

00579



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

Universidad Nacional Autónoma
De México.

8

Facultad de Química.

“Alquilación de Benceno con Olefinas Ligeras.”

292819

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

Maestría en Ingeniería Química (Procesos)

P R E S E N T A :

I.Q. ALBERTO ROSAS ABURTO

MÉXICO D.F.

Mayo 2001



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

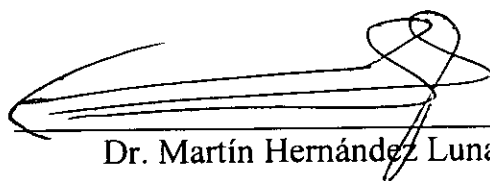
Jurado Asignado:

Presidente: Dr. Luis Miguel Rodríguez Otal.
Primer Vocal: Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos.
Secretario: Dr. Rafael Herrera Nájera.
Primer Suplente: M.C. Celestino Montiel Maldonado.
Segundo Suplente: M.C. Horacio Gózález Rodríguez.

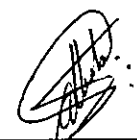
Sitio donde se desarrolló el tema:

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

Asesor del Tema:


Dr. Martín Hernández Luna

Sustentante:


I.Q. Alberto Rosas Aburto

Dedicada

A mis padres:

Alberto Rosas Pastillo y Norma Aburto. Hernández

A mis abuelitas:

Aurelia Hernández Ugarté y María Pastillo López

Agradecimientos:

Al Dr. Martín Hernández Luna por su asesoría.

Al Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos por su apoyo en el laboratorio.

Al personal que labora en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (U.S.A.I.):

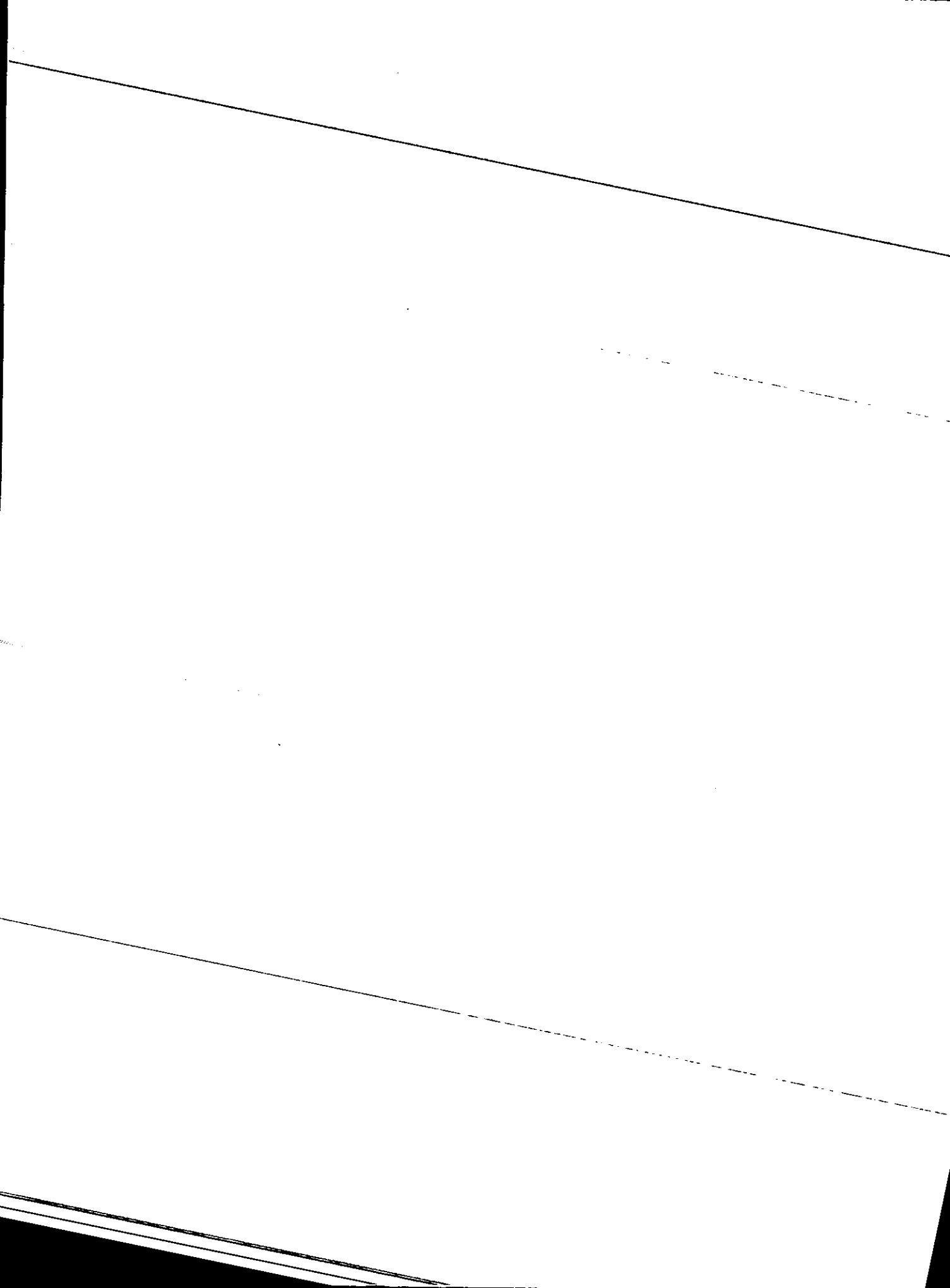
M.C. Patricia Altuzar Coello.	Fluorescencia de Rayos X.
Q. Marisela Gutiérrez Franco.	Espectroscopia de Infrarrojo.
Q. Margarita Portilla Bauza	Termogravimetría y Termoanálisis.
Q. Cecilia Salcedo Luna	Difracción de Rayos X.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT.

Índice

Índice de Tablas	iii
Índice de Figuras	vi
Simbología	xiv
Introducción	xviii
Objetivos	xxi
Capítulo 1. Antecedentes.	
1.1. Benceno en la Gasolina.	1
1.2. Alquilación de Benceno.	5
1.3. Reacciones Aromático - Olefina en la Propilación de Benceno.	8
1.4. Reacciones Olefina – Olefina. Oligomerización, Desproporción y Cracking.	10
1.5. Procesos de Propilación de Benceno	12
Capítulo 2. Desarrollo Experimental.	
2.1. Operación de la Unidad de Reacción.	16
2.2. Catalizadores.	29
2.3. Identificación de los Productos de Reacción.	33
2.4. Caracterización de los Catalizadores.	46
Capítulo 3. Alquilación de Benceno con Alúminas Fluoradas y Zeolita.	
3.1. Pruebas de Actividad con ALF-2AG.	52
3.2. Pruebas de Actividad con ALF-1.	74
3.3. Pruebas de Actividad con ALF-2.	97
3.4. Pruebas de Actividad con la Zeolita Natural.	106
3.5. Esquema de Reacción en la Propilación de Benceno.	114
3.6. Análisis Cinético en las Alúminas y la Zeolita Natural.	129
3.7. Comparación en la Actividad Catalítica de las Alúminas y la Zeolita	149

Capítulo 4. Alquilación de Benceno con Resinas de Intercambio Iónico.	
4.1. Pruebas de Actividad con las Resinas de Intercambio Iónico.	154
4.2. Esquema de Reacción.	171
4.3. Estudio de los Efectos de Difusión Interna y Externa.	184
4.4. Pruebas de Estabilidad.	196
Capítulo 5. Caracterización de los Catalizadores.	
5.1. Pruebas de DRX	199
5.2. Determinación de Flúor en Alúminas.	203
5.3. Fisorción de Nitrógeno en Alúminas y Zeolita.	209
5.4. Mediciones de Acidez para las Alúminas y Zeolita.	213
5.5. Termogravimetría y Espectroscopia de Infrarrojo en Alúminas.	223
5.6. Fisorción de Nitrógeno en Resinas de Intercambio Iónico.	226
5.7. Mediciones de Acidez para las Resinas de Intercambio Iónico.	232
5.8. Termogravimetría y Espectroscopia de Infrarrojo en las Resinas.	237
Conclusiones	243
Bibliografía	245
Apéndice A. Análisis Cromatográfico.	A-1
Apéndice B. Estudio Termodinámico.	B-1
Apéndice C. Cálculo del Calor Isostérico de Adsorción.	C-1
Apéndice D. Modelos de las Estructuras de los Catalizadores.	D-1



Índice de Tablas

Tabla 1. Niveles de exposición de benceno en microambientes con altas concentraciones.	3
Tabla 2. Efectos cancerígenos sobre seres humanos por exposiciones a benceno por tiempos prolongados.	4
Tabla 3. Alúminas fluoradas. Síntesis.	31
Tabla 4. Características de las resinas de intercambio iónico.	32
Tabla 5. Base de datos de los productos de la reacción de propilación de benceno.	45
Tabla 6. Técnicas empleadas para la caracterización de los catalizadores de alquilación.	46
Tabla 7. Condiciones de operación a diferentes tiempos de residencia en ausencia de benceno con $\text{AlF}-2\text{AG}$.	52
Tabla 8. Condiciones de operación al variar el tiempo de residencia con $\text{AlF}-2\text{AG}$.	55
Tabla 9. Condiciones de operación al variar la $\text{Rn}_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{C}_3\text{H}_6}$ con $\text{AlF}-2\text{AG}$.	60
Tabla 10. Condiciones de operación en las pruebas de estabilidad con la $\text{AlF}-2\text{AG}$.	64
Tabla 11. Condiciones de operación con la $\text{AlF}-2\text{AG}$ en las pruebas de dealquilación al alimentar 1,4-Diisopropilbenceno.	71
Tabla 12. Resultados de la dealquilación del 1,4-Diisopropilbenceno con $\text{AlF}-2\text{AG}$.	73
Tabla 13. Condiciones de operación al variar el tiempo de residencia con $\text{AlF}-1$.	74
Tabla 14. Condiciones de operación al variar la $\text{Rn}_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{C}_3\text{H}_6}$ con $\text{AlF}-1$.	79
Tabla 15. Condiciones de operación en el estudio de temperaturas con $\text{AlF}-1$.	85
Tabla 16. Condiciones de operación en el estudio de presiones con $\text{AlF}-1$.	91
Tabla 17. Condiciones de operación en la prueba de estabilidad con $\text{AlF}-1$.	95
Tabla 18. Condiciones de operación en las pruebas de actividad con $\text{AlF}-2$.	97
Tabla 19. Condiciones de operación para las pruebas con Zeolita Natural.	106
Tabla 20. Resumen de actividades para las pruebas con Zeolita Natural.	107
Tabla 21. Condiciones de operación al hacer reaccionar al 1-penteno con el propileno usando $\text{AlF}-2\text{AG}$.	120

Tabla 22. Resultados del sistema algebraico planteado para el esquema de reacción de los oligómeros de propileno.	124
Tabla 23. Resultados del sistema algebraico planteado para el esquema de reacción de los alquilados de benceno.	128
Tabla 24. Resumen de las relaciones de conversiones, de los rendimientos y de las constantes de rapidez para la ALF-2AG.	131
Tabla 25. Resumen de la relación de conversiones, rendimientos y constantes de rapidez para la ALF-1.	142
Tabla 26. Valores de actividad relativa a diferentes temperaturas para la ALF-1.	148
Tabla 27. Condiciones de operación en la comparación de las alúminas fluoradas y la zeolita.	149
Tabla 28. Resumen en las pruebas comparativas con las alúminas y la zeolita natural.	153
Tabla 29. Condiciones de operación en las pruebas comparativas con resinas de intercambio.	155
Tabla 30. Condiciones de operación en las pruebas de actividad con Amberlyst-131.	162
Tabla 31. Condiciones de operación en las pruebas de actividad con Rafión RR50.	164
Tabla 32. Resultados de las pruebas de actividad con Rafión RR50.	165
Tabla 33. Condiciones de operación al comparar a la Amberlyst-15 y la RA1010.	166
Tabla 34. Experimentos en el estudio del esquema de reacción con Amberlyst-15.	172
Tabla 35. Resultados del sistema algebraico planteado para el esquema de reacción con Amberlyst-15 de los subproductos de las reacciones con propileno en ausencia de benceno.	177
Tabla 36. Resultados de la prueba de dealquilación del 1,4-DHBB con Amberlyst-15.	178
Tabla 37. Cocientes de conversiones a diferentes tiempos de residencia y temperaturas para las pruebas con Amberlyst-15.	180
Tabla 38. Resultados del sistema algebraico planteado para el esquema de reacción de los alquilados de benceno con Amberlyst-15.	183
Tabla 39. Pruebas en el estudio de los problemas de difusión para la Amberlyst-15.	184
Tabla 40. Condiciones de operación en las pruebas de estabilidad con Amberlyst-15.	196

Tabla 41. Contenidos de flúor en las alúminas medidos por CBS y fluorescencia de rayos X comparados con la actividad relativa de cada catalizador a 350 °C.	206
Tabla 42. Resumen de propiedades medidas por fisisorción de nitrógeno para las alúminas fluoradas y la zeolita.	211
Tabla 43. Resumen de las pruebas con NH_3 para las alúminas fluoradas y la zeolita.	213
Tabla 44. Medición de la acidez con NH_3 y C_2H_6 en la ALF-2AG.	221
Tabla 45. Resumen de propiedades medidas por fisisorción de nitrógeno para las resinas estireno-divinilbenceno.	226
Tabla 46. Valores de acidez por quimisorción de NH_3 para la Amberlyst-15 a diferentes temperaturas.	232
Tabla 47. Resumen de las pruebas de acidez para las resinas de intercambio iónico.	233
Tabla 48. Pérdida de peso en por ciento del análisis de TG para las resinas.	237
Tabla 49. Propiedades termodinámicas de algunos grupos de la propilación de benceno	B2

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema de reacción propuesto para la alquilación de benceno con isopropanol.	6
Figura 2. Monoalquilación.	8
Figura 3. Polialquilación.	8
Figura 4. Orden de reactividad para la serie de alquilados del benceno con propileno.	9
Figura 5. Transalquilación.	9
Figura 6. Dealquilación.	9
Figura 7. Oligomerización de propileno sobre MCM-41.	10
Figura 8. Desproporciónación.	11
Figura 9. Cracking.	11
Figura 10. Ciclización.	11
Figura 11. Proceso SPA para la propilación de benceno.	12
Figura 12. Proceso Monsanto Co. para la propilación del benceno.	13
Figura 13. Proceso Dow-Kellogg para la propilación de benceno.	14
Figura 14. Esquema de la unidad de reacción ISRI.	17
Figura 15. Cromatogramas de la corriente de salida del reactor empleando la ALF-1 como catalizador en la identificación de los subproductos.	34
Figura 16. Rampas de temperatura para el cromatógrafo en el ADH.	36
Figura 17. Rampa de temperaturas para los sistemas acoplados.	36
Figura 18. Identificación de compuestos para la zona de butenos.	38
Figura 19. Identificación de compuestos para la zona de pentenos.	39
Figura 20. Identificación de compuestos para la zona de los HNASG.	40
Figura 21. Identificación de compuestos para la zona del benceno y los hidrocarburos de siete carbonos.	42
Figura 22. Identificación de compuestos para la zona de los monoalquilados de benceno.	43
Figura 23. Identificación de compuestos para la zona de los polialquilados de benceno.	44
Figura 24. Gráfica de las conversiones de propileno contra el tiempo de residencia, en ausencia de benceno con ALF-2AG.	53

Figura 25. Gráfica de los rendimientos de propileno hacia los diferentes subproductos de reacción contra el tiempo de residencia, en ausencia de benceno con ALF-2AG .	53
Figura 26. Conversiones de reactivos con ALF-2AG al variar Θ y la temperatura.	55
Figura 27. Composiciones de productos con ALF-2AG al variar el Θ a 300 °C.	57
Figura 28. Composiciones de productos con ALF-2AG al variar el Θ a 350 °C.	58
Figura 29. Composiciones de productos con ALF-2AG al variar el Θ a 400 °C.	59
Figura 30. Conversiones de reactivos con ALF-2AG al variar la $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ y la temperatura.	61
Figura 31. Composiciones de productos con ALF-2AG al variar la $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ a 300 °C.	61
Figura 32. Composiciones de productos con ALF-2AG al variar la $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ a 350 °C.	63
Figura 33. Composiciones de productos con ALF-2AG al variar la $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ a 400 °C.	63
Figura 34. Conversión de reactivos en pruebas de estabilidad para ALF-2AG .	64
Figura 35. Rendimientos del propileno consumido hacia los productos de reacción en la prueba de estabilidad para la ALF-2AG con 4 g de catalizador.	66
Figura 36. Rendimientos del propileno consumido hacia los productos de reacción en la prueba de estabilidad para la ALF-2AG con 45 g de catalizador.	67
Figura 37. Cromatograma en la zona de los subproductos de propileno a $TOS = 2$ horas con 45 gramos de ALF-2AG .	68
Figura 38. Cromatograma en la zona de los subproductos de propileno a $TOS = 100.5$ horas con 45 gramos de ALF-2AG .	69
Figura 39. Cromatograma de la zona de alquilados de benceno a $TOS = 2$ horas con 45 gramos de ALF-2AG .	70
Figura 40. Composición a la salida del reactor en la dealquilación del 1,4-Diisopropilbenceno con ALF-2AG en función de la relación $Rn_{\frac{C_6H_6}{C_{12}H_{18}}}$.	72
Figura 41. Cromatograma de la dealquilación del 1,4-Diisopropilbenceno con ALF-2AG en ausencia de benceno.	73
Figura 42. Conversiones de reactivos con ALF-1 al variar Θ a 350 °C.	75

Figura 43. Composiciones de productos con AIF-1 al variar el Θ a 350 °C.	75
Figura 44. Cromatograma en la zona de los subproductos de propileno con AIF-1 para un $\Theta = 198.8$ minutos.	77
Figura 45. Cromatograma en la zona de los alquilados de benceno con AIF-1 para un $\Theta = 198.8$ minutos.	78
Figura 46. Conversiones de reactivos con AIF-1 al variar la $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ y Θ .	80
Figura 47. Composiciones de productos con AIF-1 al variar la $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$, concentraciones iniciales de reactivos variables a $T = 350$ °C.	81
Figura 48. Composiciones de productos con AIF-1 al variar la $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$, $C^{\circ}_{C_6H_6}$ constante.	82
Figura 49. Composiciones de productos con AIF-1 al variar la $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$, $C^{\circ}_{C_3H_6}$ constante.	82
Figura 50. Cromatogramas de la zona de subproductos de propileno para una relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} \simeq 0.5$. a) $C^{\circ}_{C_6H_6}$ y $C^{\circ}_{C_3H_6}$ variables, b) $C^{\circ}_{C_6H_6}$ constante, c) $C^{\circ}_{C_3H_6}$ constante.	84
Figura 51. Gráficas de conversión de benceno y propileno para las pruebas con AIF-1 a diferentes temperaturas.	86
Figura 52. Composiciones de productos con AIF-1 al variar la temperatura $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.49$.	87
Figura 53. Composiciones de productos con AIF-1 al variar la temperatura $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 1.72$.	88
Figura 54. Cromatogramas de las reacciones de alquilación con la AIF-1 para la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 1.72$ respecto de la temperatura de reacción.	89
Figura 55. Gráfica de conversión de los reactivos en función de la presión para la AIF-1.	91
Figura 56. Composiciones a la salida del reactor con AIF-1 en función de la presión.	92

Figura 57. Cromatogramas para la zona de subproductos de propileno con la AIF-1 a diferentes presiones.	94
Figura 58. Conversión de los reactivos en la prueba de estabilidad para la AIF-1.	95
Figura 59. Rendimientos del propileno consumido hacia los productos de reacción en la prueba de estabilidad para la AIF-1.	96
Figura 60. Gráfica de conversión de los reactivos al variar la $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ para la AIF-2.	98
Figura 61. Gráfica de composiciones de productos al variar la $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ para la AIF-2.	98
Figura 62. Gráfica de conversión de reactivos en las pruebas de estabilidad para la AIF-2.	99
Figura 63. Rendimientos del propileno consumido hacia los productos de reacción en la prueba de estabilidad para la AIF-2 con una relación propileno-benceno = 0.80.	100
Figura 64. Rendimientos del propileno consumido hacia los productos de reacción en la prueba de estabilidad para la AIF-2 con una relación propileno-benceno = 1.72.	100
Figura 65. Cromatogramas de la AIF-2 para la prueba a conversiones altas.	101
Figura 66. Composición de los productos de reacción a 350 °C con AIF-2. TOS = 685 min.	102
Figura 67. Composición de los productos de reacción a 250 °C con AIF-2. TOS = 914 min.	103
Figura 68. Composición de los productos de reacción a 200 °C con AIF-2. TOS = 2120 min.	104
Figura 69. Composición de los productos de reacción a 300 °C con AIF-2. TOS = 3245 min.	105
Figura 70. Conversión de reactivos en pruebas de estabilidad con la Zeolita Natural.	109
Figura 71. Rendimientos del propileno consumido hacia los productos de reacción en la prueba de estabilidad para la Zeolita Natural.	110
Figura 72. Cromatogramas de la zona de subproductos de propileno a diferentes TOS para la Zeolita Natural.	112
Figura 73. Cromatogramas de la zona de alquilados a diferentes TOS para la Zeolita Natural.	113

Figura 74. Cromatogramas de subproductos de propileno al adicionar 1-penteno.	120
Figura 75. Esquema de las reacciones de formación de los subproductos del propileno con ALF-2AG.	122
Figura 76. Esquema de las reacciones de alquilación de benceno con ALF-2AG.	126
Figura 77. Gráfica de la solución al modelo de rapidez de consumo de propileno en ausencia de benceno con ALF-2AG.	136
Figura 78. Representación de la forma lineal del modelo de la ecuación 2.30) a diferentes temperaturas con ALF-2AG.	137
Figura 79. Representación de la desviación experimental del modelo lineal para dos casos.	139
Figura 80. Representación de la forma lineal del modelo de la ecuación 2.30) con ALF-1.	144
Figura 81. Esquema de las zonas de comportamiento cinético.	146
Figura 82. Comparativo de la conversión de reactivos para las alúminas fluoradas y la zeolita natural para $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$.	150
Figura 83. Comparativo de la conversión de reactivos para las alúminas fluoradas y la zeolita natural para $T = 375\text{ }^{\circ}\text{C}$.	150
Figura 84. Composición de productos a la salida en la prueba comparativa a $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$.	152
Figura 85. Composición de productos a la salida en la prueba comparativa a $T = 375\text{ }^{\circ}\text{C}$.	152
Figura 86. Conversión de reactivos con resinas de intercambio iónico. $\Theta = 55.3$ minutos.	155
Figura 87. Composición de salida con resinas de intercambio iónico. $\Theta = 55.3$ minutos.	156
Figura 88. Conversión de reactivos con resinas de intercambio iónico. $\Theta = 11.6$ minutos.	157
Figura 89. Composición de salida con resinas de intercambio iónico. $\Theta = 11.6$ minutos.	158
Figura 90. Cromatogramas para la Amberlyst-15 y la Rafión RR50 en la zona de subproductos de propileno a $\Theta = 55.3$ minutos.	159
Figura 91. Cromatogramas para la Amberlyst-15 y la Rafión RR50 en la zona de alquilados de benceno a $\Theta = 55.3$ minutos.	160
Figura 92. Cromatogramas para la Amberlyst-15, la RA1010 y la Rafión RR50 en la zona de alquilados de benceno a $\Theta = 11.6$ minutos.	161

Figura 93. Gráfica de conversiones de reactivos al comparar Amberlyst-15 con XN1010.	167
Figura 94. Gráfica de composiciones con Amberlyst-15 y XN1010 para ambas condiciones de operación a 130 °C.	168
Figura 95. Composición de los subproductos del propileno sobre Amberlyst-15 a 120 °C.	173
Figura 96. Cromatogramas en la zona de subproductos de propileno para las pruebas con Amberlyst-15 en ausencia de benceno.	174
Figura 97. Esquema de las reacciones de formación de los subproductos del propileno con Amberlyst-15.	176
Figura 98. Gráfica de conversiones de reactivos con Amberlyst-15 a 120 °C y 150 °C en función del Θ .	179
Figura 99. Composiciones de salida con Amberlyst-15 a 120 °C para los experimentos del esquema de reacción.	181
Figura 100. Composiciones de salida con Amberlyst-15 a 150 °C para los experimentos del esquema de reacción.	181
Figura 101. Esquema de las reacciones de alquilación de benceno con Amberlyst-15.	182
Figura 102. Conversión de reactivos con Amberlyst-15 a 100 psi y catalizador sin moler.	185
Figura 103. Gráfica de rendimientos de aromáticos con Amberlyst-15 a 100 psi y catalizador sin moler.	186
Figura 104. Gráfica de conversiones de reactivos con Amberlyst-15 a 100 psi. Comparación entre catalizador molido y sin moler.	187
Figura 105. Gráfica de rendimientos de aromáticos con Amberlyst-15 a 100 psi y catalizador molido.	188
Figura 106. Conversión de reactivos con Amberlyst-15 a 15 psi y catalizador sin moler.	189
Figura 107. Gráfica de rendimientos de aromáticos con Amberlyst-15 a 15 psi y catalizador sin moler.	190
Figura 108. Gráfica de conversiones de reactivos con Amberlyst-15 a 15 psi.	

Comparación entre catalizador molido y sin moler.	191
Figura 109. Gráfica de rendimientos de aromáticos con Amberlyst-15 a 15 psi y catalizador molido.	191
Figura 110. Representación esquemática de una resina macrorreticular estireno-divinilbenceno.	193
Figura 111. Esquema del proceso de hinchamiento y colapso de una resina gel. a) Hinchamiento. b) Colapso.	195
Figura 112. Conversión de reactivos en la pruebas de estabilidad con Amberlyst-15.	197
Figura 113. Composición en la prueba de estabilidad con Amberlyst-15, $\Theta = 16.8$ min.	198
Figura 114. Composición en la prueba de estabilidad con Amberlyst-15, $\Theta = 80.2$ min.	198
Figura 115. Espectros de difracción de rayos X para las alúminas fluoradas nuevas.	200
Figura 116. Espectros de difracción de rayos X para el $AlF_3 \cdot 3H_2O$ sin calcinar.	201
Figura 117. Espectros de difracción de rayos X para las alúminas fluoradas usadas en reacción.	201
Figura 118. Resultados de la determinación del contenido de flúor en las alúminas por la técnica de fluorescencia de rayos X.	204
Figura 119. Espectros de EDS en la medición de flúor en las alúminas.	205
Figura 120. Microfotografía de la AlF_3-2AG aumentada 300 veces.	207
Figura 121. Microfotografía de la AlF_3-2AG aumentada 700 veces.	207
Figura 122. Microfotografías de γ -alúmina fase cristalina y amorfa.	208
Figura 123. Isotermas de fisisorción de nitrógeno para las alúminas fluoradas y la zeolita.	209
Figura 124. Distribuciones de tamaño de poro para la alúminas y la zeolita.	210
Figura 125. Gráficas de desorción de NH_3 en el TPD para las alúminas y la zeolita.	214
Figura 126. Gráfica $\ln(P)$ contra $(1/T)$ para la AlF_3-1 para calcular los calores isostéricos	218
Figura 127. Gráfica $\ln(P)$ contra $(1/T)$ para la AlF_3-2AG para calcular los calores isostéricos	218
Figura 128. Gráfica Q_n contra Q_b para la AlF_3-1 .	220

Figura 129. Gráfica Q_s contra Q_b para la AIF-2AG	220
Figura 130. Gráfica del análisis de TC para la AIF-2AG.	224
Figura 131. Gráfica del análisis de DTG para la AIF-2AG.	224
Figura 132. Espectro de infrarrojo para la AIF-2AG nueva.	225
Figura 133. Espectro de infrarrojo para la AIF-2AG usada en reacción.	225
Figura 134. Distribución de tamaño de poros para la Amberlyst-131.	227
Figura 135. Distribución de tamaños de poro para la Amberlyst-15 antes de la reacción.	229
Figura 136. Distribución de tamaños de poro para la Amberlyst-15 después de la reacción.	229
Figura 137. Isotermas de fisisorción para las resinas estireno-divinilbenceno.	230
Figura 138. Distribución de tamaños de poro para la XN1010 antes de la reacción.	231
Figura 139. Distribución de tamaños de poro para la XN1010 después de la reacción.	231
Figura 140. Diagramas de TPD -blanco para las resinas de intercambio iónico.	235
Figura 141. Análisis de DTG para las resinas de intercambio iónico.	239
Figura 142. Espectros de infrarrojo para las resinas de intercambio iónico.	241
Figura 143. Esquema de reacción simplificado usado en el cálculo de las constantes de equilibrio termodinámicas.	B-1
Figura 144. Comparación de los valores de conversión experimentales con AIF-1 contra los calculados al equilibrio a diferentes temperaturas. $Rn_{C_6H_6}^{C_3H_6} = 0.49$.	B-5
Figura 145. Comparación de los valores de conversión experimentales con AIF-1 contra los calculados al equilibrio a diferentes temperaturas. $Rn_{C_6H_6}^{C_3H_6} = 1.72$.	B-5
Figura 146. Esquema de adsorción de amoníaco sobre una superficie heterogénea.	C-3
Figura 147. Representación de una zeolita natural clinoptilolita.	D-1
Figura 148. Representación de una resina sulfónica estireno-divinilbenceno	D-2
Figura 149. Estructura del monómero de la naftión.	D-3
Figura 150. Estructura de una alúmina fluorada.	D-3

Simbología

ADH: Análisis Detallado de Hidrocarburos.

$C^{\circ}_{C_3H_6}$: Concentración inicial de propileno (mol/ litros)

C_6H_6 : Benceno.

C_3H_6 : Propileno.

C_9H_{12} : Cumeno.

$C_{12}H_{18}$: Dialquilados (Diisopropilbencenos).

$C_{15}H_{24}$: Trialquilados (Triisopropilbencenos).

$C_{18}H_{30}$: Tetraalquilados (Tetraisopropilbencenos).

D_p : Diámetro de la partícula de catalizador (mesh).

DRX: Difracción de Rayos X.

DTG: Termogravimetría Diferencial.

F: Flujo másico total de reactivos ($F = F_{N_2}^m + F_{C_3H_6}^m + F_{C_6H_6}^m$) (gramos/min)

$F_{C_3H_6}^n$: Flujo molar del propileno a la entrada del reactor (mol/min).

$F_{C_6H_6}^n$: Flujo molar del benceno a la entrada del reactor (mol/min).

$F_{C_3H_6}^v$: Flujo volumétrico en fase gas del propileno a la entrada del reactor
a 298 K y 0.77 atm (cm^3/min).

$F_{N_2}^v$: Flujo volumétrico en fase gas del nitrógeno a la entrada del reactor
a 298 K y 0.77 atm (cm^3/min).

$F_{C_6H_6}^v$: Flujo volumétrico en fase líquida del benceno a la entrada del reactor (cm^3/min).

$F_{C_3H_6}^m$: Flujo másico de nitrógeno (gramos/min).

$F_{C_3H_6}^m$: Flujo másico de propileno a la entrada del reactor (gramos/min).

$F_{C_6H_6}^m$: Flujo másico de benceno a la entrada del reactor (gramos/min).

HNASC: Hidrocarburos no aromáticos de seis carbonos.

m_{Al} : Masa de la γ - Al_2O_3 calcinada impregnar (g).

m_{NH_4F} : Masa del fluoruro de amonio a impregnar sobre la alúmina (g).

$n_{C_3H_6}^{crom.}$: Moles de propileno calculadas a partir de los productos de reacción detectados en el cromatógrafo (mol).

$n_{C_6H_6}^{crom.}$: Moles de benceno calculadas a partir de los productos de reacción detectados en el cromatógrafo (mol).

$n_{C_6H_6}^d$: Moles de benceno detectadas en el cromatógrafo.

$n_{C_9H_{12}}^d$: Moles de monoalquilados de propileno detectadas en el cromatógrafo.

$n_{C_{10}H_{14}}^d$: Moles de monoalquilados de butenos detectadas en el cromatógrafo.

$n_{C_{12}H_{18}}^d$: Moles de dialquilados de propileno detectadas en el cromatógrafo.

$n_{C_{15}H_{24}}^d$: Moles de trialquilados de propileno detectadas en el cromatógrafo.

$n_{C_{18}H_{30}}^d$: Moles de tetralquilados de propileno detectadas en el cromatógrafo.

$n_{C_3H_6}^d$: Moles de propileno detectadas en el cromatógrafo.

$n_{C_4H_8}^d$: Moles de butenos detectadas en el cromatógrafo.

$n_{C_5H_{10}}^d$: Moles de olefinas de cinco carbonos detectadas en el cromatógrafo.

$n_{C_5H_{12}}^{d'}$: Moles de parafinas de cinco carbonos detectadas en el cromatógrafo.

$n_{C_6H_{12}}^d$: Moles de olefinas de seis carbonos detectadas en el cromatógrafo.

$n_{C_6H_{14}}^d$: Moles de parafinas de seis carbonos detectadas en el cromatógrafo.

$n_{C_7H_{14}}^d$: Moles de olefinas de siete carbonos detectadas en el cromatógrafo.

$n_{C_7H_{16}}^d$: Moles de parafinas de siete carbonos detectadas en el cromatógrafo.

$n_{C_5H_{12}}^d$: Moles de 2-Metilbutano detectadas en el cromatógrafo.

$n_{C_6H_{10}}^d$: Moles de 1-Metilciclopenteno detectadas en el cromatógrafo.

$n_{C_8H_{10}}^d$: Moles de Etilbenceno detectadas en el cromatógrafo.

n_X^d : Moles detectadas en el cromatógrafo a la salida del reactor del grupo o compuesto correspondiente.

$n_{C_3H_6}^{RxA}$: Moles de propileno consumido en la reacción A (ver esquema de reacción).

$n_{C_3H_6}^{RxB}$: Moles de propileno consumido en la reacción B (ver esquema de reacción).

$n_{C_3H_6}^{RxC}$: Moles de propileno consumido en la reacción C (ver esquema de reacción).

$n_{C_3H_6}^{RxD}$: Moles de propileno consumido en la reacción D (ver esquema de reacción).

NTSA: Acidez (miliequivalentes de sitios ácidos / gramo de catalizador).

P: Presión total del reactor (atm, psi).

$Rn_{C_6H_6}^{C_3H_6}$: Relación molar propileno - benceno a la entrada del reactor (mol C_3H_6 /mol C_6H_6).

$R_{k_1}^{k_2}$: Actividad relativa. Relación de las constantes de rapidez de alquilación y oligomerización (litros/ mol), modelo ecuación 2.30).

$S_{k_1}^{k_2}$: Actividad relativa. Relación de las constantes de rapidez de alquilación y oligomerización (adimensional), modelo ecuación 2.34).

$T_{k_1}^{k_2}$: Actividad relativa. Relación de las constantes de rapidez de alquilación y oligomerización (adimensional), modelo ecuación 2.40).

T: Temperatura (°C, K).

TG: Termogravimetría.

TOS: Tiempo de Reacción "Time On Stream." (min.).

TPD: Desorción por Temperatura Programada.

W: Masa del catalizador (gramos).

X_B: Conversión de Benceno.

X_P: Conversión de Propileno.

Y_A^B : Rendimiento hacia el producto B. Moles de B producidas por mol de A consumida.

$Y_{C_3H_6}^{Alquilados}$: Rendimiento hacia los alquilados de benceno. Moles de Alquilado producidas por mol de propileno consumida.

Θ: Tiempo de Residencia: Masa del catalizador / Flujo másico total de reactivos (min.).

%Err : Porcentaje de error en el balance de materia.

%F^{teo} : Porcentaje masa teórico de flúor esperado en el catalizador.

%F^{FRX} : Porcentaje masa de flúor medido por fluorescencia de rayos X.

%F^{EDS} : Porcentaje masa de flúor medido por EDS.

