eng. Chem., 45: 1447 (1953).
61. Schmerling, L.: Ind. Chem. Soc., 66: 1472 (1944).
62. Barlett, P. D., F. E. Condon, and A. Schneider: J. Am. Chem. Soc., 66: 1531 (1944).
63. Cupit, C. R., J. E. Gwyn, and E. C. Jernigan: Petro/Chem. Eng., 34: 49 (1962).
64. Hofman, J. E.: J. Org. Chem., 29: 3627 (1964).
65. Grosse, A. V., and C.B. Linn: J. Org. Chem., 3: 26 (1938).
66. Scharfe, G.: Hydrocarbon Process, 52 (4): 171 (1973).
67. Albright, L. F., and K.W. Li: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 9: 447 (1970).
68. Fenske, E. R. (to Universal Oil Products Co.): U. S. Patent No. 3249650 (1966).
69. Shlegeris, R. J., and L. F. Albright: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 8: 92 (1969).

70. Hofman, J. E., and A. J. Schrieschein: J. Am. Chem. Soc., 84: 953 (1962).
71. Albright, L. F., L. Houle, A. M. Sumutka, and L. E. Eckert: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 11:446 (1972).
72. Stewart, T. D., and W. H. Calkinks: J. Am. Chem. Soc., 70: 1006 (1948).
73. Doshi, B. M., and L.F. Albright: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 15: 53 (1976).
74. Li, K. W., R. E. Eckert, and L. F. Albright: "Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 9: 441 (1970).
75. Albright, L. F., B.M. Doshi, M. A. Ferman, and A. Ewo: "Industrial and Laboratory Alkylations", ACS Symp. Ser., 55, ACS, Washington, D. C., 1977.
76. McCaulay, D.A. (to Standard Oil Co.): U.S. Patent No. 3280211 (1966).
77. Deno, N. C.: Chem. Eng. News, 42 (40) 88 (1964).
78. Frankenburg, W.G., E.K. Rideal, V. I. Komarewsky, P. H. Emmerr and H. S. Taylor: "Advances in Catalysis and Related Subjects", Academic Press Inc. Publishers, New York, 1950.
79. Simons, J. H., and J.H. Hildebrand: J. Am. Chem. Soc., 46: 2183 (1924).
80. Simons, J. H.: J. Am. Chem Soc. 46: 2179 (1924).
81. Bond, P. A., and D. A. Williams: J. Am. Chem. Soc., 53: 34 (1931).
82. Dahmols, J., and G. Jung: Z. Physik. Chem. Soc., 55: 1458 (1933).
83. Simons, J. H., and J. W. Bouknight: J. Am. Chem. Soc., 55: 1458 (1933).
84. Wartenbur, H. V., and H. Schutza: Z. Anorg. U. Allgem. Chem., 206:65 (1932).
85. Simons, J. H., and J.W. Bouknight: J. Am. Chem. Soc., 54: 129 (1932).
86. Simons, J. H., and J.W. Bouknight: J. Am. Chem. Soc., 66: 1070 (1944).
87. Fredenhagen, K.: Z. Electrochem., 37:684 (1931).
88. Morgen, R. A., and J.H. Hildebrand: J. Am. Chem. Soc., 56: 1820 (1934).
89. Claussen, W. H., and J. H. Hildebrand: J. Am. Chem. Soc., 48: 911 (1926).
90. Long, R. W., J. H. Hildebrand, and W. E. Morrell: J. Am. Chem. Soc., 65: 182 (1934).
91. Closius, K., K. Hiller, and J. V. Vaughen: Z. Physik. Chem., B8: 427 (1930).
92. Butter, E. B., C. B. Miles, and C. S. Kuhn Jr.: Ind. Eng. Chem., 38:147 (1946).
93. Klatt, W.: Z. Arnog. Allgem. Chem., 234: 189(1937).
94. Simons, J. H.: Chem. Rev., 8 (2):213 (1931).
95. Briegleb, L.: . Physik. Chem., B51: 9 (1941).

96. Fredenhagen, K.: Z. Anorg. Allgem. Chem., 210: 210 (1933).
97. Gor .R. S., G.: J. Chem. Soc., 22(1): 368 (1869).
98. Hill, E. G., and A. P. Sirkar: Proc.- Royal Soc., Math. Phys. Eng. Sci., 83(560): 130 (1909).
99. Klatt, W.: Z. Anorg. Allgem. Chem., 222: 225 (1935).
100. Klatt, W.: Z. Anorg. Allgem. Chem., 222: 289 (1935).
101. Muehlberger, C. W.: J. Phys. Chem., 43 (7): 901 (1939).
102. Simons, J. H.: J. Am. Chem. Soc., 53:83 (1931).
103. Simons, J. H.: Ind. Eng. Chem. 32:178 (1940).
104. Simons, J. H.: and A. S. Russell: J. Phys. Chem., 43(7): 901 (1939).
105. Washburn, E. W.: "International Critical Tables", 7v., McGraw-Hill, New York, 1930.
106. National Petroleum News: 34 (43): 366 (1942).
107. Holmberg, M. E., and F. A. Prange: Ind. Eng. Chem., 37: 1030 (1945).
108. Frey, F.E.: Chem. & Me. Eng., 50: 126 (1943).
109. Fehr, C. M.: Petroleum Refiner, 22:239 (1943).
110. Stepanidakis, G., and Gwyn, J.E.: "Alkylation", in Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Editor J. J. McKetta, Vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1977.
111. Manual de operación para planta de alquilación con ácido fluorhídrico como catalizador. Phillips Petroleum Co.
112. Putney, D. H.: Adv. Pet. Chem. Ref., 2:315 (1959).
113. Lewis, W.K., and W. G. Whitman: Ind. Eng. Chem., 16:1215 (1924).
114. Albright, L. F., M. A. Spalding, J. Faunce, and R. E. Eckert: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 27:391 (1988).
- 115.- Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 3861-3873, Michael F. Simpson,† James Wei, and Sankaran Sundaresan, Department of Chemical Engineering, Princeton University, Princeton, New Jersey 08544
- 116.- U.O.P., "Operator Manual of Alkyl Units", Des Plaines, IL, 1996.
- 117.- Xu Chunming, China University of Petroleum (CUP)
- 118.- Advances in hydrofluoric (HF) acid catalyzed alkylation120, UOP, March 23-25, San Antonio, Tx.
- 119.- Información estadística del sistema PI de la ref. Ing. Héctor R. Lara Sosa.