

85
2g.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

ALQUILACION DE ISOBUTANO CON BUTENOS
PARA LA PRODUCCION DE GASOLINA DE ALTO
NUMERO DE OCTANO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

OSCAR HERNANDEZ MELENDEZ



MEXICO, D. F.

267628

1998.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

Presidente: Prof. Martín G. Hernández Luna.
Vocal: Prof. Carlos Guzmán de las Casas.
Secretario: Prof. Jorge Alcaraz Cienfuegos.
1er. suplente: Prof. María Cristina Torres Lomeli.
2do. suplente: Prof. María Rafaela Gutiérrez Lara.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Investigación en Procesos,
Departamento de Ingeniería Química, Laboratorio 223, conjunto E,
Facultad de Química, U.N.A.M.

Asesor del Tema:


Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos.

Sustentante:


Oscar Hernández Meléndez

Agradecimientos:

A Dios por todo.

A mi familia, su cariño y apoyo son piezas fundamentales en mi desarrollo como ser humano. Gracias.

A todos mis amigos, por todos los momentos que hemos compartido juntos. Gracias por aceptarme como soy.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, nuestra querida escuela.

A todos los profesores de la Facultad de Química, por compartir en sus aulas una fuente inigualable de conocimientos, y fomentar en nosotros el esfuerzo y espíritu de servicio hacia nuestro país. Gracias por confiar en nosotros.

Al Profesor Jorge Alcaraz, por su calidad profesional y humana. Gracias por su paciencia y por confiar en mí.

A todos mis compañeros del Laboratorio 223 por compartir sus conocimientos. Gracias por su apoyo y mantener un ambiente tan agradable de trabajo.

A los Profesores Martín Hernández Luna y Carlos Guzmán de las Casas, por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis. Gracias por sus comentarios.

ÍNDICE GENERAL

<i>Introducción.</i>	1
<i>Objetivos.</i>	5
<i>Capítulo 1. Antecedentes: Panorama global.</i>	6
1.1 Cambios introducidos por el programa de gasolinas reformuladas.	10
1.2 Alquilación con catalizadores ácidos sólidos.	14
1.3 Espectativas futuras para el proceso de alquilación.	15
<i>Capítulo 2. Procesos de alquilación con isoparafinas.</i>	17
2.1 Mecanismo de reacción para la alquilación con butenos.	20
2.2 Comparación de los mecanismos de alquilación de los butenos.	28
2.3 Influencia en las variables de operación.	30
2.4 Proceso de alquilación de isobutano con butenos en dos pasos.	48
2.5 Procesos industriales para alquilación.	50
<i>Capítulo 3. Alquilación de isoparafinas con catalizadores sólidos.</i>	54
3.1 Influencia de las variables de operación para catalizadores sólidos de alquilación.	55
3.2 Catalizadores ácidos sólidos empleados en la alquilación de isoparafinas a nivel laboratorio.	61
3.3 Catalizadores ácidos sólidos empleados en la alquilación de isoparafinas a nivel de planta piloto.	76
3.4 Reactores para alquilación con catalizadores sólidos.	77
<i>Capítulo 4. Desarrollo experimental.</i>	82
4.1 Descripción del sistema de reacción.	82
4.2 Reactivos.	84
4.3 Método analítico para la determinación de reactivos y productos.	85
4.4 Selección de la columna cromatográfica.	85
4.5 Determinación de las condiciones de análisis.	86
4.6 Determinación del volumen de inyección.	87
4.7 Determinación cualitativa y cuantitativa de reactivos y productos.	88
<i>Capítulo 5. Análisis de resultados de los catalizadores que no demostraron actividad catalítica para el proceso de alquilación.</i>	93
5.1 Zirconias sulfatadas	93
5.2 Alúminas modificadas.	96
5.3 Alúminas fluoradas modificadas.	97
5.4 Análisis de resultados.	98
<i>Capítulo 6. Análisis de resultados de los catalizadores que demostraron actividad catalítica para el proceso de alquilación.</i>	100
6.1 Preparación del catalizador <i>In Situ</i> .	101
6.2 Selección de la resina de intercambio iónico.	102
6.3 Determinación de la temperatura óptima para el proceso de alquilación.	102
6.4 Presentación de resultados.	103
6.5 Pruebas de estabilidad del catalizador BF ₃ /Amberlyst-15.	126
6.6 Conclusiones.	129
<i>Bibliografía.</i>	132
<i>Apéndice.</i>	138
<i>Glosario de términos técnicos.</i>	139
<i>Reporte.</i>	150

INTRODUCCIÓN

La alquilación de isobutano con butenos (olefinas ligeras) juega un papel clave en la elaboración de gasolina de alto número de octano. El producto del proceso de alquilación se denomina alquilado, el cual contribuye con un 10 a 15% de la gasolina terminada. El alquilado es un ingrediente particularmente valioso, ya que tiene un número de octano alto (típicamente 90-94), una presión de vapor baja, no contiene olefinas y aromáticos, no contiene azufre, y no contribuye a la formación de ozono; además, muestra una estabilidad excelente y tiene un calor de combustión elevado. Dentro de un motor de combustión interna produce una relación de compresión más alta, lo cual se refleja en un incremento de kilómetros/litro, y tiene una combustión limpia. También ofrece una cantidad mayor de gasolina por volumen de petróleo crudo. Estas propiedades hacen del alquilado un ingrediente clave para las gasolinas reformuladas requeridas desde 1990 por el Acta del Aire Limpio (C.A.A., por sus siglas en inglés) y por el Comité Fuentes de Aire Limpio para California (C.A.R.B., por sus siglas en inglés) en Estados Unidos, y por la S.E.M.A.R.N.A.P., en México desde 1994.

El proceso de alquilación se ha operado comercialmente desde los años 40's utilizando como catalizadores al ácido fluorhídrico (HF) y ácido sulfúrico (H_2SO_4), pero debido a la preocupación creciente por el cuidado del medio ambiente, su uso se está restringiendo debido a los riesgos y seguridad de sus instalaciones.

Debido a esto, en los últimos años se ha presentado un avance tecnológico significativo en el proceso de alquilación, sustituyendo el uso de los catalizadores ácidos de origen mineral, por catalizadores ácidos sólidos para su aplicación en un futuro muy cercano.

La alquilación con catalizadores ácidos sólidos tiene ventajas potenciales en la seguridad de sus unidades y en el cuidado del medio ambiente, con respecto a la alquilación homogénea ácida-líquida convencional. Esto es especialmente real para el proceso de alquilación con HF.

La industria y la academia han estado trabajando fuertemente en la investigación y desarrollo de estos catalizadores ácidos sólidos desde hace 25 años. Varios de estos procesos han alcanzado la etapa de planta piloto, pero ninguno todavía ha sido comercializado, debido a varias barreras de tipo técnico. Estas barreras deberán ser eliminadas en los próximos años si es que se desea comercializar con éxito una tecnología con este tipo de catalizadores.

Este tipo de barreras suelen ser:

- * Regeneración del catalizador.
- * Diseño del reactor.
- * Separación del producto del catalizador sólido.

Esta última barrera es clave, debido a que constantemente se mejoran los procesos de separación.

La capacidad instalada para este proceso en Estados Unidos hasta 1997 es de 960,000 barriles/día. Aunque el proceso de alquilación es menos importante en otros países, su importancia está creciendo rápidamente. La producción de alquilado a nivel mundial es de 1.15 millones de barriles/día y se espera crecer rápidamente a través del año 2000 con una demanda de 10 a 15%.

El desarrollo del proceso de alquilación mediante catalizadores ácidos sólidos se encuentra en una etapa crucial, ya que si no se encuentra pronto un nuevo proceso económico y limpiamente superior, se perderá una oportunidad importante en la creciente demanda mundial de alquilado. Lo cual resultará en nuevas unidades de alquilación con el uso de H_2SO_4 y las unidades existentes que utilizan HF continuarán siendo operadas o reacondicionadas para trabajar con H_2SO_4 .

Existen al menos cuatro sistemas catalíticos heterogéneos para la alquilación de isobutano con butenos que son desarrollados en etapa de planta piloto. Este tipo de proceso requiere de un catalizador sólido con una fuerza ácida adecuada y una distribución homogénea de sus sitios ácidos para promover la alquilación del isobutano, en lugar de favorecer reacciones secundarias.

El problema mayor de estos sistemas catalíticos heterogéneos es la rápida desactivación de los sitios ácidos, ocasionados por intermediarios de reacción y subproductos.

El presente trabajo forma parte de una serie de proyectos en los que se realizan diversos estudios acerca de catalizadores ácidos y superácidos enfocados al mejoramiento de diversos procesos petroquímicos, en relación directa con el Programa de Reformulación de Gasolinas el cual desarrolla los siguientes puntos:

- a) Síntesis de los catalizadores para la alquilación de isoparafinas y benceno, para reducir sus concentraciones en la gasolina de reformado.
- b) Empleo de resinas ácidas de intercambio iónico como catalizadores, Amberlyst-15, Nafion NR50, Amberlyst XN-1010, y estas mismas resinas modificadas con ácidos de Lewis para emplearlas como catalizadores superácidos, en la alquilación de isoparafinas.
- c) Preparación de alúminas fluoradas, que comprenden distintos porcentajes en su contenido de flúor, estas se usan en la alquilación de benceno.
- d) Zirconias sulfatadas, catalizadores superácidos que se están sintetizando para probarlas en la alquilación de isoparafinas e isomerización de parafinas.

OBJETIVOS

Este trabajo de tesis comprende la continuación de un proyecto global de investigación, cuyo objetivo principal es el desarrollo de catalizadores sólidos para el proceso de alquilación.

Los objetivos de este trabajo de tesis son:

- Implementación y optimización de un método analítico cualitativo y cuantitativo por cromatografía de gases en columna capilar para muestras de alquilado.
- Realizar pruebas de actividad catalítica hacia la alquilación de isobutano con butenos, empleando catalizadores sintetizados en el laboratorio.
- Para los catalizadores que hayan demostrado tener actividad catalítica en este proceso, se realizará una amplia exploración de las condiciones de operación del proceso.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES: PANORAMA GLOBAL

El análisis de los problemas de contaminación del aire es extremadamente complejo. Algunos tienen un alcance nacional (por ejemplo, la definición de los niveles reales de exposición de la población, la determinación de un riesgo aceptable y la identificación de las estrategias más efectivas de control), en tanto que otros son de una naturaleza básica y son aplicables en todos los países²² (por ejemplo, el análisis de la relación existente entre los niveles de exposición a productos químicos, sus dosis y efectos).

En base a esto, se han hecho estudios recientemente sobre el impacto ambiental producido por fuentes móviles, es decir los vehículos automotores, los cuales contribuyen con una parte significativa en la emisión de contaminantes del aire. Los resultados son preocupantes y por esta razón, se han creado instituciones gubernamentales y privadas en todo el mundo, cuya finalidad es proponer alternativas de solución a este problema.

Para entender el fenómeno, los estudios de impacto ambiental se enfocan en encontrar cual es el origen de la contaminación por parte de los vehículos automotores.

El origen de las emisiones contaminantes se debe principalmente a las reacciones de combustión en el motor, pérdidas por evaporación durante el abastecimiento de gasolina y la combustión incompleta del combustible.

Una parte del esfuerzo para reducir las emisiones contaminantes se concentró en la construcción del convertidor catalítico desde 1975. Pero en poco tiempo las autoridades se

dieron cuenta que el combustible empleado también es clave en la calidad de las emisiones producidas⁴⁸.

Recientemente se han introducido regulaciones ambientales que se enfocan a desarrollar mejores combustibles desde el punto de vista ecológico, así como aumentar la eficiencia de la combustión de estos en los motores de los automóviles.

Los cambios en la composición de la gasolina están regidos por diferentes organismos privados y gubernamentales, los cuales desarrollan diferentes estudios de impacto ambiental, climatológicos y geográficos para poder determinar la composición de los combustibles.

De todas las regulaciones ambientales en el mundo, la de Estados Unidos parece ser la más fundamentada en estudios de impacto ambiental. En este país desde 1990, se aprobó lo que se conoce como Acta del Aire Limpio (C.A.A., por sus siglas en inglés), este documento asigna responsabilidades a la Agencia de Protección Ambiental Estadounidense (E.P.A., por sus siglas en inglés) a fin de establecer las regulaciones para la formulación de las gasolinas en los próximos años.

En Europa y Japón se espera que el proyecto de gasolinas reformuladas proceda más lentamente que en Estados Unidos. Se esperan cambios en los próximos años, como la eliminación de compuestos de plomo y reducción del contenido de benceno.

La eliminación de compuestos de plomo de sus gasolinas, originará una demanda para producir componentes de alto número de octano; así como incrementar su capacidad de gasolina de reformación. Todos estos cambios originarán modificaciones en las estrategias europeas de refinación³⁹.

En México ya se está trabajando para emitir normas que regulen la composición de las gasolinas; para esto, La Secretaría del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca (S.E.M.A.R.N.A.P.), y el Instituto Nacional de Ecología (I.N.E.), trabajan en coordinación con PEMEX-Refinación y las industrias involucradas, con el objetivo de definir dicha normatividad y las acciones que ayuden a resolver el problema de la contaminación.

Desafortunadamente estos trabajos no se han desarrollado con la suficiente rapidez que se requiere. Se estima que para el año 2000, la legislación nacional en materia de gasolina sea equivalente a la vigente en Estados Unidos en los años de 1996 y 1997, pero adecuada a las necesidades del país y tomando en consideración la Política Nacional de Combustibles, el esquema actual de producción de Petróleos Mexicanos, la reconversión necesaria de aquellos procesos que permitan garantizar la fabricación de combustibles de mejor calidad, así como las diferentes zonas del país. Estos aspectos están contenidos actualmente la Norma Oficial Mexicana NOM-086-ECOL-1994. (Tabla 1).

Esta norma oficial mexicana coincide parcialmente con el Código Federal de Reglamentaciones de los Estados Unidos y con las Normas de la Sociedad Americana de Prueba de Materiales (A.S.T.M., por sus siglas en inglés).

A partir de estas especificaciones, surge el nombre "gasolina reformulada", cuya única diferencia con la gasolina convencional es la concentración de sus componentes, de manera tal que se reduzcan significativamente las alteraciones del medio ambiente²⁷.

Tabla 1. Especificación de la gasolina Magna-Sin para zonas metropolitanas (1).

Propiedad	Especificación	Método
Peso específico a 20/4 °C	Informar	ASTM-D-287-87 ó 1298-90
Destilación (2):		
el 10% destila a	65°C máximo	
el 50% destila a	77 a 118°C máximo	ASTM-D-86-90
el 90% destila a	190°C máximo	
Temperatura final de ebullición	221°C máximo	
Residuo de la destilación	2%vol máximo	
Presión de vapor Reid	45 a 59 kPa 6.5 a 9.5 lb/in ²	ASTM-D-323-90
	ZMCM	
Azufre	0.10% peso máximo	ASTM-D-1266-91 ó 2622-87
Prueba Doctor o Azufre mercaptánico	negativa	ASTM-D-235-87
	0.002% peso máximo	ASTM-D-3227-89
Corrosión al Cu, 3 horas a 50°C	estándar no. 1 máximo	ASTM-D-130-88
Goma preformada	0.040 kg/m ³ máximo	ASTM-D-381-86
Periodo de inducción	300 minutos máximo	ASTM-D-525-88
Contenido de plomo	0.0026 kg/m ³ máximo	ASTM-D-3237-90, 3116-89, 3229-88 ó 3348-91
	0.10 g/gal máximo	
Número de octano (RON)	Informar	ASTM-D-2699-88
Número de octano (MON)	82 mínimo	ASTM-D-2700-88
Índice de octano (R+M)/2	87 mínimo	ASTM-D-2699-88 ó 2700-88
Contenido de fósforo	0.001 kg/m ³ máximo	ASTM-D-3231-89
	0.004 g/gal máximo	
Aromáticos	30% vol. máximo	ASTM-D-1319-89
Olefinas	15% vol. máximo hasta 1997 12.5 vol. máximo a partir de 1998	ASTM-D-1319-89
Benceno	2% vol. máximo	Cromatográfico
Oxígeno (6)	1% peso mínimo	Cromatografía de gases o Infrarrojo
	2% peso máximo	Visual (3)
Color	verde claro (4)	
Aditivo detergente dispersante	0.28 kg/m ³ mínimo	IMP-RP-QA-613

Observaciones:

(1) Sólo obliga en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) hasta 1997. A partir de 1998, estas especificaciones regirán en las Zonas Metropolitanas de las ciudades de México, Guadalajara y Monterrey.

(2) Las temperaturas de destilación están corregidas a 101.3 kPa (760 mm Hg).

(3) Para fines de comparación colóquense la muestra tipo y la Magna Sin en botellas de 4 onzas.

(4) El verde claro debe igualar al de la muestra que se prepara en solución acuosa con:

Compuesto	Concentración
CuSO ₄ •5H ₂ O	11.2 kg/m ³
CoCl ₂ •6H ₂ O	3.5 kg/m ³
K ₂ CrO ₄	0.078 kg/m ³
H ₂ SO ₄ 1N	2.0 dm ³ /m ³

(5) La determinación del contenido de aditivo detergente dispersante sirve para confirmar los resultados de la dosificación del mismo, al momento de la adición.

(6) Informar además el tipo de compuesto oxigenado empleado y su concentración en la gasolina (% en peso).

1.1 CAMBIOS INTRODUCIDOS POR EL PROGRAMA DE GASOLINAS REFORMULADAS

1.1.1 REDUCCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COV)

Los compuestos orgánicos volátiles (COV), son todos los compuestos orgánicos liberados por un vehículo (excepto el metano) durante (1) llenado del tanque, (2) por evaporación en el sistema y (3) formados por el sistema durante la combustión²⁷.

La concentración de COV es un parámetro muy importante y que se desea reducir en estas gasolinas reformuladas, ya que estos compuestos son fotoreactivos o precursores en la formación de ozono.

1.1.2 REDUCCIÓN DE LA CANTIDAD DE COMPUESTOS TÓXICOS

Las emisiones de compuestos orgánicos tóxicos como benceno, 1,3-butadieno, acetaldehído, formaldehído, y compuestos aromáticos policíclicos²⁷.

De los compuestos tóxicos, el benceno y los compuestos aromáticos policíclicos, son cancerígenos humanos probados. Mientras que los demás compuestos son probables cancerígenos⁵⁹.

1.1.3 REDUCCIÓN DE LA VOLATILIDAD

Esto quiere decir una reducción en la presión de vapor Reid (PVR), especialmente en los meses de verano, para reducir los niveles de ozono³³. La disminución de la PVR permitirá reducir principalmente las emisiones de COV^{27, 40, 41} Esto se puede conseguir mediante la

remoción de los butanos y aún los C5's de la gasolina^{27,33} ya que su adición directa a la gasolina reformulada es prohibitiva^{33, 40}. Este es el punto a favor más importante para el proceso de alquilación dentro de las gasolinas reformuladas, ya que el alquilado se utiliza principalmente para el control de la PVR, más que para subir su octanaje^{41, 59}.

1.1.4 LIMITAR LA CONCENTRACIÓN DE BENCENO

Este punto está dirigido hacia el benceno, ya que su límite máximo será de 1% vol²⁷. Esto puede solucionarse al reducir la severidad en la etapa de reformación y/o reduciendo el corte de gasolina ligera procedente de la unidad de pirólisis catalítica fluidizada (F.C.C., por sus siglas en inglés) hacia el reformador³⁷. O bien, el benceno puede ser fraccionado de la producción total de aromáticos, para mantener los beneficios de octanaje de los demás³⁹. Otra alternativa para disminuir la concentración de benceno, es su alquilación con propileno⁸⁴.

1.1.5 LIMITAR LA CONCENTRACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS

Esta especificación establece un contenido máximo de aromáticos totales (incluyendo al benceno) del 25% vol^{33, 37}. Este punto se diseñó con el fin de reducir la emisión de compuestos tóxicos. El proceso de alquilación de isobutano con olefinas ligeras produce un incremento de 1.55 a 1.78 veces el volumen de olefina alimentada. Por consiguiente, el alquilado se puede mezclar con la corriente de aromáticos y así el efecto en la concentración de aromáticos es reducido por dilución en cerca de un 100%³³.

1.1.6 INCREMENTAR LA CONCENTRACIÓN DE COMPUESTOS OXIGENADOS

Para cumplir con este punto, se prefieren las unidades de producción ter-amil metil éter, (T.A.M.E.), metil ter-butil éter, (M.T.B.E.), y etil ter-butil éter, (E.T.B.E.).

Estos compuestos tienen un magnífico octanaje, que los hace buenos sustitutos de los compuestos aromáticos. Su contenido de oxígeno promueve la combustión completa de CO a CO₂, enriquecen de oxígeno la mezcla aire-gasolina, disminuyendo así, las emisiones de hidrocarburos no quemados⁴⁸.

El mejor compuesto oxigenado para la reformulación de gasolina es el ETBE, debido a que al agregarse a la mezcla, disminuye la PVR, y en consecuencia la volatilidad de ésta, lo que repercute directamente en una reducción de COV. Sin embargo, debido a que la producción de ETBE tiene un alto costo en comparación con el MTBE y el TAME, no resulta rentable agregarlo a las gasolinas; esta es una de las razones por las cuales, el MTBE y el TAME son agregados a las gasolinas en mayor proporción²⁶.

1.1.7 REDUCCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE OLEFINAS

Debido a que las olefinas ligeras son precursoras de la formación de ozono, se ha decidido retirarlas de la gasolina final (C₄^m y C₅^m). En este punto el proceso de alquilación juega un papel destacado ya que consume las olefinas C₄^m y C₅^m. Además hace de las olefinas un producto de mayor valor agregado^{28, 29, 59}.

1.1.8 REDUCCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE AZUFRE

Este punto se consigue mediante un proceso de hidrotratamiento de la alimentación a la unidad FCC, o mediante el hidrotratamiento o remoción de parte del corte pesado de la gasolina FCC. Este punto es clave para reducción de los niveles de SOx, ya que en presencia de agua, se vuelven corrosivos, y dañan a los ecosistemas y al hombre²².

1.1.9 ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS DE PLOMO

Los compuestos que contiene plomo, como el tetraetilo de plomo, $(C_2H_5)_4Pb$, se adicionaban a la gasolina hasta antes de los 70's, con el fin de mejorar su octanaje. Su uso se ha restringido drásticamente, debido a los peligros ambientales y porque envenena los convertidores catalíticos. Actualmente se utilizan hidrocarburos oxigenados como agentes antidetonantes, como el MTBE y TAME⁴⁸.

1.1.10 OTRAS ESPECIFICACIONES

Adición de detergentes para evitar la acumulación de depósitos en los sistemas de inyección²⁷.

Se suprime la adición de gasolina de destilación directa a la mezcla final, debido a su bajo octanaje (MON 68), ésta puede ser sometida a un proceso de isomerización³⁷.

1.2 ALQUILACIÓN CON CATALIZADORES ÁCIDOS SÓLIDOS

La reformulación de gasolina implica, como una primera aproximación, la reducción en el contenido total de gasolina disponible, así como una reducción en el índice de octano. Como puede verse en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Especificaciones para las gasolinas reformuladas en Estados Unidos²⁷.

Parámetro	Fase I (1)	Gasolina Reformulada Federal	Fase II promedio (2)	Premium
PVR, psi	7.8**	7.2**	7.0**	7.8
Oxígeno, % peso	0	2**	1.8**	1.0
Aromáticos, % peso	32	25	22**	25
Olefinas, % peso	9.9	9.9	4**	10
T _(fin eb.) , 10°C	212	212		
T _(fin eb.) , 22.3°C	329	329	290**	
Azufre, ppm	150	150*	30**	500
Benceno, % vol	1.8	0.95 (promedio)**	0.8**	1.0

(1) A partir de enero 1995 - diciembre 1999. Comprende el modelo simple y complejo.

(2) A partir de enero 2000, en adelante Comprende el modelo complejo.

* Nivel promedio de azufre en California: 339 ppm.

** Denota un parámetro regulado.

Debido a la reducción en la concentración de aromáticos para las gasolinas reformuladas, se requiere un componente sustituto de éstos. El alquilado parece ser muy atractivo para ayudar a ajustar el volumen de la gasolina reformulada, además que tiene un excelente número de octano (MON) y una combustión limpia.

Aunque se espera un incremento a nivel mundial en la capacidad de un proceso que reúna estas características, el proceso de alquilación puede estar muy cerca o lejos de serlo, ya que enfrenta una etapa crítica, debido a los grandes riesgos (corrosión y emisiones)^{36, 57} que representa el uso de los catalizadores líquidos convencionales. Debido a estos problemas, el

proceso de alquilación se ve en la imperiosa necesidad de cambiar estos líquidos peligrosos por nuevos catalizadores ácidos sólidos. Se ha hecho mucho esfuerzo en las últimas décadas sobre esta línea de investigación, algunos de ellos están en etapa de laboratorio^{83, 84} y otros ya cuentan con gran experiencia en planta piloto^{34, 58, 63}. Se espera que en un plazo menor a 5 años, se cuente con una tecnología para el uso de estos catalizadores^{65, 66, 80}.

1.3 ESPECTATIVAS FUTURAS PARA EL PROCESO DE ALQUILACIÓN

Como se ha mencionado anteriormente, en los últimos años han habido cambios muy importantes en la composición de la gasolina, con el objeto de disminuir las emisiones contaminantes. Estos cambios han tenido un fuerte impacto financiero para las compañías petroleras. El proceso de alquilación no es la excepción. Para los próximos años se esperan cambios muy importantes en este proceso, debido a las nuevas regulaciones ambientales²⁷.

Tabla 1.3.1 Composición media de una gasolina actual, según distintas corrientes de refinería

Corrientes	% volumen	No. de Octano
n-Butano	7	83
Reformado	34	90
Gasolina FCC	34	86
Gasolina de destilación directa	13	68
Gasolina de alquilación más polimérica	7	92
C ₅ /C ₆ isomerizados	2	88
Otros	3	103

Si se observa la composición de las gasolinas actuales en la tabla 1.3.1, se puede deducir fácilmente que la disminución en la presión de vapor, obligará a eliminar los butanos con la consiguiente disminución en cantidad de gasolina y octanaje.

Además, las restricciones en aromáticos obligan a reducir la severidad de las unidades de reformado catalítico con la consiguiente disminución en cantidad de gasolina y octanaje.

La disminución en olefinas requerida, se podrá conseguir extrayendo las olefinas de la fracción C₃ de la corriente de F.C.C.. Todo esto hará que un porcentaje de gasolina deba recuperarse a través de los aditivos oxigenados, en especial metil-terbutil-éter (MTBE), y metil-teramil éter (TAME). Esto a su vez requerirá de grandes cantidades de isobuteno e isoamilenos que tendrán que ser producidos en las unidades de FCC, con los consiguientes cambios en los esquemas de producción de estas unidades³⁰ Fig. 1.3.2.

Más aún, ninguna refinería podrá seguir introduciendo como corriente la gasolina de destilación directa, dado su bajo octanaje, y ésta deberá ser isomerizada.

Finalmente, se prevee que, en aquellas refinerías en las que sea posible, aumentará la capacidad de producción de las gasolinas de alquilación.³⁷

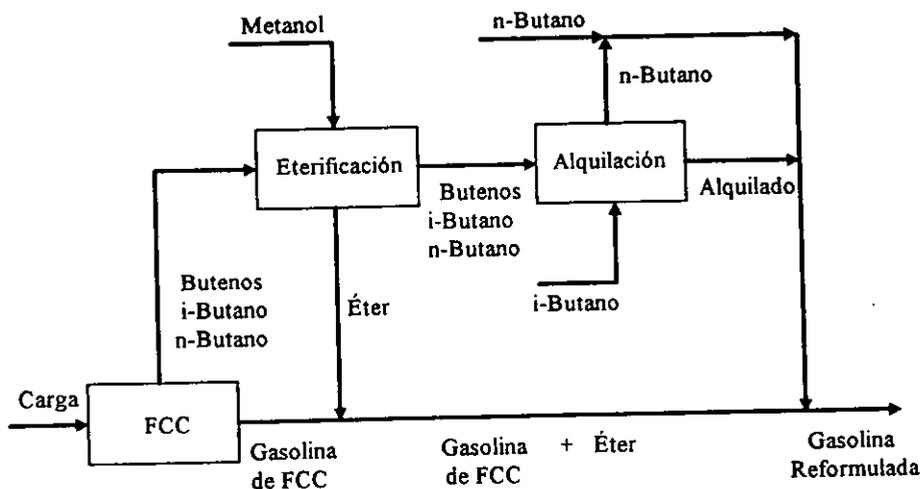


Figura 1.3.2. Esquema alternativo del complejo FCC/Eterificación/Alquilación.

CAPÍTULO 2

PROCESOS DE ALQUILACIÓN CON ISOPARAFINAS

El proceso de alquilación es una reacción de adición entre una molécula de isoparafina y una de olefina. El producto deseado es una isoparafina de peso molecular más grande que tiene la característica de tener un grado de ramificación más elevado que el de los reactivos⁹.

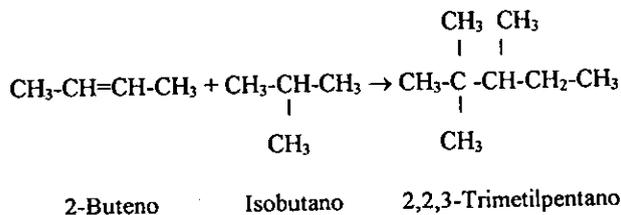
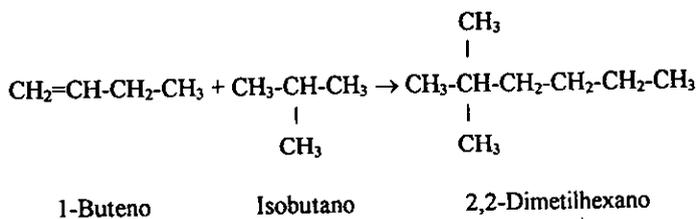
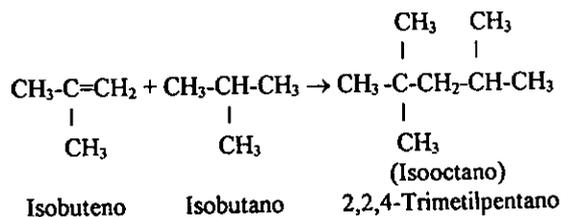
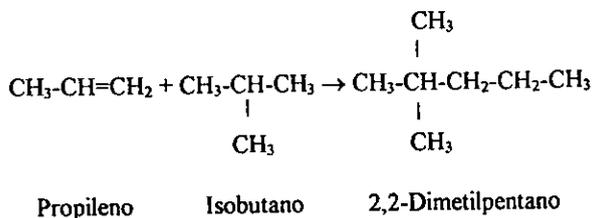
La principal aplicación industrial de la alquilación de isoparafinas es la producción de combustibles de calidad superior para los automotores de ignición. Este proceso jugará un papel clave en las nuevas especificaciones cada vez más estrictas a las gasolinas debido a consideraciones ambientales⁷⁶.

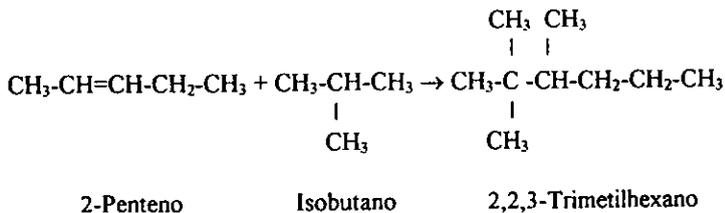
Este proceso utiliza solamente isoparafinas con átomos de carbono terciarios, como el isobutano o isopentano, que reaccionan con las olefinas. En la práctica sólo el isobutano es utilizado, porque el isopentano tiene un alto número de octano (RON 93) y una presión de vapor Reid (20.4 psi) tal que le permite ser adicionado directamente a las gasolinas terminadas.

No obstante, y debido a regulaciones en el medio ambiente, se ha reducido el límite máximo permisible en la presión de vapor Reid de las gasolinas (6.8 psi), por lo que el isopentano tiene que ser removido de esta, por lo tanto, las refinerías están cada vez más interesadas en la alquilación este material con olefinas, particularmente con propileno^{76, 83}.

Las reacciones que toman lugar en el reactor de alquilación son bastantes y relativamente complicadas. El proceso de alquilación es un ejemplo clásico de reacciones que proceden mediante la teoría de los carbocationes⁹.

La reacción primaria del proceso de alquilación involucra la adición directa de una isoparafina (isobutano) a una olefina ligera (propileno, butenos o pentenos):





Cuando la reacción de alquilación de los butenos con el isobutano se completa, ésta no se aproxima al equilibrio termodinámico. Si los isómeros C₈ formados tuvieran una distribución cercana a la del equilibrio termodinámico, el producto final sería 20 números de octano menor que el obtenido realmente. Este valor más bajo se debe a que en el equilibrio se favorecen isómeros menos ramificados, por ejemplo los dimetilhexanos. Algo semejante ocurre para las demás olefinas, las cuales son otro tipo de fuente disponible en una refinería, y producen de manera semejante isómeros de alto número de octano, sin embargo no tan altos como en el caso de los butenos^{39, 76}.

En general, para los butenos se puede escribir:



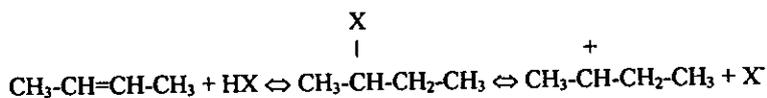
Si esta reacción primaria fuera la única que tomara lugar en la reacción, los isómeros del alquilado producido tendrían un número de octano cercano a 100.

Desafortunadamente se llevan a cabo varias reacciones secundarias, que producen una cantidad amplia de compuestos que tienden a reducir el número de octano a un valor cercano a 96²⁸.

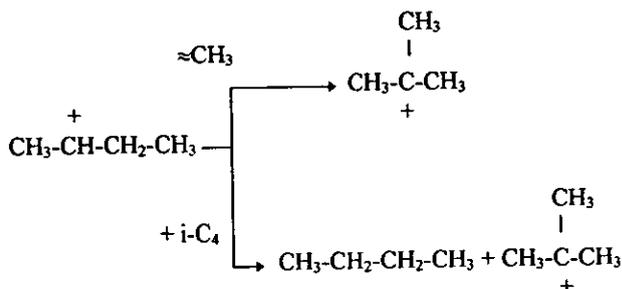
2.1 MECANISMO DE REACCIÓN PARA LA ALQUILACIÓN CON BUTENOS

El mecanismo de reacción para el proceso de alquilación de isobutano con olefinas C₃^o, C₄^o y C₅^o, envuelve una serie de reacciones consecutivas y simultáneas, que ocurren a través de intermediarios llamados carbocationes. La teoría carbocatónica ha sido ampliamente utilizada para explicar las reacciones que ocurren durante el proceso de alquilación en cuatro pasos^{9,39}.

El primer paso, es la adición de un protón a la olefina para formar el carbocatión sec-butilo:

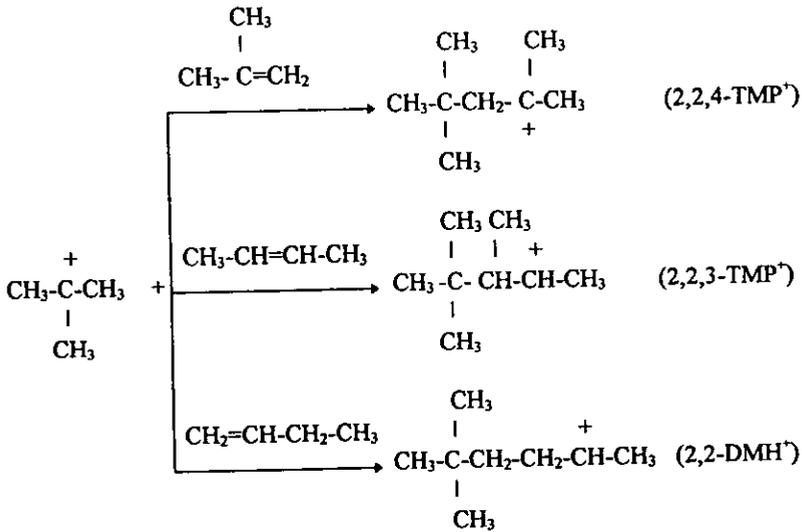


El carbocatión sec-butilo formado puede isomerizarse mediante una inversión de metilo o sufrir la transferencia del ion hidruro a partir del isobutano, para dar *n*-butano y un carbocatión más estable:



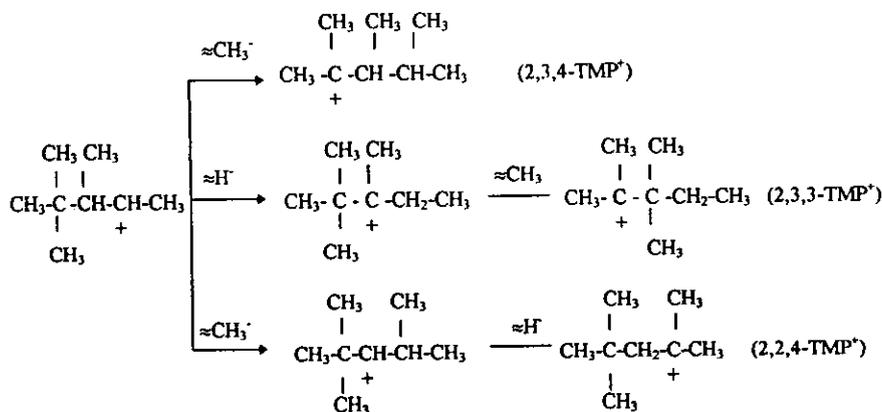
Estas reacciones de iniciación son necesarias para generar una gran cantidad de iones, pero en una reacción a régimen permanente, este paso ya no es tan importante.