Introducción

La aparición del Acta del Aire Limpio (Clean Air Act) ha traído consigo una serie de investigaciones encaminadas al mejoramiento de los procesos y la optimización de los recursos para reducir en lo posible la contaminación atmosférica. Dado que los combustibles fósiles son nuestra principal fuente de energía pero a su vez, los principales generadores de contaminantes atmosféricos, esto ha llevado a los gobiernos e instituciones a legislar sobre su composición a fin de eliminar o restringir compuestos tóxicos antes presentes en los combustibles. De esta manera, en algunos países hemos visto como en menos de 10 años en las gasolinas se ha eliminado por completo la utilización del plomo o se han restringido los contenidos de azufre y de compuestos aromáticos. Dentro de los compuestos aromáticos que se restringe su contenido en la gasolina reformulada está el benceno, que dado su octanaje y propiedades antidetonantes, siempre se encontraba en concentraciones considerables. Sin embargo actualmente debido a su toxicidad, se busca disminuir paulatinamente su concentración, de tal manera que en algunos años sea eliminado por completo. Como una propuesta para su reducción se ha contemplado alquilar al benceno con ciertas olefinas para formar compuestos menos tóxicos y que a su vez presenten propiedades favorables para la gasolina [1]. La alquilación del benceno se lleva a cabo en medio ácido, industrialmente se emplean ácidos de Lewis como el tricloruro de aluminio o ácidos soportados como el fosfórico sobre tierra diatomácea. Pero debido a los deshechos que generan estos procesos y a los problemas de corrosión que se presentan en los equipos, se han llevado a cabo diversos estudios para emplear catalizadores sólidos ácidos (por ejemplo las zeolitas).

Dentro de esta serie de investigaciones, un trabajo previo [2] sugiere alquilar al benceno con propileno para formar cumeno, en presencia de alúminas fluoradas. Este sistema en particular, no solo promueve la propilación del benceno, sino que presenta una serie de reacciones secundarias, como la oligomerización del propileno y la polialquilación del benceno. Estas reacciones provocan la desactivación de las alúminas por la acumulación de hidrocarburos pesados, además del hecho de que consumen una mayor cantidad de reactivos.

Debido a su carácter ácido las resinas sulfónicas de intercambio iónico también se han probado en diversos procesos de alquilación con resultados favorables [12, 42, 43]. Una ventaja significativa es que llevan a cabo la reacción de alquilación del benceno con olefinas ligeras a temperaturas menores de las que requieren los óxidos metálicos, como las alúminas fluoradas o las zeolitas.

Bajo este contexto, el presente trabajo por un lado amplía el estudio realizado previamente [2] empleando a la alúmina fluorada como catalizador en la propilación de benceno y por otro lado explora el comportamiento catalítico en ésta misma reacción de algunas resinas de intercambio iónico y de una zeolita natural (cliptolita). Primero se determinan a detalle los diferentes productos de reacción obtenidos en los distintos catalizadores y posteriormente se establecen los esquemas de reacción en cada sistema.

Apoyados en un modelo cinético no riguroso, que surge de la simplificación del esquema de reacción, se compara la actividad catalítica de las alúminas fluoradas y de la zeolita natural entre sí. Para las resinas de intercambio iónico se estudian tanto la influencia de los problemas de difusión de los reactivos, como la influencia que tiene la acidez sobre la propilación de benceno.

Dado que la acidez en los catalizadores se considera una propiedad importante para la reacción de propilación de benceno, este trabajo se apoya en diversas técnicas para caracterizar esta y otras propiedades. Todas estas pruebas están encaminadas a buscar una relación entre las distintas propiedades medidas y la actividad de cada sólido.

Dentro de éstas técnicas están la quimisorción de amoníaco y propileno y el TPD de amoníaco, para determinar la acidez de los sólidos y su correspondencia con su actividad catalítica. La fisorción de nitrógeno, que se utiliza en las determinaciones de propiedades tales como el área específica y el volumen de poro, proveen de información acerca de la pérdida de porosidad al usarse los catalizadores en reacción.

Pruebas más específicas se aplican a ciertos catalizadores, para las alúminas fluoradas, la difracción de rayos X muestra las fases aluminio-flúor presentes en el sólido y los análisis de fluorescencia de rayos X y de EDS permiten determinar el contenido real de flúor en los catalizadores. También se llevan a cabo algunos estudios de termogravimetría, principalmente en las resinas de intercambio iónico.

Objetivos

- 1) Evaluar el comportamiento de diversos catalizadores sólidos ácidos en la reacción de alquilación de benceno con propileno.
- 2) Establecer el esquema de reacción para cada sistema catalítico.
- 3) Comparar, entre sólidos análogos, su actividad catalítica hacia la formación de alquilados, a través de plantear un modelo cinético.
- 4) Mediante pruebas de larga duración en la propilación de benceno, explorar la estabilidad de algunos catalizadores.
- 5) Establecer relaciones entre los resultados de las pruebas de caracterización con la actividad de los catalizadores empleados.

Capítulo 1. Antecedentes.

1.1. Benceno en la Gasolina.



Muchos han sido los cambios en la gasolina que se produce en muchos países desde que en 1990 se dio a conocer la “Clean Air Act” [3]. Estos cambios van desde prohibir sustancias en la gasolina que son nocivas para la salud hasta darle seguimiento a cada componente de la misma, como un ejemplo de lo anterior, en los Estados Unidos la EPA hizo un informe completo de aquellas sustancias en la gasolina consideradas de alto riesgo para la salud y que por limitaciones tecnológicas no podían ser eliminadas, entre estas sustancias podemos encontrar al formaldehído, butadieno, acetaldehído y benceno.

Debido a que en México no se disponen de estudios respecto de la toxicidad del benceno los siguientes datos se extraen de trabajos desarrollados por la Agencia de Protección al Ambiente (EPA). Según esta agencia el 85% del benceno que se emite a la atmósfera proviene de los vehículos automotores ya sea por evaporación de la gasolina o porque éste no se quema dentro de los vehículos automotores [4]. Dentro de la toxicología del benceno hay que recordar que por exposición prolongada el riesgo a contraer cáncer es alto, además de los posibles daños en el organismo debido a la compleja toxicología del benceno [5]. Al referirse a tiempos prolongados hay que referirse también a las concentraciones, formas de contacto, si se habla de un ambiente cerrado o abierto y para ello existen un sin fin de determinaciones que nos permiten estimar el riesgo por exposición de benceno [5, 6, 7, 8].

La EPA estima que el 15% del benceno presente en la atmósfera proviene de fuentes fijas de emisión. Dentro de estas fuentes de emisión la evaporación por el transporte y suministro de gasolinas es la más importante a considerar. En diversos estudios la EPA demostró que la cantidad de benceno que se pierde por evaporación depende de la Presión de Vapor de Reid (PVR), de la composición de benceno, aromáticos y oxigenados en la gasolina [4]. El 85% del benceno en la atmósfera proviene de vehículos automotores por ello la EPA demostró en un estudio que la cantidad de benceno que no se quema está en función del porcentaje en volumen inicial de aromáticos y de benceno en la gasolina además del tipo de sistema catalítico que se emplea en el vehículo [4].

Datos sobre los Niveles Promedio de Exposición Anual al Benceno (NPEAB) en relación a los vehículos automotores como fuentes de emisión han sido recabados por la EPA en diversas ciudades de los Estados Unidos y con estos se han desarrollado modelos como el de HAPEM-MS que permitan definir estos niveles. Estos niveles se manejan como un intervalo donde el límite inferior representa los niveles promedio (considerando microambientes con altos contenidos de benceno como gasolineras y estacionamientos de autos) a los que el 50% de la población norteamericana está expuesta, el límite superior representa la cantidad de benceno con la cual existe el riesgo de morir por cáncer. Según la EPA y el modelo HAPEM-MS los NPEAB se encuentran entre $1.54 \mu\text{g} / \text{m}^3$ a $2.68 \mu\text{g} / \text{m}^3$.

Ahora los niveles de benceno según la EPA en microambientes donde las emisiones por gasolina son más altas aunque los tiempos de exposición son más cortos están en la tabla 3, estos fueron recabados por diversos grupos de estudio.

Tabla 1. Niveles de exposición de benceno en microambientes con altas concentraciones.

Grupo de Trabajo Año	En Vehículos µg/m ³		Gasolineras µg/m ³		Estacionamientos µg/m ³	
	Medio	Máximo	Medio	Máximo	Medio	Máximo
EPA, 1987	--	40-60 ^a	--	3000 ^b	--	--
Raleigh, NC 1989	10.9	42.8	--		--	--
SCAQMD ^f 1989	42.5	267.1	--	--	--	--
SCAQMD 1991	--	--	--	288	--	67.1

^a Las concentraciones máximas de benceno no se pudieron determinar por completo debido a que se toman solo 12 horas de exposición promedio pero se tomo el máximo que se encontró en 3 o 4 ocasiones.

^b Concentración estimada.

^c Medición tomada durante una hora en cada viaje.

^d Periodo en el que se tomó la muestra 1.5 h / vuelta-viaje.

^e Niveles medidos durante 5 minutos.

^f "South Coast Air Quality Management District".

Por otro lado este estudio también hizo una revisión de los efectos resultantes por la exposición prolongada a benceno en base a las concentraciones del mismo en el aire y aunque no existen del todo cifras sobre efectos tóxicos por exposición y teniendo como fuente a las gasolinas, la siguiente tabla muestra lo que puede suceder sobre la salud humana.

Tabla 2. Efectos cancerígenos sobre seres humanos por exposiciones a benceno por tiempos prolongados.

Grupo de Trabajo Año	Población Estudiada / Rasgos de la misma y Años de seguimiento	Duración de la Exposición	Niveles de Exposición	Efecto(s)
Rinsky et al. (1981)	748 trabajadores de Pliofilm® Sexo masculino caucásicos 38 años	Al menos 24 años	10-100 ppm (8-horas día-semana-año)	Incremento en la incidencia de leucemia.
Ott et al. (1978)	594 trabajadores de la industria química 23 años	No se especifica	2-25 ppm (8-horas día-semana-año)	Incremento en la incidencia de leucemia.
Wong et al. (1983)	44,062 trabajadores de la industria química Sexo masculino 29 años	Al menos 6 meses	1 ppm-50 ppm	Incremento en la incidencia de leucemia, cáncer linfático y hematopoyético

1.2. Alquilación de Benceno.

Las reacciones de alquilación, insertan un grupo alquilo en otro compuesto, éste puede provenir de alcoholes, olefinas, etc., mientras que el grupo al que se le va a introducir este grupo alquilo puede ser casi cualquier compuesto orgánico aromático, isoparafina, parafina, olefina, etc [9].

En el caso del benceno para alquilarlo es necesario emplear un catalizador ácido, el cual a partir de la formación de un carbocatión se introduce el grupo alquilo al anillo bencénico. Este catalizador ácido puede ser del tipo Lewis como BF_3 , AlCl_3 , TaCl_5 , ZrCl_4 , etc. [10] ya sea del tipo másico o soportados sobre algún material (Aluminosilicatos, alúmina, etc.) [11] o del tipo Brønsted como H_2SO_4 , HF o con este mismo tipo de ácidos pero soportados, resinas sulfónicas macrorreticulares [12], alúmina fluorada [13]. Últimamente las zeolitas han sido usadas con cierto éxito para alquilar benceno sobre todo con etileno gracias a que éste casi no forma subproductos de sí mismo [14, 15, 16] ya que con otras olefinas las zeolitas tienden a desactivarse rápido o no son el catalizador selectivo que se busca [17, 18]. Para evitar, esto algunos autores han tratado de alquilar al benceno con propano empleando una zeolita modificada con Galio [19].

Para la obtención de cumeno a partir del benceno es posible seguir principalmente dos caminos uno empleando alcohol isopropílico y el otro empleando propileno. A continuación se hace una pequeña revisión de la alquilación con alcohol en presencia de zeolitas y en la siguiente sección se dará una explicación más detallada de la alquilación con propileno.

La alquilación de benceno con alcohol isopropílico es un proceso que se lleva a cabo en varias etapas [20]:

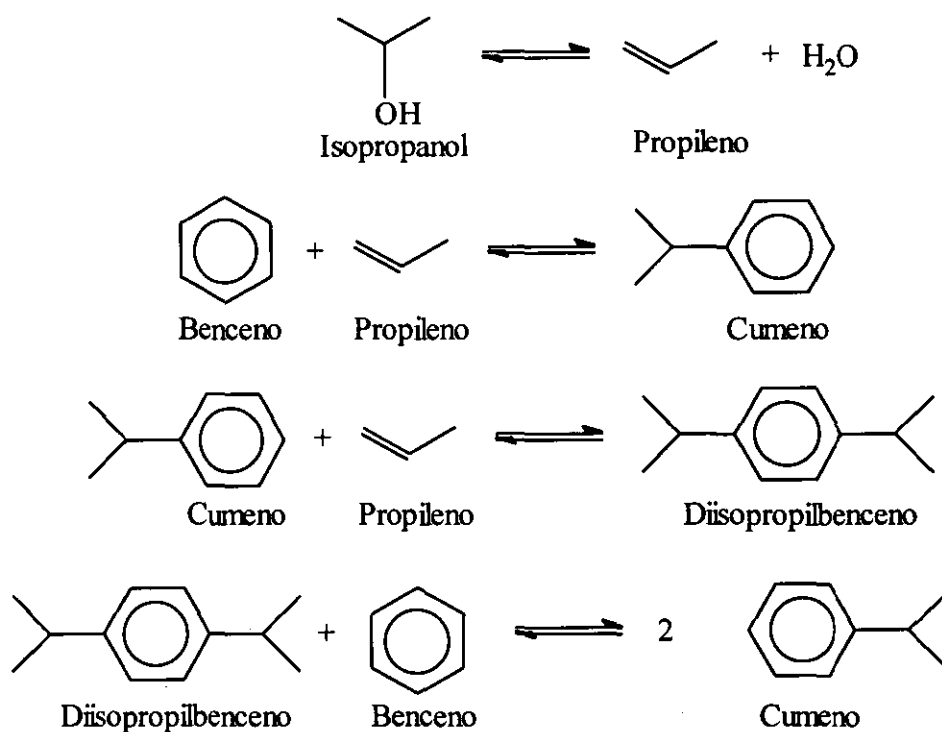


Figura 1. Esquema de reacción propuesto para la alquilación de benceno con isopropanol

Este esquema se propone al realizar la alquilación con benceno en fase vapor sobre una zeolita tipo NCL-1, en este trabajo el autor hace un análisis paramétrico de temperatura, tiempo de residencia (Θ) y tiempo de contacto de los reactivos (TOS), a diferencia del proceso con olefinas aquí la olefina se produce "in situ" sin embargo solo se reportan tiempos de operación menores a 10 horas.

Este catalizador por un lado deshidrata al alcohol y por otro alquila al benceno. Conforme aparece el propileno este se va consumiendo en la alquilación y quizá debido a esto y a la temperatura de reacción los autores solo reportan la presencia de los polialquilados y no reportan la formación de oligómeros de propileno [21, 22].

La temperatura que se reporta en la mayoría de los trabajos (150°C-300 °C) ayuda a minimizar la cantidad de los polialquilados producidos gracias a que a estas temperaturas se favorece la transalquilación de estos con el benceno para formar cumeno.

1.3. Reacciones Aromático – Olefina en la Propilación de Benceno.

Dado que la doble ligadura del propileno es más activa en presencia de catalizadores ácidos que el anillo bencénico, una serie de reacciones secundarias se llevan a cabo al alquilar el benceno con el propileno. Es posible dividir el conjunto de estas reacciones en dos categorías en función de que especies químicas reaccionan: las reacciones Aromático – Olefina y las reacciones Olefina – Olefina. Dentro de las reacciones Aromático – Olefina se consideran las siguientes:

- 1) **Monoalquilación:** Esta es la reacción principal, la formación del cumeno.

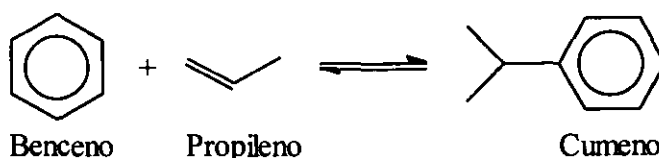


Figura 2. Monoalquilación.

- 2) **Polialquilación:** Una vez formado el cumeno este puede seguir alquilándose formando compuestos con dos o más grupos isopropilo en su estructura.

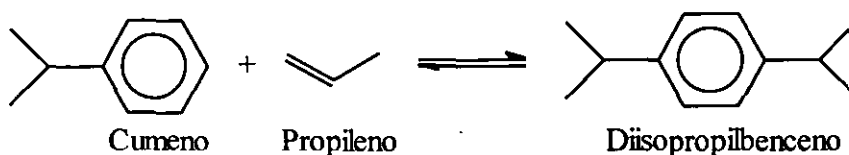


Figura 3. Polialquilación.

Hay que recordar que la reactividad del nuevo compuesto (cumeno) aumenta en relación a la del benceno, esto quiere decir que es más fácil alquilar al cumeno que al benceno, el orden de actividad es como sigue [23, 24]:

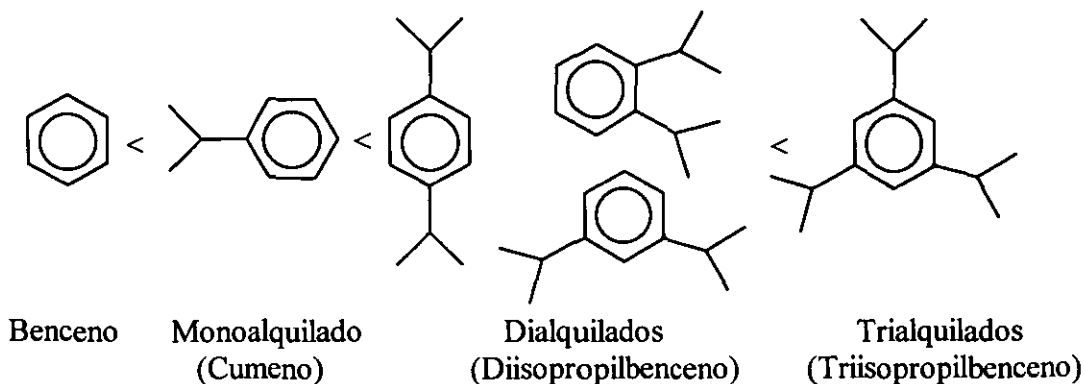


Figura 4. Orden de reactividad para la serie de alquilados del benceno con propileno.

- 3) **Transalquilación:** Aunque esta reacción no es propiamente entre una olefina y un aromático si interviene el grupo isopropilo en ella y consiste en que un polialquilado ceda un isopropilo a un benceno para formar cumeno [25].

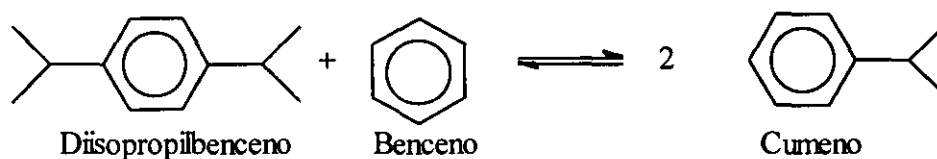


Figura 5. Transalquilación.

- 4) **Dealquilación:** Este proceso es el contrario a la alquilación y polialquilación, usualmente la temperatura suele ser un factor para que se lleve a cabo esta reacción o las otras de alquilación [26].

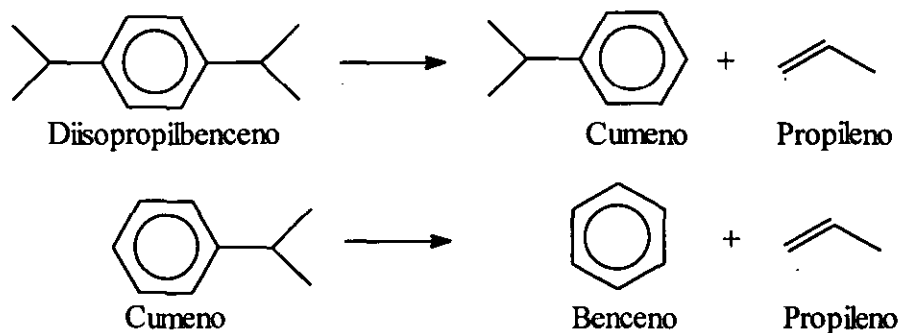


Figura 6. Dealquilación.

1.4. Reacciones Olefina – Olefina. Oligomerización, Desproporcionación y Cracking.

Siempre que una olefina esté en presencia de un catalizador ácido esta reaccionará consigo misma para formar otras olefinas o incluso isoparafinas, como se describen a continuación:

- 1) **Oligomerización:** En general la oligomerización se lleva a cabo cuando dos olefinas con número de carbonos a y b reaccionan entre sí para formar una olefina de mayor peso molecular con un número de carbonos igual a la suma de los carbonos de las olefinas originales a+b. Cuando se trata de la misma olefina los oligómeros de ésta son los dímeros, trímeros e incrementos sucesivos resultado de la adición de dicha olefina. Así por ejemplo para el propileno sus oligómeros serían las olefinas C₆, C₉, C₁₂, etc., correspondientes a 2, 3, 4, etc. propilenos pegados entre sí. Dependiendo del catalizador que se use encontraremos de manera simultánea procesos de isomerización ramificando con ello en mayor o menor medida los oligómeros del propileno [27, 28].

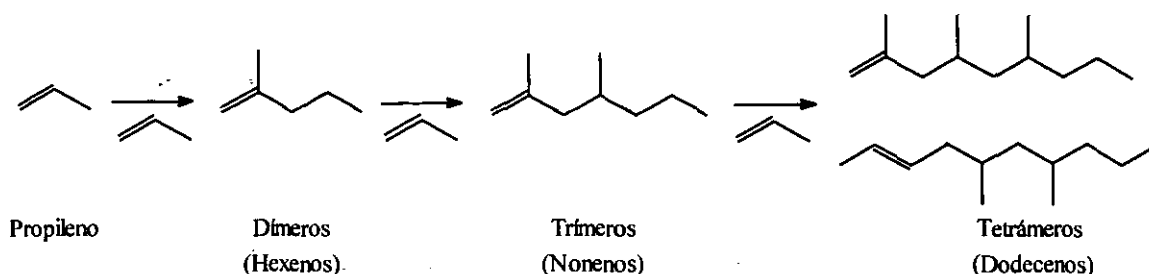


Figura 7. Oligomerización de propileno sobre MCM-41.

- 2) **Desproporciónación:** A diferencia de la oligomerización que es una reacción de condensación, en esta reacción a partir de dos olefinas se forman otras dos olefinas de distinto número de carbonos que las originales [29].

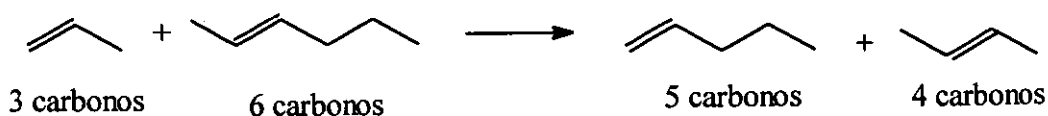


Figura 8. Desproporciónación.

- 3) **Cracking:** Esta reacción es simplemente el rompimiento de una molécula de olefina (o cualquier otro hidrocarburo), usualmente de gran tamaño, en moléculas con menor número de carbonos [29, 30].

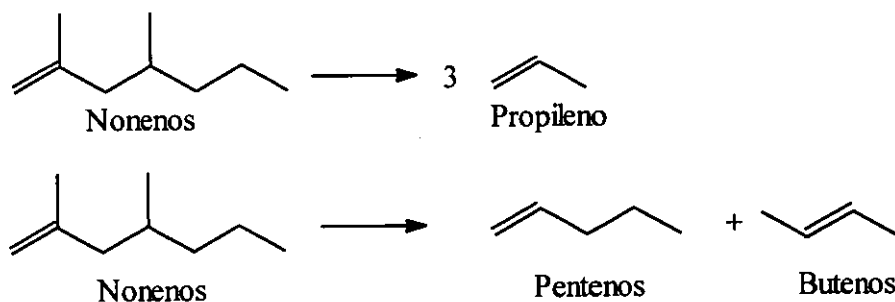


Figura 9. Cracking.

- 4) **Ciclización:** A partir de un hidrocarburo lineal es posible formar un compuesto cíclico, en este caso de una olefina [31].

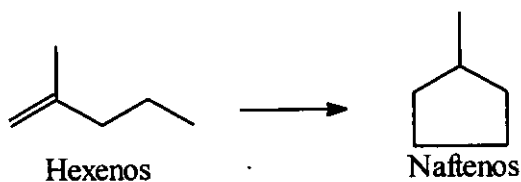


Figura 10. Ciclización.

1.5. Procesos de Propilación de Benceno.

Industrialmente se ha llevado a cabo la alquilación de benceno con un catalizador conocido como "Solid Phosphoric Acid" (SPA) fabricado a base de tierras diatomáceas como soporte y ácido polifosfórico impregnado en ellas como la fase activa. Este catalizador aunque es efectivo no es posible regenerarlo, por lo que se tiene que desechar con una carga fuerte de material ácido, fosfatos y compuestos orgánicos pesados, además de que es recomendable para dicho catalizador dosificarle pequeñas cantidades de agua para poder mantener la conversión [32].

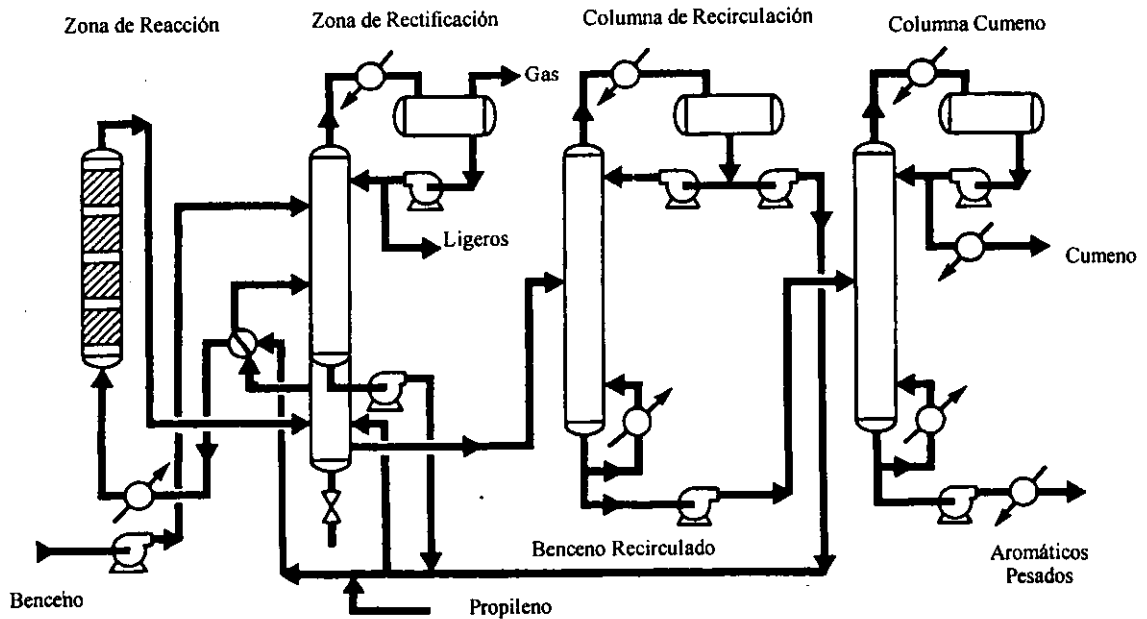


Figura 11. Proceso SPA para la propilación de benceno.

Otro proceso común para la alquilación de benceno es el proceso de Monsanto Co. Como base emplea como catalizador tricloruro de aluminio ($AlCl_3$) este proceso presenta los inconvenientes de tener baja recuperación de los polialquilados, una zona de separación elaborada, además de que se deben neutralizar los residuos del $AlCl_3$ gastado.

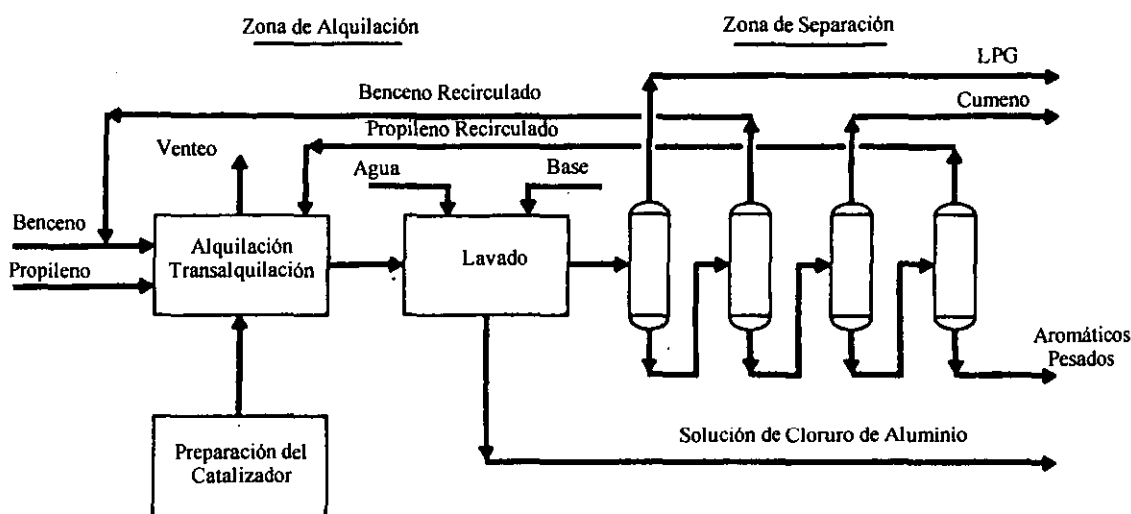


Figura 12. Proceso Monsanto Co. para la propilación del benceno.

Estos procesos tradicionales se buscan sustituir con otros en donde las zeolitas son el catalizador a emplearse en la propilación de benceno para formar cumeno, en algunos casos incluso, se usan estos materiales con metales para mejorar su selectividad y estabilidad en la reacción [33], entre los procesos que emplean a las zeolitas como catalizadores están los siguientes:

1) **Proceso Dow-Kellogg [34]:** Este proceso se desarrolló a partir de un proyecto conjunto entre la firma M. W. Kellogg, que tiene experiencia en la construcción y operación de plantas de alquilación que emplean $AlCl_3$ y SPA como catalizadores y la compañía Dow Chemical quien desarrolló la zeolita (3DDM), la cual no solo funciona en la alquilación sino en la transalquilación también. Algunas cualidades del proceso son:

- a) Alto rendimiento, gracias a la unidad de transalquilación y al Modelo Cinético de Kellogg desarrollado para maximizar la producción de cumeno.
- b) Bajo costo de construcción, dado que se usa una zeolita como catalizador, prácticamente toda la planta está construida con acero al carbón.
- c) Sin efluentes peligrosos al medio ambiente, no se requieren de ácidos líquidos como catalizadores y se tienen altos niveles de recuperación de polialquilados.
- d) Bajo costo de operación, esto se logró al disminuir el número de unidades con respecto a otros procesos además de hacerlas más eficientes.
- e) La pureza de la carga de propileno puede ser grado refinería, químico o polímero, mientras que la del benceno se busca que sea libre de aromáticos.

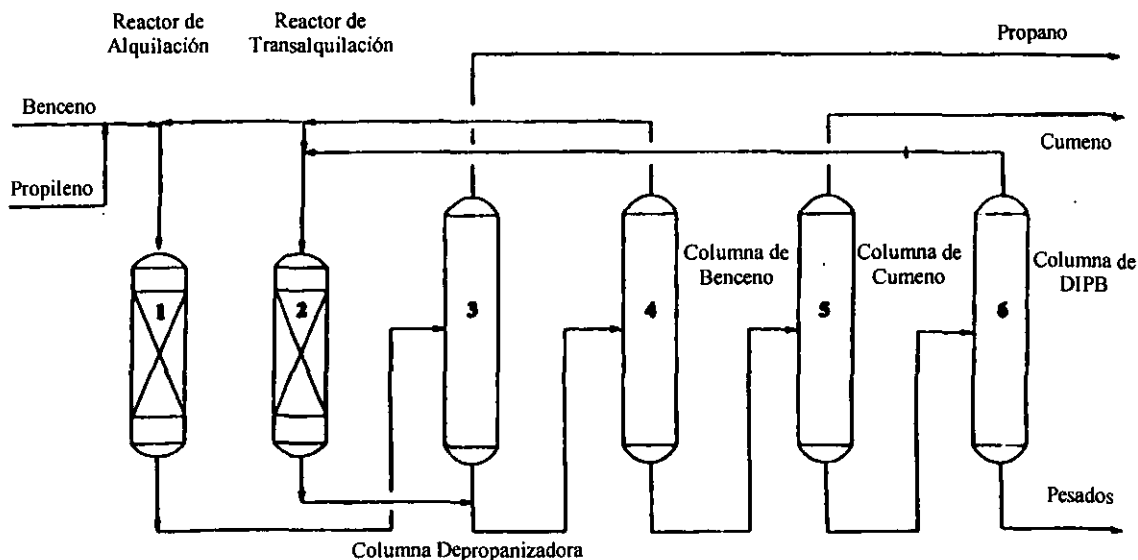


Figura 13. Proceso Dow-Kellogg para la propilación de benceno.

- 2) **Proceso UOP Q-Max [34]:** Para sustituir al proceso UOP-Alkymax, esta firma desarrolló también catalizador de zeolita y lo incorporó a sus plantas de alquilación, dando como resultado el proceso Q-Max, el cual presenta cualidades similares a las del proceso Dow-Kellogg. Según las especificaciones la calidad de la carga del propileno puede contener grandes cantidades de propano como está en las refinerías, pero se sugiere que esté libre de otras olefinas, la carga del benceno por su parte debe ser de la mayor pureza posible.

La referencia que cita estos procesos [34] no habla sobre la posible formación de oligómeros de propileno y sus rendimientos están basados en el benceno principalmente, las relaciones masa benceno / propileno que emplean son aproximadamente de 2. Ambos procesos son de reciente implementación (1996), por lo que tampoco se reporta acerca de la duración del catalizador y de su regeneración. Lo que si es una desventaja en ambos procesos es el hecho de que el benceno debe de ir con un alto grado de pureza, lo que no es posible encontrar en una refinería.

Es posible notar que actualmente los procesos de propilación de benceno están encaminados a retirar por completo los catalizadores líquidos ácidos como el AlCl_3 y SPA por los problemas de corrosión presentes, además de que se intenta minimizar la formación de polialquilados, ya sea a través de la reacción de transalquilación de estos con el benceno o de evitar su formación al emplear un catalizador altamente selectivo.

Capítulo 2. Desarrollo Experimental.

2.1. Operación de la Unidad de Reacción.



odas las pruebas de actividad se realizan en un reactor continuo de lecho fijo fase gas "In Situ Research Instruments" (ISRI) (figura 14), con capacidad hasta 5 gramos de catalizador (resinas de intercambio iónico, alúminas fluoradas, zeolita natural). El catalizador se soporta sobre una placa porosa de 150 mesh soldada en el interior del reactor. Mediante resistencias se calientan las líneas de alimentación y descarga del reactor para mantener una temperatura constante superior a 150 °C y con ello evitar la condensación de productos de reacción. Durante las pruebas el reactor se mantiene a temperatura constante mediante un horno conectado a un controlador. La presión del sistema es regulada manualmente con una válvula de control tipo bonete y se mantiene constante durante las pruebas. La alimentación de los gases se regula desde una computadora y a través de los controladores de flujo másico en el equipo, estos componentes son nitrógeno que es el acarreador y una mezcla de monitoreo ambiental 15% volumen de propileno en nitrógeno, o en lugar de ésta mezcla se emplea un tanque de propileno de 97% de pureza. El benceno es alimentado como líquido con una bomba de pistón con un rango de operación que va desde 0.01 cm³/min. hasta 10 cm³/min., al entrar el benceno en el sistema se evapora por el calentamiento de las tuberías y es arrastrado por el flujo de los gases.

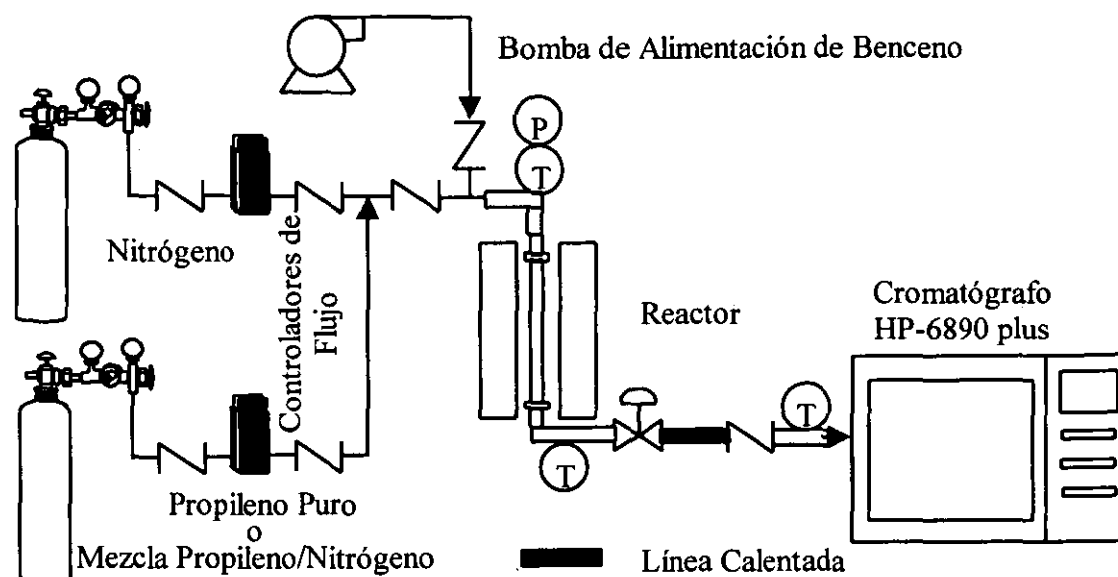


Figura 14. Esquema de la unidad de reacción ISRI.

A la salida del reactor se encuentra un cromatógrafo Agilent Technologies modelo HP6890 plus, el cual mediante un detector de FID analiza en línea las corrientes de salida del mismo. Las muestras se inyectan automáticamente mediante una válvula de 10 pasos. En la separación de los compuestos se usó una columna capilar HP-5 5% Fenil Metil Siloxano de 30 metros, salvo para la identificación de los productos de reacción que se emplea una columna SUPELCO 2-4160-U PETROCOL de 100 metros. Otras cuestiones referentes al análisis se señalan con más detalle en el apéndice A. Todos los flujos, presiones, y temperaturas que el cromatógrafo requiere para el análisis son controlados automáticamente por computadora a través de la Chemstation (el software de Agilent para trabajar con este equipo).

La identificación de los productos de reacción se hace mediante un Análisis Detallado de Hidrocarburos (ADH) [35]. Dado que las alúminas fluoradas generan los mismos compuestos que los otros catalizadores además de otros, se utiliza una alúmina para la identificación de compuestos por el ADH. Éste análisis logró separar alrededor de 147 compuestos, de los cuales 67 se consideran como mayoritarios, con porcentajes en masa mayores al 0.05 %. De los 67 compuestos 58 son identificados por nombre o por familia, incluidas las n-parafinas que se inyectan con la mezcla de reacción para poder calcular los índices de retención. Descontando las n-parafinas que no se forman en la reacción, de los 58 compuestos identificados sólo 49 de ellos son los que se utilizan en una base de datos para analizar las pruebas de reacción. En el siguiente capítulo se explica en detalle el procedimiento para llegar a esta base de datos. Dependiendo de las condiciones de reacción y del catalizador, estos 49 productos conforman entre un 85 % y un 100 % de la masa inyectada al cromatógrafo, por ello se consideran aceptables los análisis que en su balance de masa el error experimental no rebase el 15 %. El porcentaje de error surge de comparar los flujos de reactivos a la entrada y de hacer un balance de carbonos y aromáticos a partir del resultado que arroja el cromatógrafo. El porcentaje de error se calcula:

$$\%Err = 1 + \frac{\left(\frac{n_{C_3H_6}^{crom.}}{n_{C_6H_6}^{crom.}} \right)}{\left(\frac{F_{C_3H_6}^n}{F_{C_6H_6}^n} \right)} \quad (2.1)$$

Donde $F_{C_3H_6}^n$ = Flujo molar del propileno a la entrada del reactor (mol/min), $F_{C_6H_6}^n$ = Flujo molar del benceno a la entrada del reactor (mol/min), $n_{C_3H_6}^{crom.}$ = Moles de propileno calculadas a partir de los productos de reacción detectados en el cromatógrafo (mol), $n_{C_6H_6}^{crom.}$ = Moles de benceno calculadas a partir de los productos de reacción detectados en el cromatógrafo (mol).

Las moles de benceno calculadas a partir de los productos de reacción detectados en el cromatógrafo se determinan a partir de un balance masa realizado a los compuestos con anillo aromático derivados de la alquilación de benceno con alguna olefina:

$$n_{C_6H_6}^{crom} = n_{C_6H_6}^d + n_{C_8H_{10}}^d + n_{C_9H_{12}}^d + n_{C_{10}H_{14}}^d + n_{C_{12}H_{18}}^d + n_{C_{15}H_{24}}^d + n_{C_{18}H_{30}}^d \quad 2.2)$$

$$n_{C_9H_{12}}^d = n_{cumeno}^d + n_{n-propilbenceno}^d \quad 2.3)$$

$$n_{C_{10}H_{14}}^d = \sum n_{Aromático\ C_{10}}^d \quad 2.4)$$

$$n_{C_{12}H_{18}}^d = n_{1,4}^d \text{ Diisopropilbenceno} + n_{1,3}^d \text{ Diisopropilbenceno} + n_{1,2}^d \text{ Diisopropilbenceno} \quad 2.5)$$

$$n_{C_{15}H_{24}}^d = n_{1,3,5}^d \text{ Triisopropilbenceno} + \sum n_{Trialquilados}^d \quad 2.6)$$

$$n_{C_{18}H_{30}}^d = n_{1,2,4,5}^d \text{ Tetraisopropilbenceno} + n_{Tetraalquilado}^d \quad 2.7)$$

Donde n_X^d = Moles detectadas en el cromatógrafo a la salida del reactor del grupo o compuesto correspondiente; C_6H_6 = Benceno, C_8H_{10} = Etilbenceno, C_9H_{12} = Monoalquilados de propileno, $C_{10}H_{14}$ = Monoalquilados de butenos, $C_{12}H_{18}$ = Dialquilados de propileno, $C_{15}H_{24}$ = Dialquilados de propileno, $C_{15}H_{24}$ = Trialquilados de propileno, $C_{18}H_{30}$ = Tetraalquilados de propileno.

Dado que todos los compuestos presentes (excepto los anillos aromáticos) surgen de alguna reacción que involucra al propileno se opta por hacer un balance de carbonos para obtener las moles de propileno calculadas a partir de los productos de reacción detectados en el cromatógrafo. Este balance surge de considerar cuantas moléculas de propileno están involucradas en la formación de una molécula del nuevo compuesto y se basa en los resultados experimentales de las pruebas hechas con propileno (en ausencia de benceno) sobre una alúmina fluorada y sobre una resina sulfónica (figuras 24, 25, 95 y 96). Así por ejemplo para la formación de un trialquilado ($C_{15}H_{14}$), están involucrados nueve carbonos provenientes del propileno, y ya que son tres carbonos por molécula de propileno, este cociente resulta:

$$\frac{\left(\frac{9 \text{ carbonos provenientes del } C_3H_6}{1 \text{ molécula de Trialquilado}} \right)}{\left(\frac{3 \text{ carbonos}}{1 \text{ molécula de } C_3H_6} \right)} = 3 \frac{\text{moléculas de } C_3H_6}{\text{molécula de Trialquilado}} \quad 2.8)$$

Este coeficiente se multiplica por las moles de trialquilado detectadas dando como resultado las moles de propileno empleadas para formar las moles de trialquilado detectadas.

Es así como se obtiene la siguiente ecuación:

$$n_{C_3H_6}^{crom} = n_{C_3H_6}^d + n_{C_9H_{12}}^d + \frac{2}{3}n_{C_8H_{10}}^d + \frac{4}{3}\left[n_{C_4H_8}^d + n_{C_{10}H_{14}}^d\right] + \frac{5}{3}\left[n_{C_5H_{10}}^d + n_{C_5H_{12}}^d\right] + 2\left[n_{C_6H_{12}}^d + n_{C_6H_{14}}^d + n_{C_6H_{10}}^d + n_{C_{12}H_{18}}^d\right] + \frac{7}{3}\left[n_{C_7H_{14}}^d + n_{C_7H_{16}}^d\right] + 3\left[n_{C_{15}H_{24}}^d\right] + 4\left[n_{C_{18}H_{30}}^d\right] \quad 2.9)$$

$$n_{C_4H_8}^d = n_{\text{Isobutileno}}^d + n_{1\text{-Buteno}}^d + n_{\text{trans-2-Buteno}}^d + n_{\text{cis-2-Buteno}}^d \quad 2.10)$$

$$n_{C_5H_{10}}^d = n_{3\text{-Metil-1-buteno}}^d + n_{1\text{-Penteno}}^d + n_{2\text{-Metil-1-buteno}}^d + n_{\text{trans-2-Penteno}}^d + n_{\text{cis-2-Penteno}}^d + n_{2\text{-Metil-2-buteno}}^d \quad 2.11)$$

$$n_{C_6H_{12}}^d = n_{\text{Metilpentenos}}^d + n_{\text{Olefina } C_6 \text{ A}}^d + n_{2\text{-Metil-1-penteno}}^d + n_{\text{Metilciclopentano}}^d + n_{\text{cis-2-Hexeno}}^d + n_{2\text{-Metil-2-penteno}}^d + n_{\text{Olefina } C_6 \text{ B}}^d + n_{2,3\text{-Dimetil-2-buteno}}^d \quad 2.12)$$

$$n_{C_6H_{14}}^d = n_{2\text{-Metilpentano}}^d + n_{n\text{-Hexano}}^d + n_{3\text{-Metilpentano}}^d + n_{2,3\text{-Dimetilbutano}}^d \quad 2.13)$$

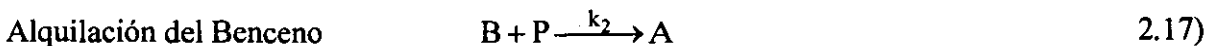
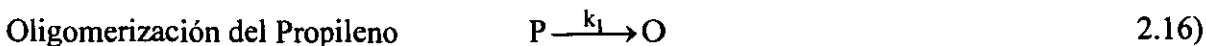
$$n_{C_7H_{16}}^d = n_{2\text{-Metilhexano}}^d + n_{n\text{-Heptano}}^d + n_{3\text{-Metilhexano}}^d \quad 2.14)$$

$$n_{C_7H_{14}}^d = n_{1,3\text{-Dimetilciclopentano}}^d + n_{\text{trans-3-Hepteno}}^d + n_{\text{cis-3-Hepteno}}^d + n_{\text{Olefinas } C_7}^d + n_{\text{trans-2-Hepteno}}^d + n_{\text{Metilciclohexano}}^d \quad 2.15)$$

Donde n_X^d = Moles detectadas en el cromatógrafo a la salida del reactor del grupo o compuesto correspondiente; C_3H_6 = Propileno, C_4H_8 = Olefinas C_4 , C_5H_{10} = Olefinas C_5 , C_5H_{12} = 2-Metilbutano, C_6H_{12} = Olefinas C_6 , C_6H_{14} = Parafinas C_6 , C_7H_{14} = Olefinas C_7 , C_6H_{10} = 1-Metilciclopenteno, C_7H_{16} = Parafinas C_7 . Las moles de los demás grupos aromáticos se calculan con las ecuaciones ya mencionadas.

A continuación se presenta el planteamiento de los modelos cinéticos que servirán para comparar la actividad relativa entre las alúminas fluoradas y la zeolita natural, a partir de los datos experimentales que se presentan en el capítulo siguiente. La finalidad principal de éstos modelos cinéticos es comparar a los catalizadores entre sí a pesar de no ser modelos formales resultado de la descripción detallada del sistema catalítico.

Aunque se forman una gran variedad de compuestos todas las reacciones que los forman se pueden resumir en dos reacciones globales.



Bajo este esquema se analizan y comparan las alúminas fluoradas y la zeolita entre sí, al calcular el cociente de las constantes de rapidez de la alquilación del aromático y de la oligomerización de la olefina. Esto se logra a partir de datos experimentales como la conversión del propileno (X_P) y el rendimiento del propileno consumido hacia los aromáticos alquilados que se forman ($Y_{C_3H_6}^{Alquilados}$) y la relación $Rn_{C_6H_6}^{C_3H_6}$. Para emplear los modelos, que se presentan adelante, de las relaciones 2.30), 2.34) y 2.40) para calcular la actividad relativa se deben considerar las siguientes restricciones:

- 1) Se considera que la reacción de alquilación es irreversible, ecuación 2.17), por lo que se debe de trabajar en la zona de lineal de bajas conversiones de benceno y bajos tiempos de residencia (figuras 26 y 42) para que no se manifieste la reacción reversible:



- 2) La relación del cumeno respecto de los polialquilados formados debe ser

$$\frac{n_{C_9H_{12}}^d}{n_{Polialquilados}^d} > 2.5. \text{ Esto nos permite considerar que las moles de propileno que}$$

forman aromáticos alquilados son iguales a las moles de benceno que reaccionan:

$$C_{C_3H_6}^o X_P Y_{C_3H_6}^{Alquilados} = C_{C_6H_6}^o X_B$$

Es así que se plantean tres modelos, los cuales se diferencian entre sí en el orden global de la reacción de alquilación. Esto resulta de un balance de componentes en un reactor tubular.

a) Propileno orden uno / Benceno orden uno.

Las ecuaciones de rapidez de formación de los alquilados aromáticos y de los oligómeros de propileno quedan planteadas de la siguiente manera:

$$r_O = \frac{dC_O}{d\Theta} = k_1 C_{C_3H_6} \quad 2.18)$$

$$r_A = \frac{dC_A}{d\Theta} = k_2 C_{C_3H_6} C_{C_6H_6} \quad 2.19)$$

Donde C_Y representa la concentración del componente Y (mol/ l), r_Y la rapidez de formación de los productos, olefinas o alquilados (mol/ l/ min.), Θ es el tiempo de residencia (min.), k_1 y k_2 son las constantes de rapidez de las reacciones de oligomerización del propileno y alquilación del benceno respectivamente, el subíndice O es referente a los oligómeros y el subíndice A es para los alquilados.

A la salida del reactor las concentraciones de cada uno de los reactivos se pueden expresar en términos de sus conversiones conforme a las ecuaciones que se presentan:

$$C_{C_3H_6} = C^{\circ}_{C_3H_6} (1 - X_P) \quad 2.20)$$

$$C_{C_6H_6} = C^{\circ}_{C_6H_6} (1 - X_B) \quad 2.21)$$

Donde $C^{\circ}_{C_6H_6}$ y $C^{\circ}_{C_3H_6}$ son las concentraciones iniciales del benceno y propileno respectivamente, X_P y X_B son las conversiones de cada uno de los reactivos.

Ahora bien se considera que del total del propileno consumido, una parte se transforma en oligómeros y otra en alquilados de benceno. A partir del rendimiento $Y_{C_3H_6}^{Alquilados}$, definido como los alquilados de benceno formados del propileno consumido, se puede conocer cuanto propileno se transforma hacia cualquiera de los productos. También cabe considerar que al restar las moles de propileno consumido en la reacción de alquilación a las moles iniciales de benceno obtenemos las moles de benceno a la salida, por lo que a partir de la ecuación 2.21) se puede expresar la concentración del benceno en función de la conversión del propileno X_P .

$$C_{C_6H_6} = C^{\circ}_{C_6H_6} - C^{\circ}_{C_3H_6} X_P Y_{C_3H_6}^{Alquilados} \quad 2.22)$$

Por otro lado la concentración inicial de benceno se puede expresar en términos de la relación molar propileno-benceno y la concentración inicial del propileno. Al incorporar estos cambios en la ecuación 2.22) se obtiene lo siguiente:

$$C_{C_6H_6} = C^{\circ}_{C_3H_6} \left[\frac{1}{Rn_{C_6H_6}} - X_P Y_{C_3H_6}^{Alquilados} \right] \quad 2.23)$$

De la misma forma que para el benceno, tanto las concentraciones de los alquilados de benceno como las de los oligómeros de propileno se pueden poner en términos de la conversión del propileno:

$$C_A = C^{\circ}_{C_3H_6} X_P Y_{C_3H_6}^{Alquilados} \quad 2.24)$$

$$C_O = C^{\circ}_{C_3H_6} X_P (1 - Y_{C_3H_6}^{Alquilados}) \quad 2.25)$$

Al sustituir las ecuaciones 2.20), 2.23), 2.24) y 2.25) en las ecuaciones de rapidez, 2.18) y 2.19) y al simplificar la concentración inicial de propileno, obtenemos:

$$r_O = \frac{d[X_P (1 - Y_{C_3H_6}^{Alquilados})]}{d\Theta} = k_1 (1 - X_P) \quad 2.26)$$

$$r_A = \frac{d[X_P Y_{C_3H_6}^{Alquilados}]}{d\Theta} = k_2 (1 - X_P) C^{\circ}_{C_3H_6} \left[\frac{1}{Rn_{C_6H_6}} - X_P Y_{C_3H_6}^{Alquilados} \right] \quad 2.27)$$

Al dividir r_O , ecuación 2.26) entre r_A , ecuación 2.27), obtenemos una ecuación independiente del tiempo de residencia en términos de la conversión de propileno y el rendimiento hacia alquilados:

$$\frac{d[X_P - X_P Y_{C_3H_6}^{Alquilados}]}{d[X_P Y_{C_3H_6}^{Alquilados}]} = \frac{k_1}{k_2 C^{\circ}_{C_3H_6} \left[\frac{1}{Rn_{C_6H_6}} - X_P Y_{C_3H_6}^{Alquilados} \right]} \quad 2.28)$$

$$\frac{k_2}{k_1} \left[\int_0^{X_P} dX_P - \int_0^{X_P Y_{C_3H_6}^{Alquilados}} d[X_P Y_{C_3H_6}^{Alquilados}] \right] = \int_0^{X_P Y_{C_3H_6}^{Alquilados}} \frac{d[X_P Y_{C_3H_6}^{Alquilados}]}{C_{C_3H_6}^0 \left[\frac{1}{Rn_{C_6H_6}} - X_P Y_{C_3H_6}^{Alquilados} \right]} \quad (2.29)$$

Al integrar la ecuación y despejar la relación de constantes de rapidez la ecuación 2.29)

queda de la siguiente forma:

$$\boxed{R_{k_1}^{k_2} = \frac{k_2}{k_1} = - \frac{\ln \left(1 - Rn_{C_6H_6} \frac{C_{C_3H_6}}{X_P Y_{C_3H_6}^{Alquilados}} \right)}{C_{C_3H_6}^0 X_P (1 - Y_{C_3H_6}^{Alquilados})}} \quad (2.30)$$

Las unidades correspondientes de la $R_{k_1}^{k_2}$ son las mismas que se usan para la concentración inicial del propileno (litros/ mol).

b) Propileno orden uno / Benceno orden cero.

Al asignarle al benceno un orden cero la ecuación 2.18) permanece igual mientras que la ecuación 2.19) queda de la siguiente forma:

$$r_A = \frac{dC_A}{d\Theta} = k_2 C_{C_3H_6} \quad (2.31)$$

Al dividir la ecuación 2.31) entre la ecuación 2.18) obtenemos lo siguiente:

$$\frac{dC_A}{dC_O} = \frac{k_2}{k_1} \quad (2.32)$$

Si sustituimos las expresiones de C_A y C_O de las ecuaciones 2.24) y 2.25) en la ecuación 2.32) obtenemos:

$$\frac{d\left[C_{C_3H_6}^o X_P Y_{C_3H_6}^{Alquilados}\right]}{d\left[C_{C_3H_6}^o X_P (1 - Y_{C_3H_6}^{Alquilados})\right]} = \frac{k_2}{k_1} \quad 2.33)$$

Al separar los términos e integrar la expresión obtenemos lo siguiente:

$$S_{k_1}^{k_2} = \frac{k_2}{k_1} = \left[\frac{Y_{C_3H_6}^{Alquilados}}{1 - Y_{C_3H_6}^{Alquilados}} \right] \quad 2.34)$$

En este caso ya que los órdenes de reacción son el mismo para la expresión de la alquilación y de la oligomerización $S_{k_1}^{k_2}$ es una relación adimensional.

b) Propileno orden cero / Benceno orden uno.

Así como en el caso anterior la ecuación 2.18) permanece igual mientras que la ecuación 2.19) se simplifica a:

$$r_A = \frac{dC_A}{d\Theta} = k_2 C_{C_6H_6} \quad 2.35)$$

Al dividir la ecuación 2.35) entre la ecuación 2.18) obtenemos lo siguiente:

$$\frac{dC_A}{dC_O} = \frac{k_2}{k_1} \frac{C_{C_6H_6}}{C_{C_3H_6}} \quad 2.36)$$

En este caso se expresa la concentración de los alquilados como sigue:

$$C_A = C^{\circ}_{C_6H_6} X_B \quad 2.37)$$

Al sustituir las relaciones 2.20), 2.21), 2.25) y 2.37) en la relación 2.36) se obtiene:

$$\frac{d[C^{\circ}_{C_6H_6} X_B]}{d[C^{\circ}_{C_3H_6} X_P (1 - Y_{C_3H_6}^{Alquilados})]} = \frac{k_2}{k_1} \frac{[C^{\circ}_{C_6H_6} (1 - X_B)]}{[C^{\circ}_{C_3H_6} (1 - X_P)]} \quad 2.38)$$

Al simplificar las concentraciones iniciales de los reactivos se observa que la expresión 2.38) resulta ser adimensional, esto se debe a que a las ecuaciones 2.18) y 2.35) se les asigna el mismo orden de reacción:

$$\int_0^{X_B} \frac{d[X_B]}{[1 - X_B]} = \frac{k_2}{k_1} [1 - Y_{C_3H_6}^{Alquilados}] \int_0^{X_P} \frac{d[X_P]}{[1 - X_P]} \quad 2.39)$$

Integrando la ecuación y despejando la relación de constantes obtenemos:

$$\boxed{T_{k_1}^{k_2} = \frac{k_2}{k_1} = \left[\frac{1}{1 - Y_{C_3H_6}^{Alquilados}} \right] \frac{\ln[1 - X_B]}{\ln[1 - X_P]}} \quad 2.40)$$

2.2. Catalizadores.

Muy diversos son los catalizadores que se pueden emplear en la alquilación de benceno, entre otros, se han empleado catalizadores de Niquel sobre gama alúmina [36], arcillas pilareadas [37] y heteropoliácidos soportados en zirconia [38]. Sin embargo estos materiales presentan varios inconvenientes, ya sea que sus métodos de preparación son muy elaborados o requieren de sustancias muy peligrosas, que sus tiempos de vida son cortos o las condiciones en las que se llevaba a cabo la alquilación son muy drásticas. En principio los catalizadores deben tener propiedades ácidas, a las cuales se les atribuye la capacidad de realizar la alquilación. Para el desarrollo de este trabajo se escogen cuatro tipos de materiales:

1) Zeolita Natural

Dado el auge de las zeolitas, antes de preparar alguna, se prueba una zeolita natural (clinoptilolita). La zeolita natural requiere de un tratamiento previo para dejarla en su forma ácida: El sólido se muele en partículas de entre 50 y 80 mesh, después se somete a lavado con una solución de NaOH al 0.1 M, hasta eliminar los cloruros del sólido, se usa la prueba con AgNO_3 en los residuos del lavado para determinar si quedan cloruros. Después se filtra el sólido y se lava con agua hasta eliminar la sosa, esto se corrobora midiendo el pH del agua de lavado. Al sólido se le sumerge en una solución de NH_4NO_3 al 0.1 M y se deja agitando por una noche. Posteriormente se lava con suficiente agua para eliminar los iones nitratos y se seca por una noche a 100 °C para eliminar el exceso de agua. Por último se calcina a 500 °C por 12 horas, aquí se notará el desprendimiento de amoníaco.

2) γ -Alúminas Fluoradas

Se probó una serie de tres catalizadores con diferentes contenidos de flúor. El método de preparación que se realiza en trabajos previos [2, 13, 39] se lleva a cabo con la impregnación incipiente para depositar el flúor en la γ -alúmina. Dado que se necesitarían lotes grandes de catalizador para completar diversas pruebas se buscó mejorar el método de impregnación. Por ello se emplea la impregnación vía húmeda, así se prepararan hasta 500 gramos de catalizador por lote, sin que éste presente diferencias en sus propiedades catalíticas o texturales. A partir de la cantidad de alúmina a fluorar y el porcentaje teórico de flúor esperado, se puede calcular la cantidad de fluoruro de amonio anhidro a impregnar sobre la alúmina empleando la siguiente relación:

$$m_{\text{NH}_4\text{F}} = \frac{37 * \%F^{\text{teo}} * m_{\text{Al}}}{19(100 - \%F)} \quad 2.41)$$

La γ -Al₂O₃ Rhône Poulanc se muele hasta obtener un polvo de entre 100 y 150 mesh. También se empleó alúmina tipo Grilder (pellets de 1/8") la cual se impregna sin necesidad de molerla. Posteriormente se pesa la cantidad de alúmina a impregnar con flúor más un 30% debido a las pérdidas por calcinación y se pone en una estufa a 373 K (100 °C) durante una noche. Previo a la impregnación del flúor, la alúmina se calcina a 773 K (500 °C) por 18 horas. Después se pone en una campana de vacío o en un desecador hasta que alcance temperatura ambiente (aproximadamente 3 horas). Para preparar la solución de NH₄F, se añade la cantidad de fluoruro de amonio calculado a un vaso de precipitado y se le agregan 100 ml de agua desionizada por cada 10 gramos de alúmina a impregnar. Se pesa la alúmina (m_{Al}) ya calcinada. Para la impregnación se mezcla la solución de fluoruro de amonio con la alúmina (m_{Al}), se nota el desprendimiento del amoniaco. Se deja agitando la mezcla por una noche.

Posteriormente se mete la mezcla a ultrasonido por 3 horas agitándola para que no se asiente. Se deja a temperatura ambiente por dos horas. Después el catalizador se filtra y se lava con agua desionizada, empleando la misma cantidad que se usó para hacer la solución de fluoruro de amonio. Se deja el catalizador por una noche a 373 K (100 °C) y vacío de 20 cmHg para que salga el exceso de agua. Ya seca la alúmina se calcina a 723 K (450 °C) por 4 horas. Con este método se sintetizaron tres catalizadores diferentes, la siguiente tabla presenta la identificación y características distintivas en la preparación de los catalizadores de alúmina.

Tabla 3. Alúminas fluoradas. Síntesis.

Catalizador	Tipo de Alúmina	Tamaño de Partícula	% F ^{teo}
ALF-1	Rhône Poulanc	150 - 100 mesh	30
ALF-2	Rhône Poulanc	150 - 100 mesh	15
ALF-2AG	Gilder	Pellets 1/8 de pulgada	15

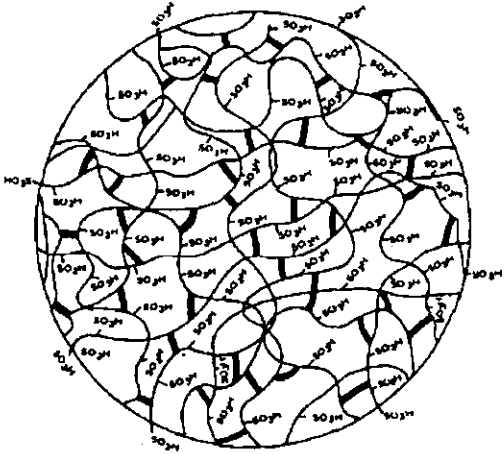
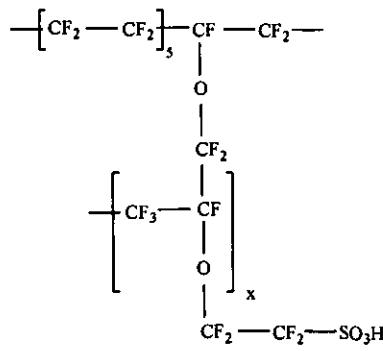
3) Resinas Sulfónicas Estireno-Divinilbenceno

Las resinas sulfónicas han probado ser sólidos ácidos de utilidad [12, 40, 41]. En este trabajo se estudian dos resinas macrorreticulares (Amberlyst-15 y XN1010) y una resina gel (Amberlyst-131). Las resinas empleadas son fabricadas por Rohm & Haas, estas resinas ya vienen en su forma ácida por lo que no es necesario someterlas a ninguna preparación, salvo secarlas a 100 °C durante una noche antes de someterlas a la reacción.

4) Nafión NR50

Sintetizada bajo licencia de E. I. Du Pont de Nemours & Co. es una resina gel hecha a base de tetrafluoroetileno y está considerada como un catalizador superácido según varios estudios [42, 43]. De igual manera que las resinas sulfónicas la Nafión requiere de ser secada a 100 °C durante una noche antes de usarse en la reacción. En la tabla 4 se muestran algunas características de las resinas que se estudian en este trabajo [44, 45, 46].

Tabla 4. Características de las resinas de intercambio iónico.

Propiedad	Amberlyst-131	Amberlyst-15	XN1010	Nafión NR50
Matriz Polimérica	Estireno	Estireno	Estireno	Tetrafluoroetileno
Copolímero	Divinilbenceno	Divinilbenceno	Divinilbenceno	Ácido Perfluorosulfónico
Entrecruzamiento	1 %-5 %	20 %-25 %	~ 75 %	No disponible
Diámetro de Partícula	0.7-0.8 mm	0.65-0.8 mm	0.65-0.8 mm	1-2 mm de largo
Grupo funcional	Grupo Sulfónico -SO ₃ H	Grupo Sulfónico -SO ₃ H	Grupo Sulfónico -SO ₃ H	Grupo del Ácido Perfluorosulfónico -OC ₂ F ₄ -SO ₃ H
Temperatura de Degradación	130 °C	150 °C	150 °C	180 °C
Estructura	 <p>— Cadenas de Poliestireno — Matriz de Divinilbenceno</p>			 $\begin{array}{c} \text{---} [\text{CF}_2 \text{---} \text{CF}_2]_5 \text{---} \text{CF} \text{---} \text{CF}_2 \text{---} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CF}_2 \\ \\ \left[\text{CF}_3 \text{---} \text{CF} \right]_x \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CF}_2 \text{---} \text{CF}_2 \text{---} \text{SO}_3\text{H} \end{array}$

2.3. Identificación de los Productos de Reacción.

La caracterización de la corriente de salida del reactor se hace a través de la cromatografía de gases empleando algunas de sus variantes conforme a las referencias citadas [35, 47]. El análisis da como resultado una base de datos para todos los catalizadores, ya que éstos generan casi los mismos compuestos. Por ejemplo en las resinas de intercambio iónico predominan los polialquilados, en las alúminas fluoradas y la zeolita se producen los oligómeros de propileno, además del cumeno y polialquilados. Debido a que las alúminas fluoradas generan la mayor cantidad de subproductos y que abarcan a los subproductos que aparecen con las resinas, se emplea la alúmina ALF-1 en la reacción de propilación de benceno, para la identificación de los compuestos. Las condiciones de reacción fueron: $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 100\text{ psig}$, $Rn_{\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_6\text{H}_6} = 5.8\text{ moles de C}_3\text{H}_6/\text{mol de C}_6\text{H}_6$, $\Theta = 111.25\text{ min}$. Para hacer estas determinaciones se condensan los productos a la salida del reactor y después son inyectados en los tres sistemas cromatográficos.

En la figura 15 se muestran cromatograma completo de la alquilación con ALF-1 además de un segmento del mismo correspondiente a la zona entre el propileno y el benceno. En este detalle del cromatograma se puede observar que hay zonas donde están agrupados los compuestos, encontrando entre el pico de propileno y el del benceno la mayor cantidad de subproductos. En el detalle del cromatógrafo se observan tres segmentos en las que se separan los compuestos.

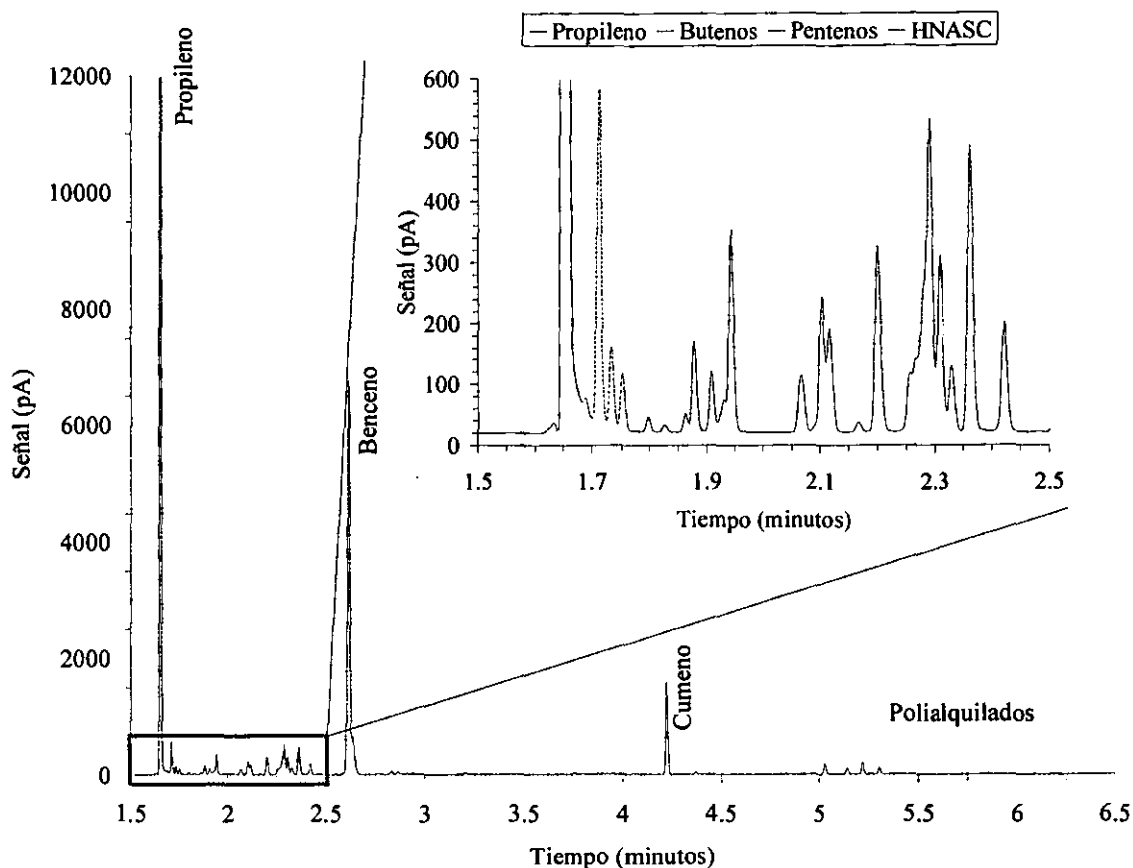


Figura 15. Cromatogramas de la corriente de salida del reactor empleando la ALF-1 como catalizador en la identificación de los subproductos.

Estos segmentos se separan debido a que se tienen tres clases de hidrocarburos, que se agrupan según el número de carbonos que los constituyen, como se ve más adelante. Así en la zona comprendida entre el propileno y el benceno se tiene un primer segmento cercano al propileno constituido principalmente de olefinas de cuatro carbonos, que nombramos en adelante como la zona de los *butenos*; la segunda zona también está formada principalmente de olefinas pero de cinco carbonos, a esta zona se nombra como de la zona de *pentenos*; por último la tercera zona se forma de los hidrocarburos no aromáticos de seis carbonos (HNASC), aquí la distribución de los hidrocarburos no es exclusiva de las olefinas, sino que existen una serie de compuestos como isoparafinas, naftenos e incluso olefinas cíclicas.

La razón de la variedad de los compuestos presentes en este segmento, se debe principalmente a que cuando el propileno se oligomeriza lo primero que forma son compuestos con números de carbono múltiplos de sí mismo esto es hidrocarburos de 6, 9, 12... carbonos [29], pero los primeros que se forman son los de seis carbonos.

Al producirse las olefinas de seis carbonos, la naturaleza ácida del catalizador permite la isomerización de dichas olefinas, lo que forma los metil-pentenos, también la ciclización es posible dando como resultado compuestos como el metilciclopentano. Otra reacción secundaria que permite la acidez del catalizador es la transferencia de hidrógeno que forma las isoparafinas como los metil pentanos y las olefinas cíclicas como el metilciclopenteno.

Existe una cuarta zona de oligómeros de propileno formada por compuestos de siete carbonos que está después del benceno, principalmente se forma de olefinas, sin embargo su concentración no es tan alta como la de los hidrocarburos de seis carbonos. Los procesos de formación de éstos subproductos son similares a los que se explican para los compuestos del segmento de los hidrocarburos no aromáticos de seis carbonos.