El segundo paso, es la adición del carbocatión ter-butilo (generado desde el isobutano) a la olefina para dar el carbocatión C₈ correspondiente (se ejemplifica para todos los butenos).



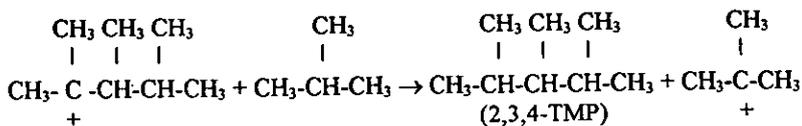
Estos carbocationes C₈ ramificados se pueden desorber como su correspondiente isoparafina, la cual se considera como producto primario en el momento de recibir la transferencia de un ion hidruro de una molécula de isobutano. Ya que se sabe que esos no son los productos primarios observados para los n-butenos, entonces se postula la rápida isomerización de los carbocationes antes de saturarse.

En el tercer paso, los carbocationes formados pueden isomerizarse mediante la inversión de hidrógeno y metilo, para formar carbocationes más estables.



De esta forma, y después de la saturación se forman los compuestos 2,3,4-, 2,3,3- y 2,2,4-TMP, a partir de la alquilación del isobutano con 2-butenos. Existe evidencia experimental para demostrar que el 2,2,4-TMP isomeriza en H₂SO₄ para formar otros isómeros trimetilpentanos en cantidad cercana a la del equilibrio termodinámico¹⁶.

Cuarto paso, estos carbocationes sufren la transferencia de ion hidruro desde el isobutano, lo que conduce a los diferentes isómeros de octano, además se regenera el carbocatión ter-butilo para continuar la secuencia en cadena:

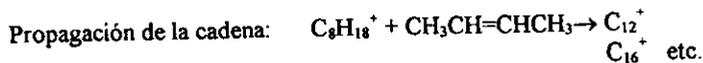
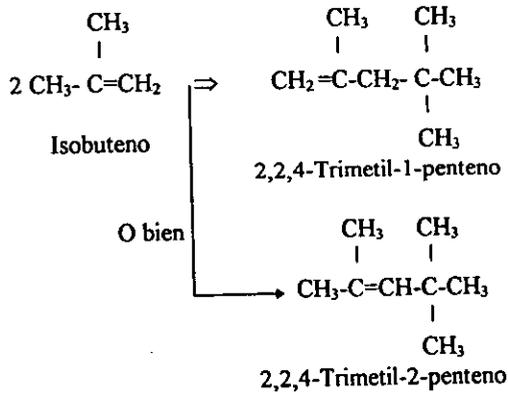


Desafortunadamente estas reacciones primarias no son las únicas que ocurren durante la alquilación. Hay un número grande de reacciones que por lo general, tienden a reducir la calidad del alquilado. Estas reacciones son: polimerización, desproporcionación, desintegración y de transferencia de hidrógeno^{12, 18}.

2.1.1 REACCIONES SECUNDARIAS

2.1.1.1 POLIMERIZACIÓN

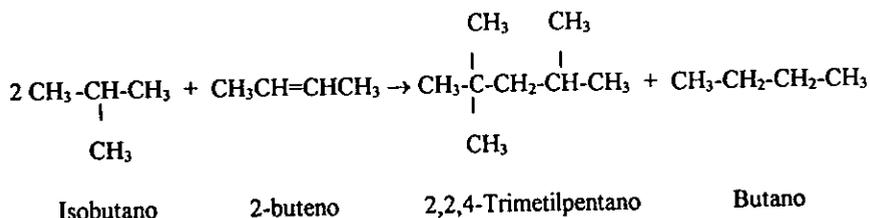
Esta reacción involucra a dos o más moléculas de olefina que reaccionan entre sí, para generar una olefina de mayor peso molecular. Esta reacción es indeseable porque consume las olefinas de la reacción de alquilación, además el producto tiene un punto de ebullición más alto y reduce el número de octano del alquilado.



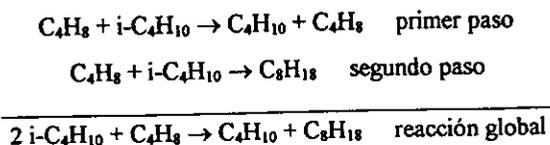
2.1.1.2 TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO

En esta reacción intervienen dos moléculas de olefina y una molécula de isoparafina. El resultado son dos moléculas, una de peso molecular mayor y otra del mismo número de átomos de carbono de la olefina. Esta reacción es más importante para una alimentación de propileno. ($2 \text{ C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{18} + \text{C}_3\text{H}_8$). Esta reacción secundaria no es tan indeseable para el propileno. porque genera 2,2,4-tmp y propano; la alquilación primaria de isobutano (C_4H_{10}) y propileno (C_3H_{12}) produce 2,2-dimetilpentano. Lo mismo ocurre con los pentenos ($2 \text{ C}_4\text{H}_{10} +$

$C_5H_{10} \rightarrow C_8H_{18} + C_3H_{12}$), la alquilación primaria del isobutano y 2-penteno produce 2,2,3-trimetilhexano. Para los butenos se tiene:

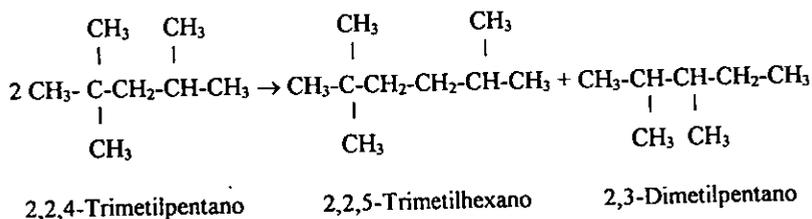


Esta reacción puede ser indeseable para los butenos desde el punto de vista económico, debido al consumo de dos moléculas de isobutano y además produce otro compuesto que no es adecuado por su presión de vapor Reid (51.6 psi)⁷⁶. Esta reacción procede también mediante la teoría de los carbocationes.



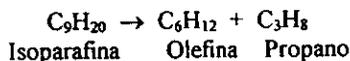
2.1.1.3 DESPROPORCIONACIÓN

Esta reacción involucra a dos moléculas de isoparafina. La reacción es de transferencia de grupos.



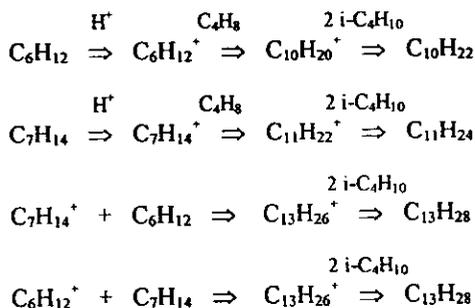
2.1.1.4 REACCIONES DE DESINTEGRACIÓN

Esta reacción produce dos isoparafinas más pequeñas. Una de ellas saturada y la otra con un doble enlace.



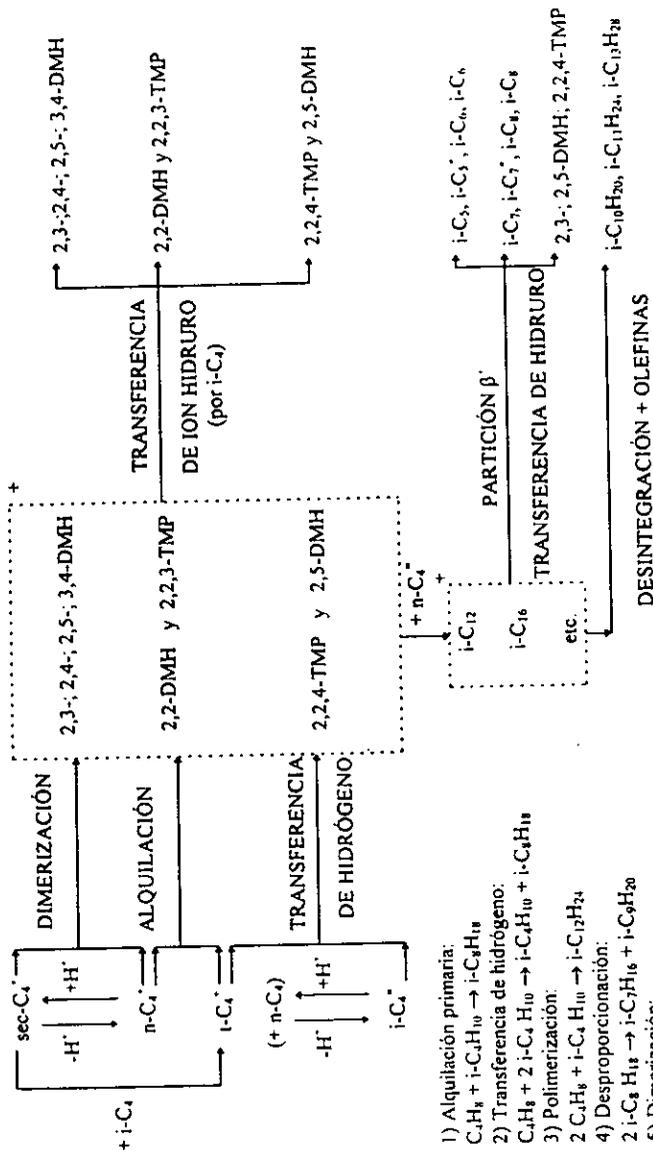
2.1.1.5 REACCIONES DE DESINTEGRACIÓN + ALQUILACIÓN

Los carbocationes de cadenas largas (C_{12}^+ , C_{16}^+) son susceptibles a reacciones de desproporción o rompimiento, mediante las cuales se forman fragmentos de varios pesos moleculares. Estos fragmentos también pueden sufrir una posterior alquilación.



Como puede observarse en la Fig. 2.1 y en la tabla 2.1, la presencia de estas reacciones secundarias no puede evitarse. Será necesario optimizar las condiciones de operación en las que se favorezcan las reacciones de alquilación²⁵.

Fig. 2.1 EL PROCESO DE ALQUILACIÓN Y REACCIONES ASOCIADAS



- 1) Alquilación primaria:
 $C_4H_{10} + i-C_4H_{10} \rightarrow i-C_8H_{18}$
- 2) Transferencia de hidrógeno:
 $C_8H_{18} + 2 i-C_4H_{10} \rightarrow i-C_4H_{10} + i-C_8H_{18}$
- 3) Polimerización:
 $2 C_4H_{10} + i-C_4H_{10} \rightarrow i-C_{12}H_{24}$
- 4) Desproporciónación:
 $2 i-C_8H_{18} \rightarrow i-C_7H_{16} + i-C_9H_{20}$
- 5) Dimerización:
 $2 C_4H_{10} + 2 i-C_4H_{10} \rightarrow i-C_8H_{18} + i-C_8H_{18}$ (DMH+TMP)
- 6) Desintegración:
 $2 C_4H_{10} + i-C_4H_{10} \rightarrow i-C_{12}H_{24} \rightarrow C_7H_{14} + i-C_5H_{12}$

Tabla 2.1 Efecto producido por las reacciones de alquilación primarias y secundarias.
Distribución típica de una alquilado para H₂SO₄ y HF.

Componente	Alquilado de H ₂ SO ₄ (%vol)	Alquilado de HF (%vol)
Propano	0.05	-
Isobutano	0.04	0.13
<i>n</i> -Butano	0.92	4.87
Isopentano	8.76	5.10
<i>n</i> -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
<i>n</i> -Hexano	-	-
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-Metilpentano	0.14	0.12
3-Etilpentano	0.01	0.01
2,2,4-Trimetilpentano	24.20	38.02
<i>n</i> -Heptano	-	-
2,2,3,3-Tetrametilbutano	ausente	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-Dimetilpentano	ausente	ausente
2,3,4-Trimetilpentano	13.15	9.63
2,3-Dimetilhexano	3.41	4.90
4-Metilheptano	-	-
2-Metilheptano	0.08	0.09
2,3,3-Trimetilpentano	11.47	8.14
3,4-Dimetilhexano	0.26	0.59
3-Metilheptano	0.23	0.19
2,2,5-Trimetilhexano	7.20	3.20

2.2 COMPARACIÓN DE LOS MECANISMOS DE ALQUILACIÓN DE LOS BUTENOS

Como ya se ha visto, la alquilación del isobutano con olefinas C_3^* , C_4^* y C_5^* involucra reacciones simultáneas y consecutivas mediante carbocationes^{12, 18}. En los últimos años se ha encontrado que la reacción en la práctica es un poco más complicada que “simples secuencias de reacción en varios pasos”⁵.

Frecuentemente las olefinas reaccionan en un grado mucho más elevado durante las primeras etapas de la reacción en comparación con el isobutano. La secuencia de la reacción difiere significativamente cuando se emplea HF o H_2SO_4 , además del tipo de isómero de la olefina C_4 , como los n-butenos y el isobuteno²⁴.

Cuando se utiliza H_2SO_4 como catalizador, la diferencia en la rapidez de disolución de la olefina en el ácido es isobuteno:2-buteno:1-buteno 35:2:1 lo que sugiere que el 1-buteno algunas veces resulta en un alquilado de mejor calidad que el 2-buteno y el isobuteno, debido a que es mejor dosificado a la fase ácida⁴.

Recientemente algunos investigadores que han estudiado con detalle la química de la reacción de alquilación, afirman que los compuestos 1-buteno, 2-butenos y el propileno, por lo general reaccionan en cantidad importante con el H_2SO_4 , para formar ésteres de isoalquilo. Estos ésteres posteriormente se descomponen para liberar a la olefina y al ácido¹⁸.

En la práctica, el proceso de alquilación se puede analizar mediante tres mecanismos²⁴. En el mecanismo 1, las olefinas C_3^* , C_4^* y C_5^* reaccionan con el $t-C_4H_9^+$ (carbocatión ter-butilo, “clave” para la producción de alquilado de alta calidad) seguido de la transferencia de ion hidruro a los respectivos carbocationes para producir isoparafinas C_7 , C_8 y C_9 (alquilado).

Cuando se utiliza HF como catalizador, los alquilados producidos por el 2-buteno o isobuteno tienen números de octano RON cercanos a 102-103 respectivamente, los cuales se forman por el mecanismo 1. El 1-buteno se isomeriza parcialmente hacia 2-butenos, lo cual repercute en la formación de muchos DMHs que también se forman por el mecanismo 1.

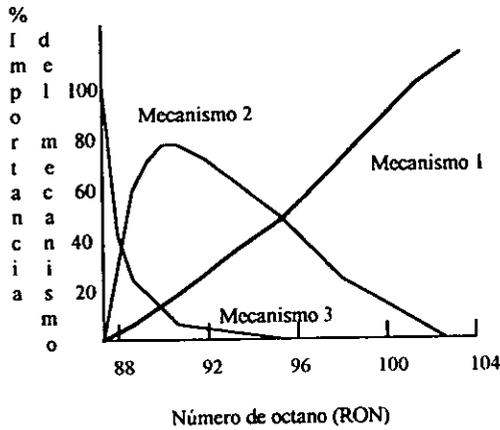
El mecanismo 2 involucra la formación de carbocationes pesados, como los C_{12} a C_{20} , los cuales son intermediarios en las reacciones de polimerización. La polimerización es una tendencia natural inherente de los carbocationes más grandes para unirse con más moléculas de olefina¹². Estos carbocationes se fragmentan para producir especies C_5 - C_9 y olefinas. La formación de isoparafinas C_5 - C_9 (compuestos ligeros y alquilado) resulta debido a la transferencia subsecuente de iones hidruro y protones. El alquilado producido de esta forma tiene un número de octano RON de 88 a 89.

La mayoría del isobuteno y olefinas C_5^+ ramificadas tienen la reacción de alquilación por el mecanismo 2. Es poco usual esta ruta de alquilación para las olefinas 1-buteno, 2-buteno, propileno y n-pentenos. Para el isobuteno, el mecanismo 2 es el que predomina cuando se utiliza H_2SO_4 como catalizador¹⁶.

El mecanismo 3 involucra a los carbocationes pesados, (C_9^+) los cuales se forman por el mecanismo 2, son convertidos mediante transferencia de ion hidruro hacia isoparafinas pesadas. La calidad de estas isoparafinas es relativamente baja, ya que presentan un rango de número de octano RON de 86-88.

La importancia de los mecanismos 1, 2 y 3 (Fig. 2.2) se estima como una función del número de octano RON, cuando sólo se utilizan olefinas C_4^+ para la reacción de alquilación con isobutano²⁴.

Fig. 2.2 Mecanismos de alquilación para las olefinas C_4^+



2.3 INFLUENCIA EN LAS VARIABLES DE OPERACIÓN

Quando se diseña una planta de alquilación, existen variables de control que tienen que ser tomadas en consideración para optimizar la cantidad y calidad del producto, así como minimizar los costos de operación. Estas son:

1. Fuerza ácida del catalizador.
2. Consumo de ácido y producción de polímeros conjuntos.
3. Tipo de olefina alimentada al proceso.
4. Nivel de agitación.
5. Temperatura.
6. Relación Isoparafina a Olefina (I/O).
7. Tiempo de residencia en el reactor.
8. Uso de aditivos.

2.3.1 FUERZA ÁCIDA DEL CATALIZADOR

Desde el punto de vista de los requerimientos del proceso de alquilación, la fuerza ácida del catalizador y la solubilidad de los hidrocarburos, principalmente el isobutano, en el ácido, son las propiedades más importantes. La fuerza del ácido se ve reflejada en su capacidad de protonar moléculas de olefina y en la formación de carbocationes, fuertemente influenciada por la solubilidad del isobutano⁵.

Tabla 2.3. Propiedades de los catalizadores líquidos

	HF	H ₂ SO ₄
Masa molecular	20.01	98.08
Punto de ebullición (°C)	19.4	290
Punto de fusión (°C)	-82.8	10
Densidad relativa	0.99	1.84
Viscosidad (cP)	0.256 (0°C)	33 (15°C)
Tensión superficial (dinas/cm)	8.1 (27°C)	55 (20°C)
Ácidez de Hammett (-H ₀) a 25°C	10.0	11.1
Ácido 98% a 25°C	8.9	9.4
Solubilidad en líquidos		
i-C ₄ H ₁₀ en ácido 100% a 27°C	2.7	-
i-C ₄ H ₁₀ en ácido 99.5% a 13°C	-	0.10
HF en i-C ₄ H ₁₀ en 27°C	0.44	-
HF en i-C ₃ H ₈ en 27°C	0.90	-

De la tabla 2.3 puede verse que el ácido sulfúrico tiene una acidez de Hammett más grande que el ácido fluorhídrico, este parámetro es muy importante para las condiciones de operación del proceso. La fuerza en la acidez y composición óptima del ácido dependerá principalmente del tipo de olefina utilizada y las condiciones de reacción²⁴.

La solubilidad del isobutano en el ácido, así como la del ácido en el isobutano, es mayor para el ácido fluorhídrico que para el ácido sulfúrico. Esto provoca una concentración más alta de isobutano en el HF, las reacciones de transferencia de hidrógeno entre los carbocationes C_3^+ y el isobutano son más favorecidas con respecto al ácido sulfúrico, de esta manera se incrementa la selectividad hacia los productos de alquilación primarios como el isooctano (2,2,4-TMP), lo cual permite el uso de tiempos de contacto más pequeños y temperaturas de reacción moderadas en el reactor de alquilación¹².

Las isoparafinas más pesadas tienen probablemente una solubilidad limitada en la fase ácida, por lo que sus reacciones son de menor importancia. El alquilado y la familia TMP es altamente insoluble en la fase ácida, porque rápidamente se transfieren hacia la fase orgánica⁵.

2.3.2 CONSUMO DE ÁCIDO Y PRODUCCIÓN DE POLÍMEROS CONJUNTOS

Los polímeros conjuntos son un subproducto en el proceso de alquilación comercial. Por lo general son solubles en el ácido, frecuentemente se les asocia como aceites solubles en el ácido (asas) o aceite rojo. Estos compuestos se forman mediante reacciones químicas entre moléculas de olefina y el ácido durante las etapas iniciales del proceso¹⁷.

Las asas son excelentes agentes que transfieren ion hidruro al seno de la reacción, actúan como un almacén de iones hidruro, los cuales proceden del isobutano, además tienen efecto tensoactivo, ya que promueven grandes áreas interfaciales¹⁸.

La presencia de los polímeros conjuntos tiene un efecto directo en los fenómenos físicos y químicos del proceso. Su presencia es necesaria para obtener un alquilado de alta calidad, ya que son los responsables del fenómeno de la alquilación. Pero una cantidad excesiva de estos compuestos conduce a la pérdida en la fuerza del ácido, por lo que éste debe regenerarse⁵.

El decremento en la fuerza del ácido se considera equivalente al contenido de hidrocarburos disueltos producidos durante la operación⁸.

Por lo general, se requiere de 0.048 a 0.072 kilogramos de H_2SO_4 para producir 1 litro de alquilado. Bajo condiciones óptimas es posible utilizar una cantidad sensiblemente menor. Por lo general los costos del ácido para este proceso constituyen una tercera parte de los costos de operación cuando se utiliza H_2SO_4 como catalizador. Estos requerimientos motivan a la implementación de algún artificio para la reducción en el consumo de ácido²⁰.

El consumo de HF frecuentemente se encuentra en un rango de 0.0096 a 0.030 kilogramos por cada litro de alquilado producido. La regeneración del HF es relativamente fácil y barata²⁴, debido a que la recuperación y reciclaje del HF es relativamente sencillo y se puede disponer de éste fácilmente, lo cual implica una cantidad menor de HF almacenado²⁵.

La composición del ácido produce un efecto directo en la concentración de los reactivos en la fase ácida, ya que esta distribución cambia el tipo de las reacciones y por lo tanto cambia la cinética de la reacción y la calidad del alquilado⁴.

Generalmente el consumo del ácido decrece al disminuir la temperatura, al incrementar la relación de isoparafina a olefina (*I/O*) en la alimentación, al incrementar el grado de agitación de las dos fases reaccionantes y al utilizar ácidos que promuevan la formación de alquilado de alta calidad¹⁸.

El consumo de H_2SO_4 es menor para las olefinas 1-buteno y 2-buteno, en comparación con el isobuteno⁷⁶.

Cuando se utiliza una corriente de olefina con cantidades apreciables de propileno, el consumo de ácido se incrementa ligeramente. La presencia de amilenos (o pentenos) también incrementa el consumo de ácido, pero es menor con respecto a la presencia de propileno²⁴.

Desafortunadamente la corriente de olefinas C_5^+ de una refinería lleva consigo cierta cantidad de ciclopentenos, dienos conjugados y compuestos acetilénicos, lo que representa un alto consumo de ácido. En la tabla 2.3.2 se muestra el consumo de H_2SO_4 dependiendo del tipo de impureza³². Estos valores son aproximados debido a que el consumo de ácido depende significativamente de las condiciones de operación utilizadas.

Tabla 2.3.2 Consumo de ácido dependiendo del tipo de impureza

Impureza	Consumo de ácido: %peso de ácido / %peso de impureza
Agua	10.6
Butadieno	13.4
Etileno	30.6
Mercaptano (por peso de azufre)	17.0
Disulfuros (por peso de azufre)	12.8
Metanol	26.8
Dimetil éter	11.1
MTBE	17.3

Base: H_2SO_4 fresco 98.5 % a ácido gastado 90 %

2.3.3 TIPO DE OLEFINA ALIMENTADA AL PROCESO

2.3.3.1 Aspectos termodinámicos de la reacción de alquilación.

Para el proceso de alquilación de isobutano con olefinas C_3^m y C_4^m se forman los mismos componentes, pero su proporción varía significativamente de una olefina a otra³. El hecho de que no se formen isómeros específicos, mientras otros inesperadamente se observan, se ha utilizado para determinar los patrones preferentes de la reacción¹⁸. En la tabla 2.3.3.1 se puede observar que la composición del alquilado no se aproxima a la del equilibrio termodinámico (es decir, tiempos de contacto grandes y altas temperaturas), en comparación con la formación de productos primarios (es decir, tiempos de contacto pequeños y bajas temperaturas). Para el 1-buteno, 2-buteno e isobuteno, los compuestos primarios esperados serían 2,2-DMH, 2,2,3-TMP y 2,2,4-TMP, respectivamente⁹.

Tabla 2.3.3.1 Alquilación de isobutano con butenos utilizando HF como catalizador en condiciones que favorecen la alquilación primaria (f.a.p) y el equilibrio termodinámico (f.e.q).

Olefina	f.a.p. 1-buteno	f.e.q. 1-buteno	f.a.p. 2-buteno	f.e.q. 2-buteno	f.a.p. isobuteno	f.e.q. isobuteno	Composición de Eq.
Temp. °C	-10	49	-10	49	-11	47	41
Tiempo de contacto(min)	5	250	5	250	5	259	
% Octanos							
2,2,4-tmp	14.0	32.5	38.9	37.0	74.8	39.7	29.6
2,4-dmhex	5.2	43.6	4.5	33.9	8.4	31.5	56.8
2,3,4-tmp	21.3	12.0	39.1	11.9	16.8	17.8	4.5
2,3,3-tmp	-	-	14.2	8.3	-	5.0	3.4
2,3 dmhex	59.5	11.9	3.3	8.9	-	6.0	5.7

Se puede observar en la tabla anterior que, el contenido de 2,4-DMH esperado por la termodinámica es completamente diferente al obtenido experimentalmente, aún en condiciones que favorecen el equilibrio termodinámico (aunque todavía muy lejos). Estos resultados revelan como existe un rápido reacomodo o isomerización de los carbocationes formados, lo que conduce a una distribución amplia de isómeros C_8 diferentes⁷⁶.

El producto mayoritario de la alquilación comercial del isobutano con butenos son TMPs. Esto indica que los productos de alquilación son controlados por la cinética, debido a que la termodinámica predice una producción menor de TMPs si los C_8 s se isomerizan al equilibrio¹¹.

La similitud en la composición de la fracción C_8 a partir de olefinas diferentes y su lejanía con la composición termodinámica del equilibrio, indica que los productos una vez formados bajo condiciones de alquilación, son relativamente estables y sufren poca isomerización¹².

No todos los productos formados durante la alquilación proceden de las reacciones primarias esperadas, en donde toda la olefina se consume y bastante isobutano también. Las reacciones secundarias también ocurren durante el proceso de alquilación, donde bajo ciertas condiciones de operación los productos primarios pueden ser reactivos; por lo general a temperaturas muy elevadas⁸.

2.3.3.2 Alquilación con Propileno y Butenos.

En la tabla 2.3.3.2 se puede observar la distribución de producto alquilado para la alquilación de isobutano con diferentes olefinas en presencia de H_2SO_4 .

Tabla 2.3.3.2 Alquilación de i-C₄ con olefinas C₃-C₄ con H₂SO₄ al 96% peso a 70°C^a.

Olefina alimentada	Propileno ^f	Isobuteno	2-butenos	1-buteno
Alimentación % vol				
Olefina	15.9	15.8	16.7	14.9
Isoparafina	77.0 ^d	80.4 ^d	80.3 ^d	78.9 ^d
n-Parafinas, C ₃ C ₅	7.1	3.7	3.0	6.2
Reactantes ^b , % vol				
Producto ^c	30.2	25.0	29.8	29.6
Isoparafina (tipo de alimentación)	62.9 ^d	70.3 ^d	65.3 ^d	64.5 ^d
n-Parafinas, C ₃ -C ₅	6.9	4.7	4.9	5.9
Producto, % vol				
Isobutano	-	-	-	-
Isopentano	3.79	10.01	4.16	4.66
2,3 dimetilbutano + metilpentano	4.24	5.21	4.58	4.44
2,4 dimetilpentano	20.75	3.85	2.37	2.61
2,3-dimetilpentano	50.36	2.57	1.38	1.45
2,2,4-trimetilpentano	4.43	28.67	30.64	30.49
Dimetilhexano	1.70	9.53	90.2	11.03
2,3,3- + 2,3,4-trimetilpentano	3.70	23.11	41.55	39.08
2,2,5-trimetilpentano	0.87	4.88	1.88	1.77
Otros C ₉ ^g	0.42	1.69	0.53	0.69
C ₁₀ ^g	5.25	2.49	0.67	0.56
C ₁₁ ^g	3.73	2.12	0.66	0.65
C ₁₂ ^g	0.44	5.60	2.55	2.49
C ₁₃ ^g	0.32	0.28	-	0.08

a 47% volumen de ácido en la emisión; olefina espacio velocidad 0.22 (hora-líquido).

b Análisis de productos por Cromatografía de gases.

c C₄ y producto más pesado es exclusivo de n-Parafinas e isoparafina tipo de la alimentación.

d Isobutano

e Isopentano

f ácido sulfúrico 98% peso.

g Estimado por intervalo en punto de ebullición.

Cuando se utiliza isobuteno como olefina, el isómero más favorecido es el 2,2,4-tmp que se forma mediante la adición directa del isobutano al isobuteno¹⁸. Al menos se puede observar el doble de isopentano en el producto, comparado con el alquilado de los n-butenos. Esto indica que con esta olefina se favorecen carbocationes grandes, los que se forman por

reacciones de polimerización, los cuales por fragmentación β conducen a la formación de altas cantidades de isopentano y compuestos C_9^+ . El mejor alquilado se obtiene cuando se usan n-butenos¹². La similitud entre los productos del 1-buteno y 2-butenos se explica mediante la rápida isomerización del 1-buteno a 2-butenos por medio de un sec-butil éster.

El propileno tiene una tasa de solubilidad en el ácido considerablemente menor comparada con la de las olefinas C_4^- , produce alquilado con un 50% en volumen de 2,3-dimetilpentano; algunos trimetilpentanos pueden observarse, los cuales posiblemente se formaron por reacciones de transferencia de hidrógeno¹².

2.3.3.3 Efecto del tipo de ácido

Cuando se usa diferente ácido existe una diferencia significativa en la distribución del producto. (Tablas 2.3.3.2 y 2.3.3.3). Es notable la cantidad de trimetilpentanos que se forman cuando el propileno es alquilado con isobutano en presencia de HF, comparado cuando se usa H_2SO_4 como catalizador^{24,25}.

Se observa otra diferencia importante al comparar la composición de alquilado de HF y H_2SO_4 . Cuando se usa HF como catalizador y 1-buteno como olefina, se produce una cantidad apreciable de dimetilhexanos, los cuales son menos valiosos. Esto puede ser debido a que la isomerización del 1-buteno a 2-buteno procede más lentamente en HF que en H_2SO_4 ⁵.

La producción de dimetilhexanos se debe principalmente a la intervención mayoritaria de reacciones de dimerización entre moléculas de olefina⁵.

Cuando se utiliza 2-buteno como olefina, la calidad del alquilado es mucho mejor independientemente del ácido.

Si se utiliza isobuteno y al H_2SO_4 como catalizador, en comparación con el HF, se obtiene un alquilado de menor calidad, así como con propileno¹¹.

En la tabla 2.3.3.3 se muestra la composición del producto de una planta piloto.

Tabla 2.3.3.3 Composición de alquilados de isobutano con olefinas C_3^- y C_4^- usando HF. Donde bajo ciertas condiciones, se intentó maximizar el número de octano de los productos.

Componente, % peso	Olefina C_3H_6	Olefina $i-C_4H_8$	Olefina $2-C_4H_8$	Olefina $1-C_4H_8$
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-trimetilpentano	36.3	66.2	48.6	38.5
2,2,3-trimetilpentano	-	-	1.9	0.9
2,3,4-trimetilpentano	7.5	12.8	22.2	19.1
2,3,3-trimetilpentano	4.0	7.1	12.9	9.7
Dimetilhexanos	3.2	3.4	6.9	22.1
Productos $C_9 +$	3.7	5.3	4.1	5.7

2.3.3.4 Alquilación con amilenos.

Con las nuevas especificaciones para la gasolina y los decretos de la C.A.A. para los 90's, se ha hecho necesario remover a los pentenos de la gasolina debido a que son precursores de la formación de ozono. Debido a esto, se retoma el interés en agregarlos al suministro de olefinas para el proceso de alquilación⁷⁹. Tabla 2.3.3.4.

En la literatura existe poca información acerca de las reacciones que involucran la alquilación con pentenos. Recientemente algunos investigadores han ayudado a poner en claro el mecanismo de reacción, para ello utilizaron varios isómeros y utilizando H_2SO_4 como catalizador. Los resultados muestran que para los dos n-pentenos se producen alquilados semejantes, pero éstos difieren significativamente del obtenido para el isómero 2-metil-2-penteno. Su inconveniente es el alto consumo de ácido y la producción de compuestos pesados.

Tabla 2.3.3.4 Alquilados producidos con olefinas C_3^+ , C_4^+ y C_5^+ , catalizador H_2SO_4 .

	C3H8	2C4H8	nC4H8	iC4H8	1C5=	1C5=	2C5=	2C5=	2M2B	2M2B
Temperatura °C	9.0	10	10	10	4.5	10	4.5	9.5	4.5	10
Isoparafina/ Olefina	8.6	7.2	7.8	8.0	7.3	7.3	7.5	7.5	8.2	8.2
Acidez, H2SO4	94.5	94.4	94.7	94.2	94.4	94.5	94.5	94.6	94.5	94.4
Isoparafinas, %peso										
i-C5	3.0	2.2	4.0	7.8	11.0	11.8	12.3	14.0	14.5	13.0
n-C5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.7	0.5	0.6	0.0	0.0
C6's	3.8	2.6	3.9	5.8	1.4	1.5	1.2	1.4	6.2	5.8
C7'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
C9's	1.2	1.0	2.7	5.6	46.7	44.0	58.5	52.4	11.2	12.7
C10's	8.7	0.7	2.1	4.3	2.2	2.3	2.1	2.5	11.9	10.6
C11's	1.9	2.6	6.5	7.7	1.0	1.0	0.7	1.5	6.0	6.2
C12's	0.5	0.1	0.9	0.6	0.9	0.9	1.3	1.2	1.4	1.6
C13's	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2	0.1	0.1	0.4	0.7
C14'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	93.8	91.5	90.3	88.7	88.4	87.8	88.1	88.9	88.8
C5's / C4's	0.79	0.85	1.0	1.3	8.3	8.3	10.7	10.8	2.3	2.2
TMP's / DMH's	6.1	9.9	6.7	6.4	8.8	8.7	9.6	8.3	7.6	7.1
C9's / más pesados	0.11	0.23	0.28	0.44	11.1	10.0	13.9	9.4	0.56	0.66

C3H8 = propileno; 2C4H8 = n-butenos; nC4H8 = butenos mezclados, iC4⁺ = isobuteno; 1C5⁺ = 1-penteno; 2C5⁺ = 2-penteno; 2M2B = 2-Metil-2-penteno.

2.3.4 NIVEL DE AGITACIÓN

El nivel de agitación es de gran importancia, ya que se debe mantener un contacto íntimo entre las fases líquidas ácida y orgánica. En el proceso de alquilación con H_2SO_4 , la reacción principal ocurre cerca, o en la interfase de ambas fases líquidas¹⁸.