- 1) **Análisis Detallado de Hidrocarburos (ADH):** Se empleó un cromatógrafo Varian Star 3400 Serie CX con una columna Petrocol de 100 metros con la temperatura del inyector a 250 °C y una presión de 25 psi de hidrógeno, la rampa de calentamiento se muestra en la figura siguiente, la temperatura del detector estaba a 300 °C los flujos de los gases eran 300 cm³/min de aire, 30 cm³/min de hidrógeno y del auxiliar y la fase móvil 30 cm³/min. La identificación de los compuestos se hace a partir del Índice de Retención basados en el análisis P.I.A.N.O.

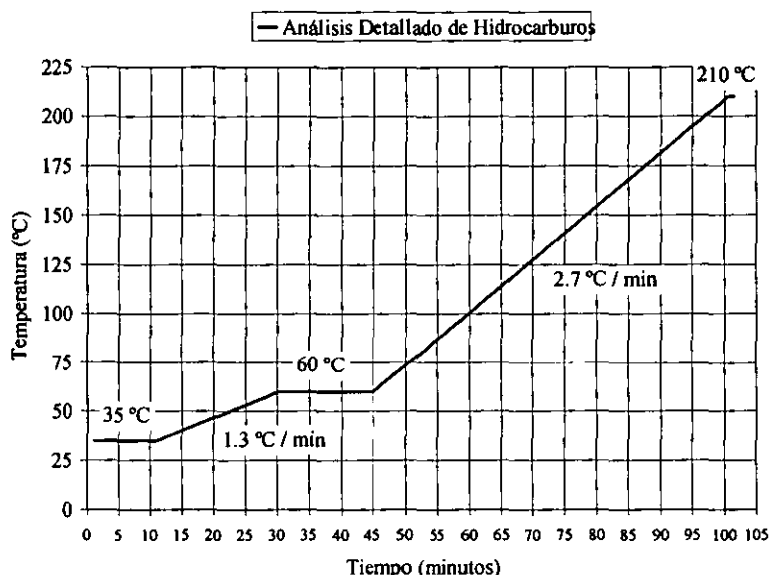


Figura 16. Rampas de temperatura para el cromatógrafo en el ADH.

- 2) **Sistema Acoplado (Cromatógrafo de Gases-Espectro de Masas):** Este análisis fue realizado bajo las mismas condiciones que el ADH con la diferencia de las rampas de temperatura del cromatógrafo que se muestran en la figura 17, con este método se identificaron algunos oligómeros de propileno pero principalmente fueron los polialquilados de benceno los que se identificaron.

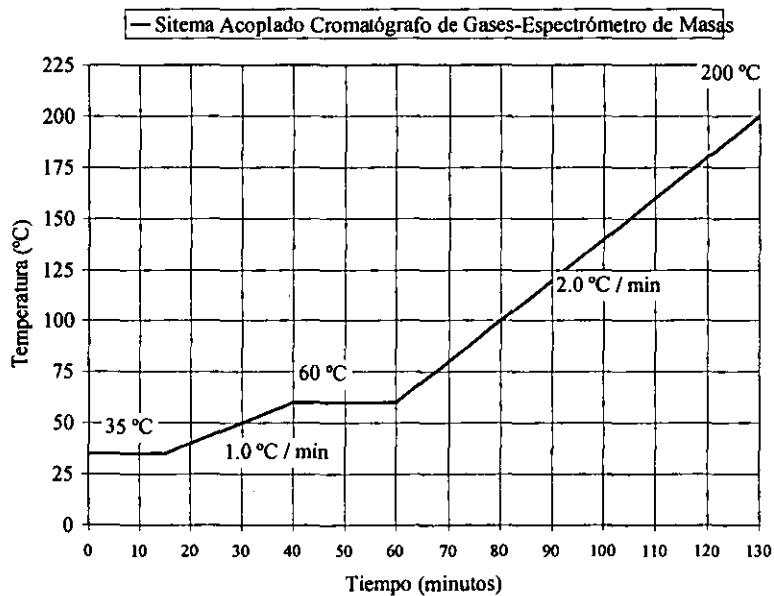


Figura 17. Rampa de temperaturas para los sistemas acoplados.

- 3) **Sistema Acoplado Cromatógrafo de Gases-Infrarrojo:** Este método se desarrolló en un cromatógrafo HP 5965B con un fotodetector MTC enfriado con nitrógeno líquido. Las condiciones de las secciones del instrumento son las mismas que las del sistema acoplado con el espectrómetro de masas. Con éste método se identificaron principalmente los oligómeros de propileno.

Para el análisis ADH fueron inyectados algunas de las n-parafinas desde el n-Butano hasta el n-Pentadecano para identificar las posiciones relativas de los compuestos formados a través de sus índices de retención. El tolueno fue adicionado como eluyente en la muestra inyectada. Posterior al n-Dodecano y hasta el n-Pentadecano se desconoce que son estos compuestos. Fueron en total 147 los compuestos detectados por ésta técnica.

A continuación se presentan diversos segmentos del cromatograma de la ALF-1, cada segmento corresponde a una zona de hidrocarburos. Para cada cromatograma se explica como se identifica cada compuesto y se van mostrando tanto los espectros de infrarrojo como los de masas con los que se identifican.

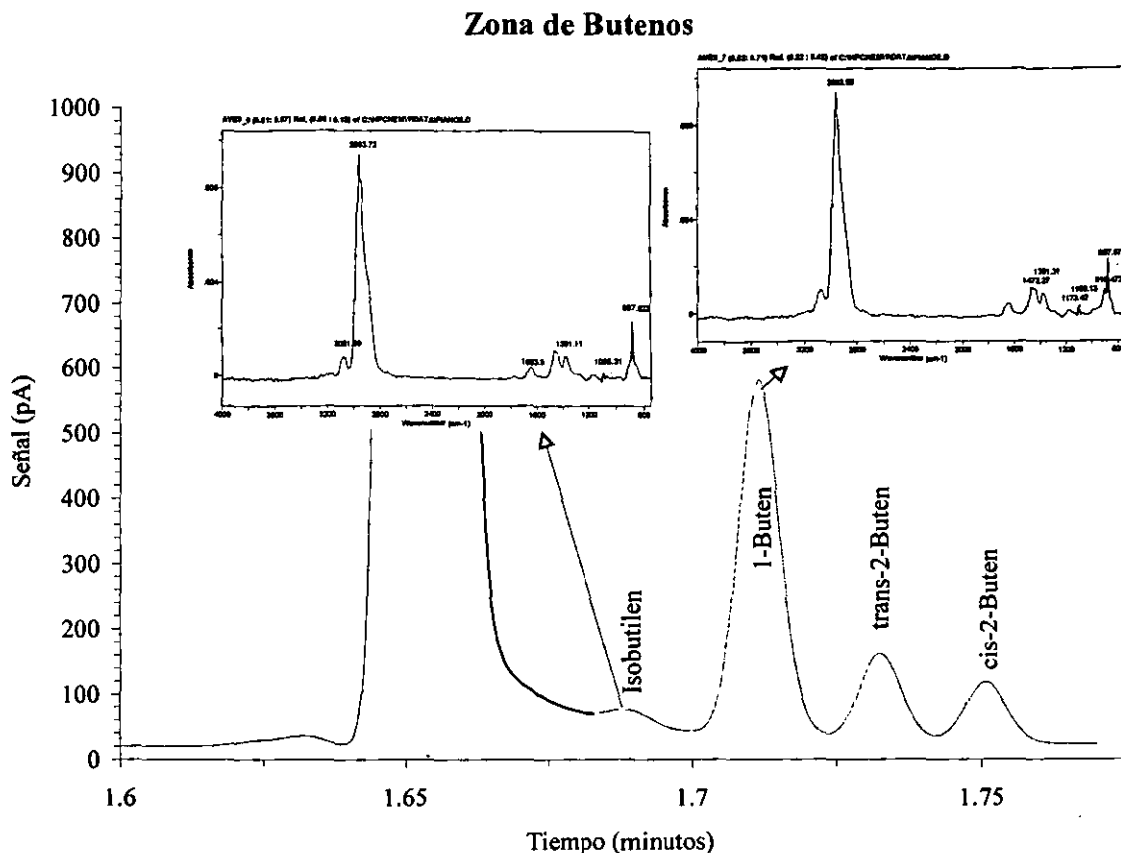


Figura 18. Identificación de compuestos para la zona de butenos.

La figura 18 muestra el segmento de cromatograma correspondiente a la zona de los butenos. Los 2-butenos están identificados por el método ADH y ya que se disponía de estos compuestos su identificación fue directa. Es a través del sistema acoplado con el infrarrojo que se identifican el 1-buteno y el isobutileno, los espectros se muestran en la misma figura. El espectro del infrarrojo también confirma la presencia del n-butano, sin embargo su concentración con respecto de los butenos es mucho muy pequeña que incluso su pico se pierde en el cromatograma entre el 1-buteno y el trans-buteno.

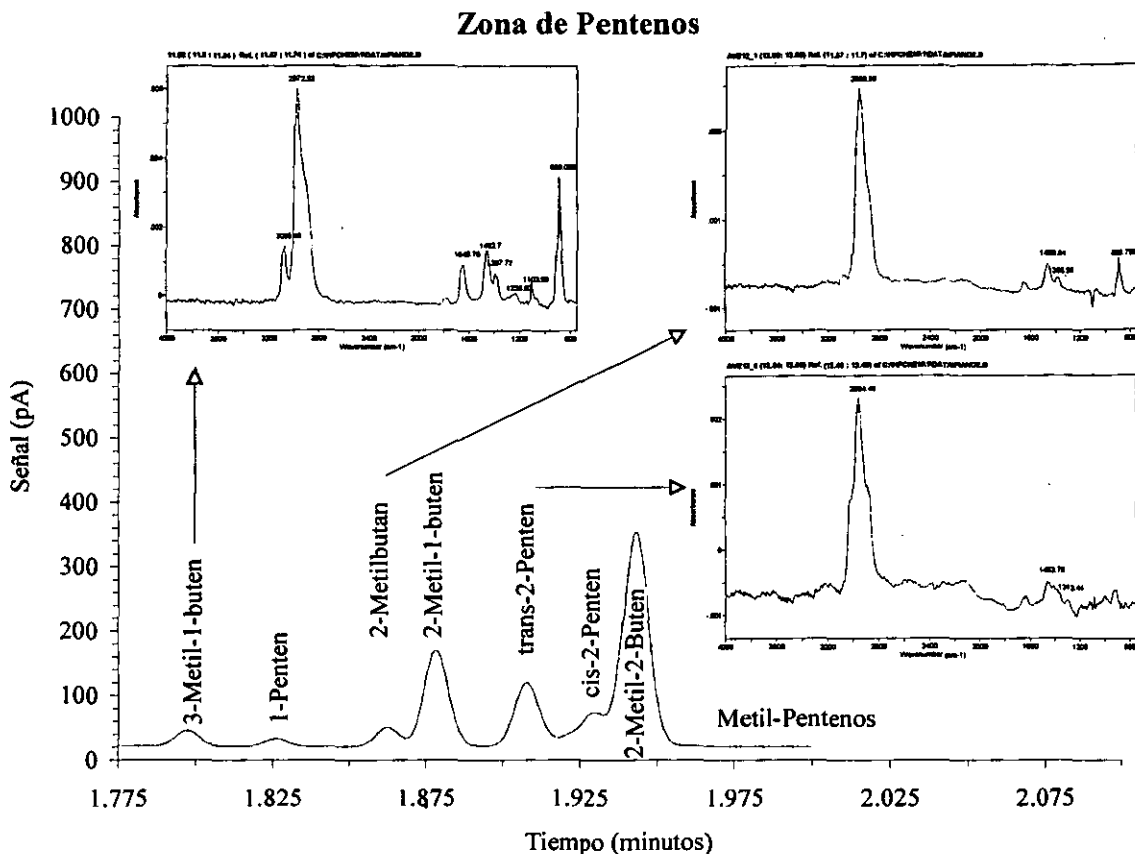
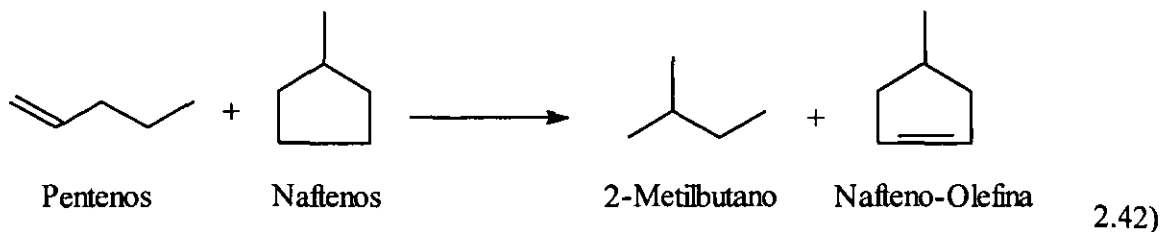
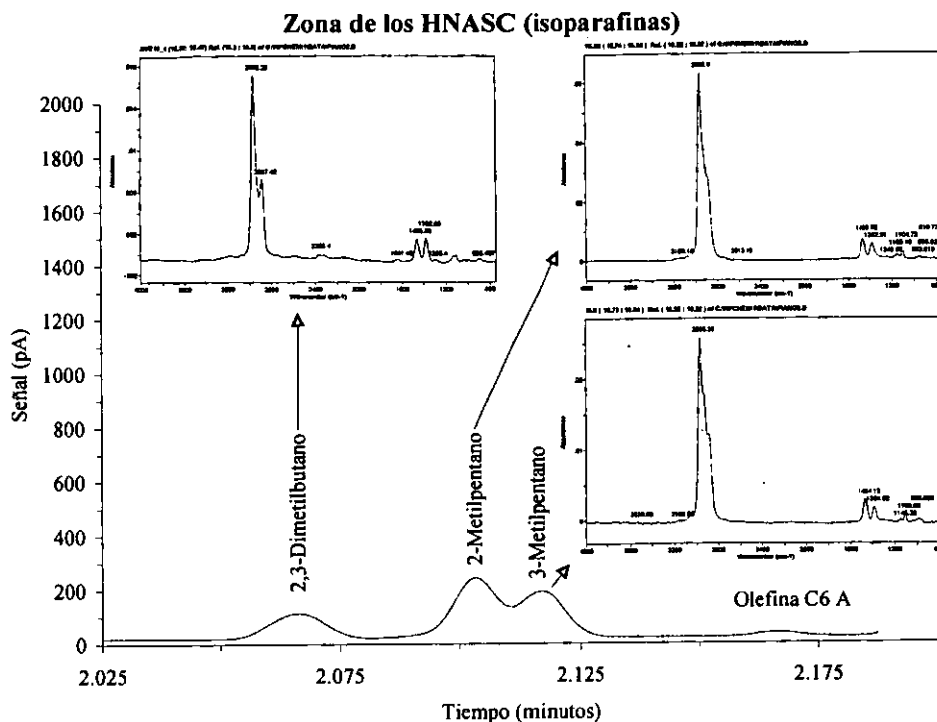


Figura 19. Identificación de compuestos para la zona de pentenos.

En la zona de los pentenos, todos los compuestos son identificados a partir del método AHD, figura 19, la confirmación de tres de los compuestos fue a través del infrarrojo, dentro de los tres compuestos identificados uno de ellos es una isoparafina lo que sugiere que hay la presencia de las reacciones de transferencia de hidrógeno entre las olefinas.



a) Segmento de isoparafinas.



b) Segmento de olefinas y naftenos.

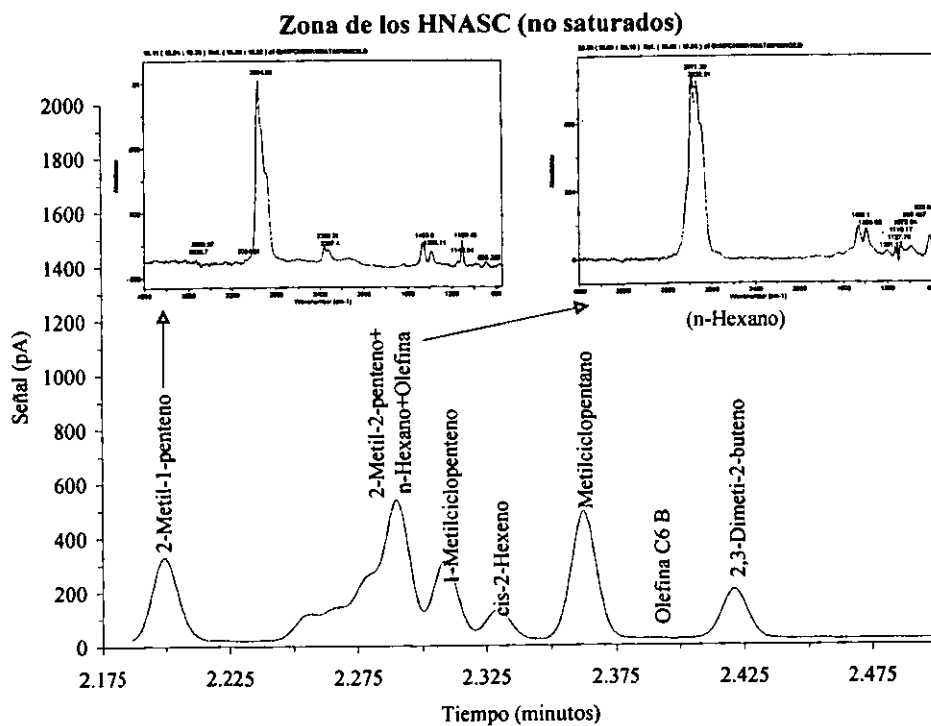


Figura 20. Identificación de compuestos para la zona de los HNASC.

En la figura 20 se muestran los detalles del cromatograma correspondientes a la zona de los HNASC. Ya que en esta zona se tiene la mayor cantidad de subproductos presentes, la identificación precisa de los compuestos se hace más difícil. El infrarrojo resulta ser una técnica muy útil para la identificación de los compuestos de esta zona.

A pesar de la gran cantidad de compuestos diferentes, se pueden distinguir dos partes dentro de esta zona: una parte abundante en isoparafinas de seis carbonos (figura 20.a), donde son identificados por el método de infrarrojo el 2,3-dimetilbutano y los Metilpentanos; una segunda parte abundante en compuestos no saturados como los son las diferentes olefinas, los naftenos (metilciclopentano) y las nafteno-olefinas (1-metilciclopenteno), (figura 20 b). De esta zona se identifica al 1-metil-penteno y al n-hexano por el método de infrarrojo. Ya que es bajo las condiciones cromatográficas que se emplean en esta prueba es difícil separar algunos compuestos se decide integrar al 2-metil-2-penteno y al n-hexano como un mismo compuesto, tomando en cuenta que la olefina es el compuesto principal.

El resto de los compuesto se identifican por el ADH en la columna de 100 metros. Hay además una confirmación por la técnica acoplada del espectrómetro de masas correspondiente al 2-metilpenteno y al 3-metilpentano.

La presencia de las isoparafinas demuestra la existencia de las reacciones de transferencia de hidrógeno entre las olefinas de seis carbonos. Ahora bien de esta reacción quedan compuestos deficientes de hidrógeno como el 1-metilciclopenteno y probablemente las olefinas C6 A y C6 B.

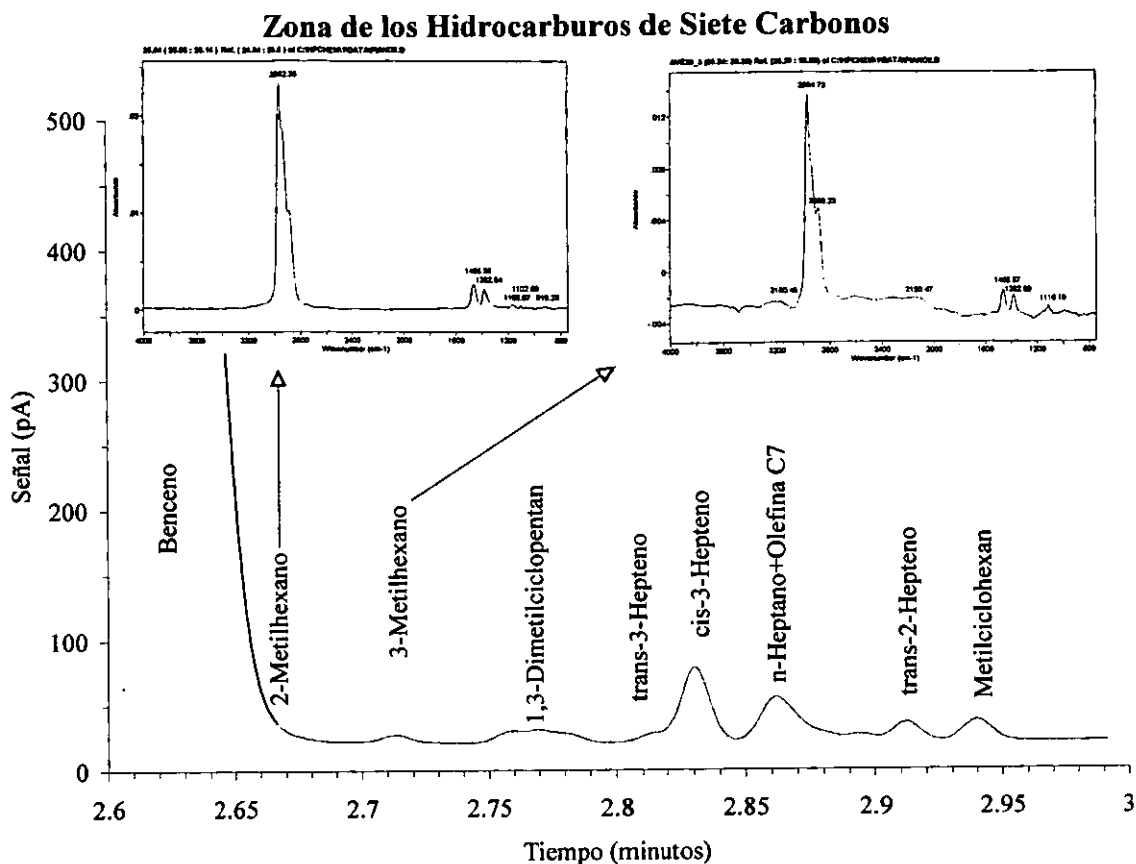


Figura 21. Identificación de compuestos para la zona del benceno y los hidrocarburos de siete carbonos.

En la zona comprendida para los hidrocarburos de siete carbonos la mayor parte de los compuestos se identifica a través del ADH se confirma en el caso de dos isoparafinas a través del infrarrojo que eran metilhexanos. Cabe recordar que la concentración de este grupo de compuestos es relativamente baja en comparación con el resto de los grupos.

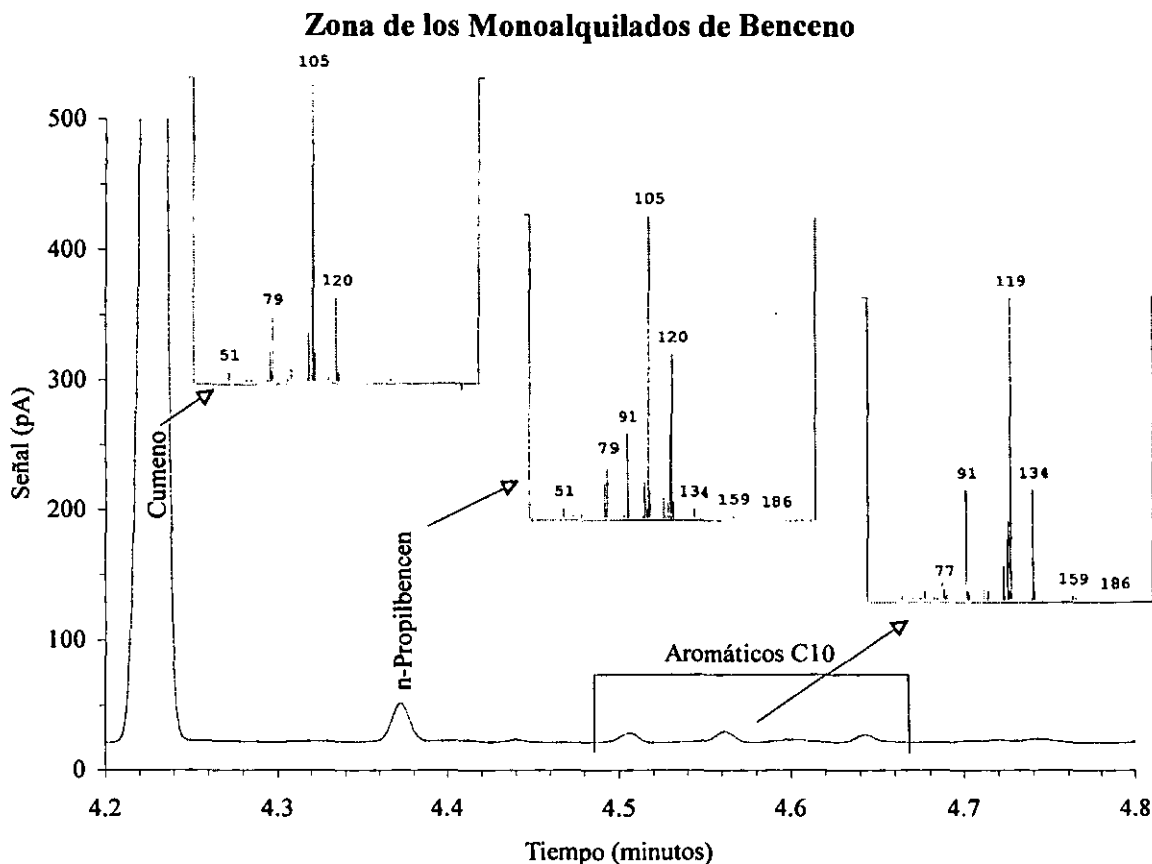


Figura 22. Identificación de compuestos para la zona de los monoalquilados de benceno.

Dentro de esta zona se identifican la mayoría de los compuestos por el ADH y se confirmaron por espectro de masas el cumeno y el n-propilbenceno. Sin embargo a pesar de que el espectro de masas identifica compuestos aromáticos de diez carbonos no se determina con exactitud que compuestos son ya que la base de datos disponible en el espectrómetro de masas no contiene a estos compuestos. Es muy posible que los aromáticos de diez carbonos provengan de la alquilación de benceno con butenos ya que de estas olefinas hay una concentración lo suficientemente alta para ello. El n-propilbenceno es posible que provenga de la isomerización del cumeno formado.

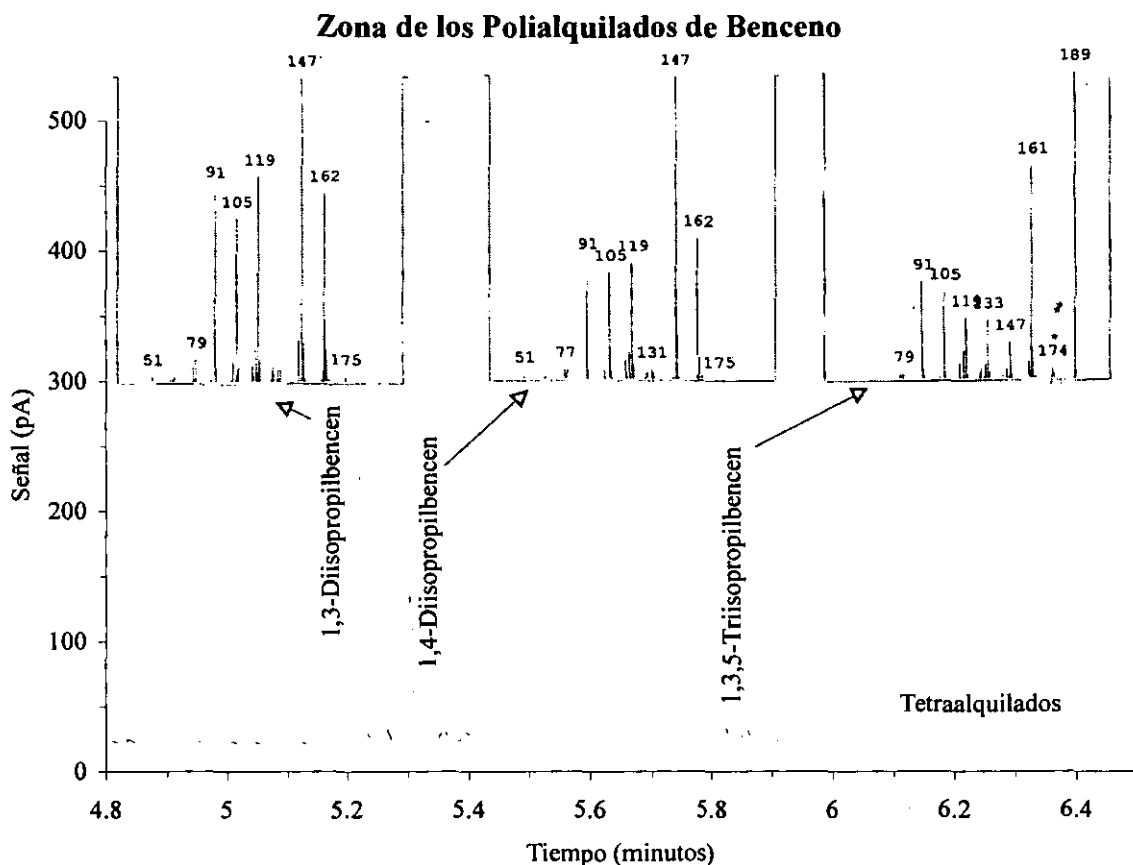


Figura 23. Identificación de compuestos para la zona de los polialquilados de benceno.

En la zona correspondiente a los polialquilados de benceno, la confirmación de estos compuestos se hace, en primer lugar por identificación directa, esto es inyectando una muestra de los compuestos (1,3-diisopropilbenceno, 1,4-diisopropilbenceno, 1,3,5-triisopropilbenceno y el 1,2,4,5-tetraisopropilbenceno). Espectrometría de masas confirma algunos de estos compuestos, figura 23, los dialquilados (peso molecular 162), dos compuestos de peso molecular 204 correspondientes a los trialquilados mostrados en la figura 23 y por último al menos un compuesto de peso molecular 246 correspondiente al tetraalquilado. Como en el caso de los aromáticos de diez carbonos algunos de estos compuestos no pueden ser identificados con precisión, sin embargo al menos se conocen sus pesos moleculares.

Tabla 5. Base de datos de los productos de la reacción de propilación de benceno.

30 m	100 m	COMPUESTOS
1.610	9.95	Metano
1.635	10.17	Propileno
1.670	10.60	Isobutileno
1.690	10.79	1-Buteno
1.710	10.99	Trans-2-Buteno
1.730	11.16	cis-2-Buteno
1.775	11.55	3-Metil-1-buteno
1.805	11.88	1-Penteno
1.840	12.13	2-Metilbutano
1.855	12.25	2-Metil-1-buteno
1.885	12.47	Trans-2-Penteno
1.910	12.64	cis-2-Penteno
1.920	12.74	2-Metil-2-buteno
2.005	13.60	4-Metil-1-penteno
2.005	13.67	3-Metil-1-penteno
2.040	13.88	2,3-Dimetilbutano
2.055	13.95	2-Metilpentano
2.105	14.37	3-Metilpentano
2.147	14.4	Olefina C6 A
2.210	14.48	2-Metil-1penteno
2.265	14.95	2-Metil-2-penteno+n-C6H14+C6H12
2.280	15.15	1-Metilciclopenteno
2.300	15.25	cis-2-Hexeno
2.340	15.42	Metilciclopentano
2.376	15.6	Olefina C6 B
2.395	15.8	2,3-Dimetil-2-buteno
2.520	16.6	Benceno

30 m	100 m	COMPUESTOS
2.580	16.95	2-Metilhexano
2.620	17.01	3-Metilhexano
2.680	18.21	1,3-Dimetilciclopentano
2.720	18.67	trans-3-Hepteno
2.740	19.15	Cis-3-Hepteno
2.750	19.49	n-Heptano+Olefinas C7
2.820	20.04	trans-2-Hepteno
2.850	20.34	Metilciclohexano
3.770	23.75	Etilbenceno
4.150	25.95	Cumeno
4.300	26.94	n-Propilbenceno
4.500	27.97	Aromático C10A
4.550	28.26	Aromático C10B
4.630	28.86	Aromático C10C
5.150	32.93	1,3-Diisopropilbenceno
5.190	33.28	1,2-Diisopropilbenceno
5.240	33.53	1,4-Diisopropilbenceno
5.760	37.78	Trialquilado A
5.800	38.48	1,3,5-Triisopropilbenceno
5.880	39.1	Trialquilado B
6.000	41.91	Tetraalquilado
6.200	43.52	1,2,4,5-Tetraisopropilbenceno

Es así como se conforma la lista de los 49 compuestos más representativos identificados como productos de la reacción de propilación de benceno. En la tabla 5 además se incluyen los tiempos de retención en donde se localizan dichos compuestos para las dos columnas que se emplean durante los análisis cromatográficos.

2.4. Caracterización de los Catalizadores.

Para complementar este estudio se realizan las pruebas de caracterización a los catalizadores antes de la reacción y en algunos casos después de la reacción, sobre todo para comparar las propiedades de los distintos catalizadores sometidos a las mismas condiciones de reacción. En los capítulos siguientes se indica de que pruebas de actividad se toman los catalizadores usados para su caracterización.

Tabla 6 Técnicas empleadas para la caracterización de los catalizadores de alquilación.

Técnica de Caracterización	Parámetro que se busca analizar o cuantificar	Grupo de catalizadores	Condición del Catalizador
Fisisorción de Nitrógeno	Área Específica. Volumen de poro. Distribución del tamaño poros.	Todos	Nuevos Usados
Quimisorción de Amoniacó	Acidez. (NTSA)	Todos	Nuevos Usados
Quimisorción de Propileno	Acidez. Accesibilidad de uno de los reactivos a los sitios ácidos.	Resinas ALF-2AG	Nuevos
TPD de Amoniacó	Acidez. (NTSA) Distribución de la Acidez.	Todos	Nuevos
Espectroscopia de Infrarrojo	Estudio de los grupos que conforman el catalizador. Buscar residuos de hidrocarburos.	Resinas ALF-2AG	Nuevos Usados
Termogravimetría (TG) Termogravimetría Diferencial (DTG)	Comparativo de la pérdida de peso en sólidos nuevos y usados. Estudio de las transiciones.	Resinas ALF-2AG	Nuevos Usados
Difracción de Rayos X	Estudio e identificación de las fases cristalinas.	Alúminas	Nuevos Usados
Fluorescencia de Rayos X	Determinación del porcentaje de flúor en las alúminas.	Alúminas	Nuevos
Microscopia Electrónica	Estudio de la morfología.	ALF-2AG	Nuevo
Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)	Análisis Elemental.	Alúminas	Nuevos

La *fisisorción de nitrógeno* se lleva a cabo en un equipo Autosorb-1C de la compañía Quantachrome. Las muestras previamente a su análisis son sometidas a pretratamiento, que consiste en calentar el sólido, 120 °C para las resinas y 300 °C para las alúminas y la zeolita, dentro de una celda de cuarzo conectada a una línea de vacío a 5 mtorr, durante unas 24 horas. Para todos los casos se emplea el método B.E.T. con nitrógeno para calcular el área específica de los sólidos, bajo la suposición de una geometría cilíndrica en la forma de los poros se calculan tanto el volumen como el diámetro de poros promedio y los resultados de la distribución del tamaño de poros se calculan a partir del método B.J.H. incorporado en el programa de computo del equipo.

Los análisis de *quimisorción de amoníaco y de propileno* [67] se realizan en el equipo Autosorb-1C de la compañía Quantachrome. El procedimiento es el mismo en cuanto al pretratamiento de las muestras. Para el análisis se usaron respectivamente amoníaco al 99.5 % de pureza y propileno grado polímero al 97.5 % de pureza. La temperatura para los análisis con amoníaco fue de 40 °C. El equipo genera una curva de milimoles de gas adsorbido por gramo de catalizador contra la presión del gas en el sistema al estar en equilibrio con el sólido, de esta curva se busca una isoterma de adsorción, tipo Langmuir, de la cual por el *Método de Extrapolación* se calcula, para el caso del amoníaco la cantidad total de sitios ácidos presentes. El cálculo que se hace mediante el *Método de Extrapolación*. Dado que se considera que el coeficiente estequiométrico entre el propileno y el sitio ácido es igual a uno, el valor obtenido en la adsorción de propileno representa la cantidad de sitios ácidos a los cuales este gas es accesible a la temperatura de análisis.