Utilizando un nivel de agitación elevado, se puede operar bajo ciertas condiciones en las cuales la cinética de la reacción puede ser estudiada en un régimen no controlado por limitaciones en la transferencia de masa¹¹.

Está demostrado que la transferencia del isobutano de la fase orgánica a la fase ácida, no es el paso controlante, debido a que se han utilizado niveles de agitación relativamente elevados y aún así la rapidez de producción de alquilado es lenta.

La reacción de transferencia de ion hidruro ocurre básicamente en la interfase ácido/orgánica bajo condiciones óptimas de agitación. La transferencia de ion hidruro desde la isoparafina terciaria (isobutano) es por lo general lenta y puede ser considerada como el paso controlante de la reacción de alquilación¹⁸.

El isobutano es más soluble en la fase ácida que los hidrocarburos más pesados, incluyendo a los mismos C8s⁸.

Las olefinas desaparecen más rápido que el isobutano de la fase orgánica, ya que tienen una alta solubilidad en fases ácidas¹⁶.

En algunas condiciones de reacción existen la ventaja en mantener un contacto íntimo entre ambas fases después que la secuencia de reacción principal es completada, ya que algunas veces se incrementa la producción de TMPs y el consumo del ácido es menor. Pero la operación de contacto por largo tiempo entre la fase ácida y orgánica puede resultar en

detrimento de la calidad del alquilado, ya que bajo condiciones similares a las utilizadas en reactores de alquilación comercial se presenta la degradación de los TMPs y DMHs.

Afortunadamente las reacciones de degradación en operaciones de alquilación comerciales son bajas, siempre que se encuentren bien operadas.⁵

Algunos investigadores afirman que la tasa de degradación (e isomerización) para los TMPs es esencialmente de primer orden respecto a la concentración de trimetilpentanos⁸.

Es probable que la tasa de degradación del 2,3,4-TMP sea más rápida que la de los demás TMPs debido a la presencia de tres carbonos terciarios.

Para asegurar la calidad del producto alquilado se recomienda mantener emulsiones continuas en el ácido, ya que las emulsiones continuas en la fase orgánica producen un alquilado con un número de octano RON 1 a 3 puntos menor.

Para conseguir buena calidad en el alquilado, se recomienda alimentar al reactor una sola corriente, con la olefina y el isobutano previamente mezclados²⁵.

Cuando se utiliza el HF para el proceso de alquilación, el nivel de agitación no es tan importante como lo es para el H₂SO₄, ya que tiene una viscosidad menor y además es ligeramente soluble en la fase orgánica³⁹.

El tipo de agitador y el grado de agitación son importantes para el proceso. Por ejemplo, cuando se utiliza 2-buteno con H₂SO₄, la calidad del alquilado mejora en 7.5 RON cuando la velocidad de agitación se incrementa de 1000 a 3000 r.p.m.¹¹

También es importante el uso de deflectores dentro del reactor, así como la posición del agitador dentro de éste²⁴.

2.3.5 TEMPERATURA

La temperatura es la variable que tiene el efecto más importante en la calidad del alquilado, pero su efecto principal es en el fenómeno físico asociado con la alquilación, más bien que con el fenómeno químico, debido a su lejanía con la composición en el equilibrio⁴.

Se dice que el paso químico controlante del esquema de reacción es la transferencia de iones hidruro a los carbocationes isoalquilo¹⁸.

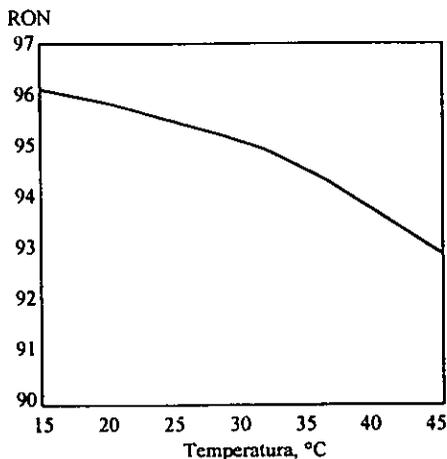
La temperatura cambia por supuesto la cinética de los diversos pasos químicos que ocurren en el proceso de alquilación, pero tales cambios son de menor importancia en cambiar la calidad del alquilado; esto quiere decir que la temperatura cambia la rapidez de reacción pero no cambia sensiblemente la selectividad, debido a la lejanía en la distribución del alquilado con la termodinámica del equilibrio⁴.

Cuando se utiliza H_2SO_4 como catalizador, la calidad del alquilado mejora a temperaturas bajas, por ejemplo a $5^\circ C$ ¹¹. Pero a temperaturas más bajas, la viscosidad del ácido se incrementa y la agitación se convierte en un problema. Además, para trabajar a temperaturas por debajo de la ambiental se requiere un sistema de enfriamiento, lo cual incrementa por supuesto los costos de capital y operación.³⁹

Cuando se utiliza el HF como catalizador, la reacción de alquilación normalmente ocurre en el rango de 30 a $45^\circ C$, por lo que se puede utilizar agua de enfriamiento, esto evita la inversión en un sistema de enfriamiento²⁵.

Cuando se utilizan 2-butenos o bien isobuteno en un proceso de alquilación con HF, la disminución de la temperatura mejora sustancialmente la calidad del alquilado (Fig. 2.3.5), pero no se produce el mismo efecto cuando se utiliza 1-buteno¹².

Fig. 2.3.5 Efecto de la temperatura en el número de octano del alquilado producido con HF.



2.3.6 RELACIÓN ISOBUTANO / OLEFINA (I/O)

Para minimizar las reacciones indeseables de polimerización, se debe de mantener en la alimentación al reactor una relación I/O grande. Si el proceso mantiene una relación I/O relativamente baja, un aumento en ésta, produce un incremento importante en la calidad y número de octano del alquilado¹⁸. (Fig. 2.3.6).

Cuando la relación I/O disuelta en la fase ácida es grande, la mayoría de los butenos reaccionan con los carbocationes terbutilo para formar TMPs en lugar de DMHs. Si la relación I/O disuelta en la fase ácida es pequeña, una parte importante de los butenos reaccionan entre sí para formar DMHs, ya que los carbocationes terbutilo se encuentran en cantidad menor⁵.

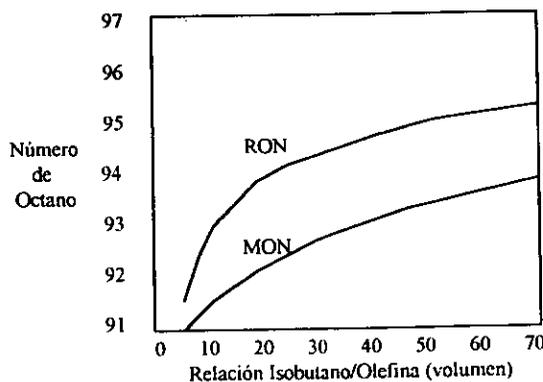
Si el proceso mantiene una relación I/O baja disuelta en el ácido, la mayor parte de los compuestos pesados se producen por la reacción primaria involucrando sólo olefinas⁵.

Existe una competencia entre los compuestos pesados y los compuestos ligeros por las olefinas. Esto quiere decir que si en el sistema hay alta concentración local de olefinas en el ácido, se favorece la formación de compuestos pesados, pero si en el ácido hay buena dispersión de olefinas, se favorece una alta producción de compuestos ligeros³.

Si esta relación se incrementa, encuentra un límite económico debido al incremento de los costos de separación, la recirculación de isobutano sin reaccionar y los costos de vapor en la zona de destilación. Además de un incremento en los costos de capital debidos al sobrediseño de los equipos³⁹.

En una planta que utiliza H₂SO₄ como catalizador, frecuentemente se opera en un rango I/O de 5:1 a 8:1. En las plantas que utilizan HF, se operan en rangos más elevados como 10:1 a 15:1.

Fig. 2.3.6 Efecto de la relación isoparafina/olefina en el número de octano en una unidad HF.



2.3.7 TIEMPO DE RESIDENCIA

Cuando se incrementa el tiempo de residencia de la emulsión ácido/hidrocarburo en el reactor, se produce un incremento en la calidad del alquilado, además el consumo de ácido disminuye. Esto quiere decir, que el espacio velocidad en el reactor se reduce. Cuando se emplean tiempos de residencia más grandes la calidad del alquilado aumenta, pero se incrementan considerablemente los costos de operación y reduce la capacidad de operación en el reactor²⁴.

2.3.8 USO DE ADITIVOS

En estudios hechos en planta piloto, se ha observado que el uso de aditivos al proceso de alquilación con H_2SO_4 mejora la producción, la calidad del alquilado y disminuye el consumo de ácido¹¹.

Se dice que estos aditivos se sitúan en la interfase ácido/hidrocarburo, los cuales mejoran las reacciones de transferencia de hidrógeno e incrementan el área interfaseal¹⁸.

Estos tensoactivos aún bajo condiciones pobres de mezclado han demostrado grandes mejoras en la selectividad y números de octano MON del producto alquilado¹¹.

Cuando se utiliza HF como catalizador, se utiliza como aditivo ácido fluorosulfónico, el cual reestablece la transferencia de ion hidruro, isomerización y conversión de la olefina, es decir, se generan más TMPs a costa del 2,3-DMP y 2,3-DMH indeseables, lo cual produce resultados benéficos¹³.

Cuando se utiliza H_2SO_4 como catalizador, se utilizan como aditivos, cloruro de tetrametilamonio, cloruro de dimetil-tridecil-bencil-amonio, bromuro de cetil-trimetil-amonio, cetilaminas y octilaminas¹¹.

El uso de estos tensoactivos reduce fuertemente el consumo de ácido hasta en 15 a 20% y mejora el número de octano MON hasta en 0.1.

La adición de estos agentes modifica y controla la transferencia de iones hidruro en la interfase ácida/orgánica y ácida, éste es el paso controlante del proceso de alquilación.

Mediante diversos cambios en las variables de operación ya mencionadas se puede mejorar la calidad del alquilado y reducir el consumo del ácido, pero desafortunadamente todos ellos tienden a elevar los costos de operación³⁹.

Para obtener los máximos beneficios de una planta de alquilación, se deben elegir las condiciones de operación de la manera siguiente: Las variables que afectan la calidad del alquilado son el grado de agitación, la relación Isoparafina/Olefina, el tiempo de residencia de los reactantes y las características de la emulsión. Todas estas variables son intercambiables, es decir, se puede obtener el mismo producto disminuyendo el nivel o efecto de una o demás variables y alcanzando el nivel de las otras; ya que finalmente estas interrelaciones afectan las concentraciones del isobutano y olefina disueltos en la interfase ácido/hidrocarburo, que es donde se lleva a cabo la reacción de alquilación³.

2.4 PROCESO DE ALQUILACIÓN DE ISOBUTANO CON BUTENOS EN DOS PASOS

Las emulsiones continuas de hidrocarburo han probado ser las más satisfactorias y las más deseables. Anteriormente las emulsiones continuas de ácido eran las preferidas para procesos de alquilación convencionales (en un solo paso)^{16, 17, 18}.

La reacción de alquilación en dos-pasos involucra reacciones de los aceites solubles en el ácido (sulfatos de butilo) los que se decomponen a bajas temperaturas (-30 a -10°C), hacia n-butenos, que después se transforman hacia 2-butenos, y posteriormente reaccionan con carbocationes ter-butilo (del isobutano) para dar carbocationes TMP+, que producen TMPs al recibir el ion hidruro desde el isobutano o hidrocarburos solubles en el ácido.

Las reacciones que involucran sulfatos de butilo producen cantidades pequeñas de compuestos ligeros y DMHs, debido principalmente a la presencia de una alta relación I/O en la zona de reacción y a la descomposición lenta de los sulfatos de butilo para producir 2-butenos, a la baja temperatura utilizada.

Mediante el proceso de alquilación "en dos-pasos", la mayoría de los compuestos pesados producidos en las reacciones secundarias (un-paso, alquilación tradicional con H₂SO₄), pueden protonarse, para luego fraccionarse y originar carbocationes C₄⁺ - C₉⁺ y olefinas, mismos que se protonan nuevamente para formar sus respectivos carbocationes y luego recibir iones hidruro del isobutano para dar las respectivas isoparafinas C₄ -C₉.

La importancia de la reacción de alquilación de isobutano con butenos, en dos-pasos, puede ser de importancia comercial por las siguientes ventajas:

- * La calidad del alquilado es semejante (un-paso, alquilación tradicional con H_2SO_4), al producido por la reacción de degradación de los sulfatos de butilo a bajas temperaturas (para dar 2-butenos dosificados en la interfase) con isobutano (“reacción de segundo-paso”).
- * La relación I/O puede ser baja, lo cual evita costos altos por recirculación del isobutano.
- * Los costos de tratamiento del H_2SO_4 disminuyen, debido a la baja relación ácido/hidrocarburo utilizada (emulsión orgánica).
- * Bajos costos de agitación debido a la viscosidad baja de la emulsión orgánica.

Desventajas:

- * Baja calidad de alquilado cuando se usa isobuteno (en ambos procesos, alquilación tradicional y dos-pasos).
- * Producción elevada de compuestos ligeros.
- * La energía necesaria para la refrigeración, a pesar de la reducción en los gastos de recirculación de isobutano y H_2SO_4 .
- * Largos tiempos de reacción en el reactor (1 a 1.5 h).

El proceso en dos-pasos puede ser factible para el proceso de alquilación con HF. Ya que los fluoruros de butilo son intermediarios deseables en el proceso de alquilación.

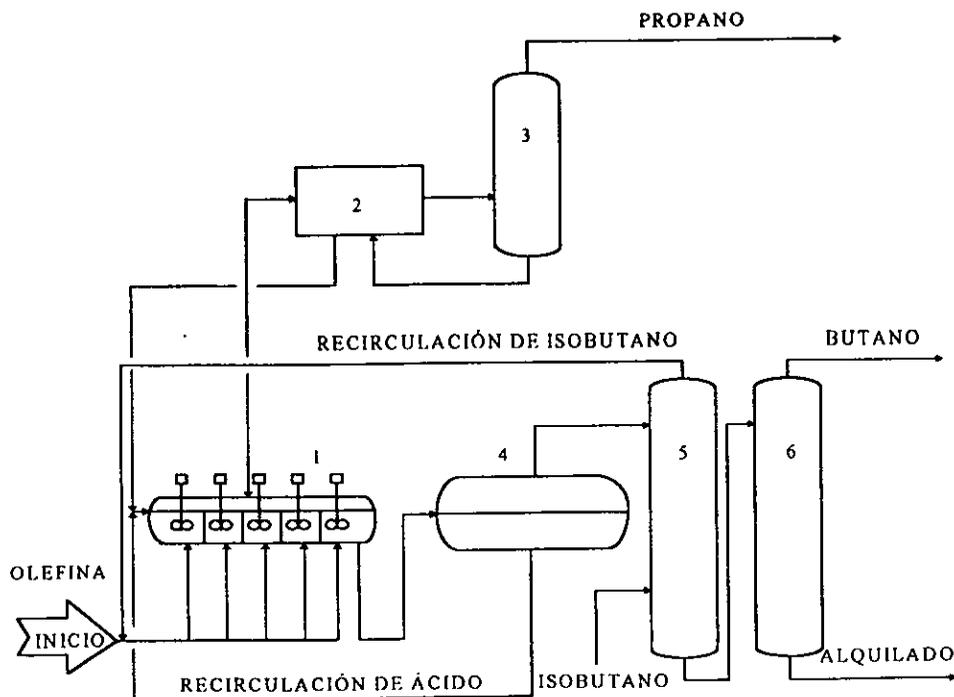
Para este tipo de proceso se recomendaría el uso de 2-butenos.

Este proceso implicaría (debido a la disminución de la temperatura para la formación de los fluoruros de butilo) la adición de otro reactor al proceso^{16, 17}.

2.5 PROCESOS INDUSTRIALES PARA ALQUILACIÓN COMERCIAL

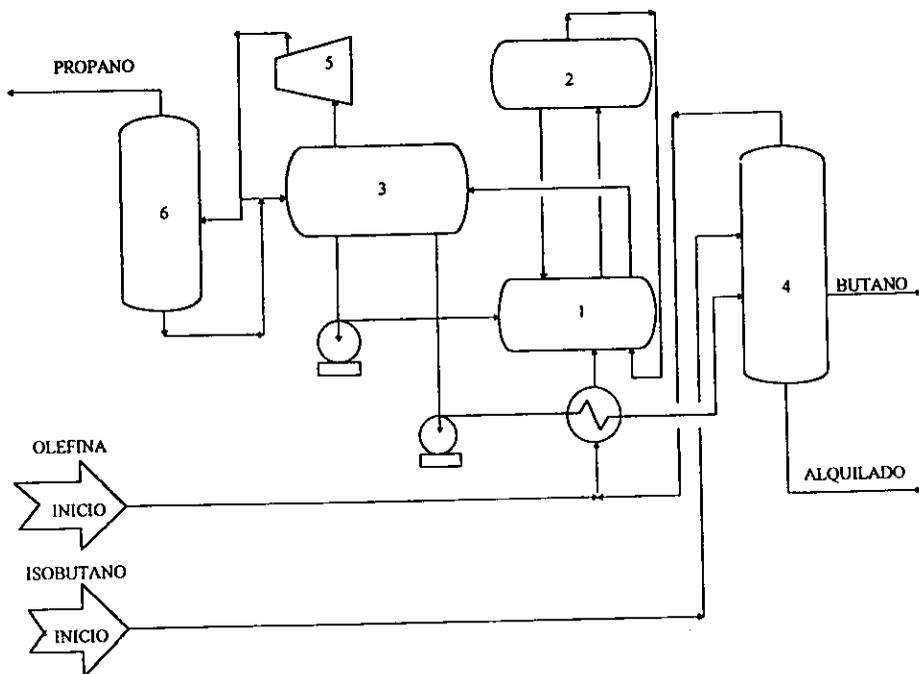
Proceso desarrollado por Exxon. Catalizador: H_2SO_4

Descripción del proceso. La olefina y el isobutano recirculado entran al reactor agitado y autorrefrigerado (1). Los agitadores se encargan de dar un contacto íntimo entre los reactivos y el ácido sulfúrico. El calor de la reacción es removido del reactor mediante un sistema de refrigeración de alta eficiencia. Los hidrocarburos que se vaporizan en el reactor, proveen un nivel de enfriamiento de $4.5^{\circ}C$, posteriormente son llevados al compresor (2), donde son comprimidos, condensados y regresados al reactor. El depropanizador es alimentado con una parte de la corriente de refrigeración, se utiliza con la finalidad de remover el propano que es introducido a la planta. El producto del reactor es enviado al sedimentador (4) donde la fase orgánica es separada de la fase ácida, la cual es recirculada al reactor. La fase orgánica es enviada al deisobutanizador (5) junto con la alimentación de isobutano fresco. El domo rico en isobutano es recirculado hacia el reactor. Los fondos son enviados al debutanizador (6) para separar el alquilado de baja PVR, y un punto de ebullición menor a $204^{\circ}C$.



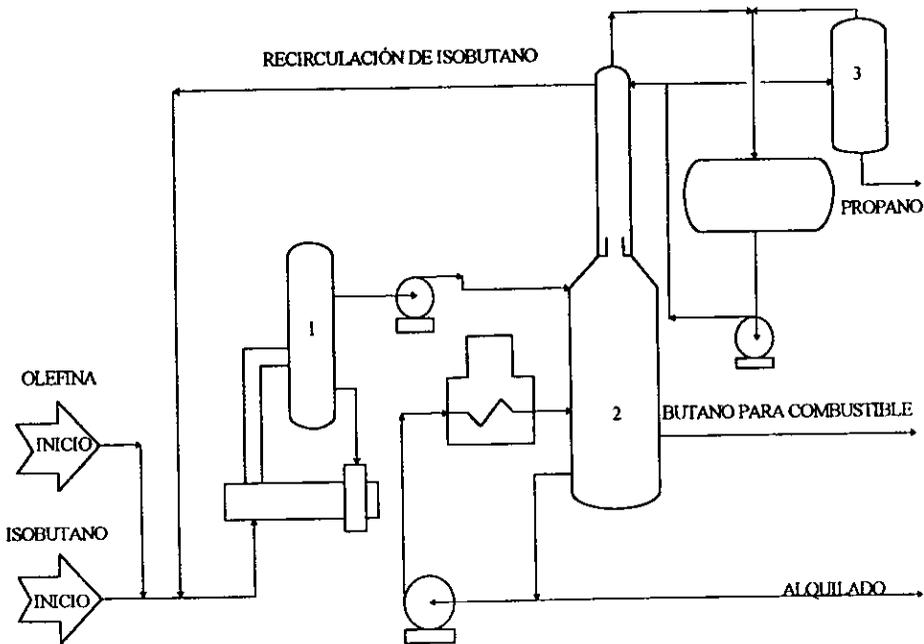
Proceso desarrollado por Stratco. Catalizador: H_2SO_4

Descripción del proceso. Las corrientes de olefina e isobutano, junto con una corriente de H_2SO_4 , se introducen en el contactor (1). El contenido del contactor es recirculado a altas velocidades para mantener una amplia área interfásica entre la fase orgánica y el ácido sulfúrico proveniente del sedimentador de ácido (2). Los productos del reactor son llevados a un tanque de vaporización instantánea (3) y al deisobutanizador (4). El sistema de refrigeración consiste de un compresor (5) y un depropanizador (6). El producto de domo del deisobutanizador, así como la recirculación del efluente de refrigeración (6) constituyen la recirculación total de isobutano hacia la zona de reacción. Este contenido de isobutano y los demás hidrocarburos son mantenidos en fase líquida en el contactor.



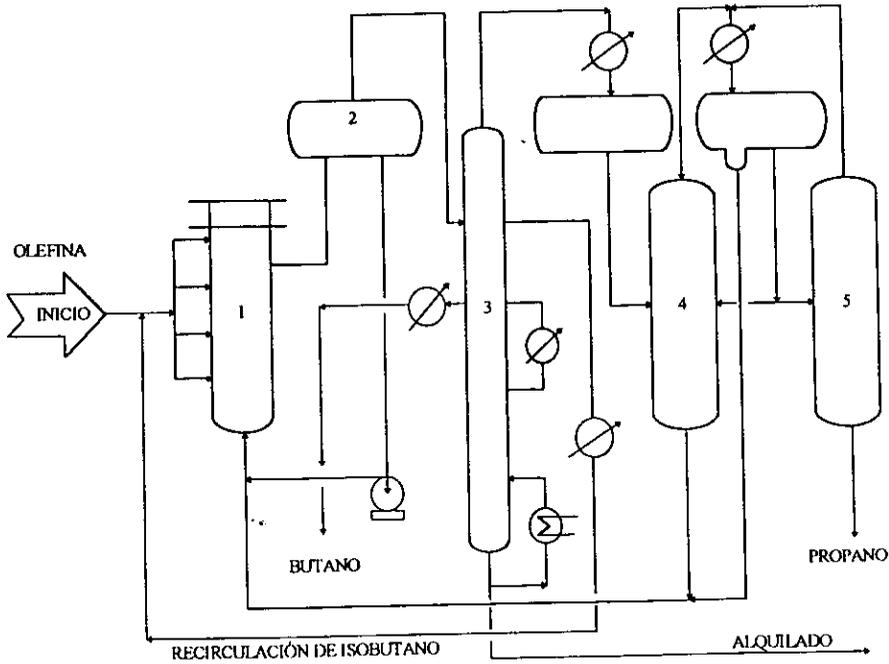
Proceso desarrollado por Phillips. Catalizador: HF

Descripción del proceso. La corriente seca de olefina e isobutano se alimenta al reactor-sedimentador (1) este sistema combinado utiliza el principio del domo por diferencia de gravedad, lo cual le permite mantener una alta circulación de HF a lo largo del enfriador antes que la fase orgánica altamente dispersa lo contacte en el reactor. La fase orgánica que es producida en el sedimentador se alimenta al fraccionador principal (2) el cual efectúa la separación del propano, butano, la recirculación de isobutano y el producto alquilado. En el agotador de HF (que es una torre pequeña 3) se remueven las cantidades pequeñas de HF del propano producido.



Proceso desarrollado por UOP. Catalizador: HF

Descripción del proceso. La carga de olefinas es mezclada con la corriente de recirculación de isobutano y llevada hacia el reactor (1) donde entra en contacto íntimo con la fase ácida de HF. La mezcla ácido-alquilado fluye hacia el sedimentador de ácido (2), de cuyo fondo es recirculado hacia el reactor. Esta recirculación de ácido tiene la característica de tener el inventario más bajo de HF (5 a 6 lb) por barril de alquilado. El producto de domo del sedimentador de ácido es liberado del isobutano y compuestos ligeros en el isoagotador (3). El fondo de esta columna es alquilado. Una parte del domo del isoagotador es depropanizado (4), y el producto propano es liberado del ácido en el agotador de HF (5).



CAPÍTULO 3

ALQUILACIÓN DE ISOPARAFINAS CON CATALIZADORES SÓLIDOS

Los sistemas catalíticos heterogéneos son aquellos en los cuales los reactivos y el catalizador presentes en la mezcla de reacción se encuentran en distinta fase. Dentro de estos sistemas, las reacciones catalíticas fluido-sólido son las más importantes a nivel industrial. En estas reacciones, el catalizador es un sólido, y los reactivos se encuentran en fase líquida o gaseosa.

Al analizar la gran gama de procesos industriales en los cuales pueden emplearse estos catalizadores sólidos, es lógico pensar que cada proceso requiere un sólido con diferentes propiedades catalíticas.

Particularmente, las industrias petrolera y petroquímica se han visto enormemente beneficiadas con el uso de estos sistemas.

Los catalizadores sólidos pueden clasificarse en tres grupos en base a sus propiedades ácidas o básicas: catalizadores ácidos sólidos, catalizadores básicos sólidos y catalizadores superácidos. Esta división se fundamenta en las definiciones de Brønsted y Lewis, donde un ácido sólido muestra una tendencia a donar un protón o aceptar un par electrónico, mientras que una base sólida tiende a aceptar un protón o donar un par electrónico.

Un sólido superácido se define como un sólido cuya fuerza ácida es mayor a la del H_2SO_4 100%. Para estos sistemas, el concepto de pH no puede ser aplicado. Por esta razón, se aplica el concepto de función de acidez de Hammett (H_0). Esta es una

función logarítmica, en la cual el H_2SO_4 100% tiene un H_0 de -11.9 y el HF anhidro un H_0 de -11.0. Cualquier sólido con un $H_0 < -11.9$, es considerado un superácido⁷³.

En los últimos 30 años, los sistemas catalíticos heterogéneos han alcanzado un desarrollo impresionante.

Los sistemas catalíticos ácidos sólidos ofrecen una ventaja con respecto a su manejo y naturaleza no corrosiva. El problema mayor de estos sistemas es la rápida desactivación de los sitios ácidos ocasionados por intermediarios de reacción pesados y subproductos. La investigación, desarrollo y aplicación comercial de estos sólidos para reemplazar a los ácidos líquidos continuará debido al impacto de estos sobre el medio ambiente²⁰.

3.1 INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN PARA CATALIZADORES SÓLIDOS DE ALQUILACIÓN

3.1.1 ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD

Para obtener una alta selectividad y una separación eficiente del producto, todas las plantas de alquilación operan casi a un 100% de conversión de olefina, así deberá ser para los procesos con catalizadores sólidos. La conversión casi total de los reactivos se consigue dando un tiempo de residencia suficiente en el reactor (típicamente 20 a 30 minutos para el H_2SO_4 y 10 a 15 minutos en plantas de HF).

Como un punto de referencia de los catalizadores sólidos para la reacción de alquilación se propone a la zeolita USHY que presenta una constante cinética de primer orden de 370 seg^{-1} a 100°C ⁶².

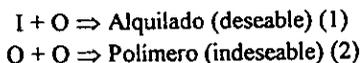
Ya que el mecanismo de transferencia de ion hidruro es el paso controlante para la alquilación, la pérdida de la actividad de transferencia de hidrógeno incrementa el peso molecular del alquilado y reduce el rendimiento basado en la olefina. Los catalizadores sólidos también deben mantener una buena transferencia de iones hidruro.

En los procesos de alquilación con H_2SO_4 y HF la presencia óptima de asas es indispensable para la transferencia de iones hidruro. Por el contrario, si los catalizadores sólidos son una forma heterogénea del ácido líquido comercial, las asas o su equivalente en el sólido, seguramente resultará en la desactivación de los sitios catalíticos.

El sistema de regeneración del catalizador sólido necesitará estar bien diseñado para prolongar su vida útil y evitar obstrucciones definitivas.

3.1.2 RELACIÓN ISOPARAFINA/OLEFINA (I/O)

Un modelo simple para la alquilación consiste en dos reacciones en competencia, éstas involucran al isobutano (I) y la olefina (O):



La reacción deseable es de primer orden respecto a la olefina, mientras que la reacción indeseable es de segundo orden respecto a la olefina. Esto quiere decir que para obtener una alta selectividad hacia el alquilado, se debe mantener en el reactor una alta relación isoparafina/olefina, mediante la dilución significativa de la alimentación con isobutano y operando con una recirculación para obtener una conversión de la olefina cercana al 100%. Este nivel de la variable tampoco es la excepción para los catalizadores sólidos. En la alquilación comercial con H_2SO_4 la relación I/O en la

alimentación es 5 a 8 y para el HF es 10-14. Una relación baja de I/O reduce el rendimiento del alquilado, pero también reduce los costos de operación.

Se desean catalizadores sólidos que mantengan una baja relación I/O en la alimentación y que produzcan buenos rendimientos de alquilado de alta calidad. Ciertos tipos de catalizadores sólidos como las zeolitas presentan fenómenos de difusión en los poros de su estructura, esto puede ser enfocado hacia la obtención una alta relación I/O dentro de los poros, aunque se mantenga una baja I/O en el seno del líquido y en la alimentación. Esta técnica de optimización en la superficie del sólido es única y no está disponible en los ácidos líquidos³⁷.

3.1.3 TIPO DE ALIMENTACIÓN

El catalizador sólido deberá ser selectivo hacia la formación de alquilado de alta calidad con las diferentes olefinas disponibles; éstas comprenden principalmente 1-buteno, 2-butenos, e isobuteno, pero las refinerías utilizarán cada vez más el propileno y los pentenos para el proceso de alquilación.

Los pentenos ramificados (amilenos) e isobuteno pueden ser convertidos efectivamente a TAME y MTBE si en la refinería se tienen los requerimientos necesarios para las olefinas restantes, cuya única salida como gasolina es el alquilado³³.

El H_2SO_4 y el HF responden diferente a las olefinas. Por ejemplo, cuando se usa H_2SO_4 , el isobuteno consume más ácido y produce un alquilado de baja calidad, pero cuando se usa HF, el consumo de ácido es menor y se produce el mejor alquilado.

En el proceso con H_2SO_4 , el 1-buteno y 2-buteno son indistintos y producen un alquilado de alta calidad. El HF por el contrario trabaja bien con 2-buteno, pero no es adecuado para el 1-buteno.

Estos ácidos también difieren en su tendencia para promover la transferencia de iones hidruro con el propileno y pentenos. También se espera que los catalizadores sólidos sean sensibles al tipo de olefina, debido a esto se tendrá que especificar el tipo de olefina utilizada para cada tipo de sólido, así como se presenta en los catalizadores de hidrotratamiento y FCC³⁹.

3.1.4 ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR

A medida que la reacción de alquilación progresa, inevitablemente se forman isoparafinas ($i-C_n$) y posiblemente olefinas (C_n) de alto peso molecular. En un momento determinado de su alto peso molecular, su disolución en la mezcla de reacción se vuelve difícil y se depositan sobre la superficie del sólido, provocando la obstrucción de los sitios ácidos desactivando el catalizador. Por esta razón, la regeneración de los sólidos es crítica y debe ser tomada en cuenta durante el desarrollo de los catalizadores.

El diseño de catalizadores no regenerables, aún siendo muy baratos, no puede tomarse en cuenta, ya que los desechos sólidos pueden causar un serio problema de almacenaje de residuos. Varios catalizadores industriales como los de FCC e hidrotratamiento usualmente se regeneran mediante la oxidación del carbón depositado sobre ellos. El proceso de alquilación con catalizadores sólidos probablemente operará debajo de $100^\circ C$. Mientras que su etapa de regeneración por oxidación comenzará a $510^\circ C$.

La oxidación regenerativa in-situ podría sujetar a los reactores a cambios severos de temperatura. Debido a esto se están desarrollando sistemas de regeneración ex-situ, como la extracción con disolventes o mediante calcinación oxidativa.⁶⁶

El proceso de alquilación con catalizadores sólidos del fabricante Haldor-Topsoe, consiste en un ácido sobre un soporte sólido, éste puede ser lavado, y reutilizado^{77, 80}.

Para extender la vida del catalizador sólido se podría implementar un mecanismo de regeneración que le permita al sólido presentar actividad hacia las reacciones de desintegración sólo cuando el tamaño de las moléculas alcance el tamaño C_{16} .

3.1.5 RESISTENCIA AL ENVENENAMIENTO

La resistencia de los catalizadores sólidos al envenenamiento es muy importante. La presencia de metanol, TAME y MTBE en la alimentación puede incrementar sustancialmente el consumo de ácido y neutralizar los sitios ácidos.

En los procesos de alquilación con H_2SO_4 y HF, la presencia de algunas impurezas en la alimentación, puede ser disminuida mediante la adición de ácido fresco. Pero con un catalizador sólido la presencia de esas impurezas o venenos básicos podría causar su adsorción permanente a la superficie del sólido y destruir y neutralizar los sitios ácidos. La susceptibilidad del catalizador sólido a esas impurezas debe tomarse en cuenta.

El pretratamiento de la alimentación mediante adsorción requerirá la regeneración periódica de su lecho adsorbente, así como el manejo adecuado de los

residuos producidos. Esto significaría un incremento en los costos de capital y operación.

El butadieno presente en la alimentación puede ser hidrogenado selectivamente, como se hace normalmente antes de entrar en la unidad de alquilación. Pero los catalizadores sólidos también deberán resistir la presencia de mercaptanos y acetonitrilos.

3.1.6 SEPARACIÓN DEL PRODUCTO

En el proceso de alquilación es necesaria la conversión completa de la olefina, ya que si el efluente del reactor contiene olefinas, se dificulta la separación del producto. La separación de los componentes C_4 en la columna deisobutanizadora es difícil y costosa, debido a los puntos de ebullición cercanos de estos componentes.

Si hubiera propileno en la corriente de olefina, durante el proceso se formará propano debido a las reacciones de transferencia de iones hidruro, lo cual dificulta la separación de la mezcla propileno/propano.

Es necesario desarrollar un método de separación más eficiente que el tradicional (columna deisobutanizadora). Por ejemplo la destilación extractiva, adsorción selectiva, membranas y cromatografía a nivel industrial.

3.1.7 CONTROL DE LA TEMPERATURA

La reacción de alquilación es exotérmica y genera 84 kJ/mol (20 kcal/mol) de olefina reaccionada para producir una mol de alquilado. Debido a esto es necesario implementar un sistema de remoción de calor y un control adecuado de la temperatura.

Es muy recomendable que un nuevo proceso de alquilación operará a temperatura ambiente o por arriba de esta, para evitar costos de inversión elevados en un sistema de enfriamiento.

3.2 CATALIZADORES ÁCIDOS SÓLIDOS EMPLEADOS EN LA ALQUILACIÓN DE ISOPARAFINAS A NIVEL LABORATORIO

La industria y la academia están trabajando fuertemente en la investigación y desarrollo de catalizadores ácidos sólidos desde hace 25 años. (Tabla 3.2). El mayor problema de estos sistemas es la rápida desactivación de los sitios ácidos, ocasionados por intermediarios de reacción y subproductos.

Tabla 3.2 Catalizadores ácidos sólidos evaluados en nivel laboratorio

Investigadores del proceso	Catalizador
AlliedSignal Hydrocarbon Technologies Inc. (HTI)	Resinas de intercambio iónico fluoradas. Óxidos de metales de transición tratados con ácidos de Brønsted.
Institute Français du Pétrole (IFP)	H ₂ SO ₄ , haluros de aluminio, boro y amonio cuaternario, y halohidratos de aminas impregnados en soportes orgánicos o minerales.
Mobil Oil Corp.	Ácidos de Lewis en combinación con óxidos inorgánicos no-zeolíticos, mallas moleculares cristalinas de amplio poro y resinas de intercambio iónico.
Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) Universidad Jilin (China)	Alúminas y silicas fluoradas. SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ , SO ₄ ²⁻ /TiO ₂ y H ₃ PO ₄ - BF ₃ - H ₂ SO ₄ sobre soportes de SiO ₂ y ZrO ₂ .
Universidad Princeton	Zeolitas H-Y ultraestables con un relación Al/Si de 6.9.
Universidad Texas A&M	Zirconias sulfatadas.
Universidad Politécnica de Valencia (España)	Zirconias sulfatadas y zeolita beta.
Universidad Laval	Zirconias sulfatadas.

A continuación se realizará un breve análisis de los catalizadores ácidos sólidos empleados en reacciones de alquilación que han sido publicados en la literatura.

3.2.1 ZEOLITAS

Las características fundamentales de los materiales zeolíticos se derivan de su estructura cristalina formada por canales y cavidades de dimensiones definidas y regulares. Presentan una alta concentración de centros activos modificables a voluntad dentro de un amplio rango, alta estabilidad térmica e hidrotérmica, y alta selectividad debido a sus propiedades de tamiz molecular. Estos catalizadores encuentran su principal aplicación en las industrias petrolera y petroquímica, debido a sus propiedades ácidas. Fig. 3.2.1.1.

Las zeolitas pueden ser consideradas como un derivado del SiO_2 , y en general, se las conoce como silicoaluminatos.

Los diferentes tipos de zeolitas se distinguen por sus relaciones de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A mayores relaciones de este parámetro, se incrementa la estabilidad de las zeolitas frente a los ácidos, y a los tratamientos térmicos. Tabla 3.2.1.2.

Fig. 3.2.1.1 Estructura general de las zeolitas ácidas.

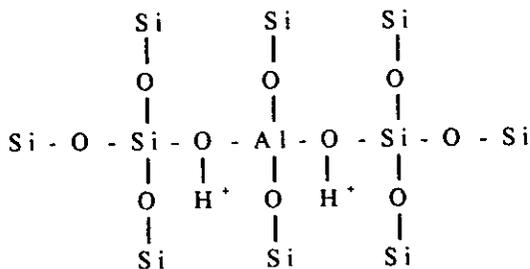


Tabla 3.2.1.2 Características generales de las zeolitas ácidas.

Zeolita	Átomos de O en las aperturas	Diámetro (Å)	Dimensión de los poros
A	8	4.1	3
Erionita	8	3.6 x 5.1	3
ZSM-5	10	5.3 x 5.6	2
ZSM-11	10	5.1 x 5.5	-
	10	5.3 x 5.6	2
Faujasita (X, Y)	10	5.1 x 5.5	-
	12	7.4	3
Ω	12	7.4	1
L	12	7.1	1
Mordenita	12	6.7 x 7.0	1
Ofretita	12	6.7	1
VPI-5	18	12-13	1

Los grupos hidroxilo con hidrógenos muy ácidos son la fuente de la actividad catalítica en las zeolitas ácidas. Estas propiedades ácidas se logran a través de reacciones de intercambio iónico. La acidez de estos hidrógenos es de tipo Brønsted, la cual es requerida en el proceso de alquilación. La fuerza de los sitios Brønsted dependen de la relación Si/Al en la zeolita. Fig 3.2.1.3.

Fig. 3.2.1.3 Acidez para las diferentes zeolitas medida por piridina FTIR.

Zeolita	Acidez Bronsted 250°C	Acidez Bronsted 350°C	Acidez Bronsted 400°C	Acidez Lewis 250°C	Acidez Lewis 350°C	Acidez Lewis 400°C
USY	80	32	13	29	19	14
Beta	84	48	30	83	69	72
Mordenita	71	41	22	45	37	24
ZSM-5	48	35	19	4	4	3
MCM-22	99	73	50	35	31	31

Acidez en $\mu\text{mol/g}$ catalizador.

Las zeolitas con poros en tres dimensiones presentan alta actividad y selectividad hacia los TMPs durante los primeros instantes de la reacción, si combinan fuerte acidez y alta transferencia de ion hidruro. Sin embargo, cuando se lleva a cabo la reacción de alquilación, se presentan reacciones de competencia importantes, como la dimerización y oligomerización de la olefina. Se ha propuesto que las moléculas de alqueno se adsorben preferencialmente sobre las moléculas de alcano, lo cual probablemente resulta en una relación I/O "real" menor dentro de los poros, y de esta forma se incrementa la posibilidad de que las moléculas de alqueno sufran reacciones secundarias⁶⁸.

Para mejorar el comportamiento de estos materiales se debe incrementar la relación de adsorción de isobutano a butenos en los poros de la zeolita. Sin embargo, no es fácil incrementar la selectividad en la adsorción de la isoparafina con respecto a la olefina, y además mantener una alta capacidad de transferencia de ion hidruro³⁷.

Dentro de estos materiales, la zeolita-Beta tiene un interés especial para el proceso de alquilación, ya que es activa a una temperatura de 50°C, su estructura presenta poros grandes, y canales tridireccionales. Estas características permiten la desorción de los productos tan rápido como son formados, lo cual previene la formación de moléculas más grandes que pueden ocasionar la obstrucción de los poros del catalizador⁵³.

Para reestablecer la actividad catalítica de las zeolitas, se utiliza el procedimiento de regeneración por oxidación, que usualmente se lleva a cabo en una corriente de aire caliente a 500°C durante 10 horas para la eliminación de los residuos que obstruyen los poros.

La meta de las zeolitas para su uso comercial en el proceso de alquilación es su estabilidad, una estructura de poro amplio, una fuerte acidez, y una alta transferencia de hidrógeno, no favorecer la oligomerización de la olefina, y el desarrollo de un procedimiento de regeneración más sencillo¹⁵.

3.2.2 RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Las resinas de intercambio iónico que pueden ser empleadas en el proceso de alquilación son las resinas de intercambio catiónico, las cuales exhiben propiedades ácidas.

En la literatura se encuentran reportadas dos tipos de resinas que presentan actividad catalítica hacia la alquilación: resinas de poliestireno-divinilbenceno con grupos ácidos sulfónicos (Amberlyst) y resinas perfluoradas de intercambio iónico (Nafión). Ambos son catalizadores comerciales.

Este tipo de resinas se caracteriza por tener una porosidad sustancial, gran área superficial y una baja concentración ácida superficial, generalmente menor de 0.5 miliequivalentes de ion hidrógeno por metro cuadrado de área superficial.

3.2.2.1 Amberlyst[§]

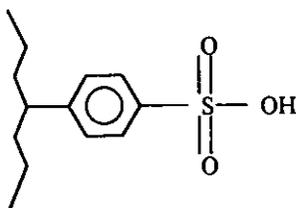
Estas resinas tiene la característica de poseer grupos funcionales ácidos y una estructura con alto grado de porosidad real, así como rigidez, y presentan un cambio mínimo en su volumen cuando son inmersas o removidas de disolventes o disoluciones.

Su estructura se caracteriza por la presencia de grupos ácidos sulfonilo; quiere decir, copolímeros de estireno-divinilbenceno sulfónicos; además son comercialmente

[§] Marca registrada de Rohm and Hass Company.

disponibles. Se refieren al Amberlyst-15, Amberlyst XN-1005, Amberlyst XN 1010, Amberlyst XN 1011, Amberlyst XN-1008, Amberlite IR-120H, y Amberlite-200, etc.

Fig. 3.2.2.1.1 Estructura de un grupo sulfonilo



La acidez de este catalizador es de tipo Brønsted debido al protón del grupo sulfónico. El carácter ácido de este protón se asocia a una deslocalización de la densidad electrónica hacia la parte sulfónica. Fig. 3.2.2.1.1.

Los diferentes tipos de resina difieren en su contenido de divinilbenceno (reticulante), y en la concentración de unidades ácidas por unidad de volumen.

Estas resinas también se clasifican en dos grupos dependiendo de su estructura en el espacio: resinas microrreticulares (tipo gel) y macrorreticulares.

Las resinas microrreticulares (tipo gel) son partículas esféricas rígidas y transparentes. Cuando estas partículas están completamente secas, la matriz polimérica está colapsada hacia el centro, por lo que no tienen porosidad. Para emplear estas resinas como catalizadores, es necesario que los reactivos, o algún disolvente, sean capaces de vencer las fuerzas de interacción en la matriz polimérica y la dilaten para generar cierta microporosidad, que no es permanente durante todo el tiempo. Ejemplos

de este tipo de resinas son: Amberlite IR-118, Amberlite IR-120, Amberlite IR-124, y Amberlite IRF-66.

Las resinas macrorreticulares tienen una estructura heterogénea. Consisten en aglomerados de microesferas gelulares, con una matriz polimérica idéntica a la de las resinas tipo gel, pero de tamaño menor. En el proceso de aglomeración de estas microesferas, se generan poros de mayor tamaño entre las partículas, que los que forman las resinas tipo gel. Estos catalizadores presentan actividad catalítica en cualquier disolvente porque los poros formados son permanentes¹⁹.

Tabla 3.2.2.1.2 Propiedades físicas de las resinas macrorreticulares.

Resina	Amberlyst-15	Amberlyst-XN-1005	Amberlyst-XN-1010	Amberlyst-XN-1011	Amberlyst-XN-1008
Estructura	Estireno-DVB	Estireno-DVB	Estireno-DVB	Estireno-DVB	Estireno-DVB
Funcionalidad	RSO ₃ H				
Concentración de ion hidrógeno meq/g	4.9	3.4	3.3	4.2	4.5
%Porosidad	32	42	47	24	-
Diámetro del poro A	200-600	80-90	40-50	-	400-800
Máxima temperatura °C	150	≈150	≈150	≈150	≈150
% Entrecruzamiento	≈20	-	-	-	-
Área superficial m ² /g	40-50	100-200	550-600	28	30-40

Las resinas más adecuadas para el proceso de alquilación, de acuerdo a sus propiedades, son las macrorreticulares, ya que presentan buena porosidad, gran área superficial, y pueden utilizarse en cualquier disolvente, la única desventaja que presentan, es su estabilidad térmica (<150°C). Tabla 3.2.2.1.2.

Sin embargo, las resinas de intercambio iónico macrorreticulares no son efectivas para la alquilación del isobutano con olefinas, ya que tienen deficiencia para la

transferencia del ion hidruro. Pero es posible incrementar la acidez de estas mediante la formación de un complejo entre los grupos ácidos de la resina y un ácido de Lewis como el BF_3 . También se sabe que el BF_3 por sí solo, no presenta actividad hacia el proceso de alquilación¹⁰.

En el laboratorio esta reacción puede ser llevada a cabo utilizando un reactor semicontinuo, agregando continuamente olefina a una carga de isobutano. La alimentación de olefina es mantenida lo suficientemente baja, de manera que no se acumule en el reactor. La presión debe ser suficiente para mantener a los reactivos en fase líquida.

La resina es pretratada de la siguiente forma:

Lavado con metanol, lavado con agua destilada, intercambio con una solución de NaOH al 4%, lavado con agua destilada, intercambio con H_2SO_4 al 15%, y lavado con agua destilada hasta quedar libre del ácido. La resina se tamiza en una malla No. 100.

Este catalizador ha demostrado ser mucho menos sensible al tipo de olefina C_4 utilizada, que las unidades HF y H_2SO_4 como puede verse en la Tabla 3.2.2.1.3.

Tabla 3.2.2.1.3. % Peso de Trimetilpentanos en C_5 †.

Olefina	HF*	H_2SO_4 **	Resina/ BF_3 ***
2-Buteno	74	72	70
1-Buteno	22	70	64
Isobuteno	59	52	59

* A -10°C y un tiempo de contacto de 5 min.

** A 7°C y WHSV de olefina $\text{C}_4 = 0.2$.

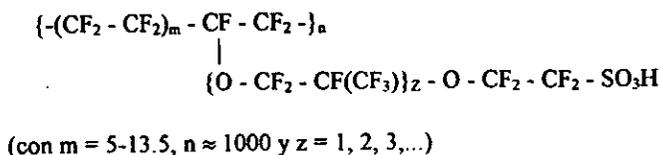
*** A 40°C , Isobutano/Butenos = 5 y WHSV de olefina $\text{C}_4 = 2.6$.

Sistema BF_3 /Amberlyst-XN1010.

3.2.2.2. *Nafión***

Este catalizador es una resina de intercambio iónico perfluorada. La acidez proviene del hidrógeno del grupo sulfónico perfluorado. Fig. 3.2.2.2.1. La función de acidez de Hammett para este catalizador se encuentra entre -11 y -15. La capacidad de intercambio de esta resina se encuentra en el intervalo de 0.55-1.05 meq/g. Cuando los protones ácidos del polímero no han sido intercambiados por otros cationes, se le conoce como Nafión-H. Tiene una alta resistencia a muchos agentes oxidantes y reductores. Su temperatura máxima de operación es de 180°C.

Fig. 3.2.2.2.1 Estructura general del Nafión.



Se han reportado experimentos en fase líquida a 80°C y en un reactor semicontinuo. Se alimentó 2-buteno hasta alcanzar la relación I/O = 10:1. La velocidad de agitación fue 1200 r.p.m.⁶¹

Tabla 3.2.2.2.2. Distribución normalizada de TMPs para la alquilación de isobutano con butenos después de 3 horas de reacción. Comparación con el equilibrio termodinámico.

	2,3,4-tmp	2,3,3-tmp	2,2,4-tmp	2,3,3-tmp
Nafión-H	29.2	16.2	32.9	20.8
Zeolita (CeY-98)	37.1	38.7	15.8	6.4
Termodinámica	23.9	23.3	38.4	11.1

** Marca registrada de E.I. du Pont de Nemours & Company

Nafión-H presenta una alta actividad hacia la reacción de alquilación del isobutano con butenos, pero se presenta una pérdida rápida en la selectividad hacia la formación de TMPs, debido al cambio en el patrón de reacción ocasionado por la desactivación del catalizador. Esta resina es poco menos selectiva a los TMPs en comparación con algunas zeolitas (CeY-98). Nafión-H tiene una alta preferencia hacia el 2,2,4-TMP entre los isómeros TMP, debido a una distribución homogénea de los sitios ácidos en su estructura. La distribución del producto con Nafión-H es muy cercana al equilibrio termodinámico. Tabla 3.2.2.2.2.

3.2.3 ÓXIDOS METÁLICOS MODIFICADOS

El desarrollo de catalizadores sólidos superácidos se viene desarrollando desde los años 60's y han sido ampliamente aplicados en síntesis orgánica, especialmente en el campo de la petroquímica.

El desarrollo de estos catalizadores consiste en modificar catalizadores sólidos (que funcionan como soporte) con otros compuestos (ácidos de Brønsted: HF, H₂SO₄, HSO₃F, CF₃SO₃H, etc. Y también ácidos de Lewis: BF₃, SbF₅, TaF₅, etc.).

La unión entre estos compuestos cambia las propiedades del nuevo superácido, su mayor problema es la desintegración ocasionada por las condiciones de reacción^{52, 73}.

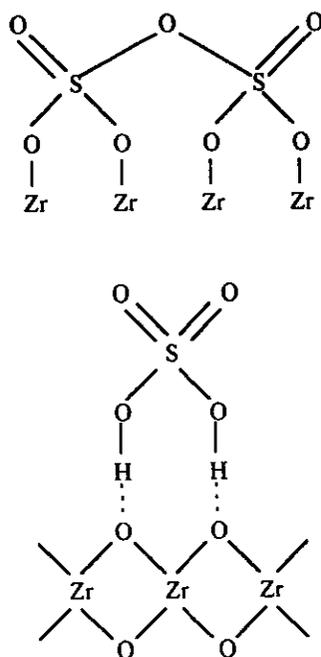
3.2.3.1. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ y $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$

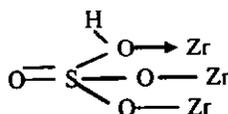
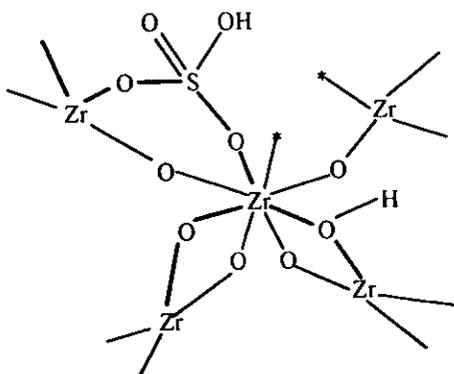
La actividad, selectividad y desactivación de los catalizadores $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ y $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$, se estudia en función de la fuente de sulfatación, es decir, ácido sulfúrico y sulfato de amonio; concentración de la fuente de sulfatación, y la temperatura de calcinación. Por lo general, se ha observado que para cada tipo de óxido metálico, la temperatura óptima de calcinación para generar máxima acidez, depende de la fuente de sulfatación y la concentración usada durante el proceso de impregnación. Cuando se han comparado las especies más activas de cada óxido sulfatado, se ha encontrado que la actividad inicial decrece en el orden: $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 \geq \text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2 > \text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$, lo cual es indicativo de la tendencia en su fuerza ácida. Debido a la fuerza mayor de sus sitios ácidos, el $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ y el $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, presentan una muy alta actividad inicial hacia "cracking", por lo tanto enfrentando una baja selectividad hacia los TMPs deseados. También se ha observado la desintegración parcial de los óxidos modificados, por su pérdida de sulfatos (entre 0 y 30% del contenido inicial) la cual toma lugar durante la reacción de alquilación de los tres óxidos metálicos sulfatados. Se piensa que la descomposición de los sólidos ocurre por la interacción de las moléculas de buteno, presente en la alimentación, con los sulfatos superficiales del catalizador^{50, 72}.

La extrema actividad inicial de las zirconias sulfatadas se debe principalmente a la formación de sitios ácidos muy fuertes, ocasionados por la adición de la fuente de sulfatación al hidróxido amorfo del metal, y su calcinación a temperaturas entre 400 a 700°C.⁸²

Algunos investigadores consideran a las zirconias sulfatadas como superácidos, debido a que en algunas muestras ha obtenido la acidez de Hammett más fuerte ($H_0 < -16.04$), lo cual la pone en la posibilidad de isomerizar al n-butano a temperaturas bajas. Pero otros ven a las zirconias sulfatadas como ácido sulfúrico adsorbido sobre la superficie del la zirconia, es decir, las zirconias sulfatadas son similares al ácido sulfúrico, y por lo tanto, no pueden ser consideradas como superácidos. Pero la naturaleza de la acidez y estructura de sus sitios ácidos todavía no han sido claramente establecidas^{72, 73}. Fig. 3.2.3.1.1.

Fig. 3.2.3.1.1 Tipos de estructuras para las zirconias sulfatadas





Las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de las zirconias sulfatadas han mostrado estar fuertemente influenciadas por el método de preparación del catalizador.

También han sido probados otros óxidos de metales sulfatados, como las especies: $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$, $\text{SO}_4^{2-} / \text{SnO}_2$, $\text{SO}_4^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{SO}_4^{2-} / \text{Al}_2\text{O}_3$, los cuales han probado ser activos para reacciones demandantes de ácidos. Aunque su acidez, medida por indicadores de Hammett, es menor que las zirconias sulfatadas. Estas diferencias en la fuerza ácida se deben principalmente a la electronegatividad del metal.

La selectividad hacia TMPs se ve favorecida a temperaturas de reacción más bajas, debido a la ligera supresión de las reacciones de "cracking". Tabla 3.2.3.1.2.

Tabla 3.2.3.1.2. Composición de alquilados de isobutano con 2-butenos en fase líquida.

Catalizador	H ₂ SO ₄	HF	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂
Temperatura de reacción °C	10	-	3	3
Relación molar i-C ₄ /2-C ₄ ⁺	7.2	-	15.0	15.0
Tiempo de reacción (min)	-	-	1	4
Componente %peso				
i-C ₅	2.2	0.3	24.0	7.3
C ₆ s	2.6	0.9	10.3	4.6
C ₇ s	2.7	1.5	9.7	6.2
C ₈ s	88.1	93.2	52.7	74.5
C ₉ s	4.4	4.1	3.3	7.4
Trimetilpentanos/C ₈ s	90.8	91.8	92.8	94.5
Dimetilhexanos/C ₈ s	9.2	8.2	4.7	3.6
Octenos/C ₈ s	-	-	2.5	1.9
Relación TMP/DMH	9.9	11.2	19.7	26.2

3.2.4 SUPERÁCIDOS A PARTIR DE ÓXIDOS METÁLICOS MODIFICADOS

Un ácido que posee una acidez de Hammett $H_0 < -12$, que corresponde a la fuerza ácida del H₂SO₄, se conoce como superácido. Este tipo de acidez se obtiene al mezclar un ácido de Brønsted que contiene fluoruro (HF, HSO₃F, CF₃SO₃H, etc.) y un ácido de Lewis fluorado (BF₃, SbF₅, TaF₅, etc.).

En la década de los 80's se ha estudiado la síntesis de catalizadores superácidos con una fuerza ácida mayor a $H_0 < -16.04$ sobre la superficie de los óxidos de Fe, Ti, Zr, Hf, Sn, Si, y Al; mediante la formación de un fuerte enlace coordinado con un material sulfatado. Estos superácidos han sido muy activos en reacciones heterogéneas, las cuales son catalizadas generalmente por ácidos fuertes, especialmente superácidos como el SbF₅-HF y SbF₅-FSO₃H. Este tipo de reacciones son la isomerización de butanos y pentanos, acilación de aromáticos con ácidos carboxílicos, etc.^{52, 73}.

Recientemente se ha sintetizado otro tipo de superácidos, los cuales no contienen materiales sulfatados, éstos consisten de óxidos metálicos y un soporte: WO_3/ZrO_2 , $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, WO_3/SnO_2 , WO_3/TiO_2 , $\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, y otras sustancias modificadas.

También se sintetizan superácidos a partir de la adición de sales de Pt, Ir, Rh, Ru, Os, Pd, Fe, y Mn a las zirconias sulfatadas en forma de gel, seguido por un proceso de calcinación.

Cada material muestra sus propias características. Se espera que estas sustancias sean sometidas a un intenso estudio, y por qué no, aplicarse al proceso de alquilación de isobutano con butenos, el cual demanda de una acidez muy fuerte.

3.3 CATALIZADORES ÁCIDOS SÓLIDOS EMPLEADOS EN LA ALQUILACIÓN DE ISOPARAFINAS A NIVEL DE PLANTA PILOTO.

La experiencia comercial y en planta piloto proveen un mejor entendimiento entre el balance de las variables de operación y su efecto en la economía del proceso, estos conocimientos son muy importantes ya que de su aplicación resulta el diseño de procesos que son capaces de encontrar altos niveles de eficiencia y las metas requeridas para su optimización.

Algunos procesos de alquilación catalizados por sólidos se encuentran en etapa de planta piloto. Se espera que en un período de 5 años se cuente con una tecnología que permita su aplicación comercial. Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Procesos de alquilación catalizados por sólidos en etapa de planta piloto

Innovador	Catalizador	Proceso	Capacidad de alquilación. b/d
Catalytica Inc., Neste Oy, Conoco Inc.	Alúmina/zirconia promovido con un halógeno	Reactor con recirculación y regeneración del sólido	7
Chevron Corp., Chemical Research and Licensing (CR&L)	SbF ₅ sobre sílica	Reactor de lecho fluidizado	10
Haldor Topsøe Inc., M.W. Kellogg Co.	Ácido triflico sobre un soporte poroso	Reactor de lecho fijo con recirculación y regeneración del sólido	0.5
UOP	Sólido regenerable	No conocido	No conocido

3.4 REACTORES PARA ALQUILACIÓN CON CATALIZADORES SÓLIDOS

Se han estudiado detalladamente diferentes tipos de reactor para el proceso de alquilación, mediante un balance adecuado de las condiciones de operación y con la finalidad de obtener una mejor distribución del producto. El diseño óptimo del reactor para un catalizador sólido es primordial, ya que mejora su tiempo de vida útil y facilita su regeneración. Para el uso de catalizadores sólidos, por lo general se emplean reactores de lecho fluidizado, de lecho fijo y de escurrimiento de lodos. Estos sistemas tienen un dispositivo de enfriamiento y separación de los productos.

3.4.1. REACTORES DE LODOS "SLURRY"

En este tipo de reactores la actividad del catalizador puede ser mantenida en el nivel deseado mediante la adición de catalizador fresco y remoción del gastado. El catalizador puede ser regenerado fuera del reactor y regresado a este nuevamente. La agitación de la mezcla de reacción es necesaria pero difícil en este tipo de reactor. El punto de alimentación al reactor debe ser donde la concentración de olefina es mayor. La separación de la mezcla sólido/líquido puede obtenerse por filtración. La concentración adecuada del "lodo" en el reactor depende de la capacidad del sistema de filtración para separar el "lodo" sin obstruir las boquillas, así como para mantener una buena actividad del catalizador, buena transferencia de masa y efectividad para la agitación. Los sólidos necesitan mantener una resistencia al desgaste para mantener su integridad, aunque una resistencia excesiva podría provocar la erosión de equipo de agitación, bombas, tubería y recipientes. El reactor de "lodos" es difícil de escalar y de

operar, debido a esto no son muy favorecidos en la industria petroquímica. Es factible utilizar un sistema de agitación ultrasónico o hidrodinámico de cavitación para alcanzar el nivel de agitación de un sistema mecánico.

3.4.2. REACTORES DE LECHO FIJO

La operación convencional de este tipo de reactor necesita eventualmente la regeneración del lecho catalítico, para ello se cuenta con un sistema múltiple de reactores “en columpio” que tienen la capacidad de generar producto sin su interrupción. La alimentación de olefinas al proceso de alquilación proviene generalmente de las unidades de FCC, las cuales tienen un tiempo de regeneración del catalizador cada 3-5 años. Una unidad de alquilación con un reactor de lecho fijo y con regeneración intermitente de catalizador, deberá tener reactores en “columpio” si es que el tiempo de desactivación del sólido es menor que el de una unidad de FCC. Pero la introducción de un número mayor de reactores incrementará los costos.

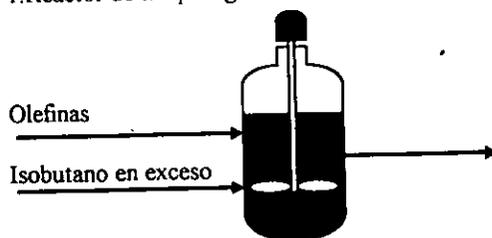
Para el nuevo proceso de alquilación se podrían tener reactores de lecho fijo en relevo indefinidamente. El catalizador deberá tener una excelente estabilidad para poder soportar las condiciones de operación. Pero es muy probable que un catalizador que tiene buena estabilidad al desgaste, presente baja área superficial y actividad.

Los reactores de lecho fijo con flujo tapón requieren generalmente un grado elevado de recirculación que conduce a una alta caída de presión y requiere de pastillas de catalizador resistentes al aplastamiento. La mezcla de reacción que se alimenta a la entrada del reactor debe estar suficientemente agitada y la concentración de la olefina

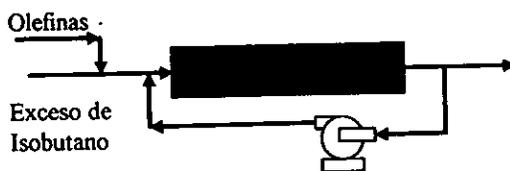
ser suficientemente baja para poder contactar al lecho catalítico. Para evitar la caída de presión excesiva, se puede utilizar un arreglo de flujo radial en el reactor.

Para un nuevo proceso de alquilación heterogéneo se pueden proponer tres diseños alternativos para el reactor.

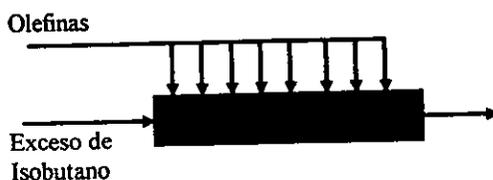
1. Reactor de tanque agitado



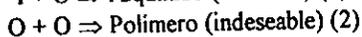
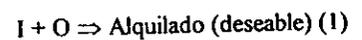
2. Reactor de flujo tapón con recirculación



3. Reactor de alimentación distribuida



Para el modelo de reacción:



el reactor de alimentación distribuida (3) presenta la mayor selectividad.

En una patente de Mobil sobre destilación reactiva se presenta un reactor de lecho fijo con alimentación distribuida de la olefina. El reactor en cascada del proceso Kellogg para alquilación con H_2SO_4 es semejante al reactor (3).

Se han desarrollado varios reactores de alimentación distribuida de olefina por Pacific Northwest Laboratory, es muy probable que se siga realizando investigación y desarrollo para este tipo de reactor pero enfocado al proceso de alquilación heterogénea.

3.4.3. REACTORES DE LECHO FLUIDIZADO

UOP ha patentado recientemente un reactor muy parecido al de la unidad de FCC, pero dirigido al proceso de alquilación heterogénea. Este reactor y su sistema de regeneración operan en régimen continuo, donde se puede fácilmente introducir catalizador fresco y retirar el desgastado para mantener la actividad adecuada del catalizador sólido.

3.4.4. DESTILACIÓN REACTIVA

Este método combina las funciones de reacción y separación en un solo recipiente. Este tipo de destilación es utilizada comercialmente para la producción de MTBE y cumeno, y se ha propuesto para muchos otros procesos incluyendo la alquilación de isobutano con butenos.

Chemical Research & Licensing conjuntamente con Chevron, han desarrollado un proceso de alquilación heterogéneo en reactores tipo "slurry", y además cuentan con gran experiencia en operaciones de destilación reactiva.

El proceso de destilación reactiva puede ser ventajosa bajo las siguientes condiciones:

- * Cuando la reacción principal se encuentra limitada por el equilibrio, de manera que la remoción continua del producto incrementa la conversión.
- * La reacción es exotérmica y de un orden de magnitud semejante al calor de vaporización, de modo que el sistema es casi autotérmico.
- * Los rangos de operación para la presión y temperatura para la reacción coinciden aproximadamente con las condiciones de destilación.
- * La reacción es lo suficientemente rápida en el lecho fijo, pero no demasiado como para ocurrir en sólo una pequeña porción del lecho (o de otra forma el calor de reacción deberá ser removido desigualmente en la columna).
- * No deben formarse subproductos (polímeros) que tiendan a obstruir la columna.
- * El catalizador debe ser regenerado sin la interrupción de la salida del producto.

La reacción de alquilación del isobutano con olefinas no cubre satisfactoriamente algunas de estas condiciones, por lo que la destilación reactiva parece no encajar bien para este proceso.

CAPÍTULO 4

SEGUNDA PARTE: DESARROLLO EXPERIMENTAL

Uno de los objetivos de este trabajo es realizar pruebas de actividad catalítica hacia la alquilación de isobutano con butenos con diferentes catalizadores sintetizados en el laboratorio. En este capítulo, se describirá el desarrollo experimental para este tipo de pruebas.

4.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN

El sistema de reacción empleado en esta experimentación consiste en un reactor de tanque continuo agitado de acero inoxidable y con capacidad de 300 ml. El reactor cuenta con un termopar en su interior, así como una parrilla eléctrica de calentamiento para operar a temperaturas mayores que la del medio ambiente. Ambos aditamentos están conectados a un sistema de control, con el cual es posible mantener la temperatura controlada.

El sistema de agitación del reactor consta de un motor eléctrico y dos propelas colocadas en distintas posiciones, para tener una agitación óptima. La velocidad de agitación utilizada en todos los experimentos realizados fue de 1800 r.p.m.

El reactor también cuenta con una canastilla en su interior para sostener al catalizador.

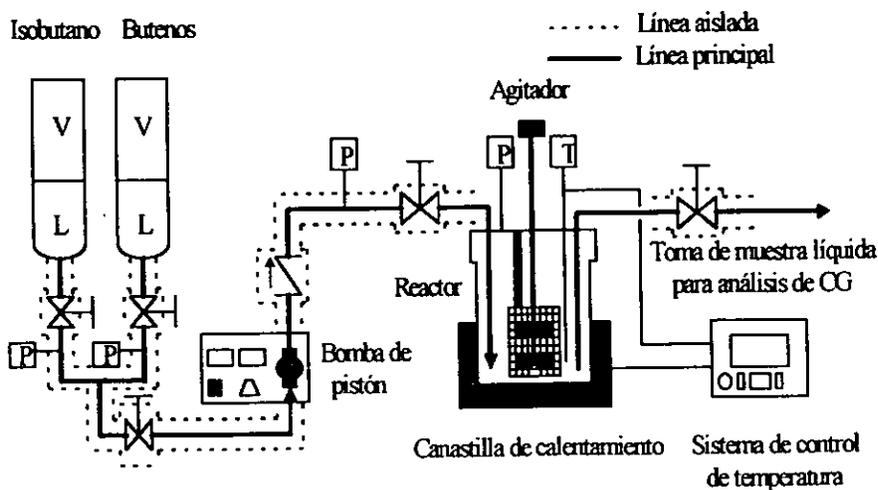
Este tipo de reactor puede ser operado en forma intermitente o semicontinua. En ambos casos primero se alimentan el catalizador y el isobutano líquido. Posteriormente se alimentan los butenos en fase líquida. Fig. 4.1.

Cuando se utiliza el reactor en forma intermitente, los butenos se alimentan en un solo paso. En una operación semicontinua, se alimentan durante toda la reacción.

Desde el punto de vista de la reacción de alquilación, se prefiere mantener relaciones grandes de isoparafina/olefina durante toda la reacción, para evitar reacciones secundarias. La operación del reactor en forma semicontinua permite relaciones de isoparafina/olefina mucho más grandes que la operación en forma intermitente.

La calidad del alquilado resultante se califica por medio de su caracterización, donde además de medir la concentración de cada producto, se determinan parámetros como: RON, MON, Índice de octano y PVR.

Fig. 4.1 Sistema de reacción para la alquilación de Isobutano con Butenos



4.2 REACTIVOS

Los reactivos empleados en esta experimentación son el isobutano y una mezcla de butenos. Tabla 4.2.

El isobutano es la isoparafina más utilizada para el proceso de alquilación a nivel industrial, pero es un gas a temperatura ambiente y presión atmosférica. Su manejo en el sistema de reacción es un tanto complicado. Para mantenerlo en fase líquida, como en los procesos convencionales, se recurre al empleo de un gas inerte a una presión de 100 a 500 psig. También se recurre a un sistema de enfriamiento a presión atmosférica para su condensación por debajo de -13°C .

Los butenos son las olefinas que producen el alquilado de mayor calidad. Su manejo en el sistema no permite realizar reacciones de alquilación semicontinua a presiones muy altas, ya que el isobutano dentro del reactor tiene una presión de vapor alta y dificulta la entrada de olefina. Este problema se puede solucionar utilizando un compresor.

Los butenos (cis y trans) son gases a temperatura ambiente y presión atmosférica. Para su condensación se recurre a un sistema de enfriamiento por debajo de -2°C .

Para todos los experimentos se empleó un sistema de condensación por enfriamiento, con CO_2 .

Tabla 4.2 Características de los reactivos empleados en todos los experimentos.

Compuesto	Pureza	Proveedor
Isobutano	99%	Linde de México, S.A. de C.V.
2-Butenos:	99%	Linde de México, S.A. de C.V.
trans-2-buteno	Mezcla 50/50. %vol	
cis-2-buteno		

4.3 MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE REACTIVOS Y PRODUCTOS

Para la determinación analítica del consumo de reactivos y la aparición de productos durante la reacción, se empleó un cromatógrafo de gases con una columna capilar. Tabla 4.3. En la industria del petróleo, es común que se utilice la técnica de cromatografía de gases para analizar muestras de hidrocarburos, tales como: gas natural, cortes de destilación del petróleo, gasolinas de reformado, corrientes de alquilación e isomerización, etc.⁸⁵.

Tabla 4.3 Características generales del cromatógrafo de gases

Marca	Varian
Modelo	Star 4300 CX
Detector	Ionización de flama (FID)
Tipo de horno	Temperatura programable
Inyección de muestra	- Puerto de inyección con jeringa (fase líquida) - Válvula equipada con lazo de 250 μ L. (fase gas)
Interfase	Conexión directa a una computadora

El dispositivo de inyección empleado fue el puerto para fase líquida con jeringa.

4.4 SELECCIÓN DE LA COLUMNA CROMATOGRÁFICA

Cabe señalar que para analizar estas muestras, la gran mayoría de los cromatógrafos cuentan con columnas capilares que miden desde 25 hasta 100 metros de longitud, debido a que ofrecen un número de platos teóricos suficientes para separar adecuadamente la gran cantidad de componentes que contienen.