El análisis de *desorción por temperatura programada (TPD) de amoníaco* se lleva a cabo en un equipo construido en la Facultad de Química que trabaja con un detector de conductividad térmica [48]. Las muestras se dejaron una noche a 120 °C en una estufa de vacío, posteriormente se calentaron con un flujo de helio de 100 cm³/min. dentro del equipo por 2 horas a 125 °C para las resinas y a 400 °C para las alúminas y la zeolita. Posteriormente se adsorbe sobre la muestra el amoníaco a 25 °C, al hacerle pasar un flujo de 100 cm³/min. de una mezcla de amoníaco al 4 % en volumen en helio durante 1 hora. Una vez que se ha asegurado que no hay amoníaco presente en las líneas se procede al análisis haciendo pasar un flujo de 150 cm³/min. de helio a la muestra y calentándola desde 25 °C hasta 550 °C a una rapidez de calentamiento de 10 °C/min. Para el caso de las resinas se sabe que hay degradación térmica, y que también la temperatura de degradación se ve afectada cuando las resinas han adsorbido cualquier sustancia (amoníaco) [45, 48] por ello se realiza un blanco para ellas, esto es llevar a cabo todos los pasos del TPD pero sin adsorberles amoníaco.

Los análisis de *espectroscopia de infrarrojo* se realizan en un equipo Perkin Elmer 1605 FTIR que forma parte de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (U.S.A.I.), las muestras se analizan en pastilla e intencionalmente no se les somete a pretratamiento alguno, ya que se desea encontrar rastros de posibles hidrocarburos en los catalizadores usados. Los espectros se corren desde longitudes de 400 a 4000 cm⁻¹.

Los estudios de *termogravimetría y análisis térmico diferencial* se llevan a cabo en la U.S.A.I. en un equipo STAR System de Mettler Toledo, de igual forma que en el infrarrojo no se les hace pretratamiento a las muestras. Estas muestras se corren con una rampa de 10 °C por minuto en atmósfera de nitrógeno desde temperatura ambiente hasta 550 °C.

Los análisis de *difracción de rayos X* se llevan a cabo en la U.S.A.I., los difractogramas se obtienen en un difractómetro Siemens D500 que cuenta con ánodo de Cu K_{α} , usando una potencia de 35 kV y 30 mA. Los espectros se comparan contra la base de datos disponible en el equipo para identificar las fases de γ -alúmina y los compuestos de aluminio-flúor.

La *fluorescencia de rayos X* se lleva a cabo en la U.S.A.I. Se usa un espectrómetro secuencial Siemens SRS 3000 de dispersión de longitud de onda. El equipo cuenta con un ánodo de Rh y se usa una potencia de 30 kV y 60 mA. Para el análisis del flúor se emplea la línea característica $K_{\alpha 1,2}$, con un cristal analizador OVO55, un colimador grueso(0.46°), para elementos de bajo peso atómico se usa un detector de flujo, este requiere del paso de un flujo de una mezcla Argón (90%) y Metano(10%), además de un detector de centelleo a vacío donde se pone la muestra del sólido. Para el análisis cuantitativo se prepararon una serie de 6 muestras estándares para obtener la curva de calibración del instrumento. Se emplea una mezcla de gamma-alúmina y AlF_3 , previamente calcinadas a $550^{\circ}C$ por 4 horas, para dar un intervalo de concentración entre cero y 33.56% de flúor. Tanto los estándares como las muestras problema (1.32 g) se secan por 24h a $120^{\circ}C$, se muelen en un molino Spex por 5 minutos usando vial de alúmina y se prensan usando (2.68 g) cera Hoeschst como aglutinante a 20 dinas de presión por 40 segundos. Se elabora un programa analítico para medir las muestras estándares usando las condiciones mencionadas en el párrafo anterior. La curva de calibración se obtiene de la regresión lineal de la intensidad (Kcps) en función de la concentración ($\%F^{FRX}$).

Los análisis de *EDS* se llevan a cabo bajo las siguientes condiciones:

Column: JEOL 6300.Pioneer	Stage X: 0
Charge: 100	Stage Y: 0
Take-off angle: 30	Stage Z: 0
Accelerating voltage: 15	Stage tilt: 0
Magnification: 8000	Stage rotation: 0
Livetime: 100	Window type: norvar
Beam current: 1	Window thickness: 0.3
Beam spot size: 0	Coating material: Al
Beam location: 0,0	Coating thickness: 0.04
Deadtime: 78.996	Contact material: Au
Channels: 2048	Contact thickness: 0.02
Channel width: 10	Contamination thickness: 0
Working distance: 15	Contamination material: none
Detector type: Silicon/Lithium	Crystal thickness: 3

Para calcular el porcentaje de flúor se descuentan las marcas propias de los elementos que se le añadieron como lo es el sodio, el paladio y el oro (contact material), que se usan en la técnica para la preparación de las muestras.

Capítulo 3. Alquilación de Benceno con Alúminas Fluoradas y Zeolita.



En este capítulo se discuten los resultados de diversas pruebas de actividad realizadas a las alúminas y a la zeolita natural al someterlas a distintas condiciones de operación. Las primeras cuatro secciones del capítulo reportan los resultados de los experimentos propuestos, entre estos resultados se muestra la conversión de los reactivos, el rendimiento hacia las diferentes familias de productos o la composición a la salida del reactor en función de la variable que se analiza. Después se retoman algunos de estos resultados para formular primero el esquema de reacción y posteriormente hacer un análisis cinético donde primero se comprueba cual de los modelos propuestos por las ecuaciones 2.30), 2.34) y 2.40) es el que representa mejor los datos, para luego comparar la actividad relativa entre los distintos catalizadores.

Dentro de las variables que se manejan para hacer los distintos análisis están el tiempo de residencia (Θ), la relación molar propileno-benceno al inicio ($Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$), la temperatura (T) y el tiempo de contacto del catalizador con los reactivos (TOS). Adicionalmente se tienen pruebas hechas para la ALF-2 y ALF-2AG de dealquilación del 1,4-Diisopropilbenceno, además de algunas pruebas alimentando solamente propileno al reactor y pruebas a diferentes presiones (P) para la ALF-1.

3.1. Pruebas de Actividad con ALF-2AG.

Para la alúmina ALF-2AG se tienen una serie de experimentos donde en ausencia de benceno, se va modificando la cantidad de propileno que se alimenta al reactor, tabla 7. Estas pruebas están hechas no solo para confirmar los subproductos de reacción identificados en el capítulo 2 sino que se retoman posteriormente para establecer de manera más clara el esquema de reacción por parte de los subproductos del propileno.

Pruebas con Propileno.

Tabla 7. Condiciones de operación a diferentes tiempos de residencia en ausencia de benceno con ALF-2AG.

Θ min.	R_n $\frac{C_3H_6}{C_6H_6}$	W gramos	T °C	P psi	$F_{C_3H_6}^v$ cm ³ /min	$F_{N_2}^v$ cm ³ /min	$F_{C_6H_6}^v$ cm ³ /min.	TOS min.
1.5	∞	0.1	350	100	1.05	75.95	-	360
5.9		0.1			2.7	15.3		
7.3		0.5			1.05	75.95		
29.3		0.5			2.7	15.3		

En la figura 24 está la gráfica que relaciona la conversión del propileno con el tiempo de residencia para la serie de experimentos de la tabla 7. Aunque conversión del propileno en este caso no sobrepasa el 35 % para el mayor tiempo de residencia, se puede inferir por la forma de la curva que si se aumentara aún más el tiempo de residencia la conversión del propileno aumentaría.

Capítulo 3. Alquilación de Benceno con Alúminas 3.1. Pruebas de Actividad con ALF-2AG.
Fluoradas y Zeolita.

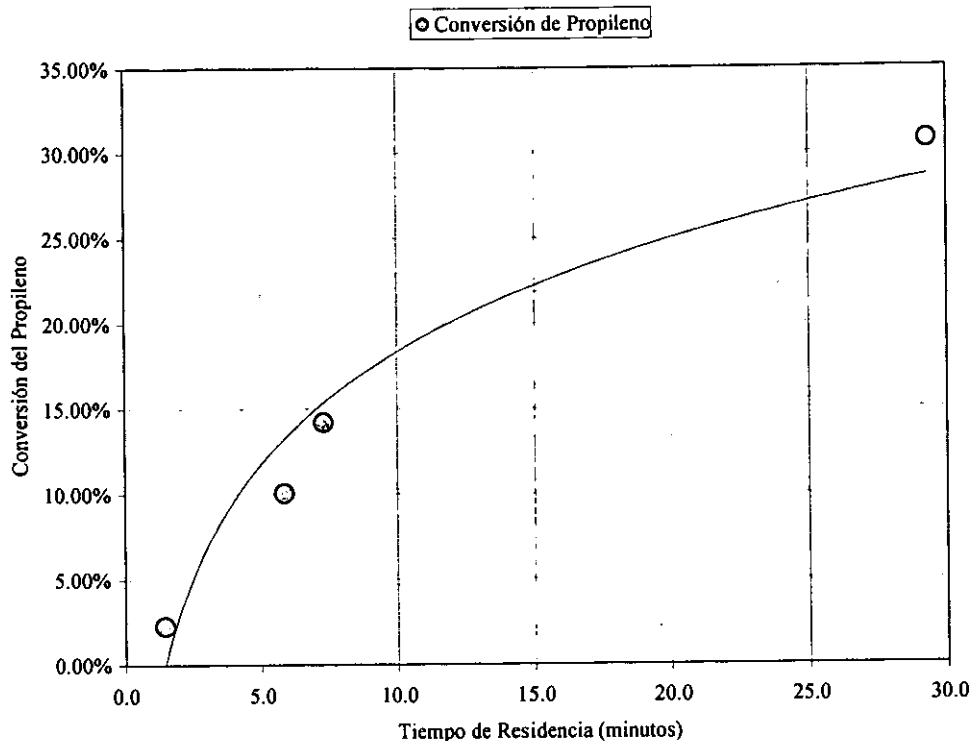


Figura 24. Gráfica de las conversiones de propileno contra el tiempo de residencia, en ausencia de benceno con ALF-2AG.

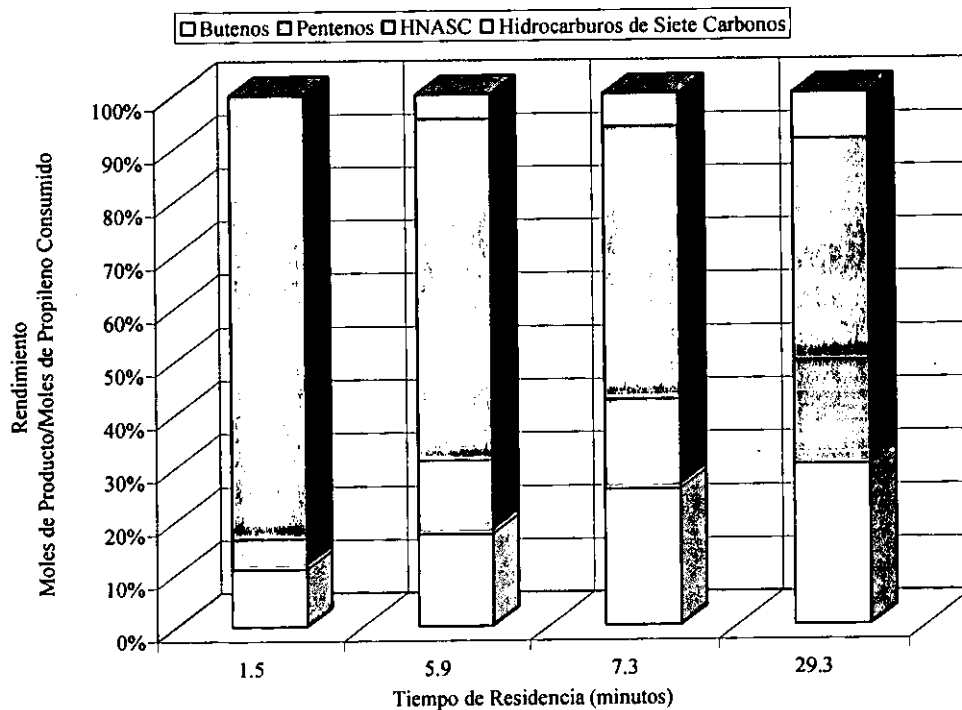


Figura 25. Gráfica de los rendimientos de propileno hacia los diferentes subproductos de reacción contra el tiempo de residencia, en ausencia de benceno con ALF-2AG.

En la figura 25, la gráfica de los rendimientos de propileno muestra que para todo tiempo de residencia los subproductos más abundantes son los HNASC. Como se menciona anteriormente la abundancia de estos compuestos se debe a que el propileno empieza por dimerizarse.

Posteriormente estos dímeros pueden reaccionar entre sí o con el propileno para formar el resto de las familias de compuestos, por ello conforme aumenta el tiempo de residencia, lo que implícitamente lleva consigo un aumento en la conversión de propileno, la cantidad de butenos y de pentenos formada aumenta [27, 28]. La cantidad de hidrocarburos de siete carbonos también se incrementa con el tiempo de residencia, sin embargo su concentración es aún más baja que la de los butenos y los pentenos, lo que sugiere que esta familia de compuestos surge a partir de alguna de estas familias. En los análisis cromatográficos de esta serie no aparecen ni trímeros (nonenos) ni compuestos más ligeros que el propileno que pudieran evidenciar de alguna manera que las familias de compuestos que se forman provengan del cracking de los dímeros o trímeros del propileno, esto a su vez refuerza la hipótesis de que los compuestos formados surgen de la combinación de los dímeros entre sí o de estos con el propileno.

Esto es lo que sucede cuando solo se alimenta propileno, sin embargo en presencia del benceno estas reacciones afectan no solo la conversión del aromático sino su rendimiento hacia cumeno, además de que la composición de los subproductos formados se ve afectada.

Capítulo 3. Alquilación de Benceno con Alúminas 3.1. Pruebas de Actividad con ALF-2AG. Fluoradas y Zeolita.

Temperatura-Tiempo de residencia.

En la tabla 8 están las condiciones de operación para la propilación del benceno al variar el tiempo de residencia con la ALF-2AG. Cada experimento a su vez se lleva a cabo a tres temperaturas diferentes 300 °C, 350 °C y 400 °C.

Tabla 8. Condiciones de operación al variar el tiempo de residencia con ALF-2AG.

Θ min.	P psi	W gramos	Rn _{C₃H₆} C ₆ H ₆	F _{C₃H₆} ^v cm ³ /min.	F _{N₂} ^v cm ³ /min.	F _{C₆H₆} ^v cm ³ /min.	C° _{C₆H₆} mol/litro	C° _{C₃H₆} mol/litro	TOS min.
3.1	100	1	2.09	60	200	0.08	3.45E-3	7.27E-3	120
4.1				45	150	0.06			
6.1				30	100	0.04			
12.3				15	50	0.02			

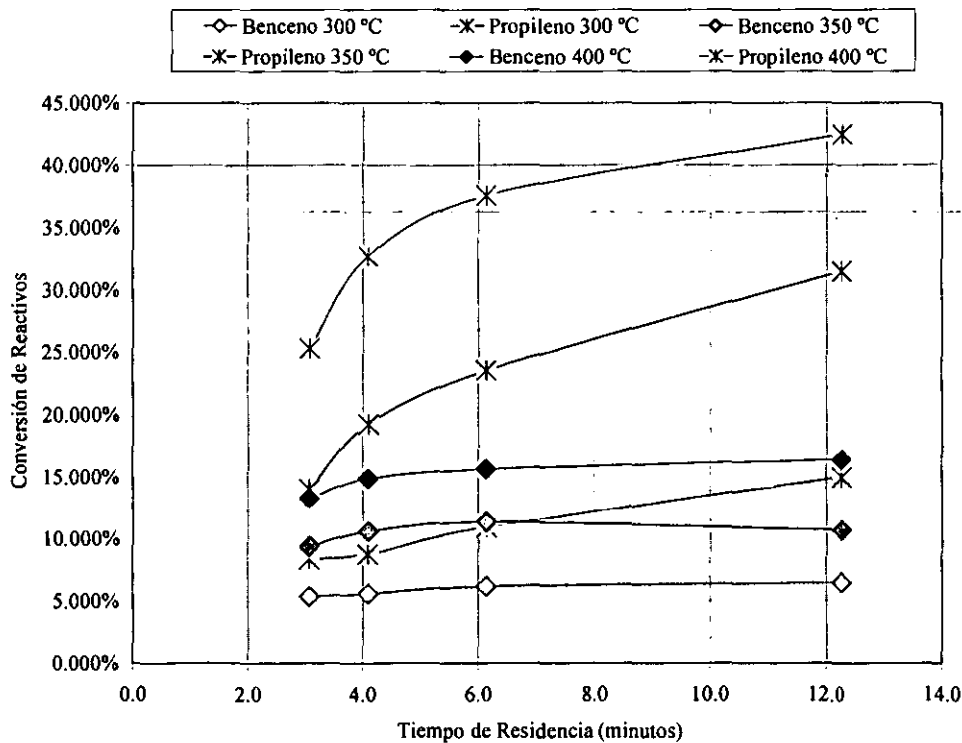


Figura 26. Conversiones de reactivos con ALF-2AG al variar Θ y la temperatura.

Capítulo 3. Alquilación de Benceno con Alúminas 3.1. Pruebas de Actividad con ALF-2A6. Fluoradas y Zeolita.

En la figura 26 están graficadas las conversiones de propileno y benceno en función del tiempo de residencia para cada temperatura. Como es de esperarse, las conversiones de los reactivos aumentan conforme aumenta la temperatura de reacción para un mismo tiempo de residencia. Las conversiones de los reactivos se reportan bajas debido a los cortos tiempos de residencia con los que se trabaja toda la serie.

Para todos los experimentos la conversión del propileno es mayor a la del benceno y esta diferencia se acentúa a tiempos de residencia altos donde el valor de la conversión del benceno se estanca. Esta diferencia de conversiones [2] se debe a que junto con la reacción de alquilación de benceno se presentan las diversas reacciones de formación de subproductos de propileno y de formación de polialquilados.

Para toda temperatura el propileno muestra un constante incremento en su conversión al aumentar Θ , aunque los mayores incrementos los tenga a bajos tiempos de residencia. Por su parte el benceno para toda temperatura presenta un pequeño aumento en su conversión a Θ cortos para después mantenerse constante con el cambio del tiempo de residencia. Para poder explicar las causas de estas tendencias es necesario observar las composiciones de salida en cada serie de experimentos.

En las siguientes figuras se omiten los porcentajes en composición mol de los trialquilados, tetraalquilados, n-propilbenceno y de los aromáticos de diez carbonos debido a que prácticamente no se forma. También se omiten los porcentajes en composición del benceno y del propileno, los cuales ajustan cada barra de composición al 100 %.

Capítulo 3. Alquilación de Benceno con Alúminas 3.1. Pruebas de Actividad con ALF-2AG.
Fluoradas y Zeolita.

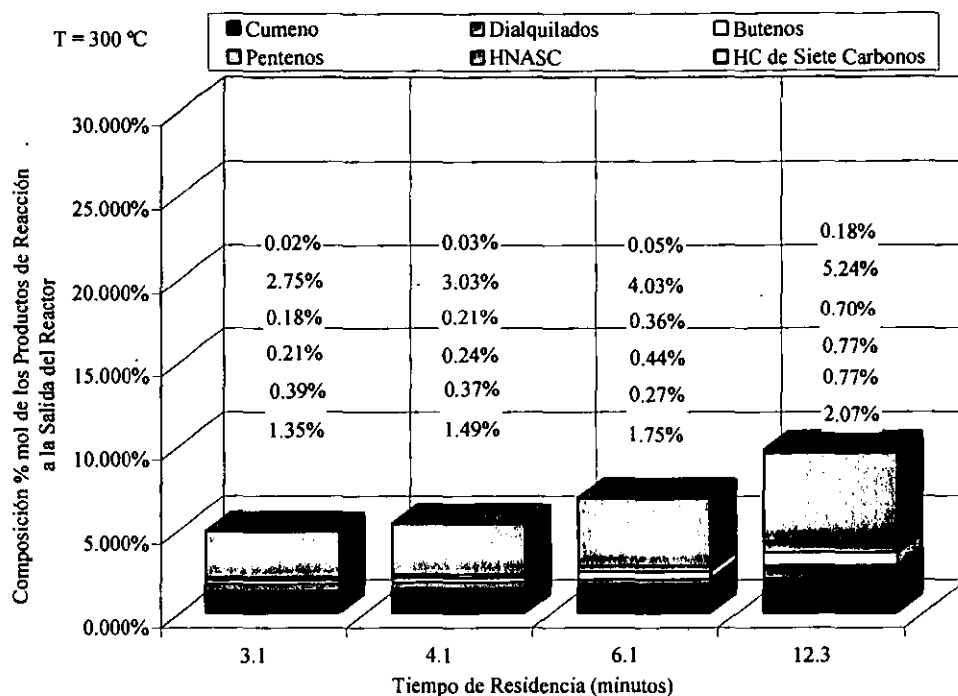


Figura 27. Composiciones de productos con ALF-2AG al variar el Θ a 300 °C.

En la figura 27 están las composiciones para cada experimento a 300 °C, en esta gráfica se observa que a bajos Θ (bajas conversiones) los productos principales son el cumeno y los HNASC (dímeros), mientras que al ir aumentando Θ (mayores conversiones) los dialquilados, los butenos y los pentenos incrementan su concentración. Por su parte la cantidad de hidrocarburos de siete carbonos sigue siendo muy pequeña comparada con el resto de las familias de compuestos. Al parecer el catalizador ALF-2AG a estas condiciones muestra preferencia por la dimerización del propileno que por la alquilación del benceno, es por esto que la conversión del propileno aumenta con el tiempo de residencia, mientras que a tiempos de residencia altos, debido a la aparición de los dialquilados, la conversión del benceno no aumenta ya que el catalizador en lugar de alquilar más benceno alquila al cumeno.

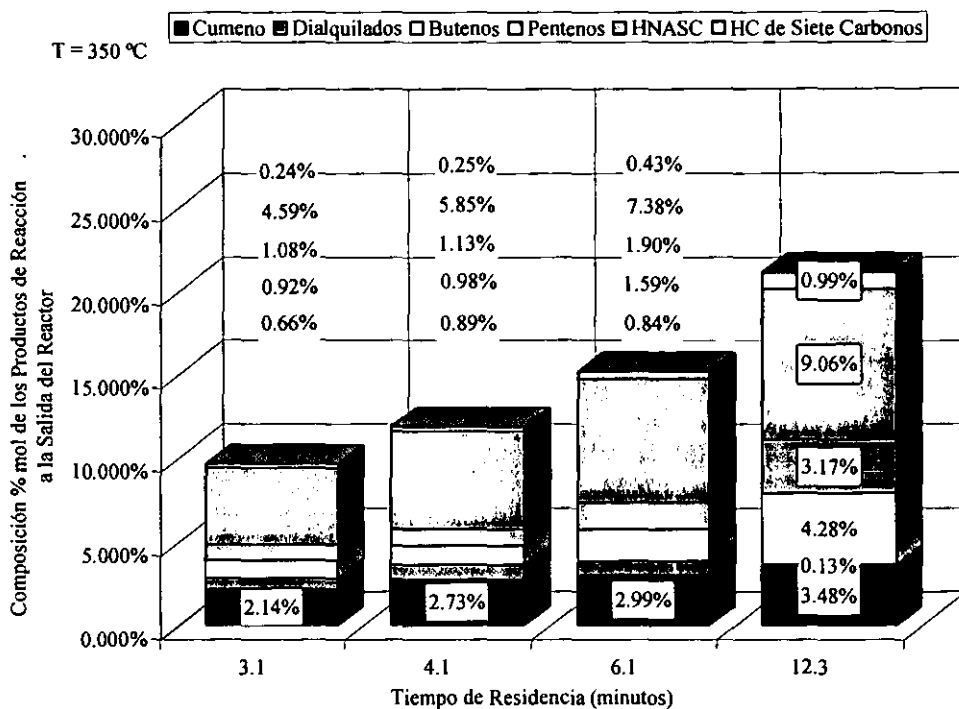


Figura 28. Composiciones de productos con ALF-2AG al variar el Θ a 350 °C.

En la figura 28 nuevamente se observa que los subproductos de las reacciones del propileno se forman en mayor cantidad que los alquilados de benceno. En este caso hay un fuerte incremento no solo en la cantidad total de productos formados respecto de las pruebas a 300 °C sino que en especial son los butenos y los pentenos los que incrementan su composición de manera significativa respecto de esas pruebas, además que el incremento en estas dos familias de compuestos está acompañado de un aumento en la cantidad de hidrocarburos de siete carbonos, pero a pesar de ello, estos compuestos siguen siendo menores en comparación al resto. A 350 °C la cantidad de alquilados totales se mantiene casi constante para tiempos de residencia altos, eso explica el que la conversión del benceno es casi la misma, pero conforme aumenta el tiempo de residencia la cantidad de dialquilados que se forman es menor, lo que hace al catalizador más selectivo hacia el cumeno, quizá debido a que se manifiestan las reacciones de dealquilación.

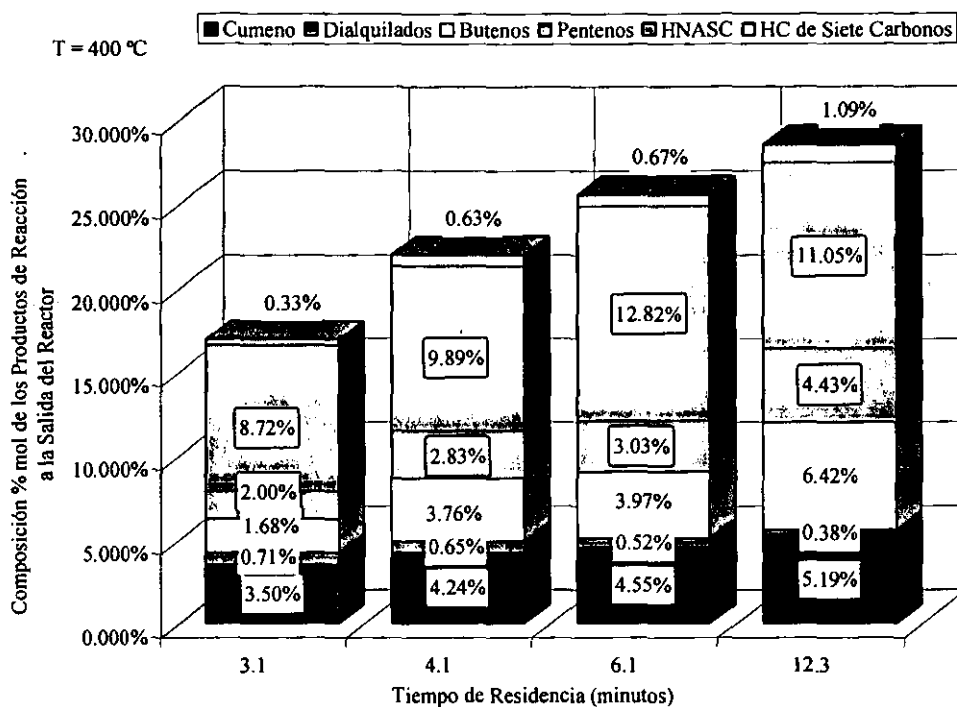


Figura 29. Composiciones de productos con ALF-2AG al variar el Θ a 400 °C.

Los resultados de las pruebas a 400 °C, figura 29, muestran para los alquilados de benceno el mismo comportamiento que a 350 °C, la composición global de ellos es constante para tiempos de residencia altos. En estas pruebas se hace más evidente que los dialquilados disminuyen al aumentar el tiempo de residencia (conversión de reactivos). Al pasar de un tiempo de residencia de 3.1 a 4.1 minutos la cantidad de los butenos se duplica junto con la de los hidrocarburos de siete carbonos, mientras que la de los pentenos aumenta solo la mitad, ahora bien de 4.1 a 6.1 minutos nuevamente se vuelven a duplicar las concentraciones de los butenos y de los compuestos de siete carbonos mientras que la del penteno nuevamente aumenta solo la mitad. Esto sugiere que la formación de los hidrocarburos de siete carbonos está ligada a la formación de los butenos. El que los HNASC sean los compuestos mayoritarios en las tres series de experimentos, sugiere que su formación es independiente de la presencia de las demás familias de compuestos.

Capítulo 3. Alquilación de Benceno con Alúminas Fluoradas y Zeolita. 3.1. Pruebas de Actividad con ALF-2AG.

Temperatura-Relación Propileno-Benceno.

Las pruebas anteriores se llevan a cabo empleando una $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 2.09$, en este caso el benceno es el reactivo limitante, pero al variar esta relación el comportamiento del catalizador cambia de manera significativa, haciéndolo en un momento dado más selectivo para alquilar benceno que para dimerizar al propileno. En la tabla 9 están resumidas las condiciones de operación para una serie de experimentos a diferentes relaciones $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$. Así como en los experimentos de la tabla 8 cada una de estas pruebas está hecha a tres temperaturas diferentes 300 °C, 350 °C y 400 °C.

Tabla 9. Condiciones de operación al variar la $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ con ALF-2AG.

$Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$	P psi	W gramos	Θ min.	$F_{C_3H_6}^v$ cm ³ /min.	$F_{N_2}^v$ cm ³ /min.	$F_{C_6H_6}^v$ cm ³ /min.	$C^{\circ}_{C_6H_6}$ mol/litro	$C^{\circ}_{C_3H_6}$ mol/litro	TO min.
0.743	100	1	12.5	8	50	0.03	5.79E-3	4.34E-3	120
2.090				15		0.02	3.45E-3	7.27E-3	
5.574				20		0.01	1.60E-3	9.00E-3	

La figura 30 muestra las conversiones de propileno y de benceno en función de la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$. Al aumentar dicha relación la conversión de benceno aumenta hasta un cierto valor límite, el cual cambia con la temperatura, mientras que la conversión del propileno disminuye en el mismo sentido, llegando incluso, a 300 °C, a igualarse la conversión de la olefina con la de benceno.

Capítulo 3. Alquilación de Benceno con Alúminas 3.1. Pruebas de Actividad con ALF-2AG.
Fluoradas y Zeolita.

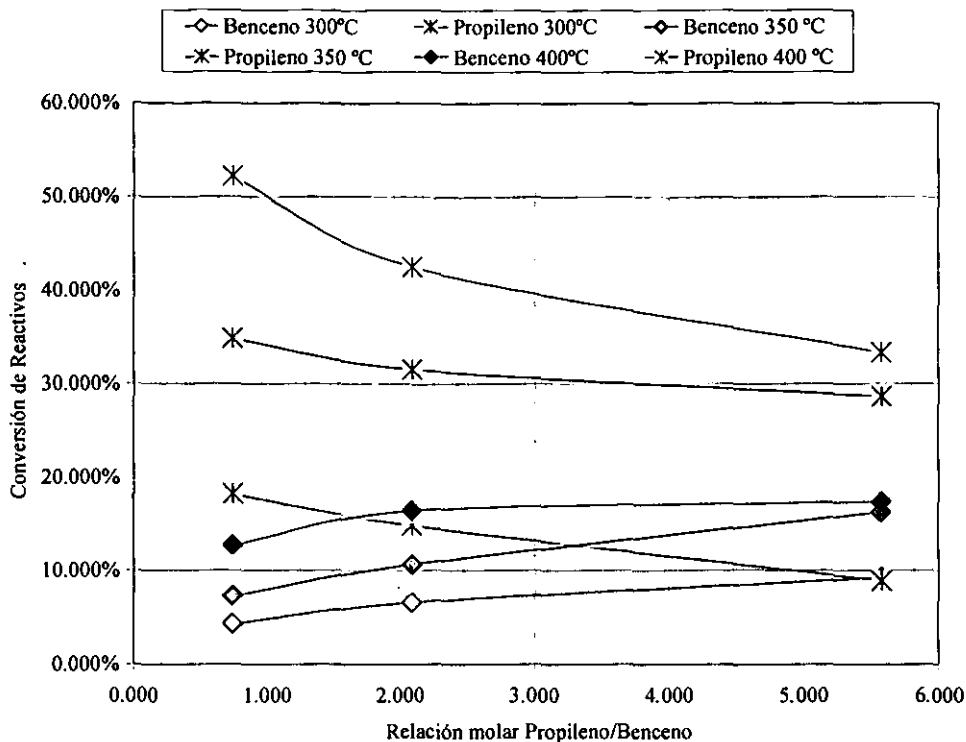


Figura 30. Conversiones de reactivos con ALF-2AG al variar la $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ y la temperatura.

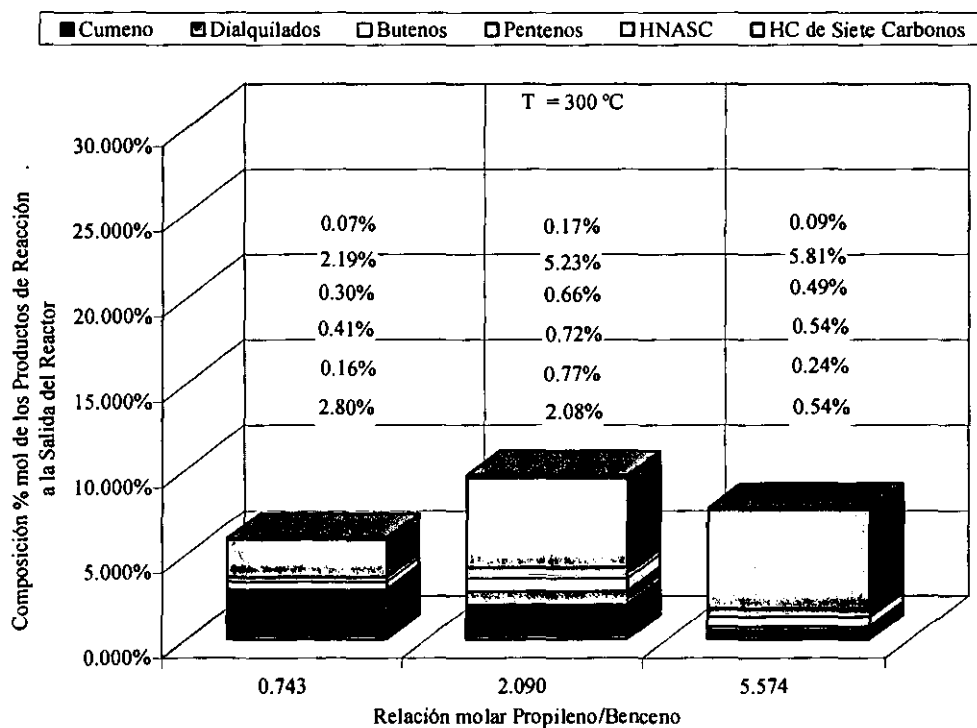


Figura 31. Composiciones de productos con ALF-2AG al variar la $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ a 300°C.

Capítulo 3. Alquilación de Benceno con Alúminas 3.1. Pruebas de Actividad con ALF-2AG. Fluoradas y Zeolita.

Al igual que en las figuras anteriores las composiciones de algunos subproductos, así como la de los reactivos se omiten para las figuras 31, 32 y 33. A 300 °C, figura 31, para la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.743$ la composición de los alquilados formada es casi la misma que la de los subproductos con propileno (2.96 %), pero para la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 5.574$ los subproductos de propileno son en composición casi ocho veces mayores a los alquilados formados (0.78 %), la disminución en la composición de alquilados es de casi cuatro veces. Ya que al incrementarse la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ aumenta la cantidad de propileno disponible, la reacción que prevalece es la dimerización de la olefina sobre la alquilación del aromático. A esta temperatura la cantidad de los butenos, de los pentenos y de los hidrocarburos de siete carbonos que se forma es baja. En la figura 32 está la composición de salida del reactor a 350 °C, aunque la tendencia es la misma que a 300 °C para la formación de los alquilados, la disminución en la composición de estos compuestos es de casi la mitad (de 4.69 % a 2.37 %) al ir de una relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.743$ a una de $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 5.574$. Por otro lado además de la disminución en la composición de los alquilados, también se incrementa la cantidad de los subproductos de propileno y aunque los butenos aumentan con la temperatura y la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ los HNASC siguen siendo los compuestos predominantes. A 400 °C cuando la relación pasa de $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.743$ a $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 2.090$ la composición global de los productos de reacción aumenta una cuarta parte, en cambio al ir de $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 2.090$ a la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 5.574$ prácticamente no hay cambio en la composición global. Las tendencias hasta ahora mostradas por el catalizador se mantienen también para 400 °C.