La selección de una columna cromatográfica, se basa principalmente en las propiedades fisicoquímicas de las sustancias alimentadas al cromatógrafo, como su polaridad y punto de ebullición.

Comúnmente se busca que la polaridad de los componentes de la mezcla y de la fase estacionaria de la columna sean similares, con el fin de que los componentes interactúen por mayor tiempo con la fase estacionaria y así obtener una mayor resolución entre los picos.

Se seleccionó una columna capilar con fase estacionaria de sílica depositada químicamente como recubrimiento interno; esta fase tiene la característica de ser no polar, con el propósito de que exista una óptima retención y separación de los hidrocarburos, los cuales tienen propiedades no polares[§]. Fig. 4.4.

Fig. 4.4 Características de la columna cromatográfica.

Columna Cromatográfica	
Marca	Supelco
Modelo	Petrocol DH [§]
Fase	Sílica fundida
Longitud	100m
Diámetro interno	0.25mm
Espesor de película	0.5µm

4.5 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE ANÁLISIS

Para determinar las condiciones de operación del cromatógrafo de gases se consideró la información publicada en normas y artículos especializados.

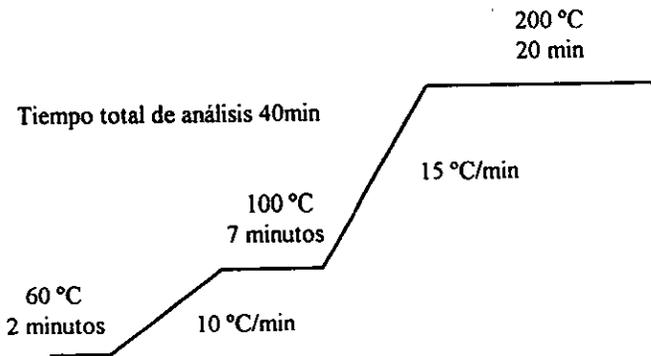
[§] Marca registrada de Supelco Company

Las variables que se controlan frecuentemente son: relación de "split", programa de temperatura para el horno, temperatura del inyector y detector. Tablas 4.5.1 y 4.5.2.

Tabla 4.5.1 Condiciones de operación del cromatógrafo de gases

Método para analizar muestras de alquilado	
Temperatura del inyector	250 °C
Ventoeo de "split"	270 ml/min
Relación de "split"	285:1
Presión del gas acarreador en la columna	25 psig
Temperatura del detector	300 °C
Flujo de gas combustible (H ₂)	26 ml/min
Flujo de gas comburente (Aire)	285 ml/min
Flujo de gas enmascarante (N ₂)	27.5 ml/min
Atenuación	8
Rango	11

Tabla 4.5.2 Programa de temperatura para el horno



4.6 DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN DE INYECCIÓN

Para la determinación del volumen de inyección se consideraron, que los tiempos de retención de los picos para cada volumen de inyección fueran reproducibles y que los efectos de

“coleo” y “frenteo” se minimizaran. El volumen de alquilado inyectado que cumplió con estas características fue de 1 μ l.

Para evitar pérdidas de componentes por evaporación, la microjeringa se enfrió por medio de CO₂ antes de tomar el volumen de inyección.

4.7 DETERMINACIÓN CUALITATIVA Y CUANTITATIVA DE REACTIVOS Y PRODUCTOS

Para realizar un análisis cuantitativo de la mezcla de reacción, es indispensable elaborar curvas de calibración de los reactivos y productos. Sin embargo en el laboratorio se tiene implementado un método P.I.A.N.O. (Por F. Mendoza R. y M. Domínguez).

P.I.A.N.O. es uno de los métodos más importantes utilizados en esta área para realizar el análisis cualitativo y cuantitativo de compuestos tales como: *Parafinas*, *Isoparafinas*, *Aromáticos*, *Naftenos* y *Olefinas*, es por esto su nombre característico.

Este cromatógrafo está acoplado a una computadora, la cual registra la señal del detector, y la traduce en una función de área. Estos datos son tomados por P.I.A.N.O. para calcular la composición de los compuestos presentes en la mezcla de reacción.

El algoritmo de cálculo para cuantificar el consumo de olefinas e isobutano, y la composición de alquilado, es el siguiente:

- En base a los tiempos de retención, se identifican todos los compuestos que sean posibles, mediante factores de respuesta teóricos y la respuesta en área de estos compuestos; lo cual se traducen en fracción masa para cada compuesto detectado.

Es decir:

$$\text{Fracción masa} = \frac{\text{Factor de respuesta (FR)}_i \{g / \text{area}\} \times \text{Compuesto detectado (Cd)}_i \{ \text{area} \}}{\sum_i (\text{FR})_i \times (\text{Cd})_i \{g\}}$$

- Para efectuar el balance de materia del proceso, se conoce la cantidad de reactivos alimentados, ya que se pesa el reactor al inicio y al final de la reacción. Para conocer la masa de alquilado producido, se multiplica la fracción masa calculada para los productos detectados, por la masa total alimentada de los reactivos. Después se comprueba que el balance de materia es correcto, conociendo la masa de alquilado obtenido al descargar y pesar el reactor.

La diferencia entre la masa de reactivos alimentada y la masa de producto obtenido, es la cantidad de reactivos sin reaccionar, lo cual es verificado por el análisis cromatográfico.

- Para conocer la conversión de isobutano y butenos hacia productos, la estequiometría de la reacción indica que una mol de isobutano y una de buteno, producen una mol de isoparafinas C_8 , es decir, este corte es alquilado primario. Todos los demás productos son producidos por reacciones que involucran sólo a los butenos.

- La presión de vapor Reid del alquilado se calcula como:

$$\text{PVR} \{ \text{psi} \} = \sum_i (\text{Presión de Vapor Reid})_i \times (\text{Fracción mol})_i$$

- El número de octano RON del alquilado se calcula como:

$$\text{RON} = \sum_i (\text{Número de octano RON})_i \times (\text{Fracción mol})_i$$

- El número de octano MON del alquilado se calcula como:

$$\text{MON} = \sum_i^n (\text{Numero de octano MON})_i \times (\text{Fraccion mol})_i$$

- El índice de octano del alquilado se calcula como:

$$\text{Indice de Octano} = \frac{\text{RON} + \text{MON}}{2}$$

- El peso molecular del residuo (compuestos detectados después del 2,2,5-Trimetilhexano):

$$\text{PM}_R = 213.7257 - (2.3388) \times (\% \text{masa del residuo } C_9+)$$

- La presión de vapor Reid del residuo se calcula como:

$$\text{PVR}_R = 9.3190 - (0.3247) \times (\% \text{masa del residuo } C_9+)$$

- El número de octano RON del residuo es constante 70.5

- El número de octano MON del residuo es constante 83.5

- La fracción mol, se calcula como:

$$\text{Fraccion mol} = \frac{\frac{(\% \text{masa})_i}{(\text{Peso molecular})_i}}{\sum_i^n \frac{(\% \text{masa})_i}{(\text{Peso molecular})_i}}$$

Base de datos para el análisis de muestras de alquilado típico. Apéndice: cromatograma 1

Compuesto	Tiempo de Retención min	Factor de Respuesta g/área	Peso molecular g/gmol	PVR psig	RON	MON
C ₃	6.688	1.0268	44.097	191.7	112.5	105
i-C ₄	7.094	1.0151	58.124	72.2	102.1	97
1-buteno	7.189	0.9799	56.108	65.9	90	85
C ₄	7.297	1.0151	58.124	51.6	94	89.1
tns-2-buteno	7.398	0.9799	56.108	51.5	90	85
cis-2-buteno	7.457	0.9799	56.108	47.5	90	85
i-C ₅	7.970	1.008	72.151	20.4	93	89.7
C ₅	8.286	1.008	72.151	15.6	61.8	63.2
2,3-DMB	9.429	0.9799	86.178	7.4	104.3	94.2
2-MP	9.482	0.9799	86.178	6.8	73.4	73.5
3-MP	9.802	0.9799	86.178	6.1	74.5	73.3
C ₆	10.174	1.0034	86.178	5	24.8	26
2,4-DMP	10.993	1	100.205	3.3	83.1	83.8
2,2,3-TMB	11.233	1	100.205	3.4	112.1	101.3
2-MHEX	12.125	1	100.205	2.8	42.4	46.4
2,3-DMP	12.257	1	100.205	2.4	91.1	88.5
3-MHEX	12.432	1	100.205	2.1	52	55
2,2,4-TMP	12.991	0.9975	114.232	1.7	100	100
C ₇	13.273	1	100.205	1.7	0	0
2,5-DMHEX	14.575	0.9975	114.232	1.1	55.5	55.7
2,2,3-TMP	14.692	0.9975	114.232	1.1	109.6	99.9
2,4-DMHEX	14.795	0.9975	114.232	1.1	65.2	69.9
2,3,4-TMP	15.528	0.9975	114.232	1	102.7	95.9
2,3,3-TMP	15.803	0.9975	114.232	1	106.1	99.4
2,3-DMHEX	15.932	0.9975	114.232	0.9	71.3	78.9
2-MHPT	16.044	0.9975	114.232	0.8	21.7	23.8
4-MHPT	16.133	0.9799	114.232	0.8	28.9	46.2
3,4-DMHEX1	16.224	0.9799	114.232	0.7	76.3	81.7
3,4-DMHEX2	16.415	0.9986	114.232	0.7	76.3	81.7
3-MHPT	16.536	0.9799	114.232	0.7	26.8	35
2,2,5-TMHEX	17.119	0.9975	128.259	0.6	91	88

Cálculo de las propiedades de una muestra típica de alquilado con el algoritmo propuesto.

Compuesto	Porcentaje masa	RON	MON	Indice de octano
c3	0.000%	-	-	-
i-c4	0.010%	-	-	-
1-buteno	0.000%	-	-	-
c4	0.780%	-	-	-
tns-2-buteno	0.000%	-	-	-
cis-2-buteno	0.000%	-	-	-
i-c5	2.135%	-	-	-
c5	2.119%	-	-	-
2,3dmb	1.775%	2.672	2.413	0.190
2mp	0.143%	0.151	0.151	0.014
3-mp	0.167%	0.180	0.177	0.015
c6	3.503%	1.254	1.315	0.253
2,4-dmp	3.666%	3.781	3.813	0.150
2,2,3-tmb	0.037%	0.052	0.047	0.002
2-mhex	0.134%	0.070	0.077	0.005
2,3-dmp	9.778%	11.057	10.741	0.291
3-mhex	0.116%	0.075	0.079	0.003
2,2,4-tmp	13.717%	14.935	14.935	0.254
c7	5.252%	0.000	0.000	0.111
2,5-dmhex	1.063%	0.643	0.645	0.013
2,2,3 tmp	1.410%	1.682	1.533	0.017
2,4-dmhex	0.231%	0.164	0.175	0.003
2,3,4-tmp	5.164%	5.775	5.393	0.056
2,3,3-tmp	2.525%	2.917	2.733	0.027
2,3-dmhex	1.271%	0.987	1.092	0.012
2-mhpt	0.034%	0.008	0.009	0.000
4-mhpt	0.021%	0.006	0.010	0.000
3,4dmhex1	0.007%	0.006	0.007	0.000
3,4dmhex2	0.160%	0.133	0.142	0.001
3-mhpt	0.031%	0.009	0.012	0.000
2,2,5-tmhex	0.765%	0.675	0.653	0.004
C9+	43.989%	0.451	0.534	-2.273
Total	100.0%	69.576	72.617	
Indice de octano	71.1			

Los cálculos de RON y MON se calculan para todos los compuestos producidos a partir del isopentano y hasta el 2,2,5-Trimetilhexano. Así como para los compuestos pesados (residuo).

CAPÍTULO 5

ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LOS CATALIZADORES QUE DEMOSTRARON BAJA ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA EL PROCESO DE ALQUILACIÓN

Estos catalizadores presentaron poca actividad hacia la alquilación a temperaturas bajas. Las pruebas se hicieron en forma intermitente, ante la posibilidad de que el catalizador no presentara actividad a temperatura ambiente y poder operar más fácilmente el reactor a temperaturas más elevadas, donde el efecto de la presión de vapor del isobutano, no permite la alimentación de butenos en un reactor semicontinuo.

Se reporta en %peso de producto alquilado normalizado, es decir no se incluyen los reactivos.

5.1 ZIRCONIAS SULFATADAS

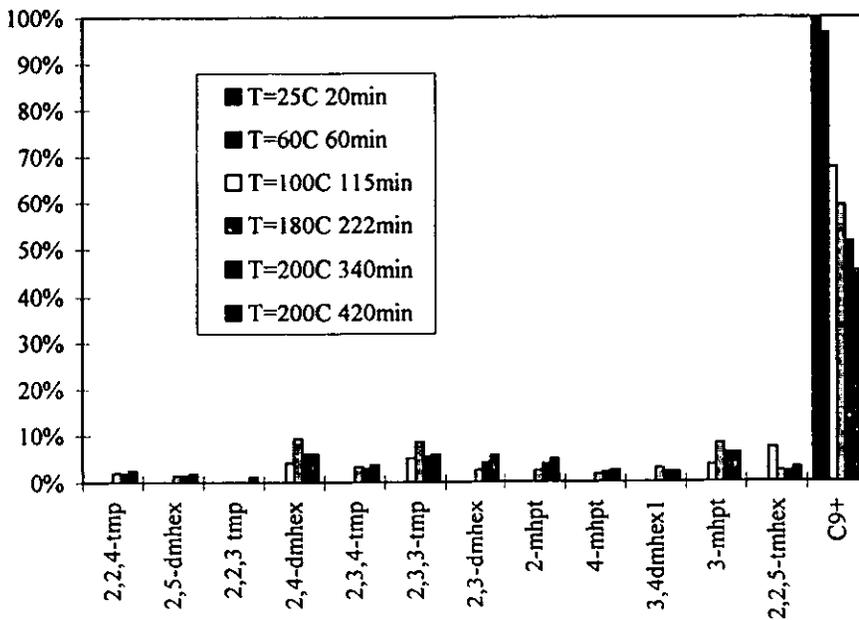
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

Estos catalizadores fueron preparados en el laboratorio de acuerdo con los métodos de síntesis que están reportados en la literatura. Para identificar a los diferentes catalizadores empleados, se mencionarán algunas diferencias en la síntesis de cada uno de ellos.

CATALIZADOR # 1

Este catalizador fue preparado a partir del oxiclورو de zirconio e hidróxido de amonio, lavado con agua y posterior impregnación con H_2SO_4 y calcinado a 500°C . Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

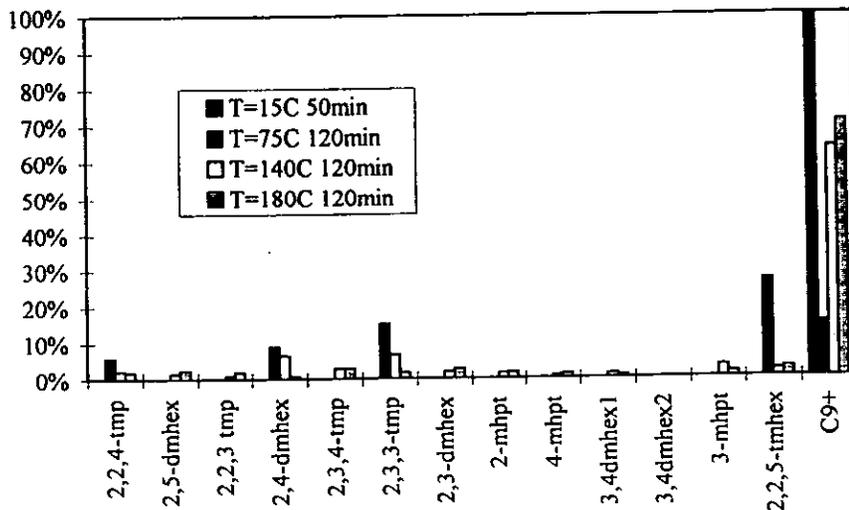
Reactor intermitente					
Catalizador		0.782 g			
Relación I/O		8.1			
Isobutano		17.8 g			
Butenos		2.2 g			
Temperatura (°C)	Presión (psig)	Tiempo de reacción (min)	Conversión global de isobutano	Conversión global de butenos	Producto Global
23	45	20	0.68%	0.92%	0.18g
60	80	40	1.14%	1.25%	0.25g
100	220	55	0.96%	1.26%	0.25g
180	350	107	1.34%	1.70%	0.33g
200	380	118	1.57%	2.52%	0.50g
200	320	80	1.56%	2.25%	0.45g



CATALIZADOR # 2[†]

Este catalizador fue preparado a partir del oxiclورو de zirconio e hidróxido de amonio, lavado con agua y posterior impregnación con H₂SO₄ y calcinado a 350°C. Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

Reactor intermitente					
Catalizador					2.4 g
Relación I/O					12.3
Isobutano					32.1 g
Butenos					2.6 g
Temperatura (°C)	Presión (psig)	Tiempo de reacción (min)	Conversión global de isobutano	Conversión global de butenos	Producto Global
15	50	50	0.96%	1.19%	0.41g
75	190	120	0.89%	0.86%	0.29g
140	480	180	3.34%	8.87%	3.08g
180	280	240	9.99%	10.59%	3.67g



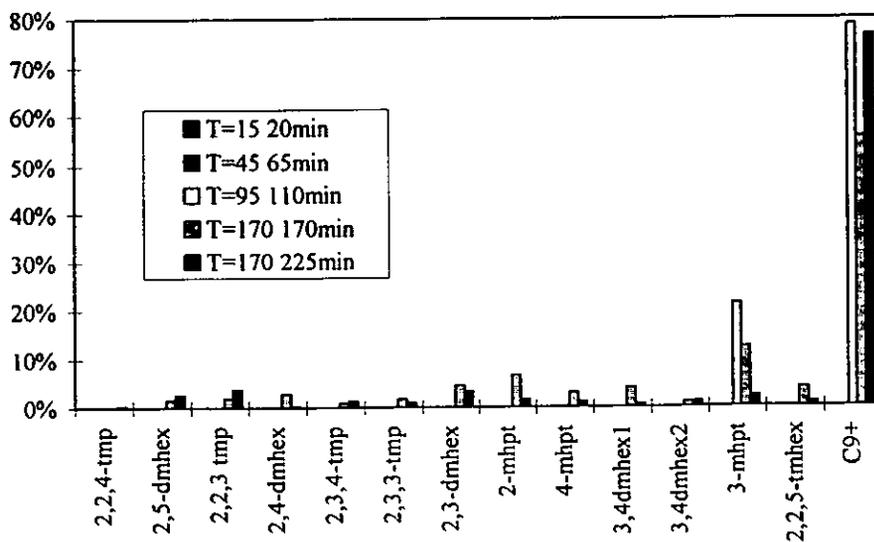
[†] Apéndice: Cromatograma II

5.2 ALÚMINAS MODIFICADAS

THF/ γ -Al₂O₃ †

Este catalizador fue impregnado con ácido trifluoroacético y calcinado a 300°C sobre un soporte de γ -Al₂O₃. Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

Reactor intermitente					
Catalizador		9.24 g			
Relación I/O		14.7			
Isobutano		57.5 g			
Butenos		3.9 g			
Temperatura (°C)	Presión (psig)	Tiempo de reacción (min)	Conversión global de isobutano	Conversión global de butenos	Producto Global
15	25	20	0.91%	0.52%	0.32g
45	90	45	0.73%	0.41%	0.25g
95	280	45	0.88%	0.52%	0.32g
170	600	60	1.94%	3.63%	2.22g
170	480	55	3.84%	14.79%	9.08g



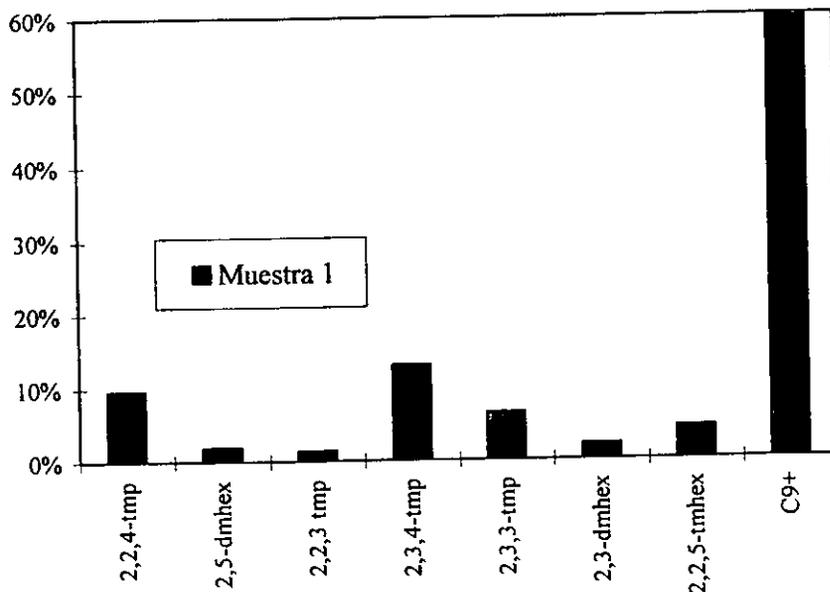
† Apéndice: Cromatograma III

5.3 ALÚMINAS FLUORADAS MODIFICADAS

BF₃/γ-Al₂O₃-F[§]

Este catalizador fue preparado con la adición de BF₃ *in-situ*, sobre un soporte de alúmina fluorada. Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

Reactor intermitente					
Catalizador		3.4 g			
BF ₃		3.5 g			
Isobutano		60 g			
Butenos		5.4 g			
Relación I/O		11.11			
Temperatura (°C)	Presión (psig)	Tiempo de reacción (min)	Conversión isobutano	Conversión butenos	Producto Global
50	105	60	4.40 %	11.92 %	7.4 g



[§] Apéndice: Cromatograma IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Estos fueron los catalizadores que presentaron baja actividad catalítica hacia el proceso de alquilación a temperaturas moderadas. Estos catalizadores están reportados en la literatura como superácidos, capaces de promover la alquilación a temperatura ambiente.

* Zirconias sulfatadas:

Presentaron conversiones bajas de isobutano y butenos aún a temperaturas elevadas.

Lo interesante de las pruebas realizadas, es que los dos catalizadores presentaron formación de productos de "cracking" ($C_3 - C_7$) a temperaturas bajas. Esto puede significar que el catalizador presente sitios ácidos muy fuertes, activos a temperaturas bajas, pero su desactivación es rápida. Los sitios ácidos de fuerza media para la alquilación son activos a temperaturas más elevadas. También se observó la formación de polímeros (C_9^+) a temperaturas intermedias, es decir, la energía de activación para la polimerización de la olefina es menor que la energía de activación del isobutano para las reacciones de alquilación (C_8 s).

Otra diferencia importante en la actividad de ambas zirconias fue su forma de preparación, sólo difieren en la temperatura de calcinación, esto quiere decir probablemente que al calcinar a 500°C halla habido un arreglo estructural tal, que no permitió desarrollar en el sólido suficiente acidez para la reacción de alquilación, o que las condiciones de calcinación hallan sido muy severas para descomponer la fase sulfatada.

Esto se comprueba con la zirconia calcinada a 350°C , la cual sí pudo desarrollar cierto tipo de acidez, ya que la conversión de reactivos y formación de producto fue mayor.

Desafortunadamente se puede esperar que la temperatura de actividad hacia el proceso de alquilación para estos sólidos sea alrededor de 250-350°C. Se recomendaría hacer pruebas en un reactor tubular para manejar los reactivos en fase gas.

*** Alúminas modificadas:**

El catalizador THF/Al₂O₃ está reportado como un catalizador en nivel de planta piloto, desafortunadamente no presentó actividad hacia la alquilación a temperaturas moderadas, a pesar que mostró acidez en análisis de caracterización. A medida que se elevó la temperatura de reacción, se presentaba mayor actividad hacia la formación de oligómeros, esto se puede ver en los datos de conversión, donde principalmente se consumió olefina.

Se puede esperar que en condiciones de impregnación adecuadas, la temperatura de actividad hacia el proceso de alquilación para estos sólidos sea alrededor de 200°C.

*** Alúminas fluoradas modificadas:**

Este catalizador está reportado en la literatura en etapa de desarrollo en laboratorio.

Este catalizador mostró actividad hacia el proceso de alquilación a una temperatura muy cercana a la del medio ambiente, presentó conversión satisfactoria de ambos reactivos para este tipo de reactor, así como obtención de producto. El único inconveniente que presentó fue una selectividad intermedia hacia la formación de 2,2,4-tmp, pero es importante comentar que se produjeron buenas cantidades globales de isómeros TMP, es probable que la selectividad hacia 2,2,4-tmp cambie sensiblemente en un reactor semicontinuo y explorando varias temperaturas. Definitivamente es un sólido interesante para investigaciones posteriores.

CAPÍTULO 6

ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LOS CATALIZADORES QUE DEMOSTRARON ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA EL PROCESO DE ALQUILACIÓN

El catalizador que presentó mayor actividad catalítica hacia las reacciones de alquilación fue la resina de intercambio iónico modificada con BF_3 . En esta sección se describe el procedimiento de preparación del catalizador.

Un aspecto que debe tomarse en cuenta es que las reacciones de alquilación no se llevan a cabo con la resina, ni con el BF_3 solos. Es indispensable la presencia de ambos para la formación de un sólido que posea acidez Lewis y Brønsted.

Para este catalizador, se trabajó con una relación resina/ BF_3 constante de 5, en todas las pruebas para poder compararlas.

En la literatura se maneja un espacio velocidad típico para la olefina $\text{WHSV}=2.5$ gramos de butenos/ gramo de resina por hora^{6, 14}.

El reactor puede operar a un volumen máximo de 80% del volumen total (300 ml). Se decidió por trabajar con un volumen de reacción de 120 ml de isoparafina al inicio, y llegar cuando más a un máximo de 240 ml después de haber alimentado la olefina en forma semicontinua durante toda la reacción.

Estos números son el punto de partida que nos lleva a determinar la cantidad de resina y BF_3 típicos:

$$V_{\text{TR}} = (120\text{cm}^3 \text{ de isobutano}) \times (0.52\text{g/cm}^3) = 62.4 \text{ g de isobutano en la carga.}$$

La cantidad de butenos se puede conocer a partir de la relación I/O=5 recomendada:

62.4 g de isobutano/5 = 12.5 g de olefina. En volumen: $12.5\text{g}/(0.61\text{g}/\text{cm}^3) = 20.5\text{ cm}^3$ de C_4^- .

En la literatura se recomienda emplear de 0.5 a 0.1g de resina/gramos de mezcla de reacción; tomamos 0.3 y despejamos la cantidad de resina:

$$(74.9\text{ g de mezcla de reacción}) \times (0.3) = 22.5\text{ g de resina}$$

Cantidad necesaria de BF_3 para saturar la resina:

$$(4.7\text{ meq/g de resina}) \times (22.5\text{ g de resina}) = 105.75\text{ meq}$$

$$\text{PM } \text{BF}_3 = 68\text{ g/gmol}; \text{ Peq} = 68/3=22.67\text{ g/eq}; 2.27 \times 10^{-2}\text{ g/meq}$$

$$(105.75\text{ meq}) \times (2.27 \times 10^{-2}\text{ g/meq}) = 2.4\text{ g de } \text{BF}_3$$

Se recomienda por lo general mantener una relación de equivalentes de resina a $\text{BF}_3 \geq 2$:

$$2 \times 2.4\text{ g de } \text{BF}_3 = 4.8\text{ g de } \text{BF}_3$$

6.1 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR IN SITU

Para este catalizador se realizaron pruebas en reactor intermitente para determinar la temperatura óptima de la reacción de alquilación para obtener la mayor selectividad hacia los TMPs. Una vez conocida esta temperatura, se empleó en reactor semicontinuo.

La resina es pretratada de la siguiente forma:

Lavado con metanol, lavado con agua destilada, intercambio con una solución de NaOH al 4%, lavado con agua destilada, intercambio con H_2SO_4 al 15%, y lavado con agua destilada hasta quedar libre del ácido.

Para preparar el sistema de reacción, se alimenta en primer lugar la resina y el isobutano. Posteriormente se alimenta el BF_3 (fase gas) para la modificación de la resina. Después se alimentó la olefina en fase líquida en lote o durante toda la reacción.

6.2 SELECCIÓN DE LA RESINA DE INTERCAMBIO IÓNICO

En investigaciones anteriores en este laboratorio por David Peralta⁸³ se probaron las resinas de intercambio iónico Amberlyst 15 y Amberlyst XN1010 para determinar cuál era la mejor en el proceso de alquilación. El sistema Amberlyst 15/ BF_3 presentó mayor actividad hacia la alquilación de isopentano con propileno, en comparación con el sistema Amberlyst XN1010/ BF_3 , debido a que los poros donde se encuentran los sitios activos son más grandes y accesibles para el Amberlyst 15.

6.3 DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA ÓPTIMA PARA EL PROCESO DE ALQUILACIÓN

La temperatura de reacción es uno de los parámetros más importantes, ya que controla la producción de alquilado y la polimerización de la olefina.

Para su determinación, se realizaron diversos experimentos en reactor intermitente, empleando diferentes relaciones de Isoparafina/Olefina. El objetivo de este punto es buscar la temperatura a la cual presente la más alta selectividad hacia los Trimetilpentanos.

6.4 PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

Se analizan y comparan resultados de Relación I/O, RON, MON y Relación de alquilación, para pruebas de alquilación realizadas en reactor intermitente y semicontinuo.

Los rangos de los parámetros de operación están en los intervalos siguientes:

Tipo de reactor: intermitente y semicontinuo.

Temperatura de reacción: -20 a 25°C.

Relación Isoparafina/Olefina: 1 a 12.5 para el reactor intermitente.

Relación Isoparafina/Olefina global: 1.5 a 12.5

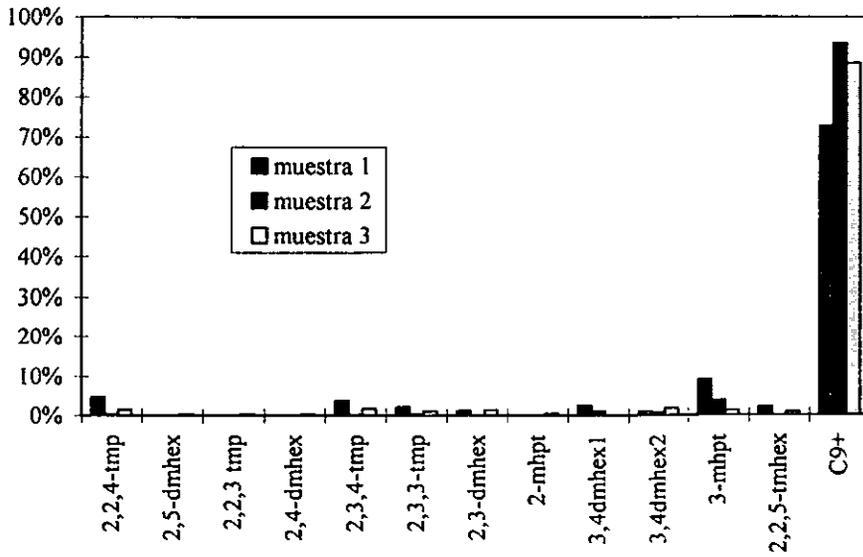
El análisis detallado de los hidrocarburos permite complementar el cálculo de los números de octano RON y MON para cada prueba.

Es importante notar que las siguientes pruebas reportan el porcentaje en masa de todos los compuestos C_8 obtenidos, ya que son los compuestos de interés, pero sin descuidar que se producen compuestos ligeros C_3 - C_7 y compuestos pesados o residuo C_9 , ya que sí se incluyen en el balance de materia y en los resultados de conversión. Los compuestos ligeros no se grafican, sólo el alquilado C_8 y los pesados. La composición reportada es normalizada del análisis cromatográfico, es decir, se eliminan los reactivos.

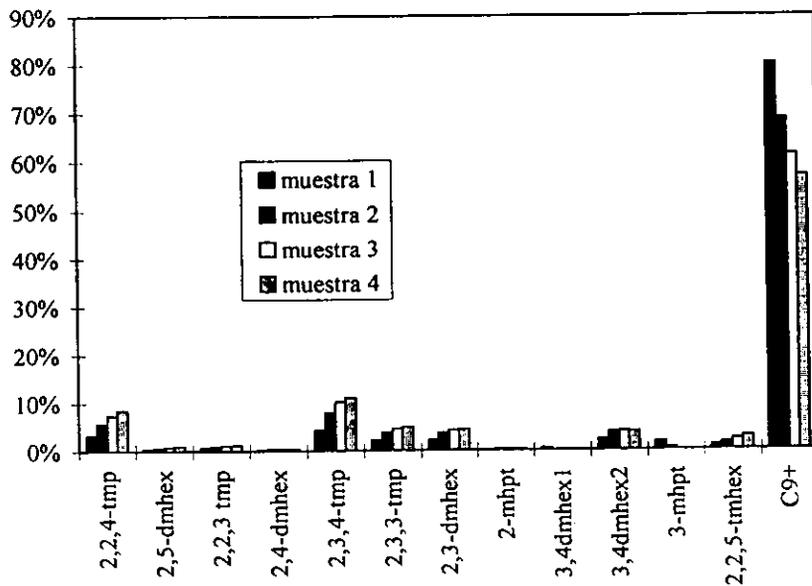
Para el cálculo de los números de octano con el algoritmo descrito en el capítulo 4, se toman sólo los compuestos C_5 a C_9 . (alquilado típico). RON_C y MON_C .