Capítulo 3. Alquilación de Benceno con Alúminas 3.1. Pruebas de Actividad con ALF-2AG. Fluoradas y Zeolita.

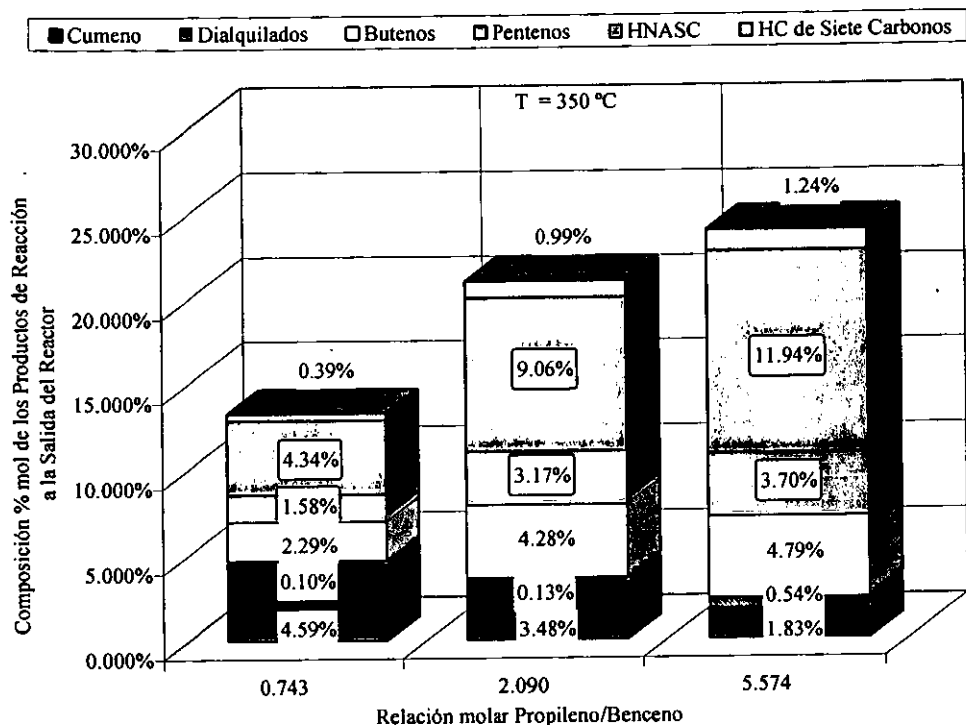


Figura 32. Composiciones de productos con ALF-2AG al variar la $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ a 350 °C.

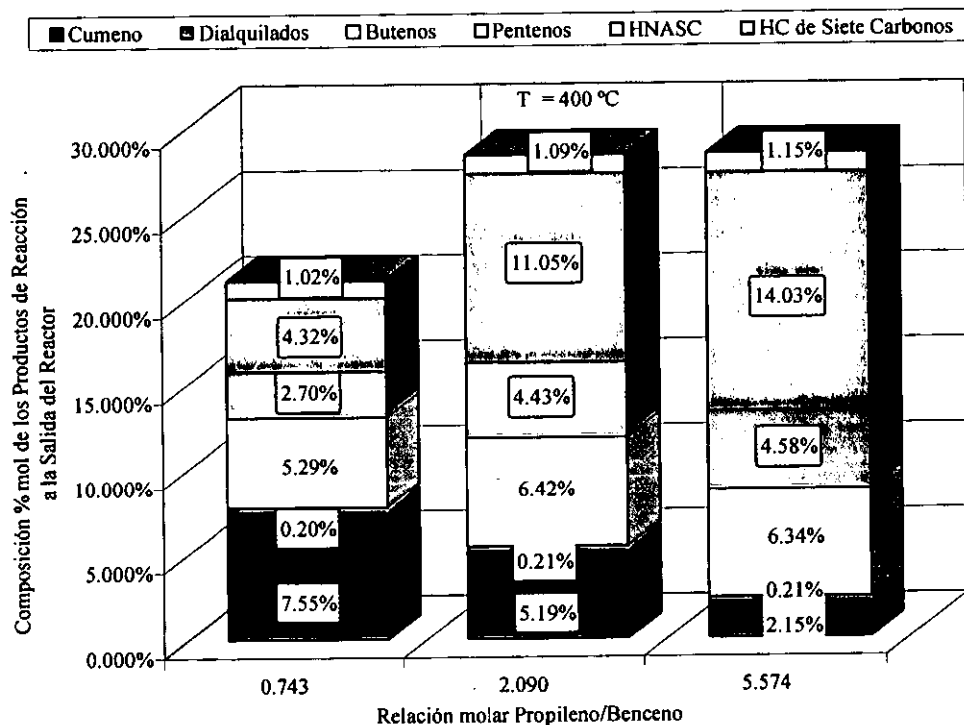


Figura 33. Composiciones de productos con ALF-2AG al variar la $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ a 400 °C.

Capítulo 3. Alquilación de Benceno con Alúminas 3.1. Pruebas de Actividad con ALF-2AG.
Fluoradas y Zeolita.

Pruebas de estabilidad.

En la tabla 10 se muestran las condiciones de operación para dos pruebas de estabilidad, a $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, con las mismas condiciones de operación pero con distinto régimen de flujo. Al aumentar once veces tanto la masa de catalizador como los flujos de los reactivos esto nos permite evaluar de manera cualitativa los posibles problemas de difusión externa. Las muestras se toman cada media hora hasta el TOS indicado en la tabla.

Tabla 10. Condiciones de operación en las pruebas de estabilidad con la ALF-2AG.

Θ min.	P psi	W gramos	R_n $\frac{C_3H_6}{C_6H_6}$	$F_{C_3H_6}^V$ $cm^3/min.$	$F_{N_2}^V$ $cm^3/min.$	$F_{C_6H_6}^V$ $cm^3/min.$	$C^{\circ}_{C_6H_6}$ mol/litro	$C^{\circ}_{C_3H_6}$ mol/litro	TOS horas
155	100	4	0.753	2.7	15.3	0.01	6.22E-3	4.72E-3	0-52.5
159*		45		29.7	168.3	0.11			0-100.

* Estos datos se toman de la referencia citada [49].

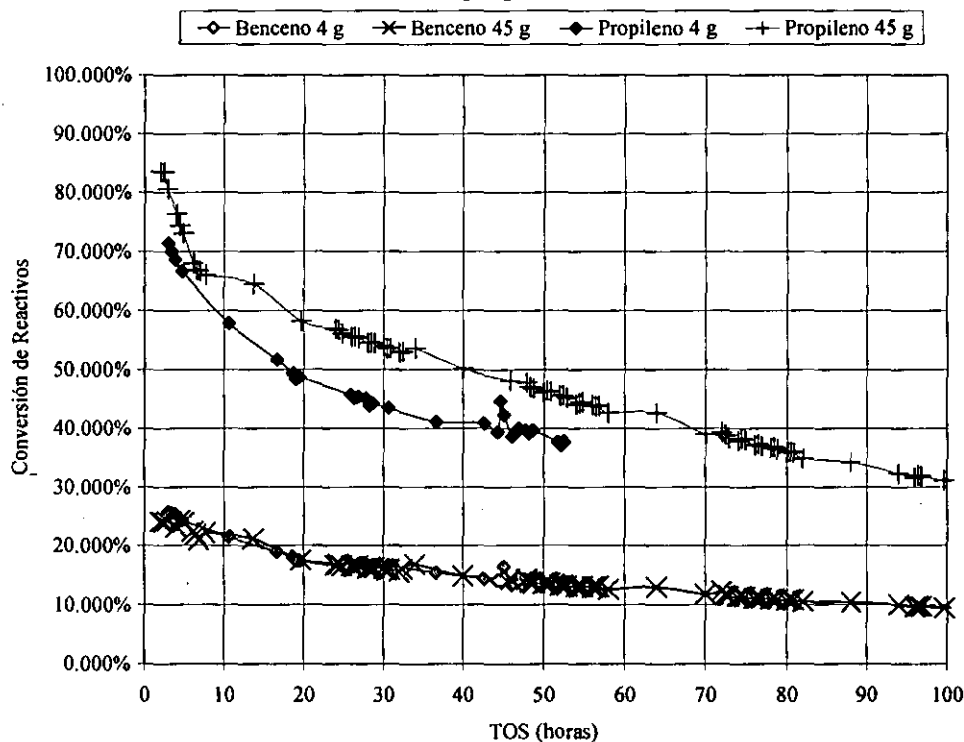


Figura 34. Conversión de reactivos en pruebas de estabilidad para ALF-2AG.

En la figura 34 está la grafica de las conversiones en función del TOS y como se puede observar las conversiones de benceno prácticamente no se ven afectadas por el régimen de flujo, en cambio las conversiones de propileno presentan ciertas diferencias entre sí, sobre todo en un intervalo de tiempos de contacto ($10 < TOS < 45$ horas), después de las 45 horas, los resultados sugieren que la diferencia entre las conversiones de propileno tiende a reducirse.

En las figuras 35 y 36 están los rendimientos del propileno convertido a cada uno de los subproductos de reacción, en este caso se incluyen a los trialquilados y a los tetraalquilados dentro de la gráfica. En el experimento donde se utilizan 4 gramos de catalizador, figura 35, se observa que para $TOS < 10$ horas, cuando aún el catalizador mantiene una conversión de reactivos alta, se forma una gran cantidad de butenos, incluso una cantidad ligeramente mayor que la de los HNASC.

A pesar de ello se nota que la cantidad de propileno que se consume hacia los alquilados $\left(Y_{C_3H_6}^{Alquilados} \right)$ es prácticamente la misma, de casi el 60 %, para todo TOS. También para $TOS < 10$ horas se nota la presencia de los trialquilados y los tetraalquilados aunque sea solo en una pequeña proporción. Después de las 10 horas de reacción el catalizador se estabiliza en cuanto a la composición de los productos. El compuesto principal a estas condiciones es el cumeno a diferencia de las pruebas a diferentes relaciones $Rn_{C_3H_6 / C_6H_6}$ y Θ .

Capítulo 3. Alquilación de Benceno con Alúminas 3.1. Pruebas de Actividad con ALF-2AG.
Fluoradas y Zeolita.

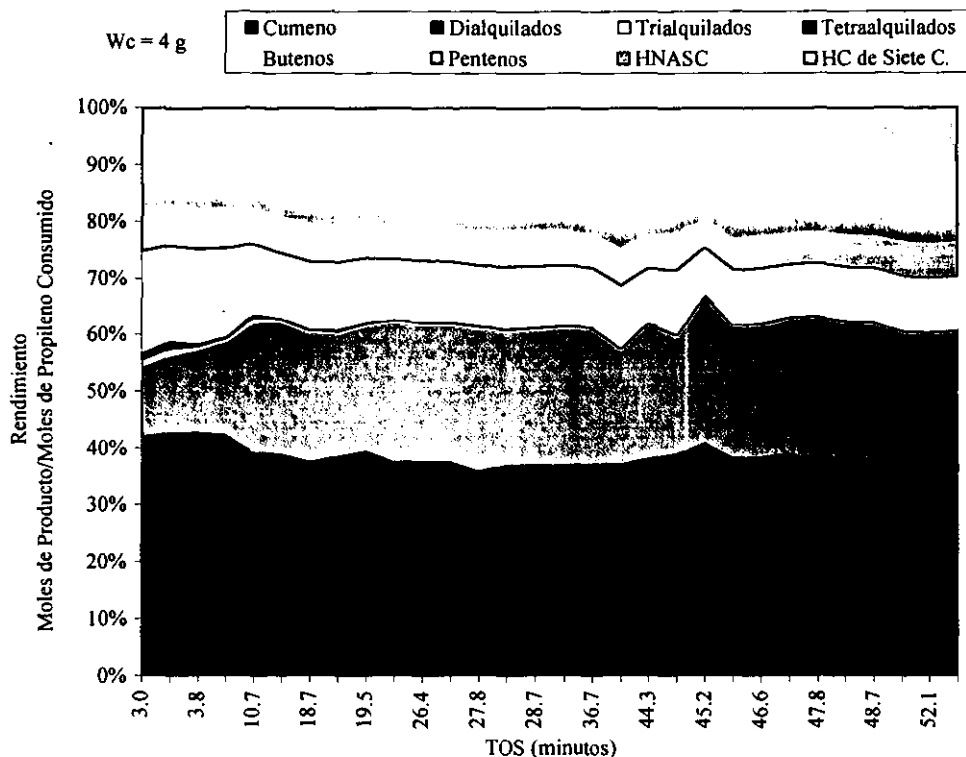


Figura 35. Rendimientos del propileno consumido hacia los productos de reacción en la prueba de estabilidad para la ALF-2AG con 4 g de catalizador.

Se aprecian cambios más drásticos en los rendimientos del propileno al usarse 45 gramos de catalizador, figura 36. Para TOS < 14 horas se observa notoriamente que se aumenta la formación de los butenos, pentenos, trialquilados y tetraalquilados, a costa de la cantidad de cumeno que se forma. Para TOS > 14 horas el rendimiento del propileno hacia los butenos disminuye mientras que el rendimiento hacia los HNASC aumenta paulatinamente. A pesar de estos cambios el rendimiento del propileno hacia los alquilados ($Y_{C_3H_6}^{Alquilados}$) prácticamente no varía para TOS > 14 horas. Para estas condiciones de operación el cumeno también es el compuesto mayoritario, incluso presenta casi el mismo valor de rendimiento que tiene al usarse 4 gramos de catalizador.

Capítulo 3. Alquilación de Benceno con Alúminas 3.1. Pruebas de Actividad con ALF-2AG. Fluoradas y Zeolita.

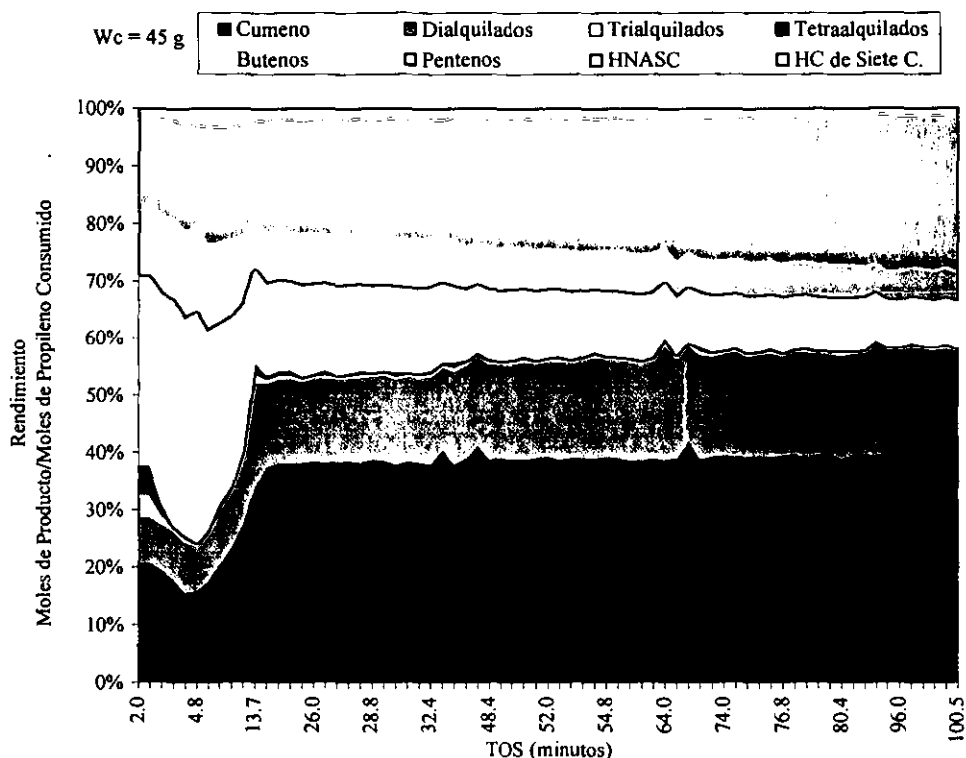


Figura 36. Rendimientos del propileno consumido hacia los productos de reacción en la prueba de estabilidad para la ALF-2AG con 45 g de catalizador.

Cabe hacer notar, que en ambas pruebas de estabilidad, con el incremento en la cantidad de cumeno que se forma aumenta también la cantidad de los dialquilados. A la salida del reactor en el experimento donde se usan 45 gramos de catalizador por cada 4 moles de cumeno formadas se forma una de dialquilado y esta relación se mantienen desde TOS > 14 horas. Algo similar se observa al usarse 4 gramos de catalizador, en este caso por cada 3.5 moles de cumeno se forma una de dialquilados. Esto sugiere que las reacciones que forman al cumeno, los dialquilados y otros polialquilados se presentan como reacciones consecutivas.

Junto con la disminución de la conversión de benceno y propileno se observa que los compuestos que se forman son diferentes a lo largo del tiempo de contacto con los reactivos. Esto no sucede así para las pruebas donde se varia el Θ o la relación $Rn \frac{C_3H_6}{C_6H_6}$. En la figura 37 está un segmento del cromatograma, correspondiente a los subproductos de reacción del propileno, de una muestra tomada a un TOS = 2 horas donde se emplean 45 gramos de catalizador (conversiones altas de reactivos). En este cromatograma se tiene que el compuesto más abundante por parte de los butenos es el isobutileno, en la zona de pentenos el pico correspondiente al 1-penteno es el mayor, mientras que en el segmento de los HNASC son las isoparafinas y algunos compuestos desconocidos (olefina C6 A) los que predominan.

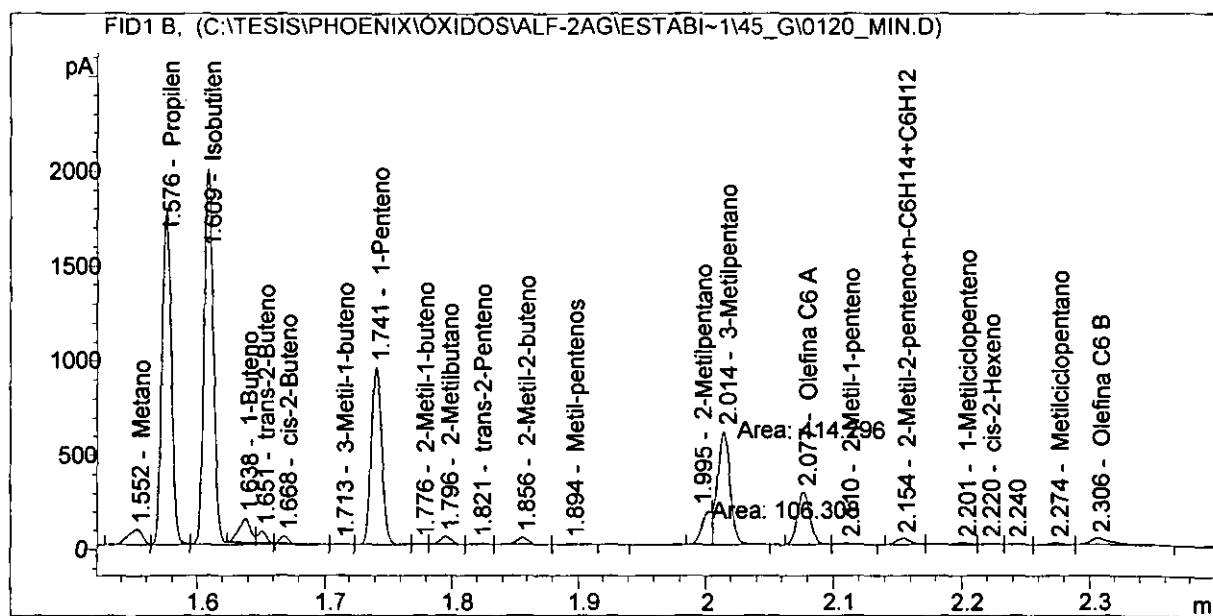


Figura 37. Cromatograma en la zona de los subproductos de propileno a TOS = 2 horas con 45 gramos de ALF-2AG.

Capítulo 3. Alquilación de Benceno con Alúminas 3.1. Pruebas de Actividad con ALF-2AG Fluoradas y Zeolita.

Ahora al final de la prueba (TOS = 100.5 horas), el perfil del cromatograma en el mismo segmento es diferente, figura 38, ya que en este caso son el 1-buteno, el 2-metil-2-buteno y las olefinas de seis carbonos, los compuestos que predominan. Este es el perfil que presentan todos los cromatogramas con ALF-2AG al variar las condiciones de operación. De hecho el cambio entre el perfil del cromatograma de la figura 37 al de la figura 38 es gradual y se puede hacer el seguimiento de como algunos picos van disminuyendo conforme otros aumentan. Es posible encontrar ciertas relaciones entre algunos de los compuestos, por ejemplo al formarse el isobutileno se encuentra el 1-penteno, pero cuando aparece el 1-buteno se forma el 2-metil-2-buteno, esto sugiere que tanto los butenos como los pentenos están ligados entre sí en su formación. Es posible que el compuesto desconocido sea un compuesto deficiente en hidrógeno (C_6H_{10}) que esté ligado a la formación de las isoparafinas (C_6H_{14}). Esta prueba nos sugiere que con el tiempo de contacto de los reactivos sobre el catalizador (TOS) no solo se afecta la actividad del sólido sino su selectividad hacia los productos que forma.

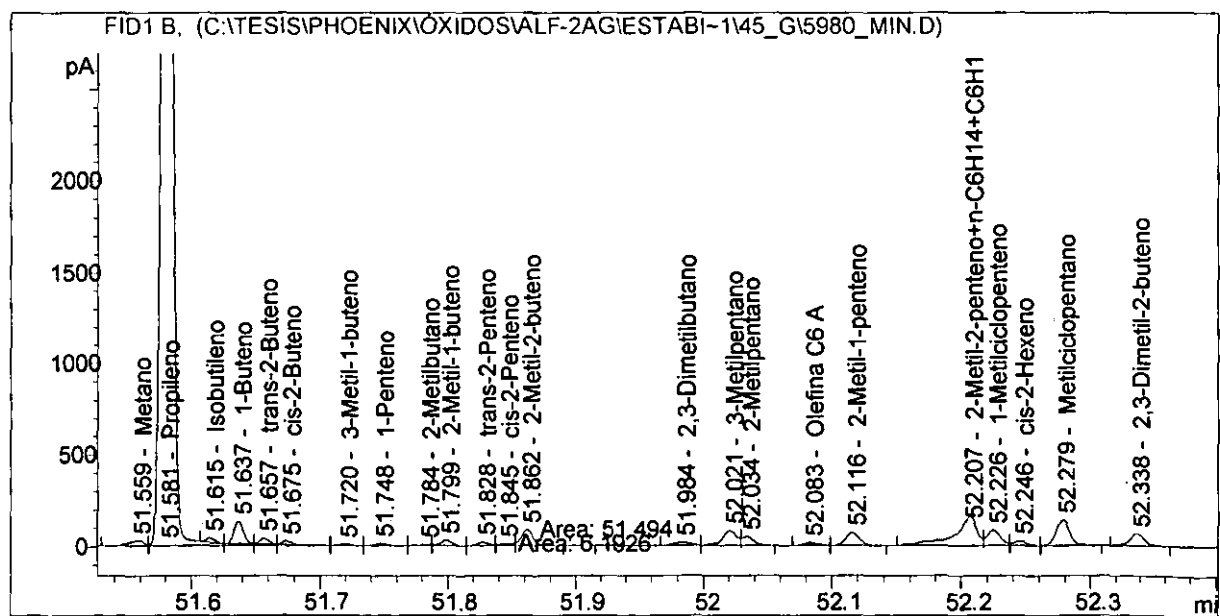


Figura 38. Cromatograma en la zona de los subproductos de propileno a TOS = 100.5 horas con 45 gramos de ALF-2AG.

Capítulo 3. Alquilación de Benceno con Alúminas 3.1. Pruebas de Actividad con ALF-2AG Fluoradas y Zeolita.

El perfil del cromatograma para la zona de alquilados de benceno prácticamente no cambia, figura 39, de hecho a mayores tiempos de contacto los picos de los diferentes compuestos, con excepción de los aromáticos C10, disminuyen de manera proporcional. En el caso de los aromáticos de diez carbonos estos desaparecen a TOS > 14 horas (ver figura 36), esto sugiere, como se había planteado en el capítulo anterior, que estos compuestos parecen provenir de la alquilación del benceno con los butenos, por eso cuando estos ya no son tan abundantes los aromáticos también desaparecen.

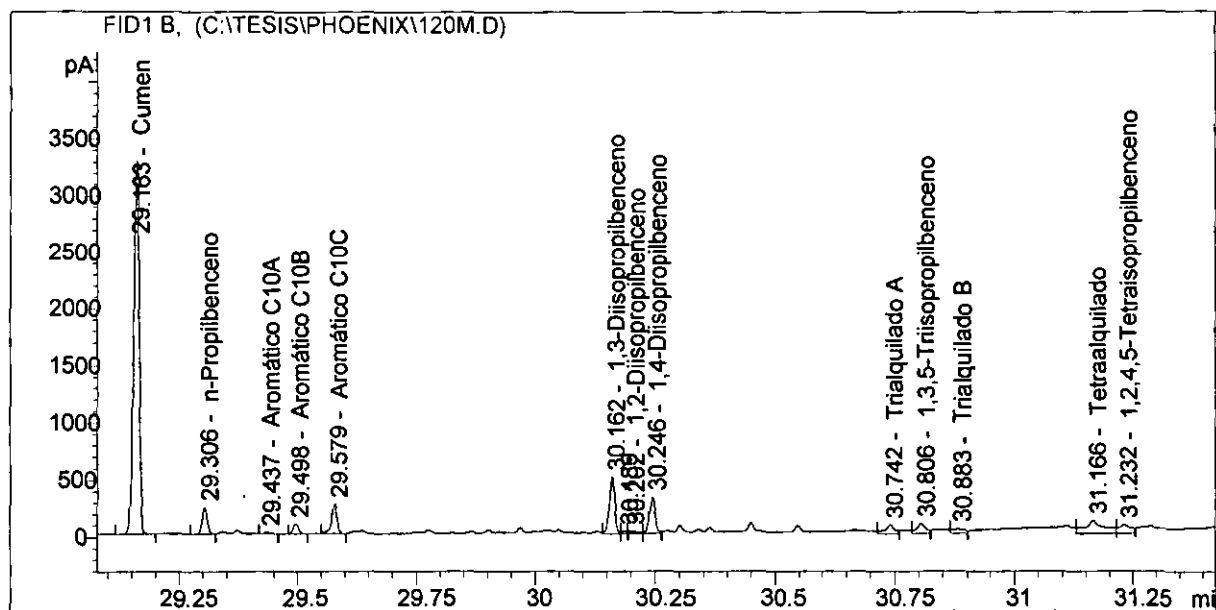


Figura 39. Cromatograma de la zona de alquilados de benceno a TOS = 2 horas con 45 gramos de ALF-2AG.

La ALF-2AG se desactiva con el tiempo de contacto con los reactivos quizá debido a una acumulación de distintos hidrocarburos en el sólido. Esto se corrobora mediante las pruebas de caracterización del sólido por fisisorción de nitrógeno, las cuales se muestran más adelante.

Capítulo 3. Alquilación de Benceno con Alúminas 3.1. Pruebas de Actividad con ALF-2AG. Fluoradas y Zeolita.

Dealquilación del 1,4-Diisopropilbenceno-Relación Benceno-Dialquilado.

Al llevarse a cabo las reacciones de alquilación variando el tiempo de residencia y la relación molar de los reactivos se observa que la conversión del benceno llega a cierto valor de conversión límite y a partir del cual no se modifica al cambiar estas variables, figuras 26 y 30. Esto sugiere que está involucrado un proceso de dealquilación de los aromáticos, por ello se realizan los siguientes experimentos. En la dealquilación del 1,4-Diisopropilbenceno no se alimenta propileno, solo nitrógeno y la mezcla correspondiente de dialquilado con benceno. Dado que el tiempo de residencia en los tres experimentos (tabla 11) es el mismo, en todos los casos las conversiones del 1,4-Diisopropilbenceno (1,4-DIIPB) fueron mayores al 98 %. Cabe mencionar que debido al alto punto de ebullición del 1,4-DIIPB se decide trabajar a menor presión en el reactor para evitar así su condensación.

Tabla 11. Condiciones de operación con la ALF-2AG en las pruebas de dealquilación al alimentar 1,4-Diisopropilbenceno.

ALF-2AG Rn $\frac{C_6H_6}{C_{12}H_{18}}$ ++	Θ min	W gramos	T °C	P psi	$F_{C_{12}H_{18}}^v$ cm ³ /min	$F_{N_2}^v$ cm ³ /min	$F_{C_6H_6}^v$ cm ³ /min	TOS Min
0	163.7	4	350	60	0.01	18	0	1200
0.20					0.005		0.005	
0.51					0.003		0.007	

++ $C_{12}H_{18}$ = 1,4 Diisopropilbenceno alimentado.

En la figura 40 se muestra como cambia la composición de salida del reactor al variar la relación molar $Rn \frac{C_6H_6}{C_{12}H_{18}}$. En esta gráfica se omiten las composiciones de los dialquilados, trialquilados, hidrocarburos de siete carbonos y aromáticos de diez carbonos, debido a su baja concentración.

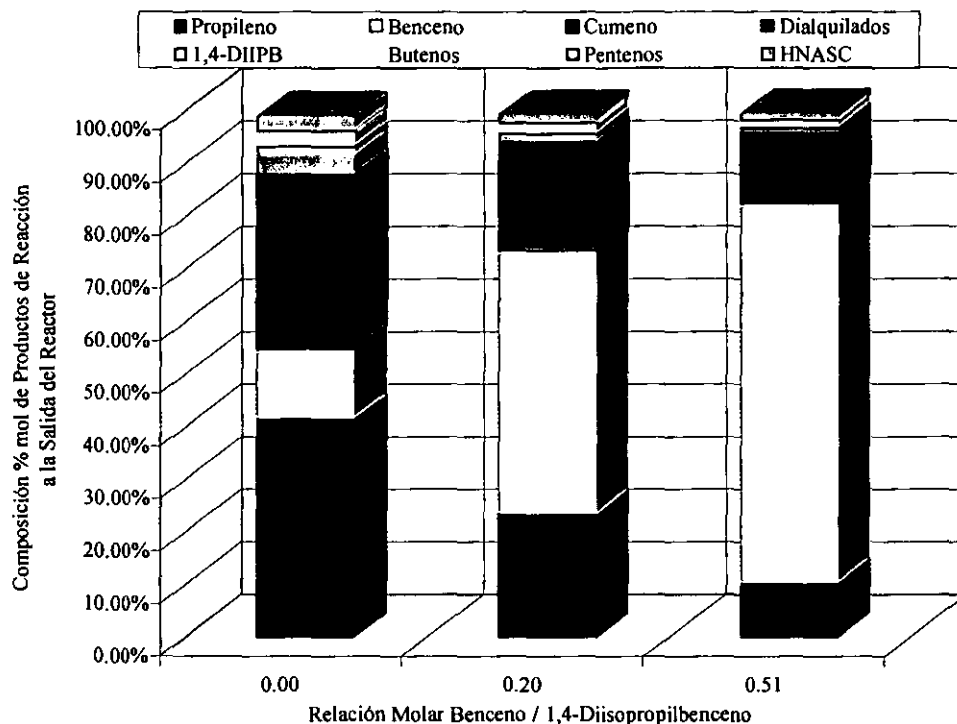


Figura 40. Composición a la salida del reactor en la dealquilación del 1,4-Diisopropilbenceno con ALF-2AG en función de la relación $Rn_{\frac{C_6H_6}{C_{12}H_{18}}}$.

A pesar de que en ningún caso se alimenta propileno este aparece en todos los experimentos resultado de la dealquilación del 1,4-DIIPB e incluso dependiendo de su abundancia, genera los subproductos derivados de las reacciones de oligomerización como si se alimentara al reactor, como se ve en el cromatograma de la figura 41. Cabe recordar que cuando la relación $Rn_{\frac{C_6H_6}{C_{12}H_{18}}} = 0$ no se alimenta más que nitrógeno y el dialquilado y sin embargo aparece el benceno también. Esto sugiere que la ALF-2AG al dealquilar el 1,4-DIIPB a estas condiciones de operación, es capaz de dealquilar al cumeno también para formar benceno. Al darse la dealquilación hasta del cumeno a esta relación de $Rn_{\frac{C_6H_6}{C_{12}H_{18}}} = 0$, se tienen una mayor cantidad de propileno disponible lo que provoca que la cantidad de ésta olefina que se transforma en dímeros, butenos y pentenos sea mayor que para las otras relaciones.

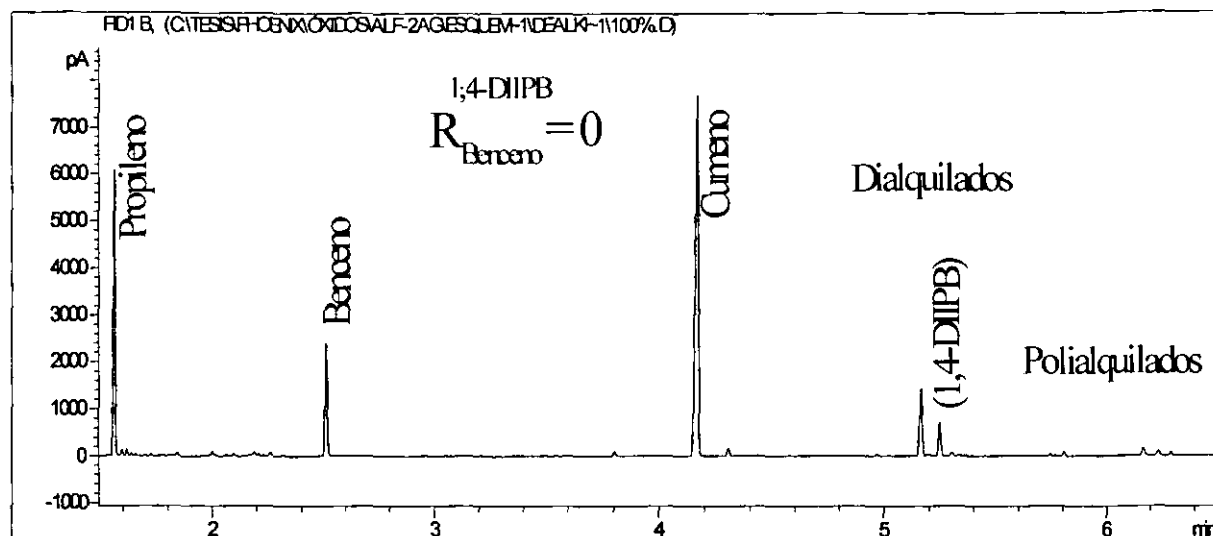


Figura 41. Cromatograma de la dealquilación del 1,4-Diisopropilbenceno con ALF-2AG en ausencia de benceno.

Al hacer un balance del propileno que se forma (grupos isopropilo) contra el dialquilado inicial se encuentra que este cociente es casi igual a 2 sin importar la relación benceno 1,4- Diisopropilbenceno como se resume en la tabla 12. El que la relación del propileno formado con el dialquilado inicial sea igual a dos comprueba que la dealquilación a estas condiciones de operación no solo forma cumeno y propileno, de hecho estos resultados sugieren que el cumeno se dealquila también formando benceno y propileno y después el propileno reacciona consigo mismo para formar otros subproductos [25,27].

Tabla 12. Resultados de la dealquilación del 1,4-Diisopropilbenceno con ALF-2AG.

ALF-2AG $Rn_{\frac{C_6H_6}{C_{12}H_{18}}}$	$Rn_{\frac{C_3H_6 \text{ formado}}{C_{12}H_{18} \text{ inicial}}}$	$Rn_{\frac{C_6H_6 \text{ formado}}{C_{12}H_{18} \text{ inicial}}}$	$Rn_{\frac{C_9H_{12} \text{ formado}}{C_{12}H_{18} \text{ inicial}}}$
0	1.9	0.253	0.638
0.20	2.2	0.075	0.851
0.51	2.1	0.005	0.917

3.2. Pruebas de Actividad con ALF-1.

La ALF-1 es la alúmina con mayor contenido teórico de flúor (%F^{teo}) de las tres que se prepararon. Para este catalizador se hacen pruebas a diferentes tiempos de residencia, relaciones $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$, temperaturas y presiones, además de una prueba de estabilidad.

Tiempo de residencia.

Por lo que respecta a las pruebas a diferentes tiempos de tiempos de residencia, las condiciones de operación de estas se resumen en la tabla 13.

Tabla 13. Condiciones de operación al variar el tiempo de residencia con ALF-1.

Θ min	$Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$	W g	T °C	P psi	$F_{C_3H_6}^v$ cm ³ /min.	$F_{N_2}^v$ cm ³ /min.	$F_{C_6H_6}^v$ cm ³ /min.	$C_{C_6H_6}^o$ mol/litro	$C_{C_3H_6}^o$ mol/litro	TOS Min.
10.0	0.5	4	350	100	35.40	200.60	0.2	9.5E-3	4.72E-3	360
13.4					26.55	150.45	0.15			
39.4					8.85	50.15	0.05			
198.8					1.80	10.20	0.01			

En la figura 42 están graficadas las conversiones de reactivos que resultan de las pruebas de la tabla 13. En general el comportamiento de las curvas de conversión tanto para el propileno como para el benceno de la figura 42 son las mismas que presenta la ALF-2AG en experimentos donde se varía el tiempo de residencia, figura 26. Tal es el caso de la conversión de propileno que sigue aumentando con el incremento de Θ , así también que la conversión de benceno parece llegar a un valor límite a Θ altos o que la conversión del propileno es siempre mayor a la del benceno.

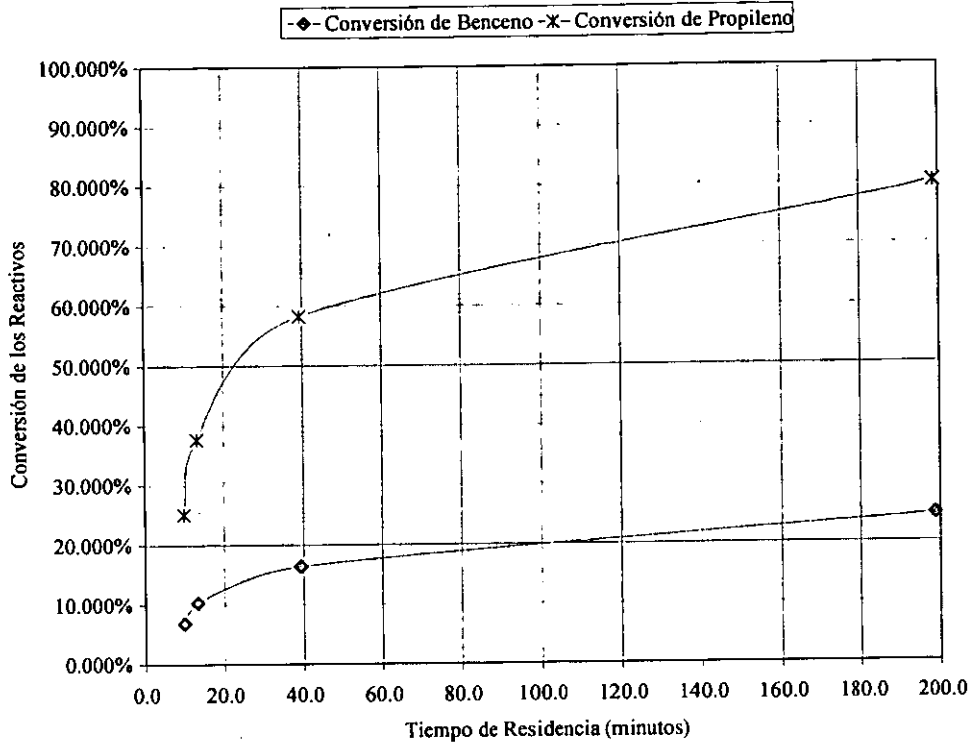


Figura 42. Conversiones de reactivos con ALF-1 al variar Θ a 350 °C.

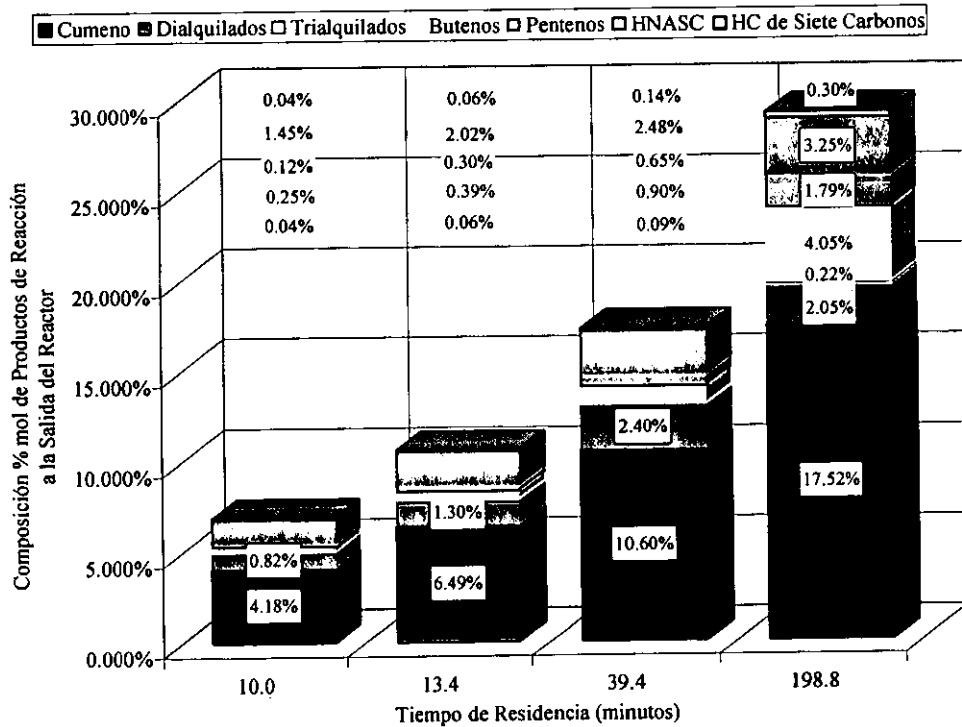


Figura 43. Composiciones de productos con ALF-1 al variar el Θ a 350 °C.

En la figura 43 están reportadas las composiciones a la salida del reactor para cada experimento, como es el caso en gráficas anteriores las composiciones de algunos subproductos se omiten, lo mismo que la composición de los reactivos que corresponde al faltante para el 100 %. El haber seleccionado una baja relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ y al trabajar con altos tiempos de residencia permite obtener no solo altas conversiones sino rendimientos hacia cumeno altos. En ese aspecto la ALF-1 tiene un comportamiento similar a la ALF-2AG, ya que como se ve en la figura 32, la ALF-2AG se vuelve más selectiva hacia los alquilados de benceno cuando la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} < 1$.

Para todos los experimentos reportados en la figura 43 el cumeno es el principal producto, los dialquilados y los HNASC son los que le siguen en abundancia. Aunque los butenos y los pentenos van apareciendo paulatinamente al incrementarse el Θ no es sino a valores altos de este parámetro que son abundantes en la composición de salida. Este incremento paulatino de estas dos familias de compuestos es otro punto de coincidencia con la ALF-2AG, ya que como se hizo notar en las pruebas de estabilidad, figuras 37 y 38, estos resultados también sugieren que tanto los pentenos como los butenos se originan de las mismas reacciones. También los hidrocarburos de siete carbonos incrementan su concentración con el incremento de la composición de los butenos, como sucede con algunas pruebas con la ALF-2AG. A estas condiciones de operación por cada cinco moles de cumeno que aparecen se forma una de dialquilado para los tres primeros experimentos, pero para el valor más alto de Θ esta proporción entre el cumeno y los dialquilados llega a ser de ocho.

Los puntos de coincidencia entre la ALF-1 y la ALF-2AG no solo se encuentran entre las conversiones o las composiciones por familia. En la figura 44 está el cromatograma correspondiente a la alquilación con ALF-1 para el experimento con el mayor tiempo de residencia. Si comparamos la figura 37 con la figura 44 encontramos casi el mismo perfil del cromatograma, se observa como por parte de los butenos el isobutileno es el más abundante, mientras que por el lado de los pentenos el 1-penteno es el compuesto que está en mayor proporción, en cuanto a los HNASC son los metilpentanos (isoparafinas) y la olefina C6 A los mayores de éste grupo. Además se puede ver que se forma al 1-buteno y al 2-metil-2-buteno, que es la otra pareja de compuestos de la que se habla en la figura 38, pero al formarse mayor cantidad de ellos aparecen en mayor cantidad los otros butenos y pentenos y siempre en menor cantidad que cualquiera de las parejas de compuestos considerados. Todos estos resultados muestran que la ALF-1 y la ALF-2AG comparten casi las mismas reacciones de formación de los subproductos de propileno.

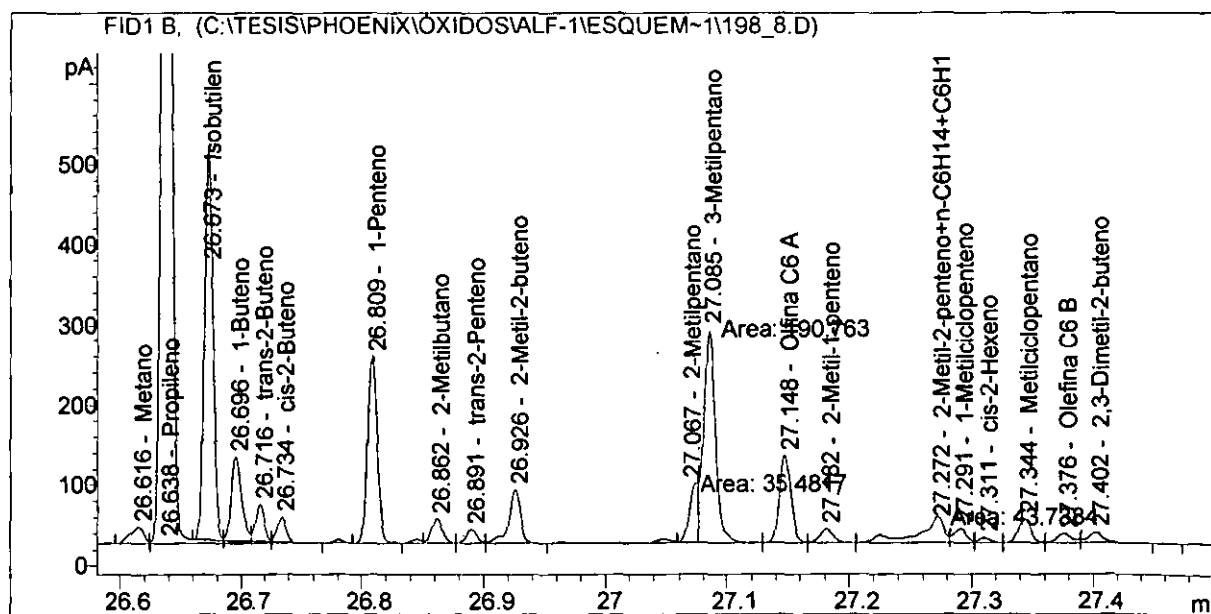


Figura 44. Cromatograma en la zona de los subproductos de propileno con ALF-1 para un $\Theta = 198.8$ minutos.

En cuanto a los alquilados de benceno el perfil cromatográfico es casi el mismo para todos los experimentos de la serie a tiempos de residencia diferentes con ALF-1, a excepción de los Aromáticos C10 los cuales aparecen solamente cuando la cantidad de butenos es alta ($\Theta = 198.8$ minutos). En la figura 45 está el segmento del cromatograma correspondiente a esta zona, el cual al compararlo con el de la figura 39 se puede apreciar que son casi iguales.

Incluso al comparar la abundancia de los dialquilados formados, encontramos que el 1,3-Diisopropilbenceno es ligeramente mayor al 1,4-Diisopropilbenceno en ambos cromatogramas o también encontramos que el 1,3,5-Triisopropilbenceno es el más abundante de los trialquilados.

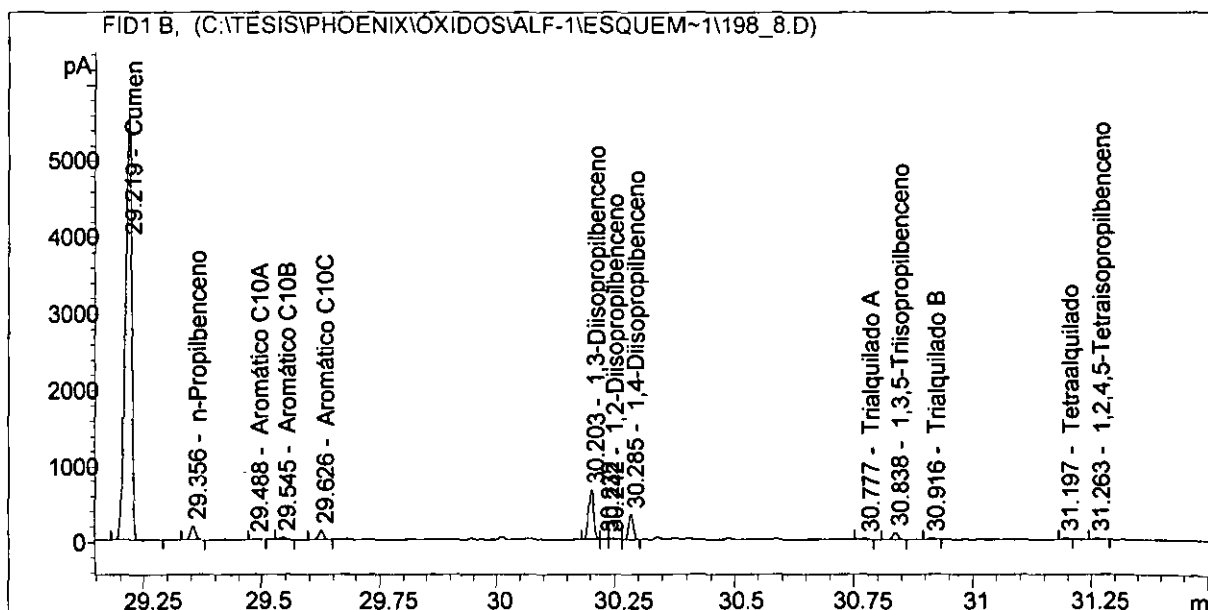


Figura 45. Cromatograma en la zona de los alquilados de benceno con ALF-1 para un $\Theta = 198.8$ minutos.

Relación Propileno-Benceno.

Para el estudio de la ALF-1 al modificar la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ se realizan tres series de experimentos. En la primera serie de experimentos tanto las concentraciones iniciales del propileno como del benceno varían simultáneamente, en la segunda serie la concentración del benceno se mantiene constante. Mientras que para la tercera serie es la concentración inicial del propileno la que permanece constante, en esta serie por limitaciones en el equipo no fue posible mantener el tiempo de residencia constante y para evitar su influencia sobre las conversiones de los reactivos, se opta por trabajar con tiempos de residencia altos, figura 42, ya que a estas condiciones tanto la conversión del benceno como la conversión del propileno no cambian con el aumento del tiempo de residencia. Estos experimentos se retoman más adelante para justificar el cálculo de la actividad relativa con algún modelo en específico.

Tabla 14. Condiciones de operación al variar la $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ con ALF-1.

$Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$	P psi	W g	Θ min.	T °C	$F_{C_3H_6}^V$ cm ³ /min.	$F_{N_2}^V$ cm ³ /min.	$F_{C_6H_6}^V$ cm ³ /min.	$C^{\circ}_{C_3H_6}$ mol/litro	$C^{\circ}_{C_6H_6}$ mol/litro	TOS Min.
0.573	100	4	25.1	350	20.6	50	0.1	9.2E-3	1.6E-2	120
0.860					30.9	35		1.5E-2	1.7E-2	
1.147					41.1	20		2.1E-2	1.8E-2	
1.72					61.7	0		3.2E-2	1.8E-2	
0.167	100	4	41.8	350	3	50	0.05	1.8E-3	1.0E-2	120
0.334					6	50		3.4E-3		
0.493					8.9	50.15		4.7E-3		
0.502	100	4	198.8	350	1.8	10.2	0.01	4.7E-3	9.3E-3	120
0.627			174.2		2.25	12.75			7.5E-3	
0.753			155.0		2.7	15.3			6.2E-3	

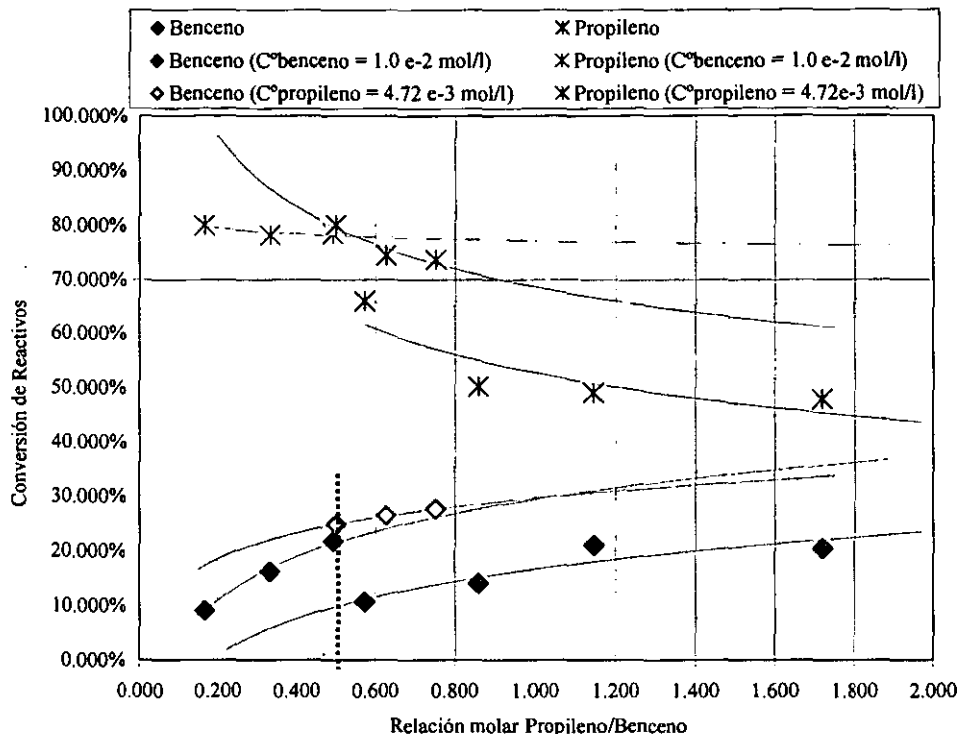


Figura 46. Conversiones de reactivos con ALF-1 al variar la $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ y Θ .

En la figura 46 se puede observar como la conversión del benceno aumenta con el incremento en la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ hasta un cierto límite (ver líneas de tendencia), mientras que la conversión del propileno en el mismo sentido disminuye, este mismo comportamiento lo presenta la ALF-2AG, figura 30. Cada grupo de experimentos representa un tiempo de residencia diferente, así en el experimento donde varían ambas concentraciones iniciales el tiempo de residencia es el menor, por ello presenta el valor de conversión más bajo a una relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ dada (figura 46 línea punteada). Mientras que para el experimento donde la $C^\circ_{C_3H_6}$ es constante se tiene el mayor valor de conversión de benceno debido a los altos valores de Θ .

Al observar la tendencia en la conversión de propileno para la serie donde la $C^{\circ}C_3H_6$ es constante (línea naranja figura 46), se observa cierta desviación respecto de las otras series de experimentos mientras que la conversión del benceno mantiene una misma tendencia respecto de las otras series, esto es a causa de que se trabajan con diferentes valores de Θ y como se menciona con anterioridad, estos cambios afectan más a la conversión del propileno que a la del benceno.

En las figuras 47, 48 y 49 están reportadas las composiciones a la salida para cada una de las series de experimentos de la tabla 14. Como en otras gráficas se omiten las composiciones de algunos subproductos y de los reactivos.

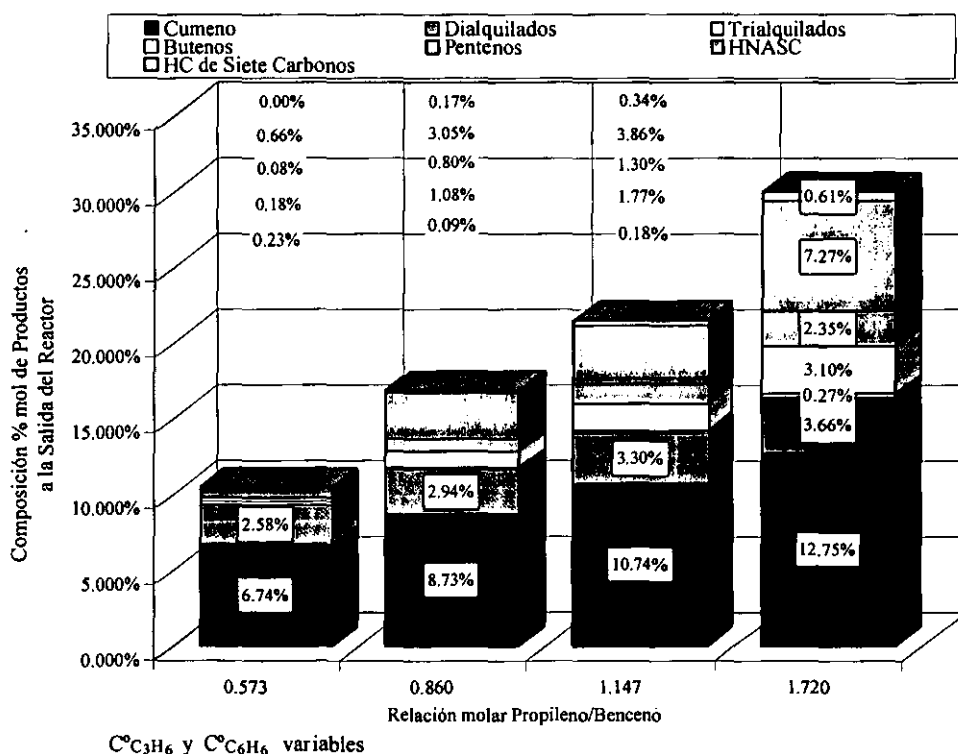


Figura 47. Composiciones de productos con ALF-1 al variar la $Rn_{C_3H_6/C_6H_6}$, concentraciones iniciales de reactivos variables a $T = 350 \text{ }^{\circ}C$.

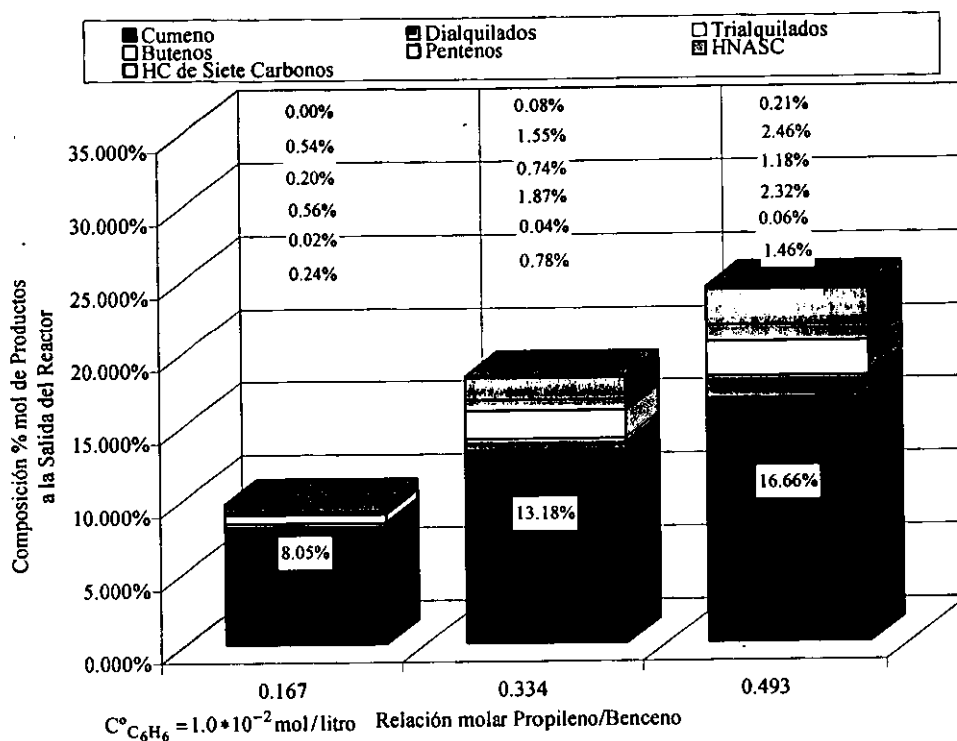


Figura 48. Composiciones de productos con ALF-1 al variar la $Rn_{C_3H_6}$, $C^{\circ}C_6H_6$ constante.

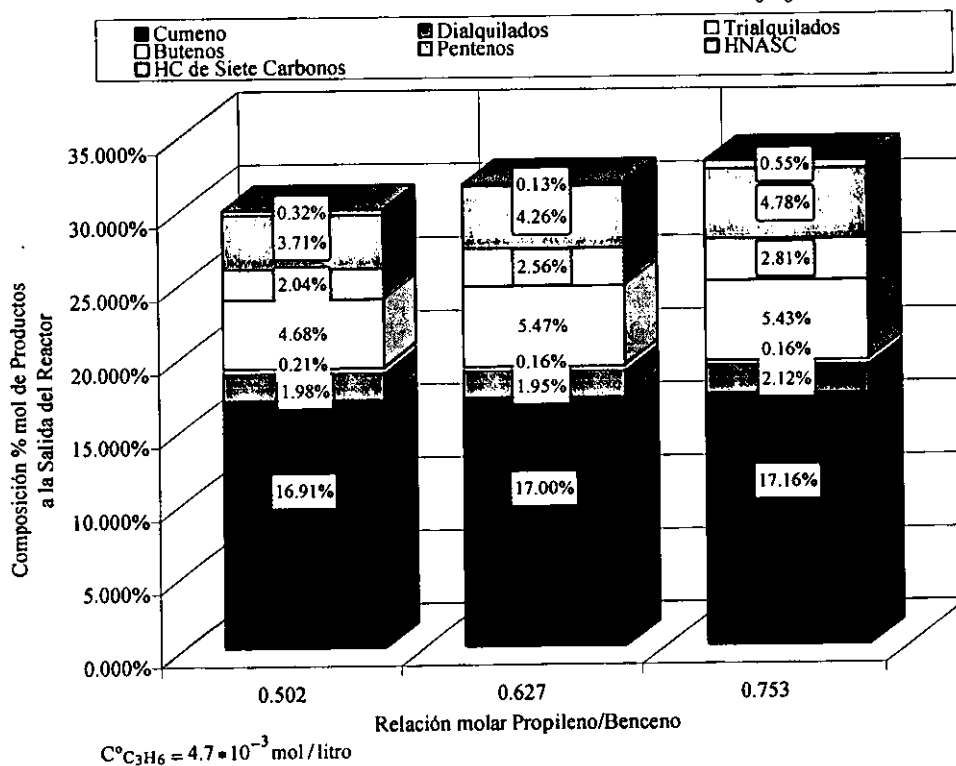


Figura 49. Composiciones de productos con ALF-1 al variar la $Rn_{C_3H_6}$, $C^{\circ}C_3H_6$ constante.

En general para las gráficas de las figuras 47, 48 y 49 se tiene que la cantidad de alquilados formada es mayor a la de los subproductos del propileno, siendo el cumeno el principal producto. Los HNASC son los principales subproductos del propileno, excepto para los experimentos con concentración inicial de propileno constante (tiempos de residencia altos), donde los butenos son los más abundantes. El incremento de los butenos y de los pentenos se da al aumentar la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ y se puede seguir que van ligados entre sí. También como sucede con las demás pruebas los hidrocarburos de siete carbonos aumentan con el incremento en la concentración del buteno. En la figura 49 para la serie de experimentos donde la $C^{\circ}_{C_3H_6}$ es constante, debido a los altos tiempos de residencia los valores de composición tanto por familia, como la total de productos no cambia significativamente con el aumento de la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$, a diferencia de lo que se observa en la figura 47 o 48 donde se manejan Θ menores.

Al observar los cromatogramas en la figura 50 para una misma relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ para cada una de las series, se observa que los compuestos que se forman son los mismos que se han venido manejando hasta el momento, incluso se observa como a conversiones bajas de reactivos, figura 50.a) se forman algunos dímeros, el 1-buteno y el 2-metil-2-penteno, pero a la mayor conversión de reactivos, figura 50.c), el perfil cambia al tener mayor cantidad del isobutileno, del 1-penteno, de las isoparafinas de seis carbonos y el compuesto desconocido, además de que estos compuestos se observa que aparecen a altas conversiones de propileno.

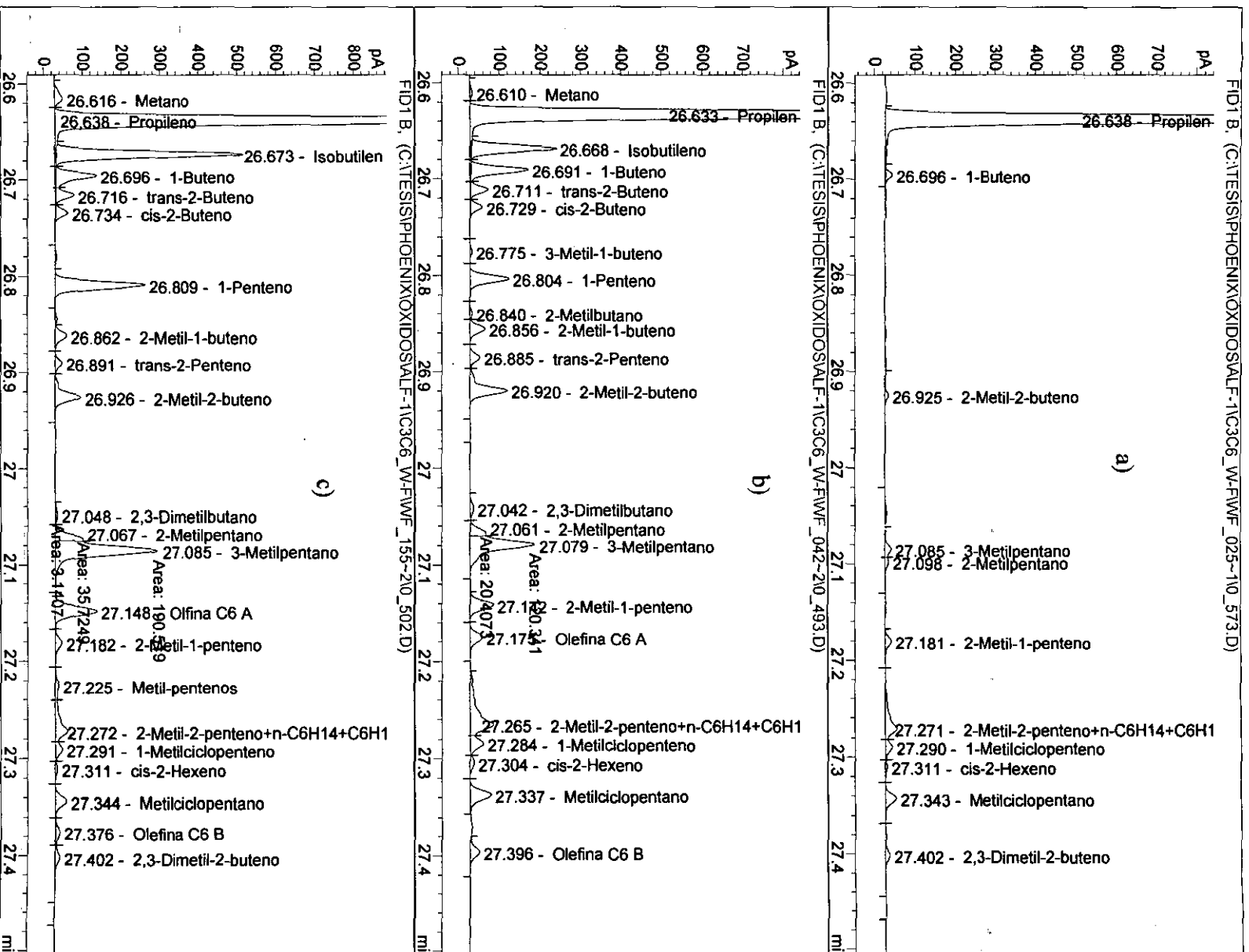


Figura 50. Cromatogramas de la zona de subproductos de propileno para una relación $R_n \text{ C}_3\text{H}_6 \approx 0.5$. a) $\text{C}^\circ \text{C}_6\text{H}_6$, $\gamma \text{C}^\circ \text{C}_3\text{H}_6$ variables, b) $\text{C}^\circ \text{C}_6\text{H}_6$ constante, c) $\text{C}^\circ \text{C}_3\text{H}_6$ constante.

Temperatura de reacción.

Para las pruebas a diferentes temperaturas se tienen dos series de experimentos, a diferentes relaciones $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$, tabla 15.

Tabla 15. Condiciones de operación en el estudio de temperaturas con ALF-1.

T °C	$Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$	W g	⊖ min.	P psi	$F_{C_3H_6}^v$ cm ³ /min.	$F_{N_2}^v$ cm ³ /min.	$F_{C_6H_6}^v$ cm ³ /min.	$C^o_{C_3H_6}$ mol/litro	$C^o_{C_6H_6}$ mol/litro	TOS min.
300	1.72	4	31.1	100	30.855	50	0.05	1.2E-2	6.9E-3	200
350										
400										
300	0.49	4	40.1	100	8.85	50.15	0.05	4.7E-3	9.5E-3	200
325										
350										
375										
400										
425										

En la figura 51 se presentan las gráficas de conversión de reactivos en función de la temperatura. Para la serie donde el propileno es reactivo limitante se tiene que la conversión de benceno se incrementa con la temperatura hasta los 350 °C a partir de esta temperatura la conversión de benceno disminuye. Cuando la $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 1.72$ la conversión de benceno tiene un comportamiento similar que para la otra serie, en este caso se observa que la conversión de benceno llega a un valor máximo a 350 °C a partir de esta temperatura la conversión se mantiene casi constante. Es posible que al aumentar la temperatura lo que se observa sea el efecto de la reacción de alquilación en competencia con la de dealquilación, cabe recordar que a 350 °C la dealquilación del 1,4-DIIPB es casi total y llega a formar benceno, figuras 40 y 41.

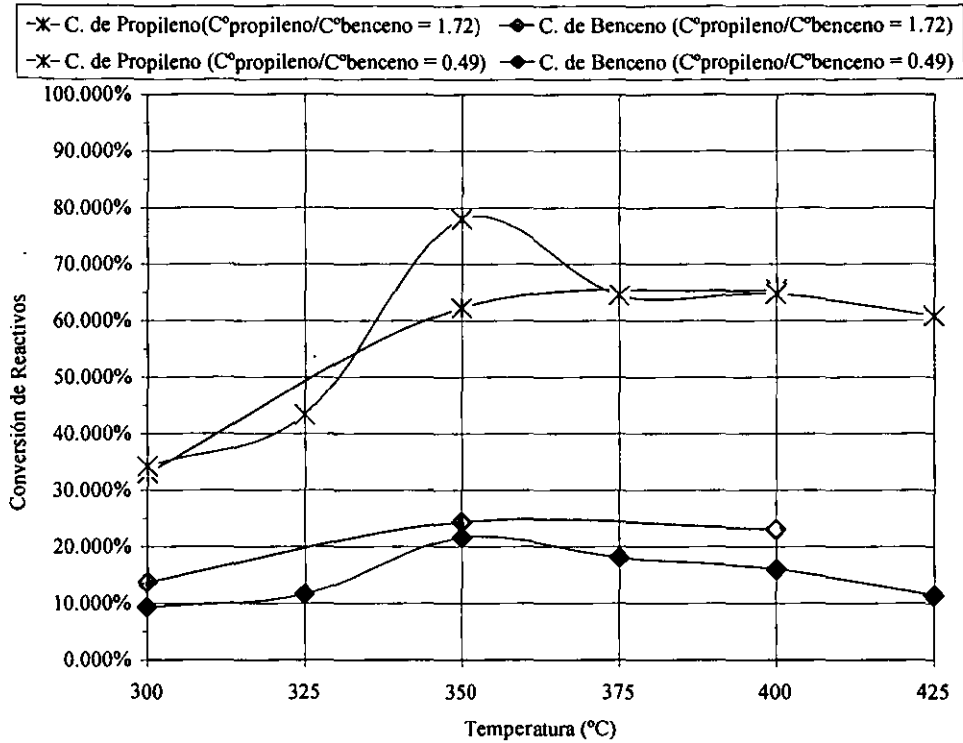


Figura 51. Gráficas de conversión de benceno y propileno para las pruebas con ALF-1 a diferentes temperaturas.