REACTORES INTERMITENTES A -20°C

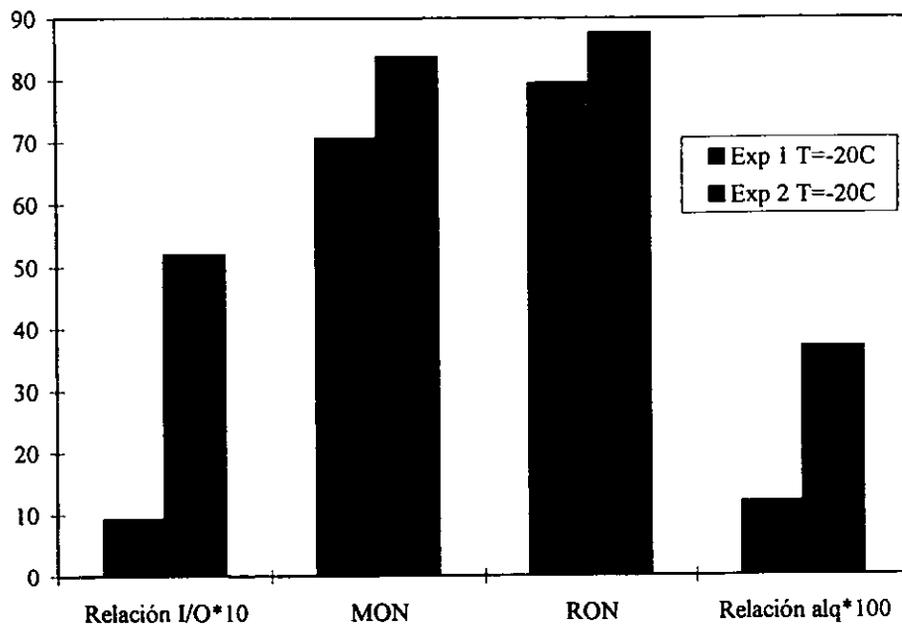
Reactor intermitente							
Temperatura	-20 °C						
Presión	5 psig						
Resina	21.0 g						
BF ₃	4.0 g						
Relación: Resina/BF ₃	5.25						
Relación I/O	0.93						
Isobutano	64.4 g						
Butenos	68.7 g						
Tiempo (min)	Conversión global isobutano	Conversión global butenos	Producto Global	Producto liquido global	MON _c	RON _c	Relación alq: Tmp/C ₈ +C ₉₊
15	1.40%	1.97%	2.61g	1.42g	70.6	79.5	0.12
45	2.90%	11.37%	15.13g	13.25g	68.3	80.4	0.01
120	5.15%	24.69%	32.86g	30.27g	72.6	83.0	0.05



Reactor intermitente ¹							
Temperatura	-20 °C						
Presión	5 psig						
Resina	21.0 g						
BF ₃	4.1 g						
Relación: Resina/BF ₃	5.12						
Relación I/O	5.2						
Isobutano	63.2 g						
Butenos	12.2 g						
Tiempo reacción (min)	Conversión global isobutano	Conversión global butenos	Producto Global	Producto liquido global	MON _C	RON _C	Relación alq: Tmp/C ₈ +C ₉
10	3.90%	13.00%	9.80g	8.71g	75.2	84.1	0.11
20	4.23%	9.86%	7.43g	6.29g	79.5	86.2	0.23
30	4.35%	9.07%	6.84g	5.73g	81.9	87.2	0.32
60	4.81%	9.67%	7.28g	6.06g	83.0	87.6	0.37



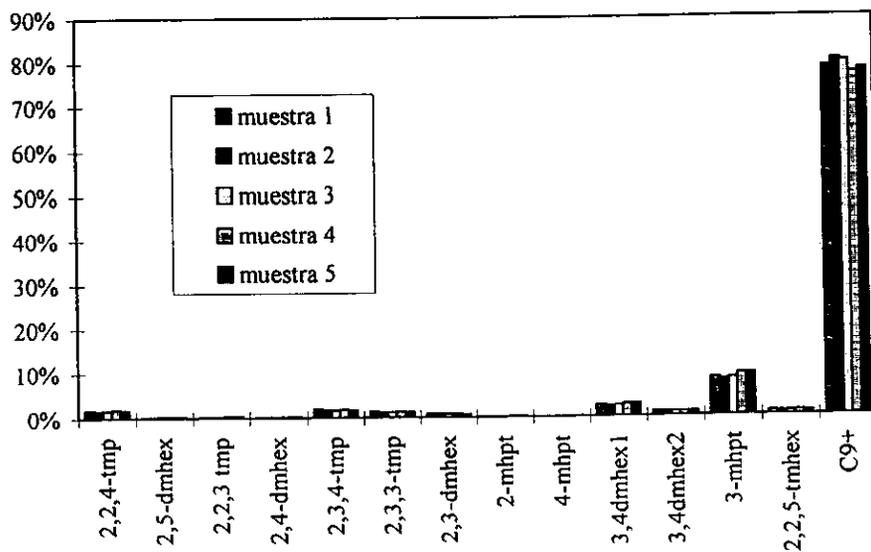
¹ Apéndice: Cromatograma V

COMPARACIÓN DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN A -20°C Análisis de resultados para los reactores intermitentes a -20°C

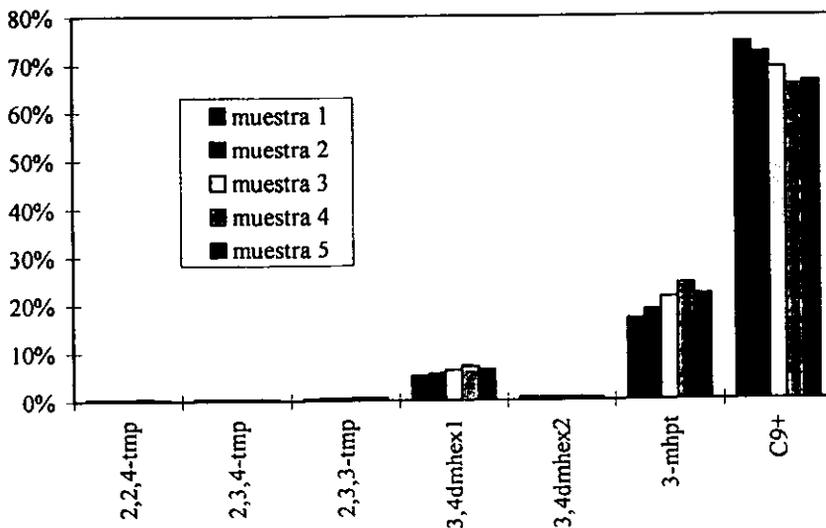
Como puede verse en la figura de comparación de las variables de operación a -20°C , al aumentar la relación Isoparafina/Olefina existe una mejora en los números de octano de los alquilados. De igual manera, al aumentar esta relación se observa un aumento en la relación de alquilación, es decir, en la "selectividad" hacia la formación de trimetilpentanos. Desafortunadamente estos resultados no se asemejan a los reportados en la literatura, donde en esta temperatura se alcanza la mayor producción de trimetilpentanos y números de octano ≥ 100 .

REACTORES INTERMITENTES A 0°C

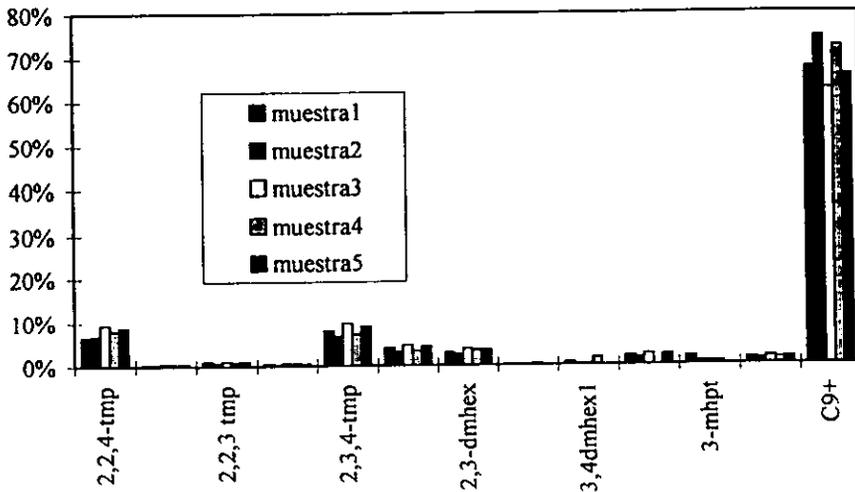
Reactor intermitente							
Temperatura	0 °C						
Presión	18 psig						
Resina	21.0 g						
BF ₃	4.0 g						
Relación: Resina/BF ₃	5.25						
Relación I/O	2.75						
Isobutano	64.8 g						
Butenos	23.5 g						
Tiempo reacción (min)	Conversión global isobutano	Conversión global butenos	Producto Global	Producto líquido global	MON _C	RON _C	Relación alq: Tmp/C ₈ +C ₉ +
10	7.10%	20.05%	17.70g	16.19g	81.3	86.9	0.06
20	6.34%	16.08%	14.20g	12.72g	83.2	88.1	0.05
30	6.25%	13.86%	12.24g	10.81g	85.0	88.9	0.05
60	6.09%	12.67%	11.19g	9.74g	85.9	89.3	0.06
150	8.89%	21.23%	18.75g	16.95g	84.5	88.7	0.06



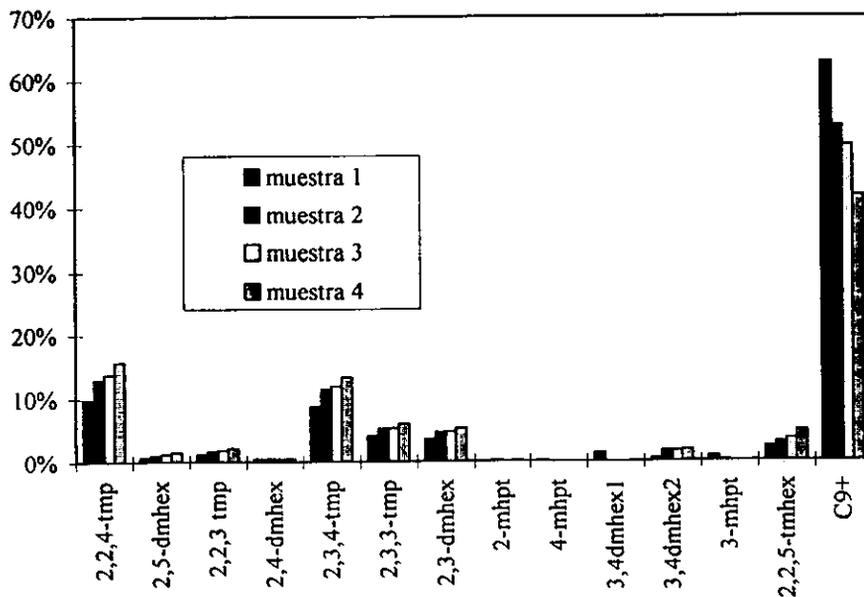
Reactor intermitente							
Temperatura	0 °C						
Presión	15 psig						
Resina	21.0 g						
BF ₃	4.2 g						
Relación: Resina/BF ₃	5.0						
Relación I/O	2.82						
Isobutano	62.5 g						
Butenos	22.1 g						
Tiempo reacción (min)	Conversión global isobutano	Conversión global butenos	Producto Global	Producto liquido global	MON _C	RON _C	Relación alq: Tmp/C ₈ +C ₉ +
10	2.98%	5.14%	4.35g	3.26g	61.2	71.7	0.01
20	3.25%	5.58%	4.72g	3.58g	60.3	70.7	0.01
30	3.51%	5.89%	4.99g	3.84g	59.2	69.4	0.01
60	3.53%	5.96%	5.04g	3.92g	57.9	68.0	0.01
150	3.55%	6.12%	5.18g	4.06g	59.2	68.9	0.01



Reactor intermitente							
Temperatura	0 °C						
Presión	25 psig						
Resina	21.0 g						
BF ₃	4.0 g						
Relación: Resina/BF ₃	5.25						
Relación I/O	5.7						
Isobutano	64.8 g						
Butenos	11.4 g						
Tiempo reacción (min)	Conversión global isobutano	Conversión global butenos	Producto Global	Producto líquido global	MON _c	RON _c	Relación alq: Tmp/C ₈ +C ₉ .
10	4.45%	10.61%	8.09g	7.00g	79.1	85.6	0.25
20	2.67%	12.35%	9.41g	9.03g	78.4	85.8	0.21
30	4.50%	9.75%	7.43g	6.37g	81.8	87.3	0.34
60	3.81%	10.55%	8.04g	7.11g	79.0	86.2	0.24
180	4.56%	10.89%	8.30g	7.27g	81.6	87.5	0.31

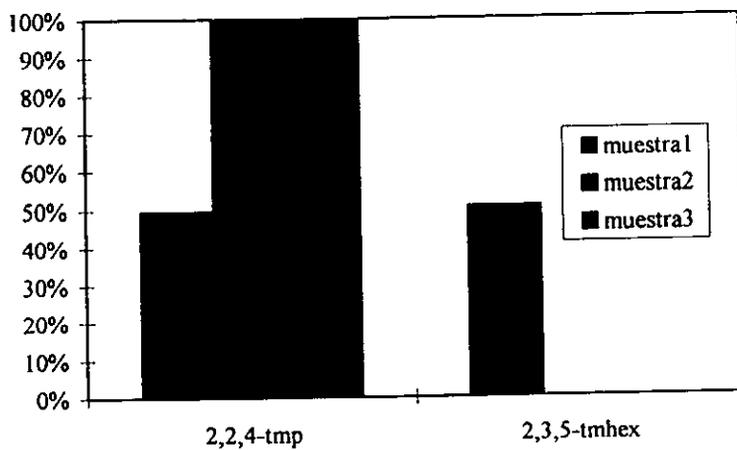


Reactor intermitente [§]							
Temperatura					0 °C		
Resina					21.0 g		
BF ₃					5.0 g		
Relación: Resina/BF ₃					4.2		
Relación I/O					9.13		
Isobutano					112.4 g		
Butenos					12.3 g		
Tiempo reacción (min)	Conversión global isobutano	Conversión global butenos	Producto Global	Producto líquido global	MON _C	RON _C	Relación alq: Tmp/C ₈ +C ₉ +
15	4.79%	12.20%	15.22g	13.92g	81.7	87.1	0.33
30	5.26%	10.97%	13.68g	12.19g	84.6	88.5	0.49
60	4.12%	8.45%	10.53g	9.39g	85.6	88.9	0.54
180	5.01%	9.49%	11.83g	10.60g	86.8	89.3	0.67

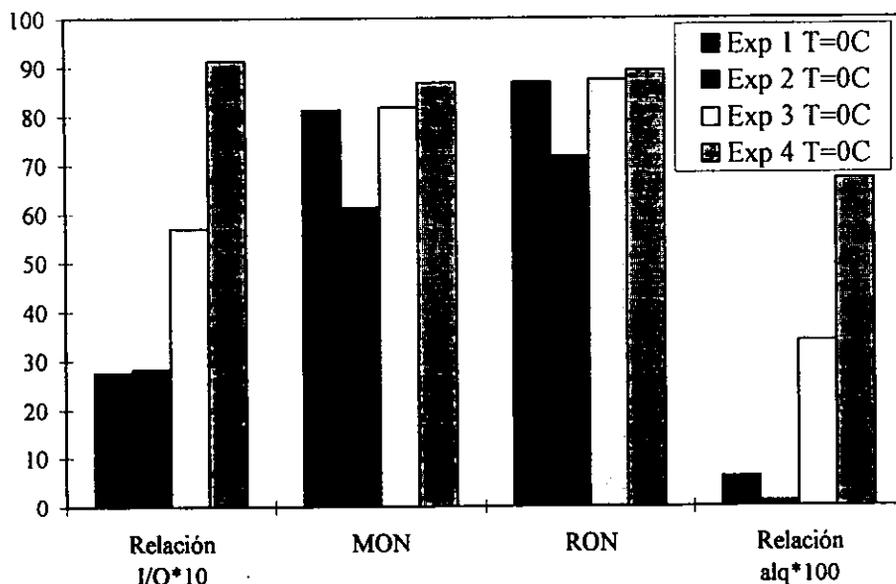


[§] Apéndice: Cromatograma VI

Reactor intermitente							
Temperatura	0 °C						
Resina	21.0 g						
BF ₃	4.2 g						
Relación: Resina/BF ₃	5.0						
Relación I/O	→ ∞						
Isobutano	62.5 g						
Butenos	0.1 g						
Tiempo reacción (min)	Conversión global isobutano	Conversión global butenos	Producto Global	Producto liquido global	MON _c	RON _c	Relación alq: Tmp/C ₈ +C ₉ +
20	0.15%	0.537%	0.34g	0.03g	86.0	92.1	0.98
40	0.18%	0.612%	0.38g	0.01g	100.0	100.0	→ ∞
60	0.18%	0.612%	0.38g	0.01g	100.0	100.0	→ ∞



COMPARACIÓN DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN A 0°C

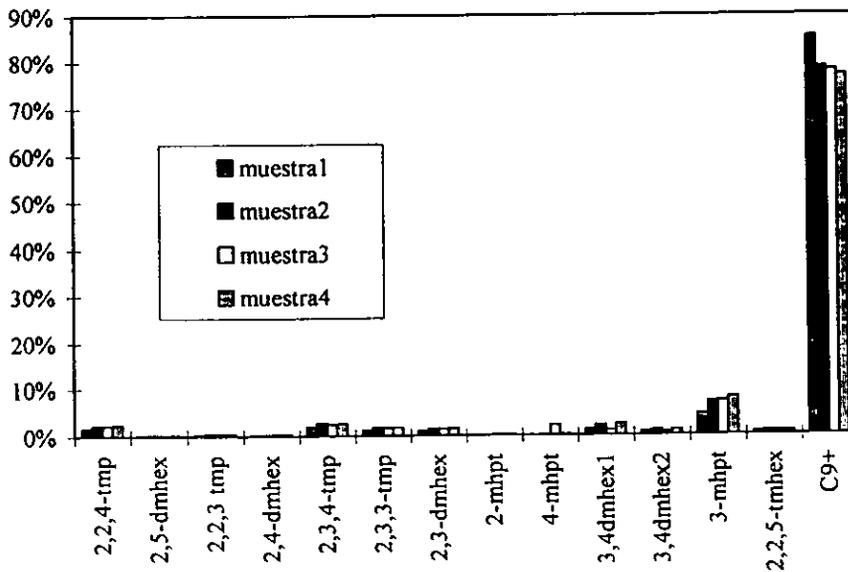


Análisis de resultados para los reactores intermitentes a 0°C

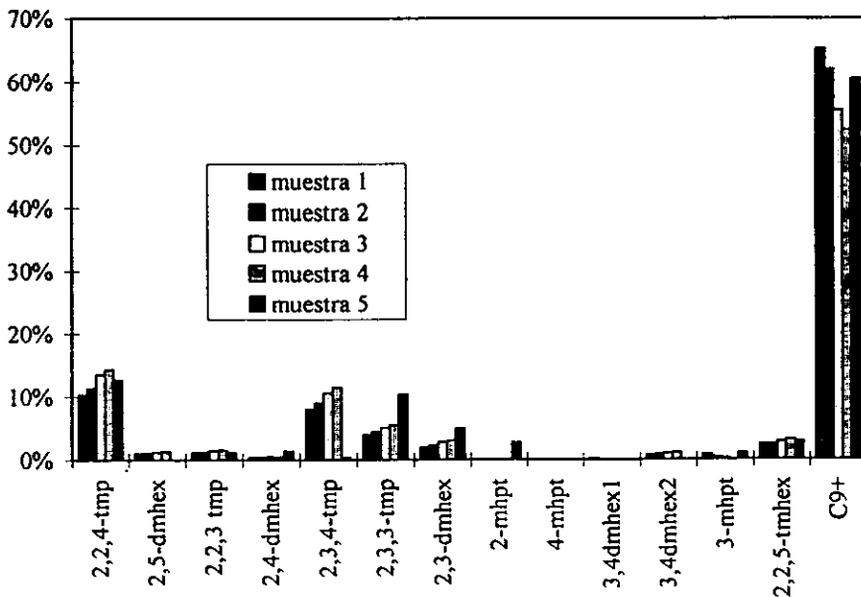
Al aumentar la relación Isoparafina/Olefina existe una mejora importante en la relación de alquilación, es decir, hacia la formación de trimetilpentanos. Sin embargo, puede verse algo interesante con los números de octano, los cuales no siguen una tendencia creciente. Esto se debe al cambio en la selectividad de 3-metilheptano hacia trimetilpentanos para las muestras 2, 3 y 4. Pero la muestra 1 presenta números de octano altos debido a la gran cantidad de compuestos C_9 , obtenidos, no en sí por su octanaje. La muestra 1 presenta la mayor producción de compuestos pesados C_9 , por eso se presenta ese fenómeno. La muestra 2 baja drásticamente su número de octano debido al incremento de 3-metilheptano (número de octano menor) y disminución de compuestos C_9 , (números de octano > 3-metilheptano).

REACTORES INTERMITENTES A 20°C

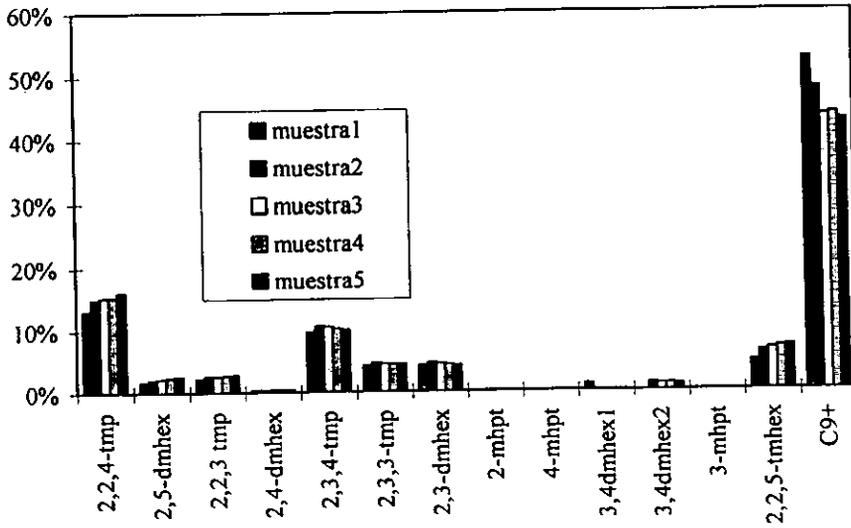
Reactor intermitente							
Temperatura		20 °C					
Presión		36 psig					
Resina		21.0 g					
BF ₃		4.0 g					
Relación: Resina/BF ₃		5.25					
Relación I/O		2.9					
Isobutano		81.1 g					
Butenos		28.0 g					
Tiempo reacción (min)	Conversión global isobutano	Conversión global butenos	Producto Global	Producto líquido global	MON _C	RON _C	Relación alq: Tmp/C ₈ +C ₉ +
10	4.43%	19.64%	21.42g	19.18g	70.8	81.2	0.06
30	5.11%	16.29%	17.77g	16.10g	69.8	79.5	0.08
60	5.29%	17.07%	18.62g	16.97g	73.2	82.8	0.07
180	5.49%	16.74%	18.26g	16.51g	69.6	78.9	0.08



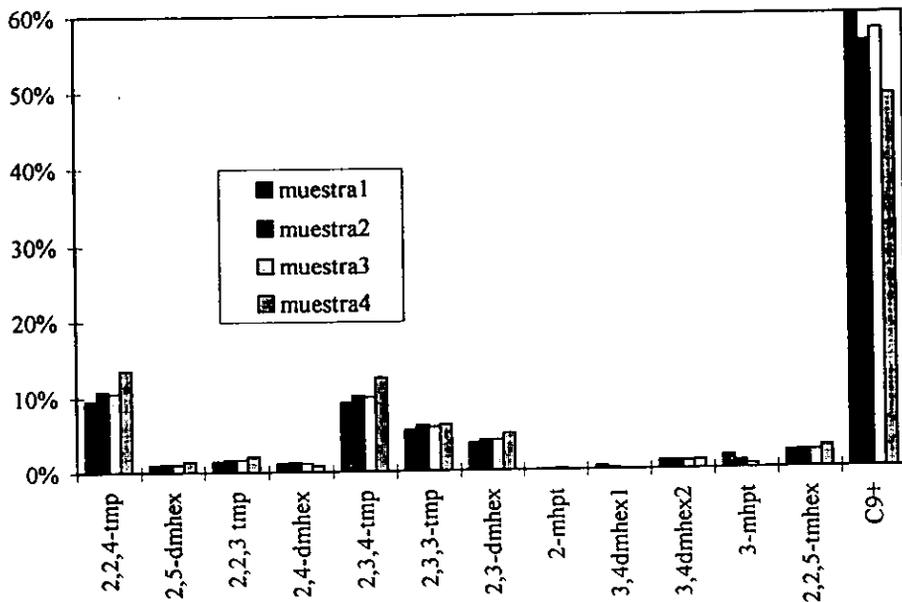
Reactor intermitente							
Temperatura	20 °C						
Presión	37 psig						
Resina	21.0 g						
BF ₃	4.5 g						
Relación: Resina/BF ₃	4.7						
Relación I/O	4.16						
Isobutano	66.1 g						
Butenos	15.9 g						
Tiempo reacción (min)	Conversión global isobutano	Conversión global butenos	Producto Global	Producto liquido global	MON _c	RON _c	Relación alq: Tmp/C ₈ +C ₉ +
10	4.31%	11.97%	9.82g	8.60g	68.6	78.4	0.32
20	4.44%	14.33%	11.75g	10.61g	68.5	78.5	0.37
30	5.01%	15.47%	12.69g	11.36g	68.4	78.3	0.48
60	4.36%	11.85%	9.71g	8.54g	68.1	77.7	0.54
150	5.34%	15.74%	12.91g	11.54g	67.7	77.5	0.34



Reactor intermitente							
Temperatura		20 °C					
Presión		40 psig					
Resina		21.0 g					
BF ₃		5.0 g					
Relación: Resina/BF ₃		4.20					
Relación I/O		6.4					
Isobutano		65.7 g					
Butenos		10.3 g					
Tiempo reacción (min)	Conversión global isobutano	Conversión global butenos	Producto Global	Producto liquido global	MON _C	RON _C	Relación alq: Tmp/C ₈ +C ₉ .
10	7.62%	18.19%	13.83g	12.31g	84.4	88.2	0.45
20	9.33%	18.99%	14.44g	12.29g	84.9	88.4	0.52
30	6.63%	17.58%	13.36g	12.22g	86.0	88.6	0.56
60	8.86%	23.73%	18.08g	16.51g	85.8	88.5	0.55
180	11.53%	25.54%	19.41g	17.07g	85.9	88.5	0.57

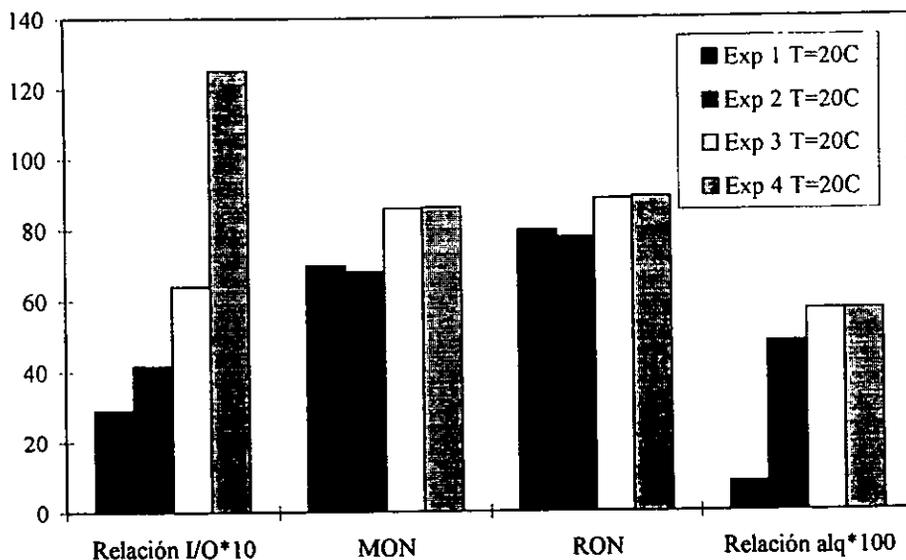


Reactor intermitente **							
Temperatura	20 °C						
Presión	40 psig						
Resina	21.0 g						
BF ₃	4.1 g						
Relación: Resina/BF ₃	5.12						
Relación I/O	12.5						
Isobutano	66.4 g						
Butenos	5.3 g						
Tiempo reacción (min)	Conversión global isobutano	Conversión global butenos	Producto Global	Producto liquido global	MON _c	RON _c	Relación alq: Tmp/C ₈ +C ₉ +
10	2.33%	5.27%	3.78g	3.18g	81.9	86.9	0.36
20	2.78%	6.00%	4.30g	3.61g	83.4	87.7	0.42
30	2.96%	6.68%	4.79g	4.08g	83.4	87.8	0.41
150	3.26%	6.55%	4.70g	3.95g	86.1	89.1	0.57



** Apéndice: Cromatograma VII

COMPARACIÓN DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN A 20°C



Análisis de resultados para los reactores intermitentes a 20°C

Al aumentar la relación Isoparafina/Olefina existe mejora hacia la formación de trimetilpentanos. Sin embargo, puede verse el mismo fenómeno de caída y alza en los números de octano. Esto se debe nuevamente a una alta producción de C₉₊, (en la muestra 1) los cuales presentan números de octano intermedios. Para la muestra 2 han disminuido los C₉₊ y aumentado el 3-metilheptano lo que se refleja en una ligera caída de los números de octano. Se observa que al aumentar la relación I/O disminuye la cantidad de compuestos C₉₊ y aumentan los trimetilpentanos hasta un punto donde los números de octano son casi constantes. Esto se debe al tipo de reactor, donde la conversión llega a un máximo y ya no progresa.

ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA LOS REACTORES INTERMITENTES

Como regla general se puede constatar que dentro del intervalo de temperaturas estudiadas, al aumentar la relación Isoparafina/Olefina existe una mejora en la formación de trimetilpentanos y números de octano.

Sin embargo, si comparamos tres temperaturas diferentes a relación I/O \equiv constante:

Relación I/O	Temperatura °C	2,2,4-tmp %masa	C ₉₊ %masa	Conversión Isobutano	Conversión Butenos	Relación de alquilación
5.2	-20	6.14	66.81	4.32	10.4	0.26
5.7	0	7.84	68.35	3.99	10.83	0.27
5.28 ^{††}	20	13.62	52.57	6.74	17.33	0.47

Podemos decir que no tiene caso trabajar a -20°C, ya que sus propiedades son inferiores a las obtenidas en las temperaturas de 0 y 20°C.

El siguiente paso es comparar las temperaturas 0 y 20°C a relación I/O \equiv constante:

Relación I/O	Temperatura °C	2,2,4-tmp %masa	C ₉₊ %masa	Conversión Isobutano	Conversión Butenos	Relación de alquilación
9.13	0	13.25	51.52	4.79	10.28	0.51
9.45 ^{††}	20	13.44	52.53	5.81	13.47	0.49

Se observa que los números son muy parecidos. Estas pruebas han demostrado hasta ahora que se puede trabajar en el cualquier temperatura dentro del rango estudiado, pero de preferencia entre 0 y 20°C. También mantener altas relaciones Isoparafina/Olefina produce mayores cantidades de trimetilpentanos, independientemente de la temperatura.

Ya encontramos el rango de temperatura adecuado, el siguiente paso es hacer pruebas en un reactor semicontinuo de 0 a 20°C. Esto se discute en la siguiente sección.

^{††} Promedio de I/O = 4.16 y 6.4

^{††} Promedio de I/O = 6.4 y 12.5

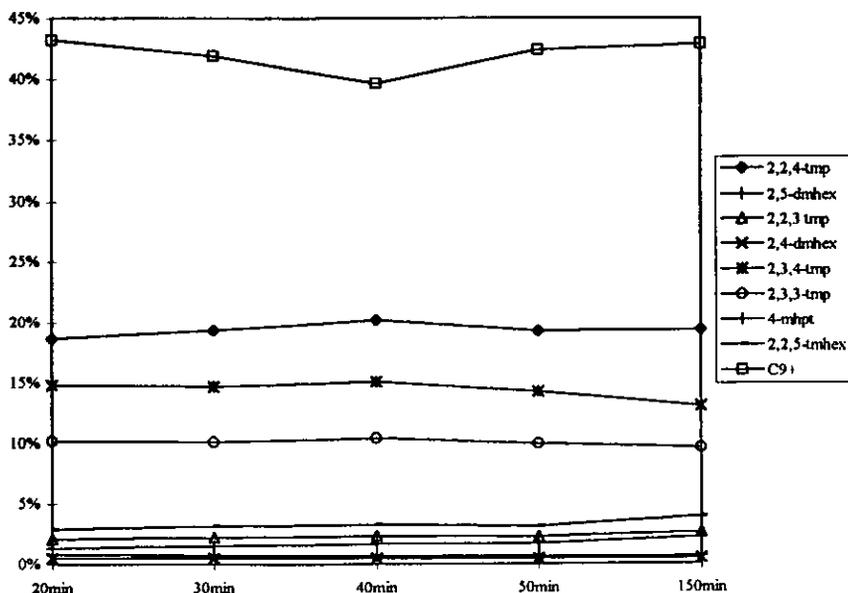
REACTORES SEMICONTÍNUOS

Reactor semicontinuo ⁵⁵							
Temperatura		0 °C					
Presión		inicial: 25 psig final: 15 psig					
Resina		21.0 g					
BF ₃		3.5 g					
Relación: Resina/BF ₃		6.0					
Isobutano		65.0 g					
Butenos		36.9 g					
Relación I/O global		1.76					
WSHV		0.35					
Tiempo reacción (min)	Conversión global isobutano	Conversión global butenos	Producto Global	Producto líquido global	MON _C	RON _C	Relación alq: Tmp/C ₈ +C ₉ ⁺
15	0.26%	0.38%	0.39g	0.19g	98.3	99.7	1.68
45	0.26%	0.67%	0.68g	0.15g	98.4	99.6	1.23
80	0.26%	0.67%	0.68g	0.15g	98.4	99.6	1.21
110	5.98%	9.43%	9.61g	8.54g	90.7	91.8	1.33
150	11.54%	19.72%	20.09g	18.77g	89.6	91.3	1.11
180	14.60%	25.50%	25.99g	24.64g	89.4	91.1	1.05
210	19.46%	33.39%	34.02g	32.37g	89.7	91.2	1.10
270	24.44%	41.72%	42.52g	40.54g	89.8	91.1	1.12
330	29.52%	55.31%	56.37g	54.13g	88.5	90.5	0.90
420	31.08%	70.00%	71.32g	68.66g	86.1	89.3	0.59

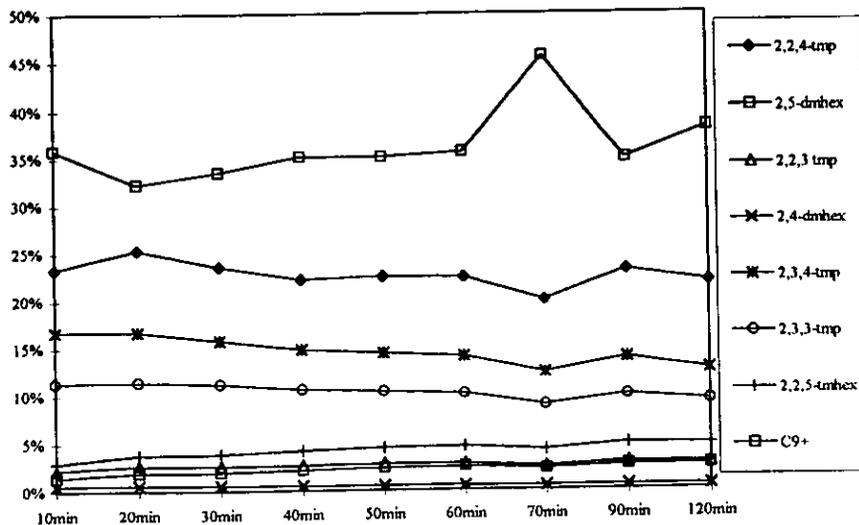


⁵⁵Apéndice: Cromatograma VIII para muestra 15min.

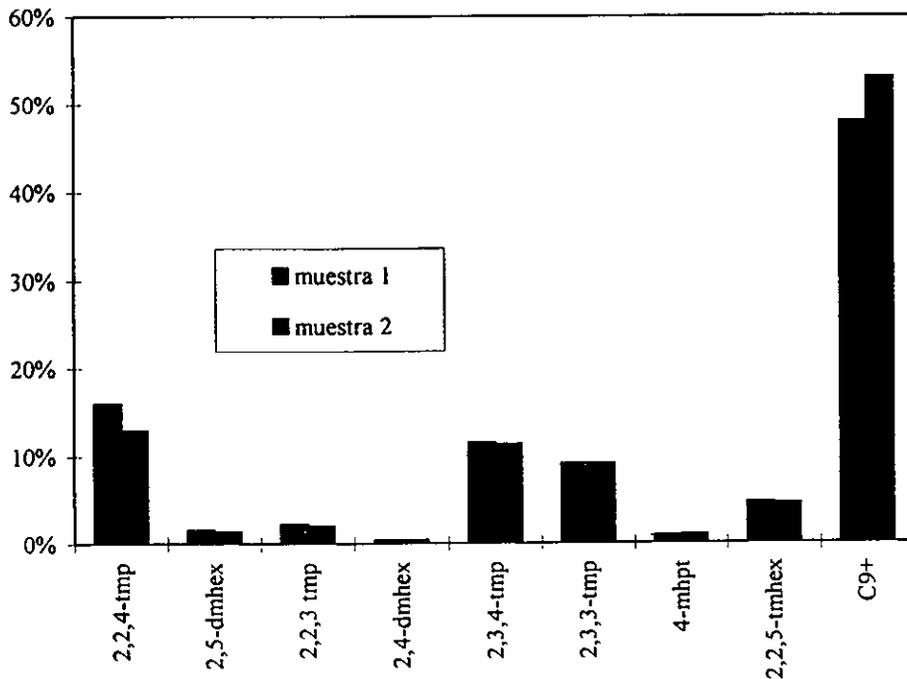
Reactor semicontinuo							
Temperatura	5 °C						
Presión	inicial: 25 psig final: 10 psig						
Resina	21.0 g						
BF ₃	6.0 g						
Relación: Resina/BF ₃	3.5						
Isobutano	67.0 g						
Butenos	5.3 g						
Relación I/O global	12.6						
WHSV	0.10						
Tiempo reacción (min)	Conversión global isobutano	Conversión global butenos	Producto Global	Producto líquido global	MON _C	RON _C	Relación alq: Tmp/C ₈ +C ₉ +
20	9.20%	17.26%	12.48g	11.57g	89.4	90.8	0.93
30	11.22%	21.49%	15.53g	14.53g	89.5	90.8	0.96
40	13.99%	25.24%	18.25g	17.05g	89.9	90.9	1.04
50	15.60%	29.30%	21.18g	19.89g	88.6	90.1	0.94
150	15.47%	33.29%	24.07g	23.97g	88.9	90.4	0.88



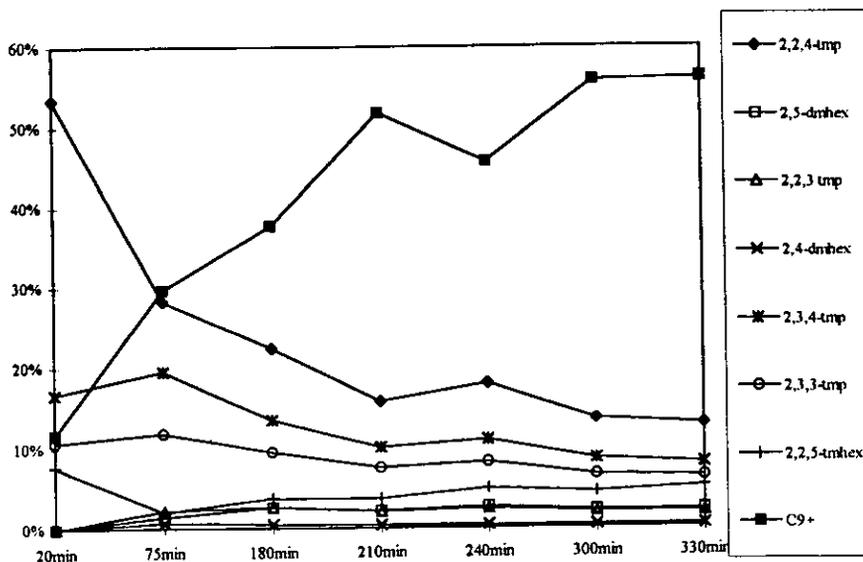
Reactor semicontinuo							
Temperatura	5 °C						
Presión	inicial: 25 psig final: 20 psig						
Resina	7.0 g						
BF ₃	4.7 g						
Relación: Resina/BF ₃	1.49						
Isobutano	65.2 g						
Butenos	6.0 g						
Relación I/O global	10.86						
WSHV	0.15						
Tiempo reacción (min)	Conversión global isobutano	Conversión global butenos	Producto Global	Producto liquido global	MON _c	RON _c	Relación alq: Tmp/C ₈ +C ₉
10	3.55%	5.98%	4.61g	4.14g	91.1	91.7	1.27
20	5.11%	8.00%	5.84g	5.44g	91.4	91.6	1.43
30	7.96%	12.75%	9.29g	8.60g	91.0	91.3	1.30
40	16.97%	29.29%	21.03g	20.07g	89.6	90.3	1.16
50	13.37%	23.03%	16.66g	15.66g	89.5	90.2	1.16
60	14.28%	25.37%	18.20g	17.40g	89.4	90.1	1.12
70	12.17%	24.20%	17.38g	16.69g	88.3	90.3	0.82
90	11.46%	20.20%	14.53g	13.85g	90.4	91.0	1.15
120	17.00%	32.19%	23.09g	22.27g	89.4	90.5	1.00



Reactor semicontinuo							
Temperatura	10 °C						
Presión	inicial: 35 psig final: 30 psig						
Resina	37 g						
BF ₃	8.95 g						
Relación: Resina/BF ₃	4.13						
Isobutano	55.3 g						
Butenos	10.0 g						
Relación I/O global	5.53						
WSHV	0.19						
Tiempo reacción (min)	Conversión global isobutano	Conversión global butenos	Producto Global	Producto liquido global	MON _c	RON _c	Relación alq: Tmp/C ₈ +C ₉ -
15	15.99%	34.28%	22.39g	21.24g	87.5	89.7	0.70
150	29.38%	74.72%	48.79g	48.34g	86.5	89.4	0.59

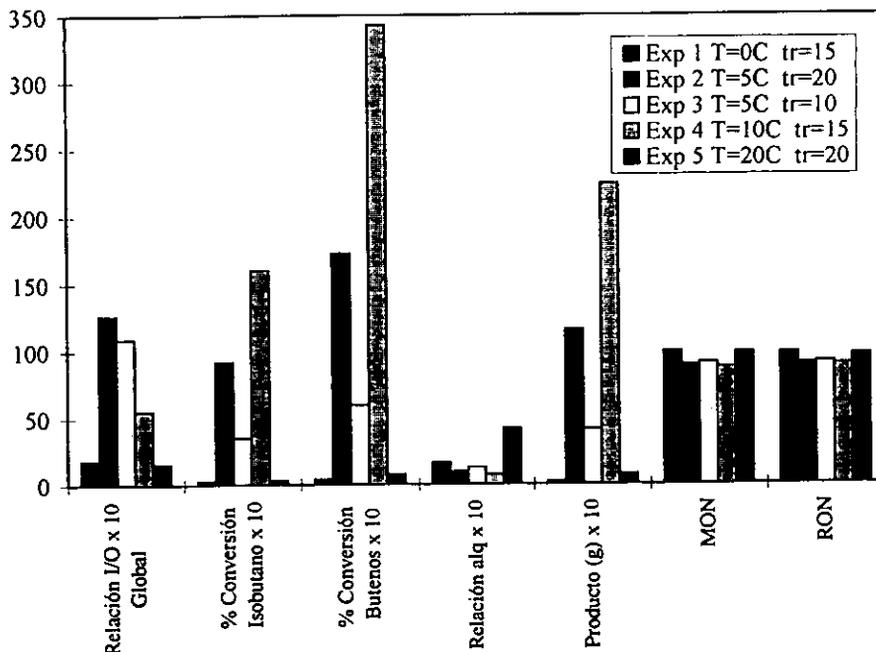


Reactor semicontínuo***							
Temperatura	20 °C						
Presión	inicial: 45 psig final: 36 psig						
Resina	21 g						
BF ₃	6.0 g						
Relación: Resina/BF ₃	3.5						
Isobutano	60.0 g						
Butenos	38.5 g						
Relación I/O global	1.56						
WSHV	0.33						
Tiempo reacción (min)	Conversión global isobutano	Conversión global butenos	Producto Global	Producto líquido global	MON _c	RON _c	Relación alq: Tmp/C ₄ +C ₅
20	0.32%	0.75%	0.74g	0.19g	97.2	98.2	4.18
75	3.56%	5.42%	5.34g	4.69g	93.0	93.2	1.77
180	26.17%	48.46%	47.73g	45.96g	91.3	91.8	1.06
210	28.50%	66.89%	65.88g	63.47g	87.2	90.0	0.61
240	29.51%	63.17%	62.22g	59.81g	87.6	90.1	0.73
300	28.23%	74.01%	72.90g	70.28g	85.8	89.2	0.48
330	28.72%	77.28%	76.12g	73.21g	85.5	89.0	0.45



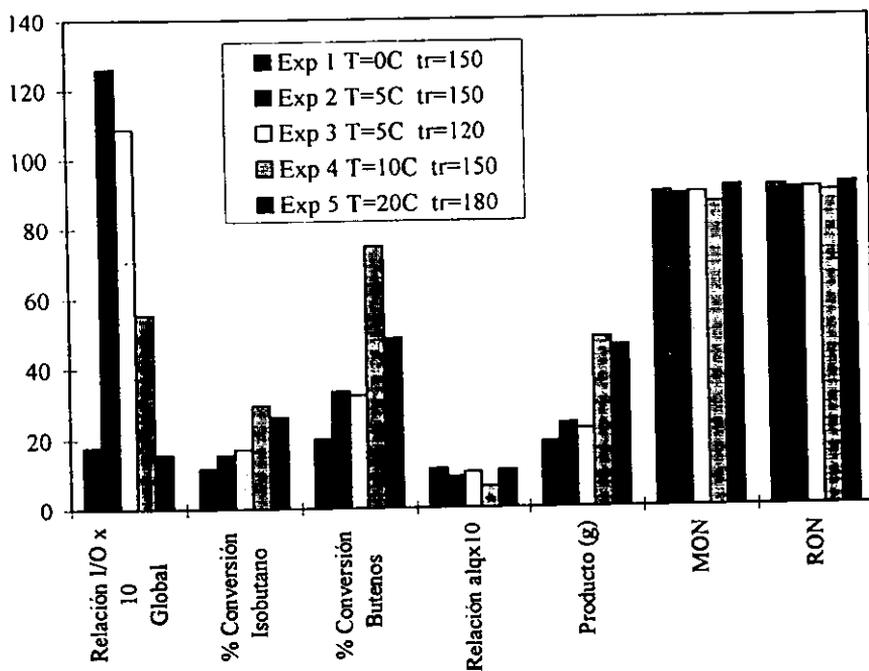
*** Apéndice. Cromatograma IX.

ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA LOS REACTORES SEMICONTÍNUOS



Se hace un análisis de las 5 pruebas durante las etapas iniciales de la reacción (entre 10 y 20 minutos). Se observa que la mejor selectividad hacia trimetilpentanos y los mejores números de octano, se presentan en las temperaturas de 0 y 20°C, aunque se producen cantidades pequeñas de producto debido a bajas conversiones ambos reactivos, esto implica que el bombeo de la olefina para ambas pruebas fue muy “dosificado” durante la etapa inicial del proceso. Se obtiene alta selectividad hacia TMPs pero baja cantidad de producto.

Para las demás pruebas se observa una menor selectividad hacia trimetilpentanos y números de octano inferiores, esto se debe a que se introdujo mayor cantidad de olefina, lo cual se ve reflejado en una muy alta conversión de olefina y mediana conversión de isoparafina.



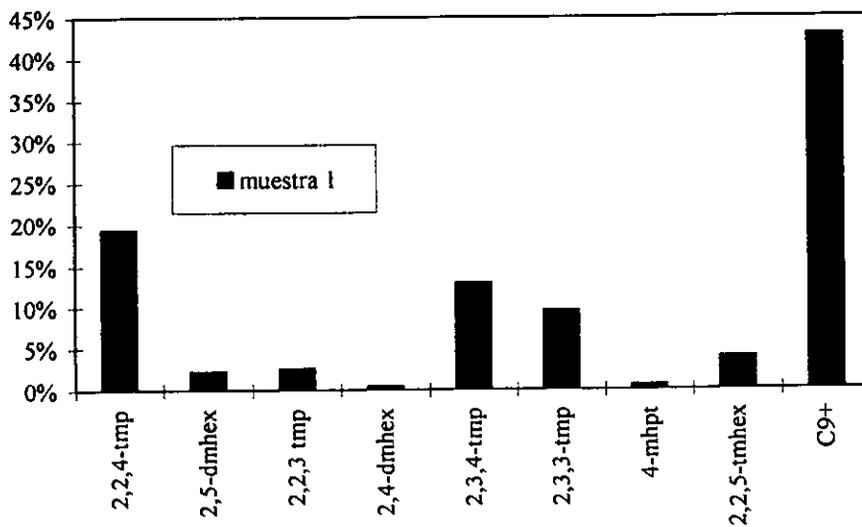
Se hace un análisis de las 5 pruebas durante las etapas finales de la reacción (entre 120 y 180 minutos). Se puede ver que la mejor selectividad hacia TMPs y los mejores números de octano se presentan en las temperaturas de 0 y 20°C a pesar de mantener las más bajas relaciones globales de I/O a lo largo de toda la corrida. Cabe notar que se producen cantidades pequeñas de producto a 0°C y cantidades altas a 20°C.

Para las pruebas a 5°C y 10°C, se observa ligeramente una menor selectividad hacia TMPs y números de octano más bajos, aún manteniendo relaciones más grandes de I/O.

Despues de analizar las pruebas en reactor semicontinuo, la mejor temperatura para el proceso de alquilación es 20°C.

6.5 Prueba de estabilidad del catalizador BF₃/Amberlyst-15 (Fase I)^{†††}

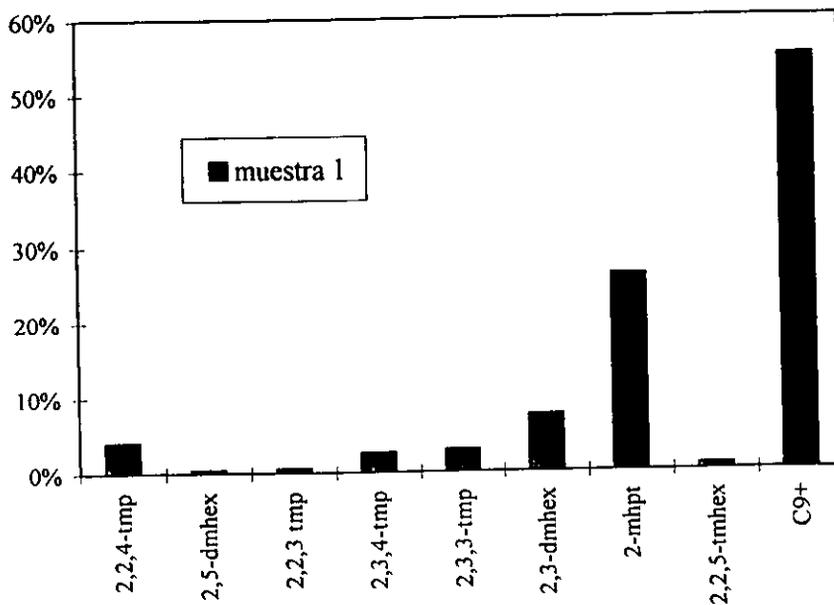
Reactor semicontinuo							
Temperatura	5 °C						
Presión	inicial: 25 psig final: 10 psig						
Resina	21.0 g						
BF ₃	6.0 g						
Relación: Resina/BF ₃	3.5						
Isobutano	67.0 g						
Butenos	5.3 g						
Relación I/O global	12.6						
WHSV	0.10						
Tiempo reacción (min)	Conversión isobutano	Conversión butenos	Producto Global	Producto líquido	MON _C	RON _C	Relación alq: Tmp/C ₈ +C ₉
120	15.47%	33.29%	24.07 g	23.97 g	88.9	90.4	0.88



^{†††} Apéndice: Cromatograma X

Prueba de estabilidad del catalizador BF₃/Amberlyst-15 (Fase II)^{†††}

Reactor semicontinuo							
Temperatura	5 °C						
Presión	20 psig						
Resina	21.0 g						
BF ₃	----						
Relación: Resina/BF ₃	∞						
Isobutano	72.1 g						
Butenos	40.3 g						
Relación I/O global	1.79						
WHSV	0.96						
Tiempo reacción (min)	Conversión isobutano	Conversión butenos	Producto Total	Producto líquido	MON _C	RON _C	Relación alq: Tmp/C ₈ +C ₉ +
120	4.53%	10.46%	11.76 g	11.54 g	59.9	66.1	0.12



^{†††} Apéndice: Cromatograma XI

ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA LA PRUEBA DE ESTABILIDAD

Es importante mencionar que en la literatura se reportan varios catalizadores para el proceso de alquilación, tanto a nivel laboratorio, como planta piloto. En todos ellos se presentan problemas de desactivación después de un cierto periodo de tiempo.

El catalizador $\text{BF}_3/\text{Amberlyst-15}$ solo se probó durante 240 minutos. En la fase I se obtiene un alquilado típico, con números de octano elevados y buena conversión de reactivos, así como una alta relación de TMPs/C_9 . Pero cabe notar que alimentación de olefina es un tanto difícil de mantener constante durante toda la reacción, debido a esto, algunas veces la conversión de isobutano ya no progresa tan rápido (en base a los resultados experimentales se pudo constatar que se debe adicionar muy lentamente la olefina en este tipo de reactor para mantener alta selectividad hacia TMPs).

Para la segunda fase se destapó el reactor para sacar el producto. Con el mismo catalizador, pero sin adicionar BF_3 , se volvió a cargar el isobutano y alimentar la olefina con la bomba en reactor semicontínuo, los resultados indican que el catalizador mantiene su capacidad de alquilación. Los resultados no son tan buenos como en la fase I, pero se debe a que las condiciones de alimentación de olefina a lo largo de la corrida no fueron adecuadas. En la segunda fase se mantuvo un WHSV casi 10 veces mayor que en la fase I.

Al observar las características del catalizador al final de las pruebas, se observó la presencia de un líquido aceitoso sobre el catalizador.

En caso de presentarse problemas de desactivación, es muy importante considerar que no son insalvables, porque este tipo de catalizador puede someterse a un proceso de regeneración con un disolvente, como sucede en muchos procesos industriales.

6.6 CONCLUSIONES

* Los catalizadores $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ y $\text{THF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizados en el laboratorio, no presentaron actividad catalítica hacia la reacción de alquilación a bajas temperaturas como se publica en la literatura. Se propone que su inactividad se debe a que el método de preparación no fue capaz de generar propiedades superácidas en los sitios activos del catalizador.

* El catalizador $\text{BF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$ sintetizado en el laboratorio, presentó baja actividad catalítica hacia el proceso de alquilación, pero sí presentó actividad a temperaturas moderadas (50°C). Este catalizador es interesante para investigaciones posteriores, ya que presenta un perfil semejante al sistema $\text{BF}_3/\text{Amberlyst-15}$.

* El sistema catalítico $\text{BF}_3/\text{Amberlyst-15}$ sí presenta actividad catalítica hacia la reacción de alquilación de isobutano con butenos, así como actividad hacia la oligomerización de los butenos. Sin embargo, en este sistema predomina la reacción de alquilación sobre la de oligomerización. Sobre todo al mantener en el reactor una alta relación de Isoparafina/Olefina.

* La catálisis del sistema $\text{BF}_3/\text{Amberlyst-15}$ se atribuye a la modificación de las propiedades ácidas de la resina. Sin embargo, en las pruebas de caracterización del catalizador, prácticamente se mantuvo la acidez original de la resina y el tamaño de poros se mantuvo casi sin cambios. Esto puede indicar dos cosas: 1) El complejo que se forma en el sistema *in situ* no es tan estable, es decir, el BF_3 es indispensable en la reacción. Pero durante una prueba intermitente realizada a 0°C se adicionó BF_3 al sistema y después se todo extrajo el excedente, la reacción progresó sin problemas. 2) Al no cambiar sensiblemente el tamaño de poros del catalizador analizado después de las pruebas puede indicar que no hay adición de átomos de fluor a la matriz polimérica de la resina.

*La cantidad necesaria de BF_3 presente en la resina debe ser $\text{BF}_3/\text{-SO}_3\text{H} > 2$ equivalente/ equivalente, para que el catalizador sea activo hacia la alquilación.

* Durante las pruebas realizadas en reactor semicontinuo se puede observar que la conversión de isobutano en algunos casos ya no progresa, sobre todo cuando se dosifica muy bien la alimentación de los butenos, esto se debe a la química misma del proceso y probablemente al tipo de reactor el cual favorece altas selectividades hacia TMPs, pero bajas conversiones de reactivos.

Cabe mencionar que cuando no se dosifica bien la alimentación de los butenos, se pierde paulatinamente la selectividad hacia la formación de TMPs, pero aumenta la conversión de los reactivos.

Cuando se utilizó el reactor intermitente, se observaron bajas conversiones de isobutano y butenos, también selectividades malas hacia la formación de TMPs.

Este tipo de reactor nos sirvió para explorar el comportamiento de la reacción de alquilación.

* Propuestas:

Hasta ahora podemos obtener buena selectividad hacia la formación de TMPs en el reactor semicontinuo, pero con bajas conversiones de isobutano. Esto sugiere el uso de un reactor que mantenga alta selectividad hacia los TMPs, pero al mismo tiempo aumente la conversión de isobutano.

Esto podría conseguirse en un reactor continuo; en un reactor tubular con recirculación; o bien en un reactor con alimentación distribuida de olefina a un reactor en cascada (Capítulo 3).

Cabe mencionar algún criterio comparativo de los resultados obtenidos por el catalizador $\text{BF}_3/\text{Amberlyst-15}$, con los reportados en la literatura^{6, 14}.

Tabla de comparación para la reacción de alquilación semicontinua de isobutano con 2-butenos.

Catalizador	Equivalentes $\text{BF}_3/\text{-SO}_2\text{H}$	% Conversión olefina	%Peso de TMP	Comentarios
$\text{BF}_3/\text{Amberlyst-15}^{*1}$	2.4	100.0	52.4	Alquilación
$\text{BF}_3/\text{Amberlyst-15}^{*2}$	2.6	77.3	48.5	Alquilación

*1 Condiciones de operación en la literatura: I/O = 5.1 WHSV = 0.2 Temperatura 40°C.

*2 Condiciones de operación en tesis: I/O = 1.56 WHSV = 0.33 Temperatura 20°C.

En la literatura desafortunadamente no se reporta la conversión de isobutano, pero nosotros obtuvimos una conversión del 29%.

Los resultados de las reacciones son muy parecidos, pero cabe notar que nosotros podemos obtener resultados casi iguales a temperatura ambiente.

Es importante recordar la tabla 3.2.2.1.3 del capítulo 3, donde se compara el alcance de las resinas de intercambio iónico modificadas con los procesos convencionales.

Tabla de comparación. % Peso de Trimetilpentanos en C_5^+ .

Olefina	HF^*	$\text{H}_2\text{SO}_4^{**}$	Resina/ BF_3^{***}
2-Buteno	74	72	70
1-Buteno	22	70	64
Isobuteno	59	52	59

* @ -10°C y un tiempo de contacto de 5 min.

** @ 7°C y WHSV de olefina $\text{C}_4 = 0.2$.

*** @ 40°C, Isobutano/Butenos = 5 y WHSV de olefina $\text{C}_4 = 2.6$. ($\text{BF}_3/\text{Amberlyst XN-1010}$)

* En base a toda la información expuesta anteriormente, puede concluirse que los objetivos de este trabajo se cumplieron satisfactoriamente.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Gorin. M. H., Kuhn. C. S. jr., and Miles. C. B., "Mechanism of catalyzed alkylation of isobutane with olefins," *Industrial and Engineering Chemistry*, August 1946, 795-799.
- 2) Mrstik. A. V., Smith. K. A., and Pinkerton. R. D., "Commercial alkylation of isobutane," *Progress in Petroleum Technology, Advances in Chemistry Series No.5*, American Chemical Society, 1951, 97-108.
- 3) Li. K. W., Eckert. R. E., and Albright. L. F., "Alkylation of isobutane with light olefins using sulfuric acid," *Operating variables affecting physical phenomena only*, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, vol. 9, No. 3, 1970, 434-440.
- 4) Li. K. W., Eckert. R. E., and Albright. L. F., "Alkylation of isobutane with light olefins using sulfuric acid," *Operating variables affecting both chemical and physical phenomena*, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, vol. 9, No. 3, 1970, 441-446.
- 5) Li. K. W., Eckert. R. E., and Albright. L. F., "Alkylation of isobutane with light olefins using sulfuric acid," *Reaction mechanism and comparison with HF alkylation*. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, vol. 9, No. 3, 1970, 447-454.
- 6) Huang. T. J., and Yurchak. S., "Isoparaffin-olefin alkylation with regeneration of resin/boron trifluoride catalyst," *U. S. Patent. 3855343*, dec. 17, 1974.
- 7) Hutson. T. jr., Logan. R. S., "Estimate alky yield and quality," *Hydrocarbon Processing*, September 1975.
- 8) Doshi. B., and Albright. L. F., "Degradation and isomerization reactions occurring during alkylation of isobutane with light olefins," *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, Vol. 15, No. 1, 1976, 53-60.
- 9) Morrison. R. T., and Boyd. R. N., *Organic Chemistry, Third Edition*, ed. Allyn and Bacon Inc, July, 1976, 371-373.
- 10) Magnotta. V. L., and Gates. B. C., "Superacid polymers: Paraffin isomerization and cracking in the presence of $AlCl_3$ -Sulfonic acid resin complexes," *Journal of catalysis* 46, 266-274 (1977).
- 11) Kramer. G. M., "Alkylation studies," Cap. 1, *Industrial and Laboratory Alkylations*, Albright. L. F., and Goldsby A. R., June, 1977, 1-25.
- 12) Hutson. T. jr., and Hays. G. E., "Reaction mechanisms for hydrofluoric acid alkylation," Cap. 2, *Industrial and Laboratory Alkylations*, Albright. L. F., and Goldsby A. R., June, 1977, 27-55.

- 13) Innes. R. A., "Fluorosulfonic acid promoters in HF alkylation," Cap. 3, Industrial and Laboratory Alkylations, Albright. L. F., and Goldsby A. R., June, 1977, 57-74.
- 14) Huang. T. J., and Yurchak. S., "Isoparaffin-olefin alkylation over resin/boron trifluoride catalyst," Cap. 4, Industrial and Laboratory Alkylations, Albright. L. F., and Goldsby A. R., June, 1977, 75-88.
- 15) Minachev. Kh. M., Mortikov. E. S., Zen'kovsky. S. M., Mostovoy. N. V., Kononov. N. F., "Isoparaffin-olefin alkylation over zeolite catalysts," Cap. 5, Industrial and Laboratory Alkylations, Albright. L. F., and Goldsby A. R., June, 1977, 89-95.
- 16) Albright. L. F., Doshi. B., Ferman. M. A., Ewo. A., "Two-step alkylation of isobutane with C4 olefins: Reactions of C4 olefins with sulfuric acid," Cap. 6, Industrial and Laboratory Alkylations, Albright. L. F., and Goldsby A. R., June, 1977, 96-108.
- 17) Albright. L. F., Doshi. B., Ferman. M. A., Ewo. A., "Two-step alkylation of isobutane with C4 olefins: Reaction of isobutane with initial reaction products," Cap. 7, Industrial and Laboratory Alkylations, Albright. L. F., and Goldsby A. R., June, 1977, 109-127.
- 18) Albright. L. F., "Mechanism for alkylation of isobutane with lighth olefins," Cap. 8, Industrial and Laboratory Alkylations, Albright. L. F., and Goldsby A. R., June, 1977, 128-146.
- 19) Pitochelli. A. R., "Ion exchange catalysis and matrix effects," Rohm and Haas Company, 1976, 1-19.
- 20) Stefanidakis. G., and Gwyn. J. E., in Mc Ketta. J. J., and Cunningham. W. A., eds., *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, Vol. 2, Dekker. M., New York, 1977, 357.
- 21) Keim. W., and Roper. M., in Gerhartz. W., ed., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A1, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985, 185.
- 22) Organización Mundial de la Salud., "Guías de calidad del aire para Europa", México 1990.
- 23) Child. J. E., Chou. T-S., Huss. A. jr., Kennedy. C. R., Ragonese. F. P., and Tabak. S. A., "Heterogeneous isoparaffin/olefin alkylation," U. S. Patent. 4956518, sep. 11, 1990.
- 24) Albright. L. F., "Alkylation will be key process in reformulated gasoline era," *Oil & Gas Journal*, 12 November 1990, 79-92.
- 25) Albright. L. F., "H₂SO₄, HF process compared, and new technologies revealed," *Oil & Gas Journal*, 26 November 1990, 77-77.
- 26) Piel. W. J., "Oxygenates for reformulated gasoline", *Hydrocarbon Processing*, July 1990, 72-73.

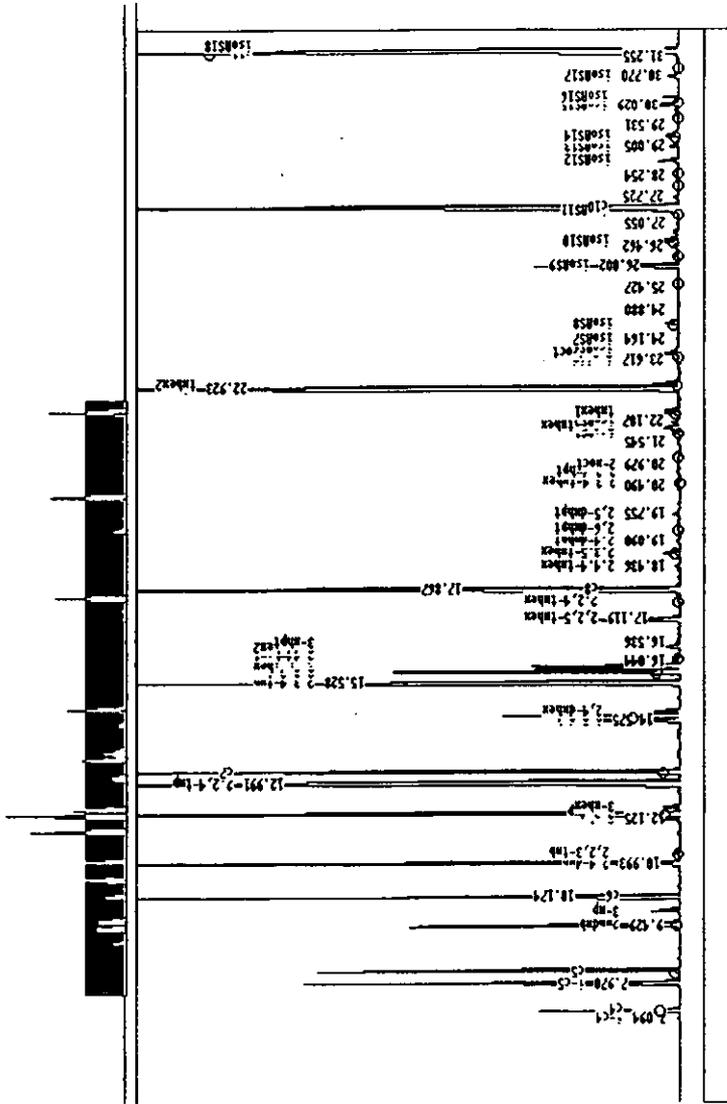
- 27) "Re-reformulating gasoline," *Hydrocarbon Processing*, December 1990, 15-19.
- 28) Lerner. H., Citarella. V. A., "Improve alkylation efficiency," *Hydrocarbon Processing*, November, 1991, 89-94.
- 29) "H₂SO₄ alkylation shows promise for upgrading gasoline pentenes," *Oil & Gas Journal*, 17 February 1992, 72-74.
- 30) Chang. E. J., Leiby. S. M., "Ethers help gasoline quality," *Hydrocarbon Processing*, February, 1992, 41-44.
- 31) "Refiners discuss HF alkylation process and issues," *Oil & Gas Journal*, 6 April 1992, 67-74.
- 32) "Refiners look at H₂SO₄ alkylation and catalytic reforming," *Oil & Gas Journal*, 27 April 1992, 45-50.
- 33) HP in processing "Refineries need more alkylation," *Hydrocarbon Processing*, July 1992, 19-21.
- 34) HP impact. "Ion exchange resins growing at 3.7%/yr," *Hydrocarbon Processing*, July 1992,
- 35) "Pilot plant tests alkylate solid catalyst process," *Hydrocarbon Processing*, February 1993, 40.
- 36) Scott. B., "Identify alkylation hazards," *Hydrocarbon Processing*, October 1992, 77-80.
- 37) Corma. A., "Zeolitas como catalizadores en petroquímica y refino," XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Segovia España 1992, vi-1-vi-21.
- 38) Albright. L. F., Kranz. K. E., "Alkylation of isobutane with pentenes using sulfuric acid as a catalyst and reactions mechanisms," *American Chemical Society* 1992, 475-480.
- 39) Corma. A., Martínez. A., "Chemistry, catalysts, and processes for isoparaffin-olefin alkylation: actual situation and future trends," *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 35(4), 483-570 (1993).
- 40) HP impact. "EPA's reformulated gasoline regulations require further work," *Hydrocarbon Processing*, February 1994, 25-27.
- 41) Jezak. A., "C₅ alkylate: a superior blending component," *Hydrocarbon Processing*, February 1994, 47-50.
- 42) "Refiners focus on FCC, hydroprocessing, and alkylation catalysts," *Oil & Gas Journal*, 28 March 1994, 41-46.

- 43) "U.S. refiners must increase alkylation capacity to meet demand," *Oil & Gas Journal*, 22 August 1994, 49-51.
- 44) Rhodes. A. K., "Searches for new alkylation catalysts, processes forge ahead," *Oil & Gas Journal*, 22 August 1994, 52-54.
- 45) Rhodes. A. K., "New process schemes, retrofits, fine tune alkylation capabilities," *Oil & Gas Journal*, 22 August 1994, 56-59.
- 46) Sheckler. J. C., Hammershaimb. H. U., Ross. L. J., Comey. K. R., "New process additive reduces HF cloud-forming potential," *Oil & Gas Journal*, 22 August 1994, 60-63.
- 47) Refining 1994, *Hydrocarbon Processing*, November 1994, 87-89.
- 48) Brown. J. M., *Chemistry. The Central Science*, ed. Prentice Hall, 1993, cap.26, 1054-1055.
- 49) Corma. A., Martínez. A., and Martínez. C., "Isobutane/2-butene alkylation on ultrastable Y zeolites: Influence of zeolite unit cell size," *Journal of Catalysis* 146, 185-192 (1994).
- 50) Corma. A., Martínez. A., and Martínez. C., "Influence of process variables on the continuous alkylation of isobutane with 2-butene on superacid sulfated zirconia catalysis," *Journal of Catalysis* 149, 52-60 (1994).
- 51) Guo. C., Yao. S., Cao. J., and Qian. Z., "Alkylation of isobutane with butenes over solid super acids, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$," *Applied Catalysis A: General* 107 (1994) 229-238.
- 52) Guo. C., Liao. S., Qian. Z., and Tanabe. K., "Alkylation of isobutane with butenes over solid acid catalysts," *Applied Catalysis A: General* 107 (1994) 239-248.
- 53) Corma. A., Juan-Rajadell. M. I., López-Nieto. J. M., Martínez. A., Martínez. C., "A comparative study of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ and zeolite beta as catalysts for the isomerization of n-butane and the alkylation of isobutane with 2-butene," *Applied Catalysis A: General* 111 (1994) 175-189.
- 54) Corma. A., Martínez. A., and Martínez. C., "Isobutane/2-butene alkylation on MCM-22 catalyst. Influence of zeolite structure and acidity on activity and selectivity," *Catalysis Letters* 28 (1994) 187-201.
- 55) Stöcker. M., Mostad. H., and Rørvik. T., "Isobutane/2-butene alkylation on faujasite-type zeolites (H EMT and H FAU)," *Catalysis Letters* 28 (1994) 203-209.
- 56) am Ende. D. J., Albright. L. F., "Degradation and isomerization of isoparaffins while in contact with sulfuric acid in alkylation units: Chemistry and reaction Kinetics," *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, 33, 840-848.

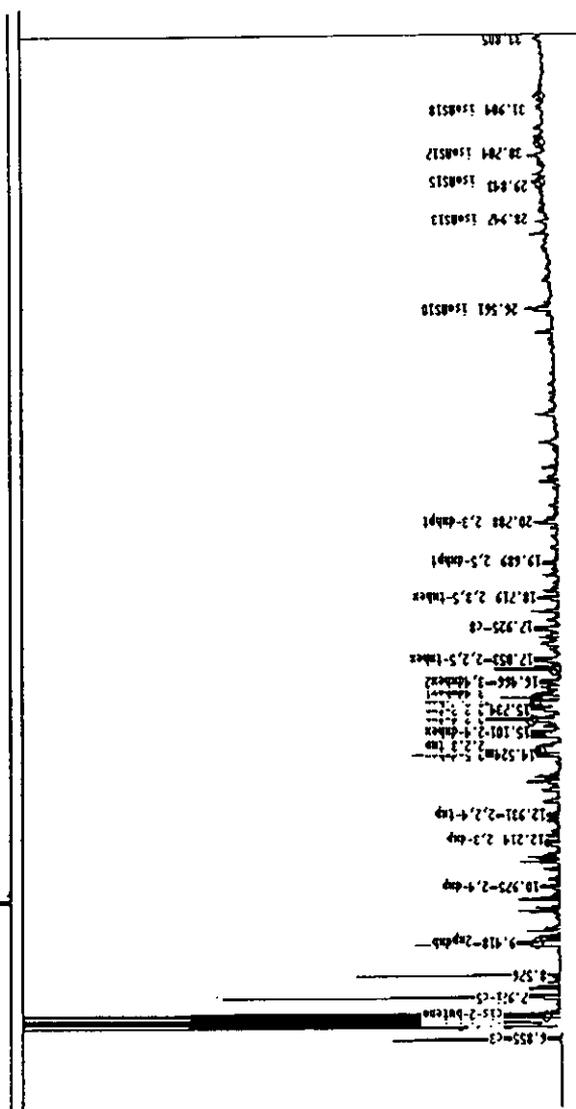
- 57) "Alkylation safety major topic at Oil & Gas Journal seminar," Oil & Gas journal, 16 January 1995, 33-35.
- 58) "Alkylation technology proven in pilot plant," Hydrocarbon Processing, July 1995, 31-33.
- 59) "Alkylate-a key gasoline component," Hydrocarbon Processing, August 1995, 15.
- 60) Advanced control and information systems '95, Hydrocarbon Processing, September 1995, 86-88.
- 61) Rørvik. T., Dahl. I. M., Mostad. H. B., and Ellestad. O. H., "Nafion-H as catalyst for isobutane/2-butene alkylation compared with a cerium exchanged Y zeolite," Catalysis Letters 33 (1995) 127-134.
- 62) Cardona. F., Gnep. N. S., Guisnet. M., Szabo. G., Nascimento. P., "Reactions involved in the alkylation of isobutane with 2-butene and with propene on a USHY zeolite," Applied Catalysis A: General 128 (1995) 243-257.
- 63) Benign, solid superacid catalyst., Hydrocarbon Processing, February 1996, 40.
- 64) Twu. C. H., Coon. J. E., "Predict octane numbers using a generalized interaction method," Hydrocarbon Processing, February 1996.
- 65) "Pilot plant results in on fixed-bed alkylation processes," Oil & Gas Journal, 1 April 1996, 69-71.
- 66) Rao. P., Vatcha. S. R., "Solid acid alkylation process development is at crucial stage," Oil & Gas Journal, 9 September 1996, 56-61.
- 67) Refining 1996, Hydrocarbon Processing, November 1996, 91-63.
- 68) Rørvik. T., Mostad. H. B., Karlsson. A., Junggreen. H., and Hustad. B., "Isobutane/2-butene alkylation on dealuminated H EMT and H FAU," Catalysis Letters 40 (1996) 51-58.
- 69) Olah. G. A., Prakash. G. K., Török. B., and Török. M., "Effect of acid/hydrocarbon ratio, temperature and contact time on the isobutane-isobutylene alkylation with trifluoromethanesulfonic acid," Catalysis Letters 40(1996) 137-142.
- 70) Rørvik. T., Mostad. H. B., Ellestad. O. H., Stöcker. M., "Isobutane/2-butene alkylation over faujasite type zeolites in a slurry reactor. Effect of operating conditions and catalyst regeneration," Applied Catalysis A: General 137 (1996) 235-253.
- 71) Mantilla. A., Ferrat. G., Domínguez. J. M., Aldana. C., "Influence of reaction parameters and comparison of fluorinated alumina and silica supports in the heterogeneuos alkylation of isobutane with olefins," Applied Catalysis A: General 143 (1996) 203-214.

- 72) Corma. A., Martínez. A., Martínez. C., "The effect of sulfation conditions and activation temperature of sulfate-doped ZrO_2 , TiO_2 and SnO_2 catalysts during isobutane/2-butene alkylation," *Applied Catalysis A: General* 144 (1996) 249-268.
- 73) Arata. K., "Preparation of superacids by metal oxides for reactions of butanes and pentanes," *Applied Catalysis A: General* 146 (1996) 3-32.
- 74) Guisnet. M., Gnep. N. S., "Mechanism of short-chain alkane transformation over protolitic zeolites. Alkylation, disproportionation and aromatization," *Applied Catalysis A: General* 146 (1996) 33-64.
- 75) Olah. G. A., Batamack. P., Deffieux. D., Török. B., Wang. Q., Molnár. Á., Prakash. S., "Acidity dependence of the trifluoromethanesulfonic acid catalyzed isobutane-isobutylene alkylation modified with trifluoroacetic acid or water," *Applied Catalysis A: General* 146 (1996) 107-117.
- 76) Meyers. R. A., *Handbook of petroleum refining processes*, Second ed, McGraw-Hill, 1996.
- 77) "Haldor Tøpsoe alkylation process," Artículo obtenido via Internet. Dirección: <http://piglet.sri.com/CIN/mar-apr95/article16.htm>
- 78) "Stratco News: Press Releases," Artículo obtenido via Internet. Dirección: <http://www.stratco.com/currents/pressrelease.htm>
- 79) "Alkylation for motor fuels," Artículo obtenido via Internet. Dirección: [http://www-impl.sri/h/projects\]pep88.htm](http://www-impl.sri/h/projects]pep88.htm)
- 80) "Haldor Tøpsoe alkylation process," Artículo obtenido via Internet. Dirección: <http://chems-energy.sriconsulting....p/reports-reviews/peprvw93-3-3.htm>
- 81) Rørvik. T., Mostad. H. B., Karlsson. A., Ellestad. O. H., "Isobutane/2-butene alkylation on fresh and regenerated La-EMT-51 compared with H-EMT. The catalyst selectivity changes at high butene conversion in a slurry reactor," *Applied Catalysis A: General* 156 (1997) 267-283.
- 82) Gore. R. B., Thomson. W. J., "Pulsed gas-phase alkylation of isobutane/2-butene over sulfated zirconia," *Applied Catalysis A: General* 168 (1998) 23-32.
- 83) Peralta. D., "Alquilación de isoparafinas con olfinas ligeras en presencia de catalizadores ácidos sólidos", U.N.A.M., Facultad de Química, México, 1997, 10.
- 84) Islas. C. A., "Alquilación de benceno con olefinas ligeras, para la reducción de benceno en las gasolinas de reformado", U.N.A.M., Facultad de Química, México, 1997, 2.
- 85) Mendoza. F., "Análisis P.I.A.N.O., desarrollo del método para el análisis de hidrocarburos". U.N.A.M., Facultad de Química, México, 1998, 19.

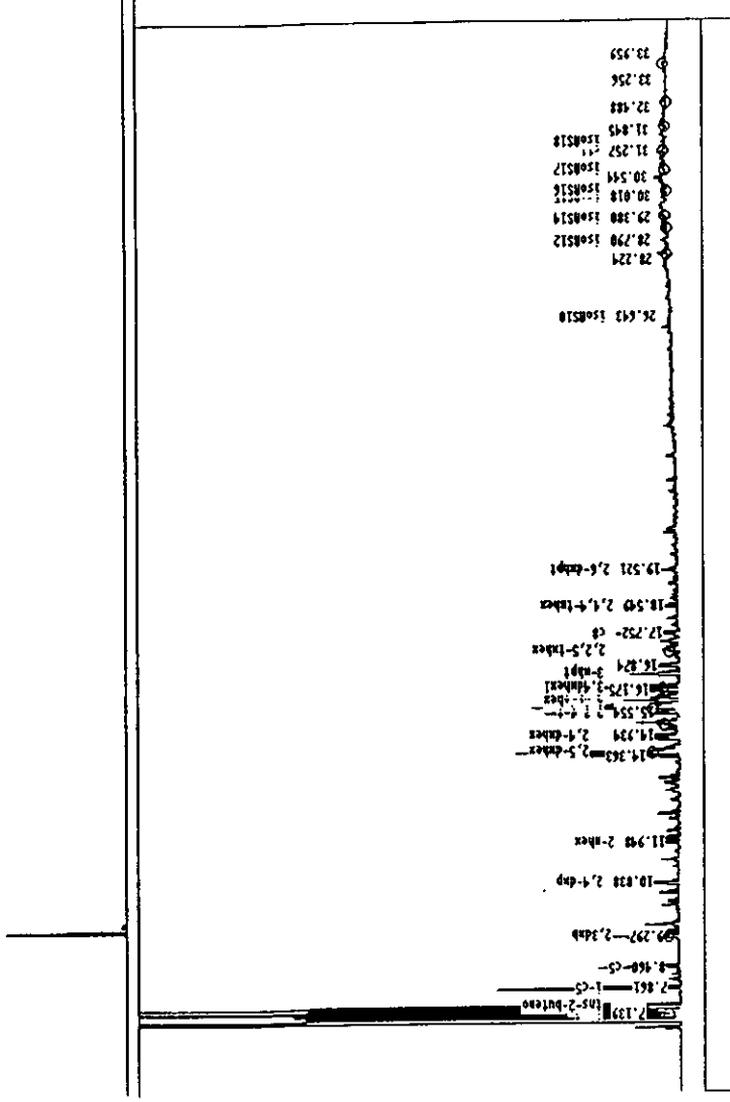
Cromatograma I. Base de datos para el análisis de muestras de alquilado



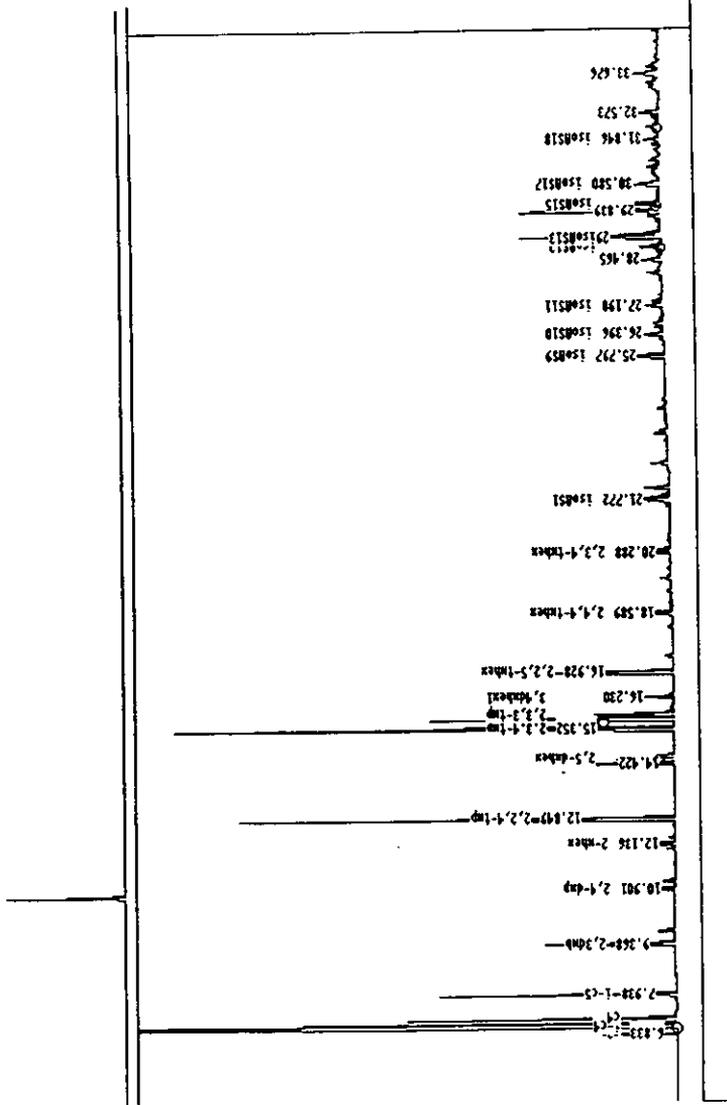
Cromatograma II. Catalizador ZrO_2/SO_4 Temperatura de reacción $180^\circ C$



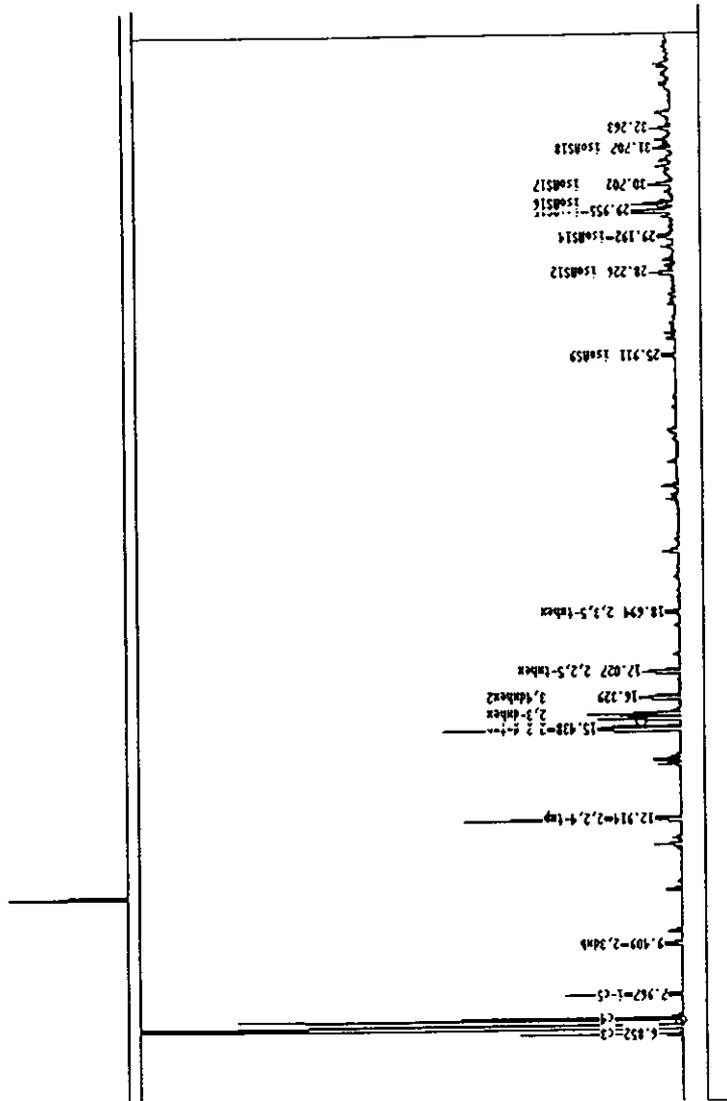
Cromatograma III. Catalizador Ácido trifílico/Al₂O₃, Temperatura de reacción 170°C



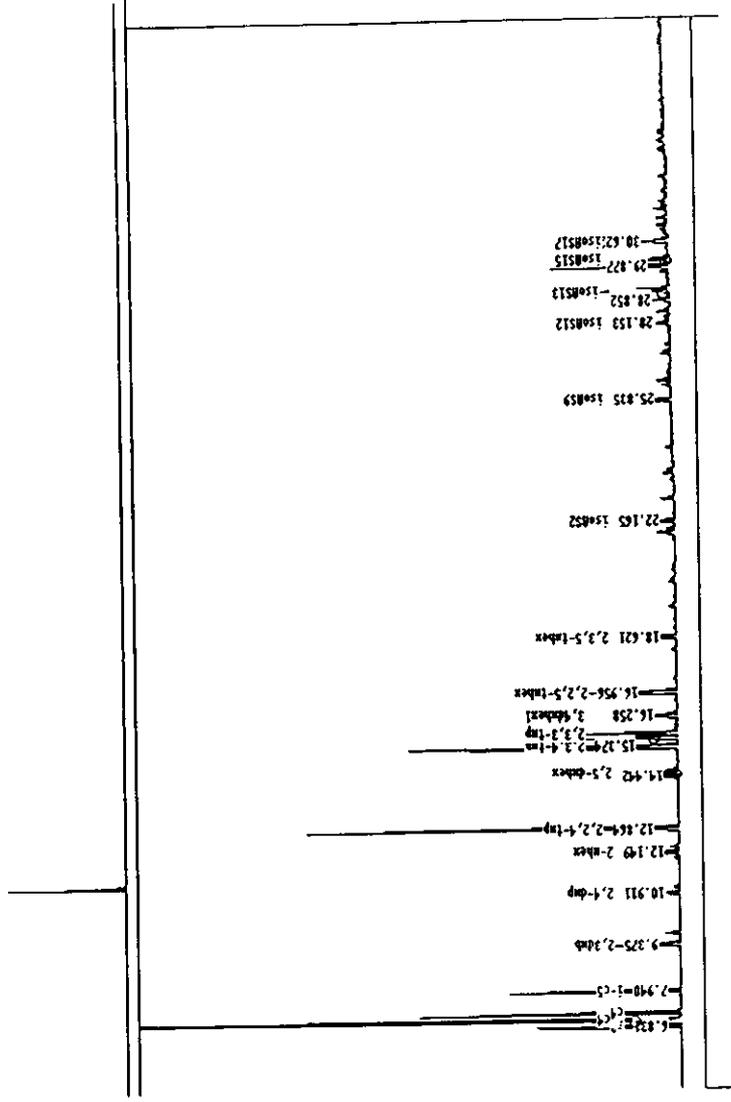
Cromatograma IV. Catalizador $\text{BF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ F Temperatura de reacción 50°C



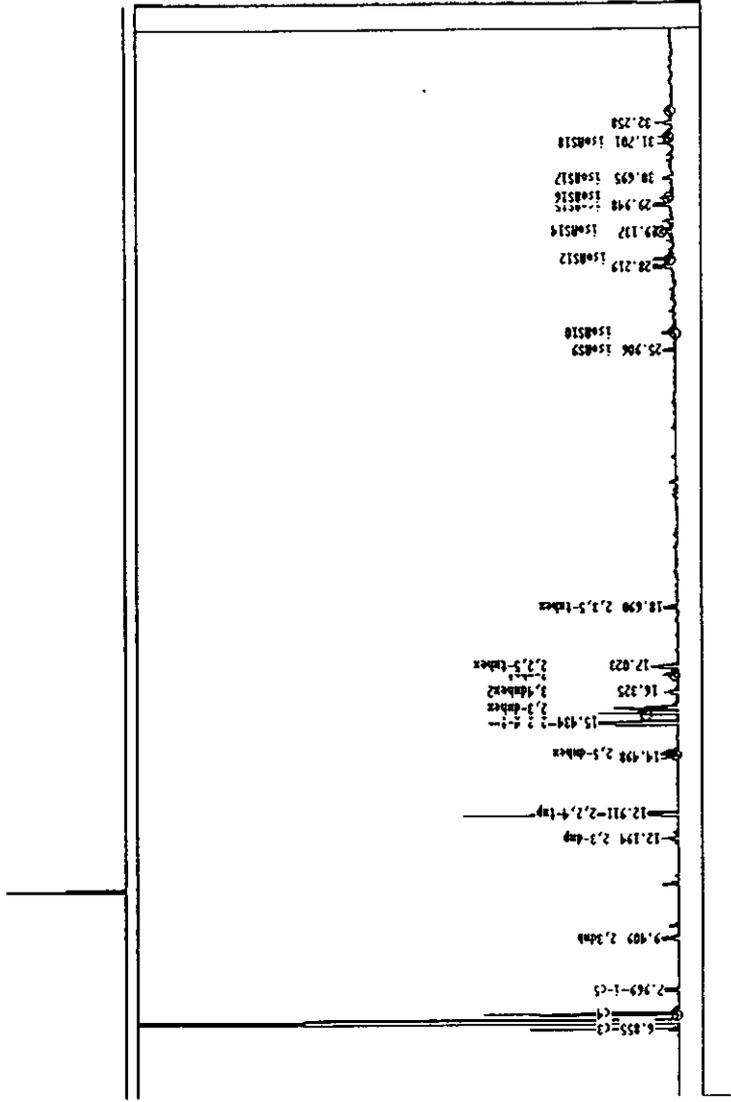
Cromatograma V. Catalizador BF₃/Amberlyst-15 Temperatura de reacción -20°C. Rector intermitente



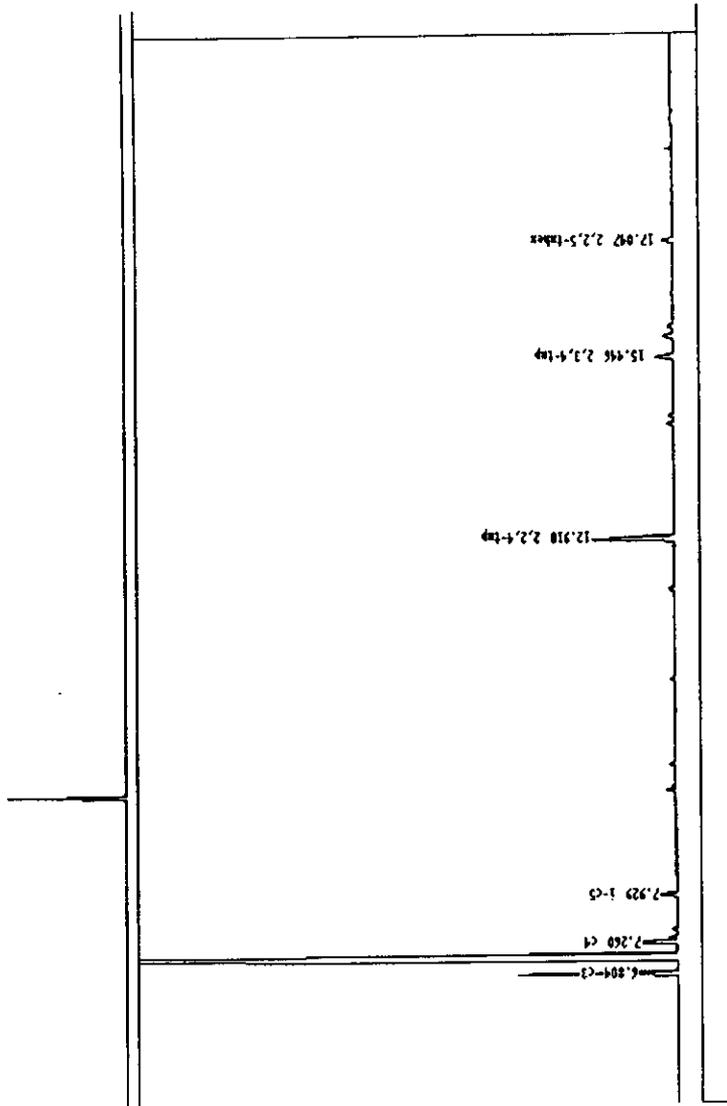
Cromatograma VI. Catalizador BF₃/Amberlyst-15 Temperatura de reacción 0°C. Reactor intermitente



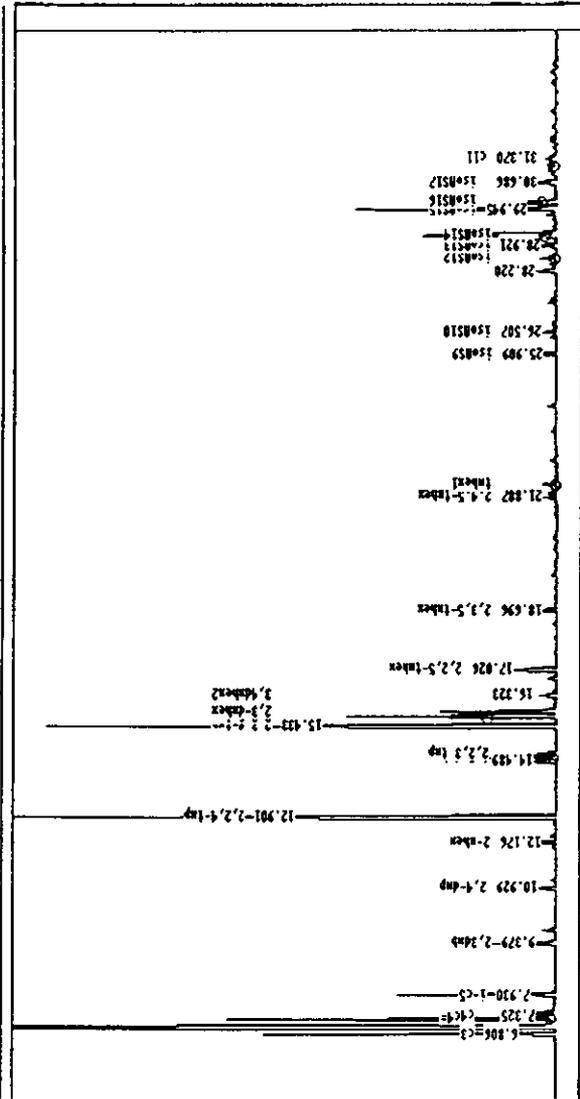
Cromatograma VII. Catalizador BF₃/Amberlyst-15 Temperatura de reacción 20°C. Reactor intermitente



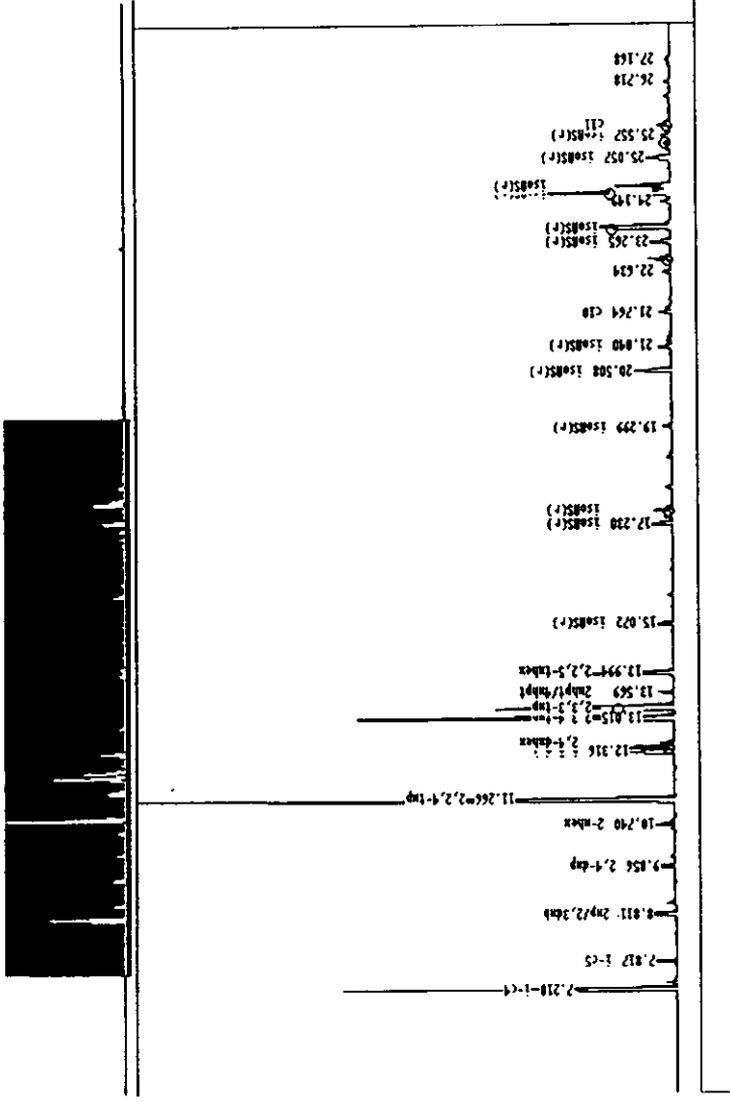
Cromatograma VIII. Catalizador BF₃/Amberlyst-15 Temperatura de reacción 0°C. Reactor semicontinuo



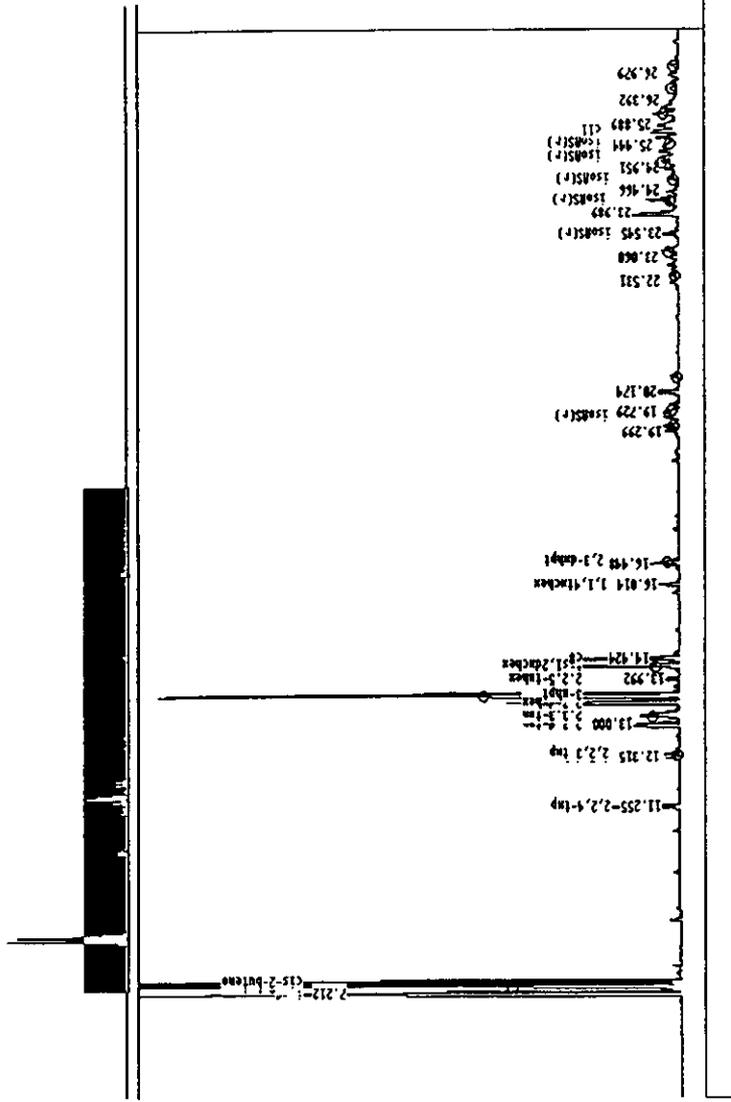
Cromatograma IX. Catalizador BF₃/Amberlyst-15 Temperatura de reacción 20°C. Reactor semicontinuo



Cromatograma X. Catalizador BF₃/Amberlyst-15 Temperatura 5°C. Reactor semicontinuo (Fase I)



Cromatograma XI. Catalizador BF₃/Amberlyst-15 Temperatura 5°C. Reactor semicontinuo (Fase II)



GLOSARIO DE TÉRMINOS TÉCNICOS.

Ácido de Brønsted. Sustancia capaz de donar un protón.

Ácido de Lewis. Sustancia que puede aceptar uno o más pares de electrones.

Alquilado. Producto del proceso de alquilación, usualmente compuesto por hidrocarburos ramificados, los cuales tienen un alto número de octano y una presión de vapor baja.

Amilenos. Compuestos pertenecientes a la familia de los pentenos.

Asas. Son un subproducto formado en el proceso de alquilación comercial. Estos compuestos se forman mediante reacciones químicas entre moléculas de olefina y el ácido durante las etapas iniciales del proceso. Se afirma que desempeñan un papel clave dentro de la reacción de alquilación en los procesos convencionales, ya que mejoran la transferencia de iones hidruro. En determinada concentración tienen un efecto benéfico en la calidad del alquilado.

Gasolina. Mezcla compleja de hidrocarburos procedentes de diferentes corrientes de refinería que ebullicen en un intervalo de 38 a 205°C. Se utiliza como combustible en vehículos de combustión interna.

Índice de octano. Es una medida promedio de la uniformidad de combustión de una gasolina.

MON (Motor Octane Number). Número de octano determinado en un motor de prueba en condiciones de alta velocidad o de carga pesada. Simula el funcionamiento del motor en autopistas.

Número de octano. Es una medida de la uniformidad de combustión de una gasolina (resistencia al "golpeteo"). Este número representa el porcentaje en volumen de 2,2,4-trimetilpentano en una mezcla de n-heptano/2,2,4-trimetilpentano, con el cual se simulan las mismas propiedades antidetonantes de una gasolina.

Oligómeros. Polímeros de bajo peso molecular producidos por dos a cuatro monómeros de olefina. Son principalmente dienos conjugados de cadenas lineales y ramificadas.

RON (Research Octane Number). Número de octano determinado en un motor de prueba en condiciones de baja velocidad cuando la aceleración es frecuente. Simula el funcionamiento del motor en la ciudad.

Sensibilidad. Es la diferencia entre el RON y MON. Es indicativo de los cambios en el desempeño de un motor entre las condiciones de ciudad y de autopista. El alquilado posee una baja sensibilidad debido a su gran estabilidad y combustión más suave y eficiente.

WHSV. (Weight hourly space velocity). Definido en este trabajo como la cantidad de masa (gramos) de olefina alimentada por masa de catalizador (gramos) y tiempo (horas).

ALQUILACIÓN DE ISOPARAFINAS (Reporte por Componente y Familia)

Archivo	C:\STAR\MODULE16\MODULE16310111LRUN		Fecha del Análisis	15-APR-06	
Catalizador	Estándar alquilado análisis cuantitativo + parafinas C5-C14		Método de Análisis	c:\star\parito.mh	
Masa de la Resina	-	g	Masa Trifluoruro Boro	-	g
Relación Resina/BF3	-		Temperatura	-	°C
Masa de Isoparafina	-	g	Masa de Olefina	-	g
Relación Isoparafina/Olefina	-		Tiempo de Reacción	-	min
Número de Picos Detectados	111		% Masa de Pesados Cromatógrafo	42.890%	
% Área Deacondicionados	1.120%		Peso Molecular Estimado de Deacondicionados	213.70	g/gmol
% de Conversión de Olefina	-		% de Conversión de Isoparafina	-	
# de Octano RON+0*	72.6		# de Octano MON+0*	69.6	
Índice de Octano (MON+RON)/2*	71.1		Presión de Vapor de Reid (PVR)*	-0.83	psia

* Propiedades calculadas para el alquilado (excluyendo los compuestos desde etano hasta el pentano)

COMPUESTO	% MASA	% MOL	COMPUESTO	% MASA	% MOL
e2	0.000%	0.000%	2,3,3-trnhex	0.127%	0.113%
e3	0.000%	0.000%	2,4-dnhpt	0.019%	0.017%
i-c4	0.010%	0.019%	2,6-dnhpt	0.018%	0.016%
1-c4=	0.000%	0.000%	2,5-dnhpt	0.051%	0.045%
e4	0.780%	1.531%	2,3,4-trnhex	0.008%	0.007%
imp-2-buteno	0.000%	0.000%	2,3-dnhpt	0.030%	0.027%
cis-2-buteno	0.000%	0.000%	2-moct	0.022%	0.019%
1-c5	2.135%	3.375%	isoAS1	0.040%	0.036%
e5	2.119%	3.351%	2,4,5-trnhex	0.199%	0.177%
2,3-dmb	1.775%	2.350%	isoAS2	0.066%	0.059%
2mp	0.143%	0.189%	trnhex1	0.317%	0.282%
3-mp	0.167%	0.221%	isoAS3	0.000%	0.000%
e6	3.503%	4.638%	e9	9.383%	8.346%
2,4-dmp	3.666%	4.173%	trnhex2	0.196%	0.157%
2,2,3-trb	0.037%	0.042%	isoAS4	0.041%	0.033%
2-mnhex	0.134%	0.152%	isoAS5	0.013%	0.010%
2,3-dmp	9.778%	11.132%	2,2-dmoct	0.152%	0.122%
3-mnhex	0.116%	0.132%	isoAS6	0.039%	0.031%
2,2,4-trp	13.717%	13.699%	isoAS7	0.016%	0.013%
e7	5.252%	5.979%	isoAS8	0.128%	0.103%
2,5-dnhex	1.063%	1.062%	isoAS9	1.165%	0.934%
2,2,3-trp	1.410%	1.408%	isoAS10	0.312%	0.250%
2,4-dnhex	0.231%	0.230%	isoAS11	0.169%	0.124%
2,3,4-trp	5.164%	5.158%	e10	10.886%	8.728%
2,3,3-trp	2.525%	2.522%	isoAS12	0.158%	0.115%
2,3-dnhex	1.271%	1.269%	isoAS13	0.076%	0.055%
2-mhpt	0.034%	0.034%	isoAS14	0.144%	0.105%
4-mhpt	0.021%	0.021%	isoAS15	0.268%	0.196%
3,4-dnhex1	0.007%	0.007%	isoAS16	0.115%	0.084%
3,4-dnhex2	0.160%	0.159%	isoAS17	0.120%	0.081%
3-mhpt	0.031%	0.031%	e11	11.190%	8.167%
2,2,5-trnhex	0.765%	0.681%	isoAS18	0.008%	0.005%
2,2,4-trnhex	0.008%	0.007%	e12	0.014%	0.009%
e8	7.372%	7.363%	e14	0.009%	0.005%
2,4,4-trnhex	0.008%	0.007%	Deacondicionados	1.099%	0.587%

No. Carbono	% Masa	% Mol
C2	0.000%	0.000%
C3	0.000%	0.000%
C4	0.790%	1.550%
C5	4.254%	6.726%
C6	5.588%	7.397%
C7	18.982%	21.611%
C8	33.778%	33.650%
C9+	35.509%	28.480%
Deacondicionados	1.099%	0.587%
Total	100.000%	100.000%

Familia	% Masa	% Mol
Parafinas	50.510%	48.117%
Isoparafinas	49.490%	51.883%
Aromáticos	***	***
Naftenos	***	***
Olefinas	0.000%	0.000%