Por su parte la conversión del propileno aumenta conforme se incrementa la temperatura hasta un cierto valor límite más allá de los 400 °C. En el caso cuando la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.49$ se tiene un fuerte incremento en la conversión del propileno, esto se asocia al hecho de que la conversión del benceno aumenta también, lo que sugiere que a esta temperatura gran parte de la olefina se transforma en alquilado. Cabe señalar que conforme aumenta la temperatura es mayor la diferencia entre la conversión del propileno y la del benceno, posiblemente resultado de que temperaturas altas se favorecen las reacciones de oligomerización del propileno, estos cocientes para valores extremos de temperatura en cada

$$\text{serie resultan: } 3.7 < \left(\frac{X_P}{X_B} \right)_{Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}=0.49} < 5.6 \quad \text{y} \quad 2.4 < \left(\frac{X_P}{X_B} \right)_{Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}=1.72} < 2.8.$$

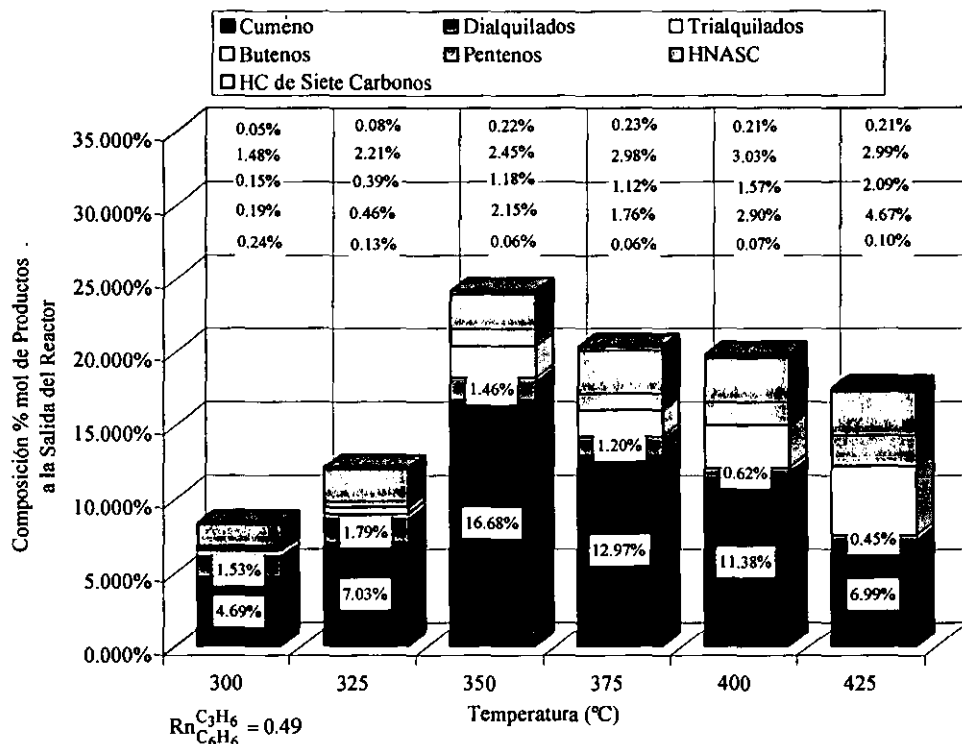


Figura 52. Composiciones de productos con ALF-1 al variar la temperatura $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.49$.

En la figura 52 está la gráfica de composición a la salida para la $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.49$, en ella se omiten algunos subproductos por su baja concentración, así como los reactivos. En esta figura se observa como la cantidad de alquilados alcanza su máximo a 350 °C, siendo el cumeno el principal producto, para después disminuir a mayor temperatura. La razón de éste comportamiento en la composición, se debe a que a estas condiciones de operación, a partir de los 350 °C, la reacción alcanza conversiones del equilibrio termodinámico (ver apéndice B).

Con el incremento en la temperatura, aumenta la cantidad de butenos y pentenos formados, mientras que la de los HNASC se mantiene casi constante. A 425°C los butenos llegan a ser el principal subproducto.

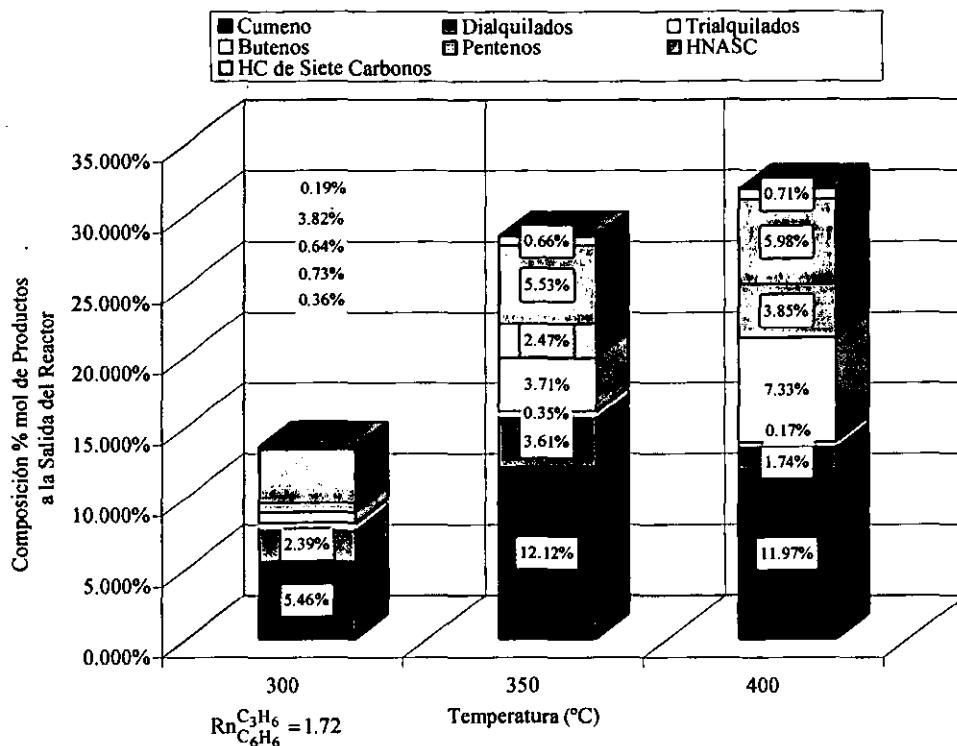


Figura 53. Composiciones de productos con ALF-1 al variar la temperatura $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 1.72$.

En la figura 53 la tendencia que muestra la gráfica para la formación de alquilados con una relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 1.72$ es casi la misma que en la figura 52, la cantidad de alquilados aumenta hasta 350 °C para luego disminuir a más altas temperaturas. Sin embargo debido a la mayor disponibilidad de propileno a estas condiciones de reacción, la cantidad de los subproductos de propileno es mayor respecto de la condición anterior, esto de alguna forma evita que la conversión del propileno descienda como sucede al trabajar con una relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.49$. En este caso donde el propileno es el reactivo en exceso la cantidad de dialquilados formados respecto del cumeno producido es mayor que para el experimento anterior, figura 52.

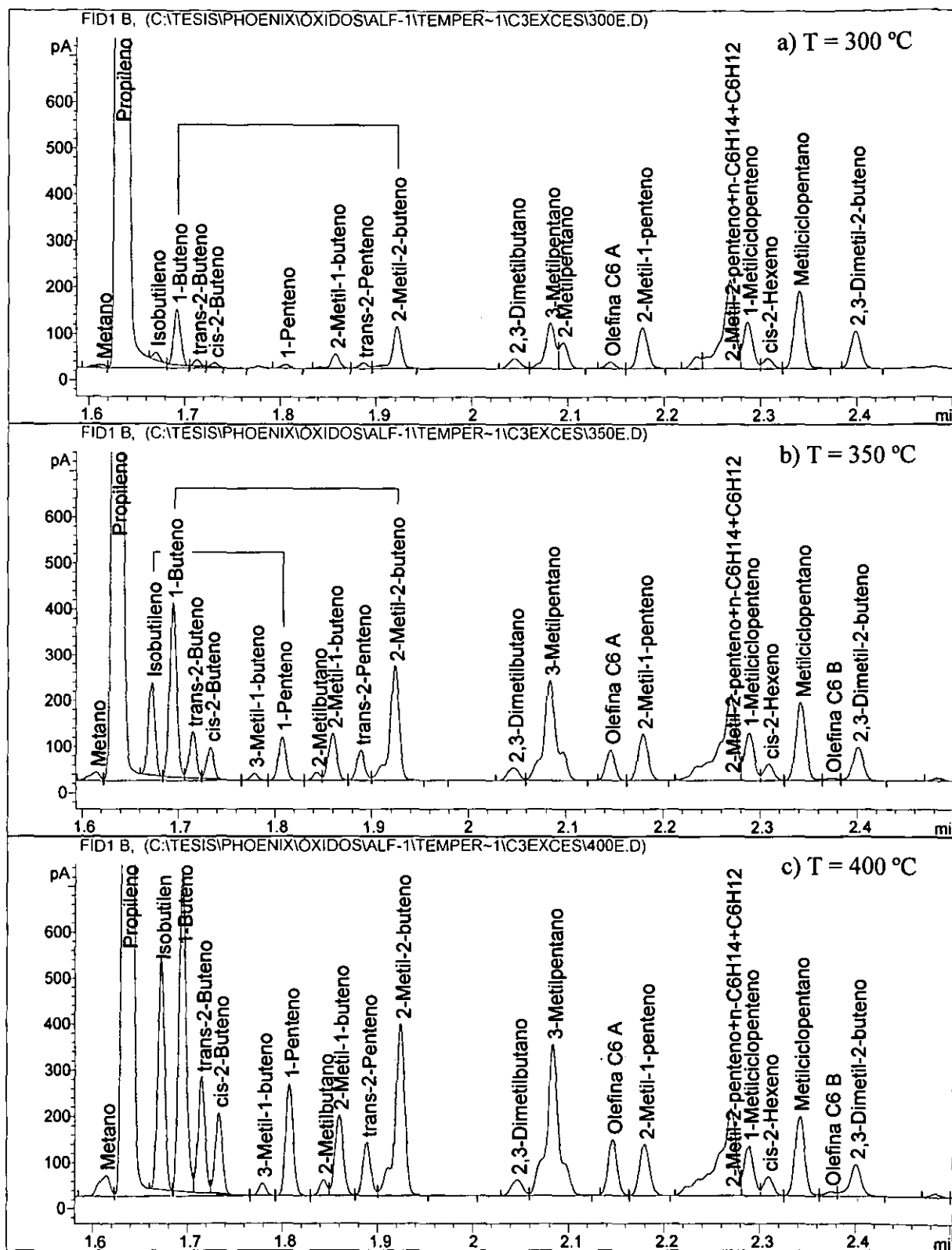


Figura 54. Cromatogramas de las reacciones de alquilación con la ALF-1 para la relación $Rn_{C_3H_6/C_6H_6} = 1.72$ respecto de la temperatura de reacción.

A 300 °C, con bajas conversiones de propileno, los subproductos principales del propileno son el 1-buteno, el 2-metil-2-buteno y las olefinas de seis carbonos, figura 54.a). A 350 °C, figura 54.b), la composición de los subproductos cambia, ya que a esta temperatura se empiezan a formar el isobutileno, el 1-penteno, las isoparafinas de seis carbonos entre otros, cabe señalar que a esta temperatura la conversión del propileno es mayor que a 300 °C. Por último a 400 °C, figura 54.c), las cantidades del 1-buteno y del isobutileno casi se igualan, lo mismo sucede con el 2-metil-2-buteno y el 1-penteno, a esta temperatura se tiene la mayor conversión del propileno.

Lo anterior nos sugiere, por un lado que las reacciones que se manifiestan en la ALF-1 son similares a las que presenta la ALF-2AG, al aparecer ciertos compuestos característicos. Se puede decir que el incremento en la temperatura afecta de manera global más a la formación de los butenos que a la de los pentenos, mientras que para los HNASC su concentración no se ve muy afectada por esta variable. La formación de la pareja de compuestos isobutileno - 1-penteno y de las isoparafinas de seis carbonos está asociada a experimentos donde se tienen altas conversiones de propileno.

En cuanto a los alquilados de benceno el perfil del cromatograma no cambia con la temperatura, solo se aprecia un aumento o disminución proporcional en el tamaño los picos de cada compuesto.

Presión del Reactor.

Adicionalmente a las pruebas realizadas a la ALF-1 se realiza una serie a diferentes presiones a 350 °C y teniendo al propileno como reactivo limitante. El resumen de las condiciones está en la tabla 16.

Tabla 16. Condiciones de operación en el estudio de presiones con ALF-1.

P psi	Rn C_3H_6 C_6H_6	W g	Θ min.	T °C	$F_{C_3H_6}^v$ cm ³ /min.	$F_{N_2}^v$ cm ³ /min.	$F_{C_6H_6}^v$ cm ³ /min.	$C^{\circ}_{C_3H_6}$ mol/litro	$C^{\circ}_{C_6H_6}$ mol/litro	TOS Min.
40	0.50	4	40.1	350	8.85	50.15	0.05	4.7E-3	9.5E-3	200
100										
150										
250										

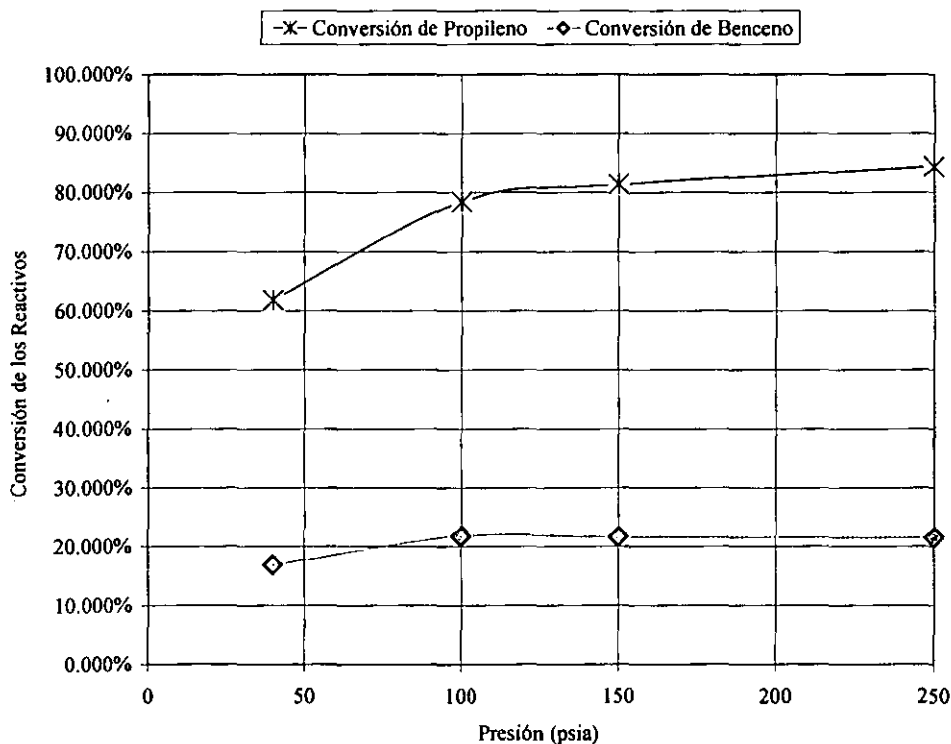


Figura 55. Gráfica de conversión de los reactivos en función de la presión para la ALF-1.

En la gráfica de conversiones en función de la presión, figura 55, se observa que de 40 <math>P < 100</math> psi la conversión del benceno aumenta significativamente, mientras que a $P > 100$ psi esta conversión no cambia. La conversión del propileno presenta un fuerte incremento de 40 a 100 psi y aunque para $P > 100$ psi la conversión sigue aumentando, este incremento es mucho menor. En la figura 56 está la gráfica de composiciones en donde se omiten algunas de estas para los subproductos con baja concentración y para los reactivos.

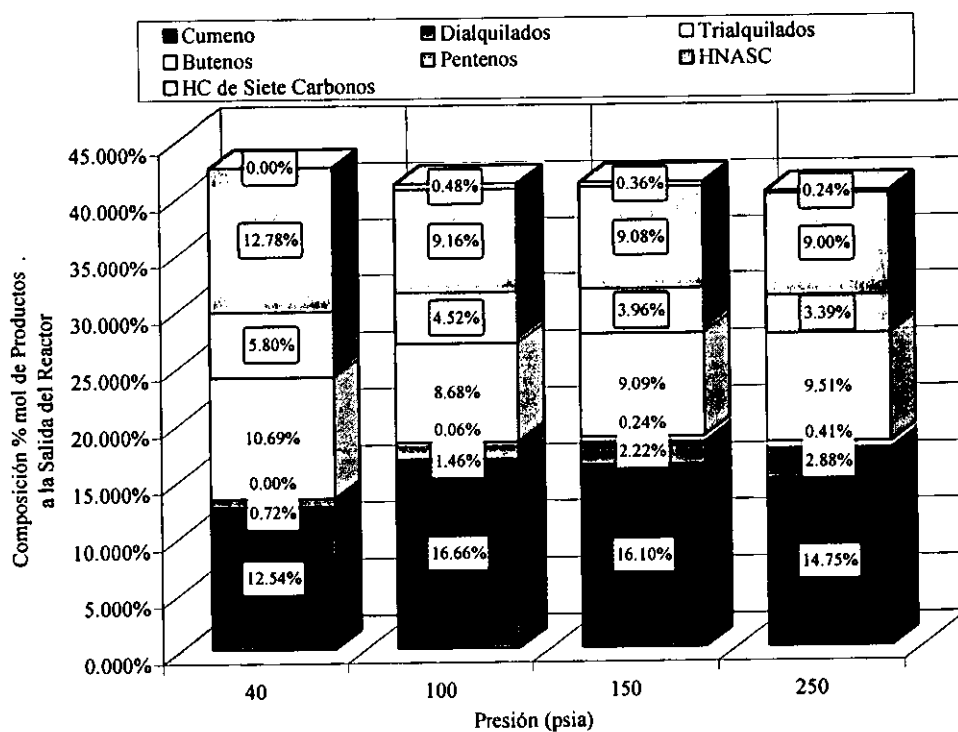


Figura 56. Composiciones a la salida del reactor con ALF-1 en función de la presión.

Se observa que a $P > 100$ psi las composiciones de los subproductos de propileno se mantienen constantes, así como la cantidad de alquilados totales, figura 56. Al no cambiar la concentración total de alquilados (cumeno, dialquilados, trialquilados y tetraalquilados), la conversión del benceno no aumenta, pero la concentración del cumeno disminuye ya que este reacciona con el propileno para formar polialquilados (hasta tetraalquilados), por esta razón la conversión de la olefina sigue aumentando a $P > 100$ psi.

En la figura 57 están los segmentos de los cromatogramas correspondiente a los subproductos del propileno para diferentes presiones. A 40 psi, bajas conversiones de propileno, hay una gran variedad de subproductos, donde predominan el 1-buteno, las olefinas de seis carbonos y el 2-metil-2-buteno. Al incrementarse la presión a 100 psi se observa como el isobutileno, el 1-penteno, las isoparafinas de seis compuestos y la olefina C6A rebasan la concentración de la otra serie de compuestos y se ve como los van sustituyendo en la composición global. A 250 psi de presión, la mayor conversión de propileno, solo se observan cuatro compuestos, el isobutileno, el 1-penteno, los metilpentanos (isoparafinas de seis carbonos) y la olefina C6A (posible compuesto deficiente en hidrógeno).

Estos resultados son coincidentes con las pruebas anteriores, donde a altas conversiones aparecen el isobutileno, el 1-penteno y las isoparafinas, además de que se observa como la formación de los pentenos y la de los butenos están ligadas.

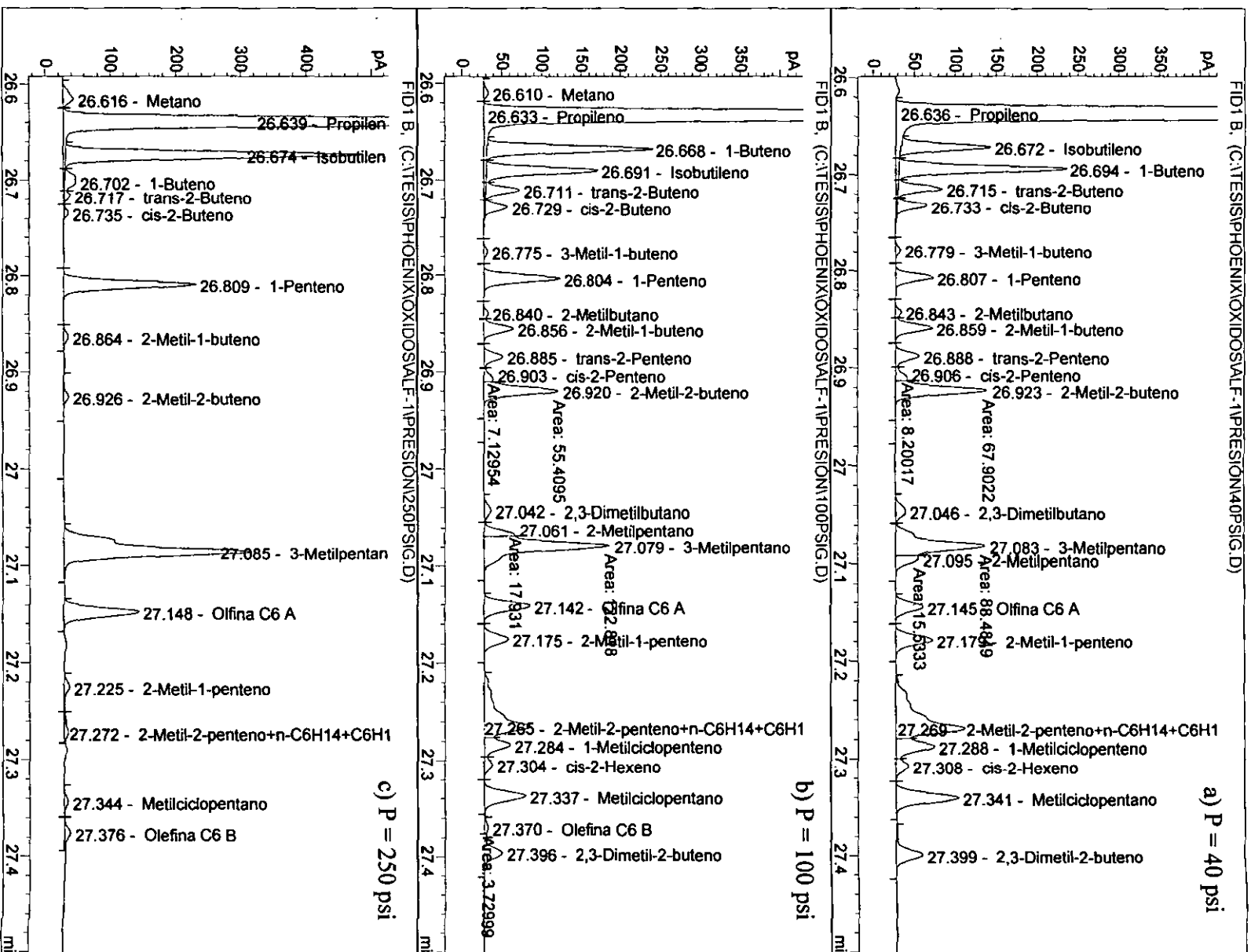


Figura 57. Cromatogramas para la zona de subproductos de propileno con la ALF-1 a diferentes presiones.

Pruebas de estabilidad.

En la tabla 17 están las condiciones de operación para la prueba de estabilidad con ALF-1. Aunque la conversión del benceno es alta para TOS = 30 minutos, figura 58, el rendimiento del propileno consumido hacia cumeno producido es bajo debido a que gran parte del propileno consumido forma butenos y con ellos los pentenos y los hidrocarburos de siete carbonos, figura 59. También debido a que la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 3.47$ la proporción de los dialquilados es alta respecto del cumeno.

Tabla 17. Condiciones de operación en la prueba de estabilidad con ALF-1.

Θ min.	$Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$	W g	T °C	P psi	$F_{C_3H_6}^v$ cm ³ /min.	$F_{N_2}^v$ cm ³ /min.	$F_{C_6H_6}^v$ cm ³ /min.	$C^{\circ}_{C_3H_6}$ mol/litro	$C^{\circ}_{C_6H_6}$ mol/litro	TOS min.
2.5	3.47	1.0	375	70	123.4	300	0.1	1.2E-2	3.4E-3	0-450

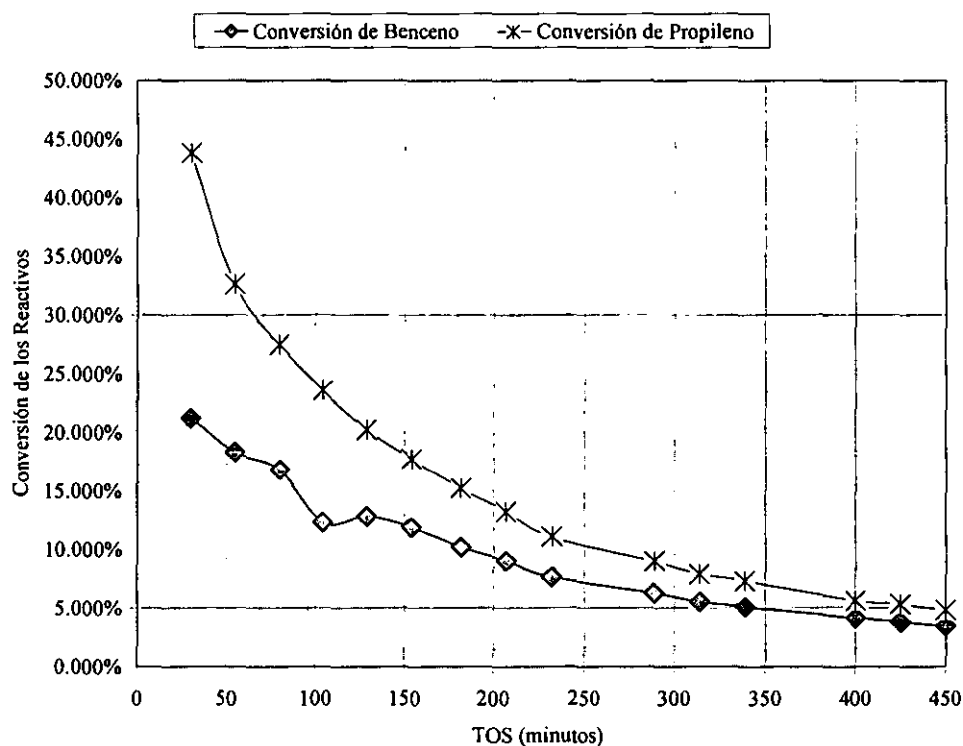


Figura 58. Conversión de los reactivos en la prueba de estabilidad para la ALF-1.

Conforme aumenta el TOS la proporción de cumeno y de HNASC formados se incrementa debido a que se dejan de producir los demás subproductos. Sin embargo las conversiones de reactivos disminuyen con el tiempo de contacto y la tendencia a TOS > 450 minutos es de seguir disminuyendo. Cuando el catalizador está nuevo TOS = 30 minutos se tienen diferentes reacciones presentes, las cuales probablemente contribuyan con la desactivación del catalizador, además de que se tiene un exceso de propileno la ALF-1 el cual contribuye a que se tenga un corto tiempo de estabilidad.

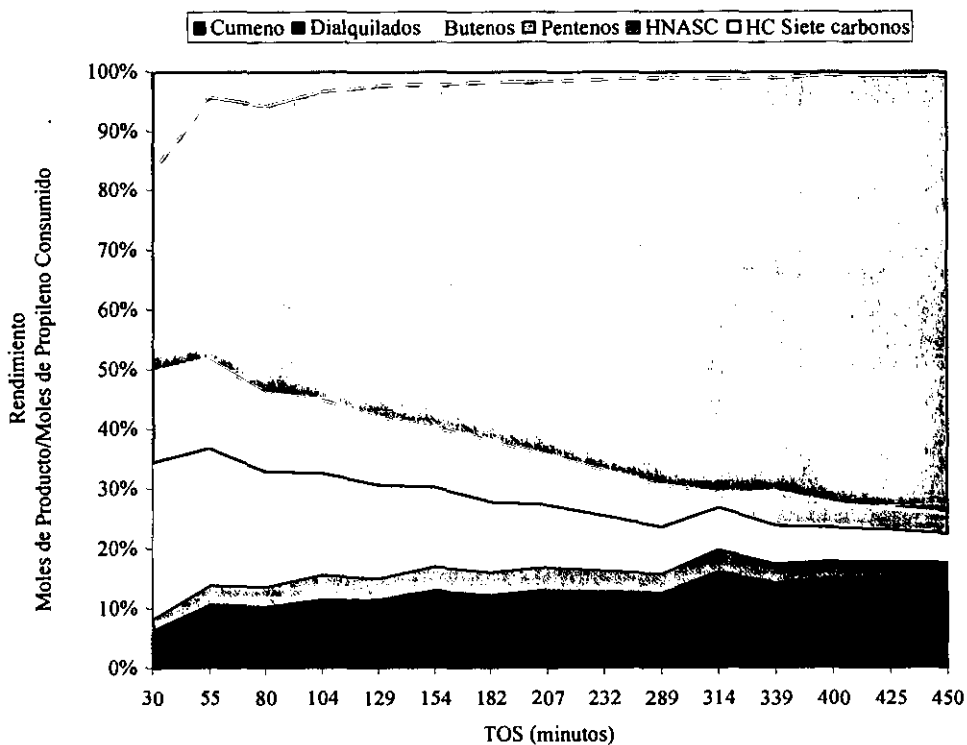


Figura 59. Rendimientos del propileno consumido hacia los productos de reacción en la prueba de estabilidad para la ALF-1.

3.3. Pruebas de Actividad con ALF-2.

Basados en que el comportamiento de la ALF-1 y el de la ALF-2AG son muy similares, a pesar de sus diferencias en cuanto al contenido nominal de flúor (%F^{teo}), solo se realizan algunas pruebas con la ALF-2 que se puedan comparar con estos sólidos, tabla 18, dentro de estos experimentos dos pruebas son de estabilidad. Adicionalmente una se lleva a cabo una prueba bajo condiciones de operación favorables a la alquilación del benceno.

Tabla 18. Condiciones de operación en las pruebas de actividad con ALF-2.

$Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$	P psi	W g	Θ min.	T °C	$F_{C_3H_6}^V$ cm ³ /min.	$F_{N_2}^V$ cm ³ /min.	$F_{C_6H_6}^V$ cm ³ /min.	$C^{\circ}_{C_3H_6}$ mol/litro	$C^{\circ}_{C_6H_6}$ mol/litro	TOS min.
0.80 ⁺	70	1.0	2.5	375	28.8	300	0.1	2.7E-3	3.4E-3	120
1.72					61.7	250		5.4E-3		
3.44 ⁺					123.4	200		1.2E-2		
0.76	100	4.0	155	350	2.7	15.3	0.01	4.7E-3	6.2E-3	400

⁺Pruebas de estabilidad

En la figura 60 se observa la gráfica de las conversiones de los reactivos en función de la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$, en esta gráfica se observa que al aumentar esta relación aumentan las conversiones de ambos reactivos. A diferencia de las pruebas análogas hechas para los otros catalizadores estas se llevan a cabo a 375 °C y tiempos de residencia cortos, por ello las curvas no presentan el comportamiento que se ve en la ALF-1 y la ALF-2AG. Las composiciones de estos experimentos están reportadas en la figura 61 en ella se observa como al incrementar la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ aumentan significativamente los subproductos del propileno.

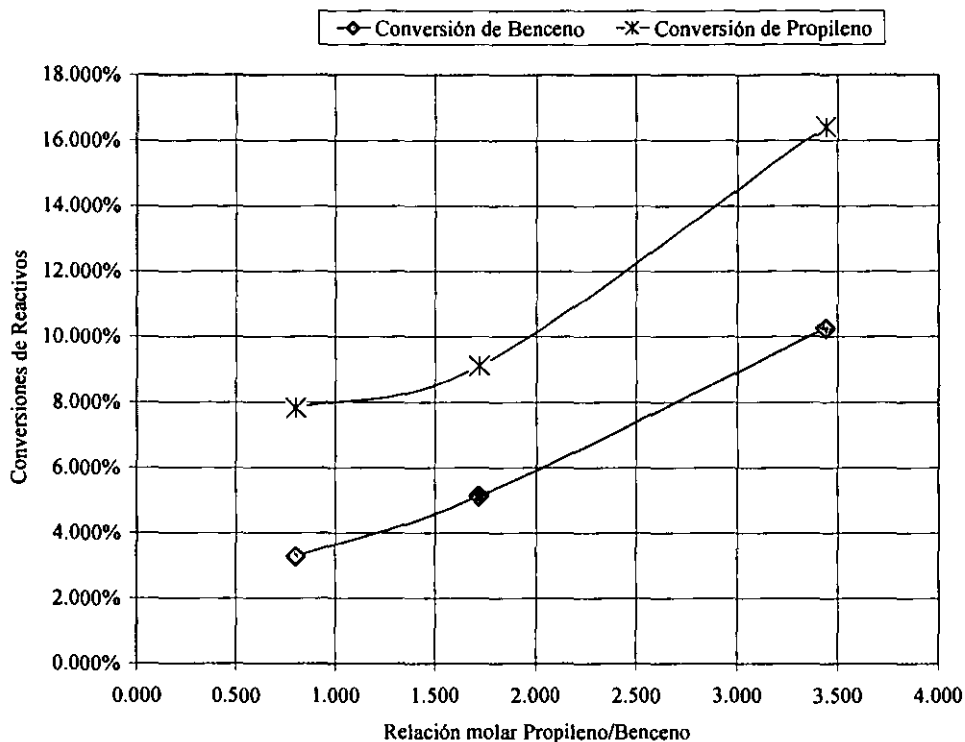


Figura 60. Gráfica de conversión de los reactivos al variar la $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ para la ALF-2.

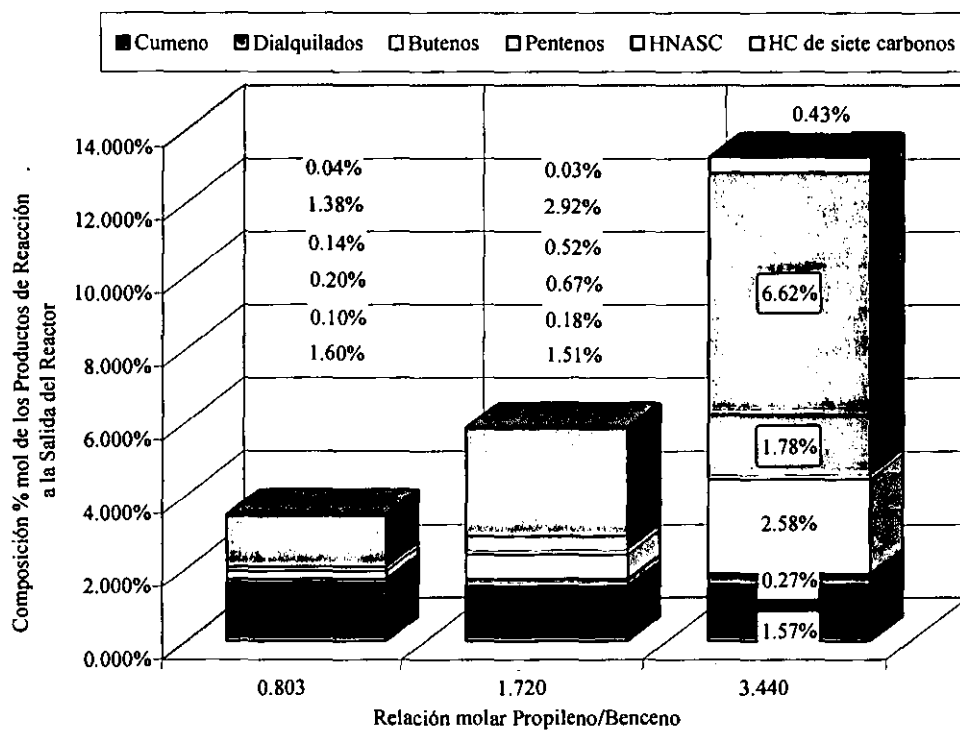


Figura 61. Gráfica de composiciones de productos al variar la $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ para la ALF-2.

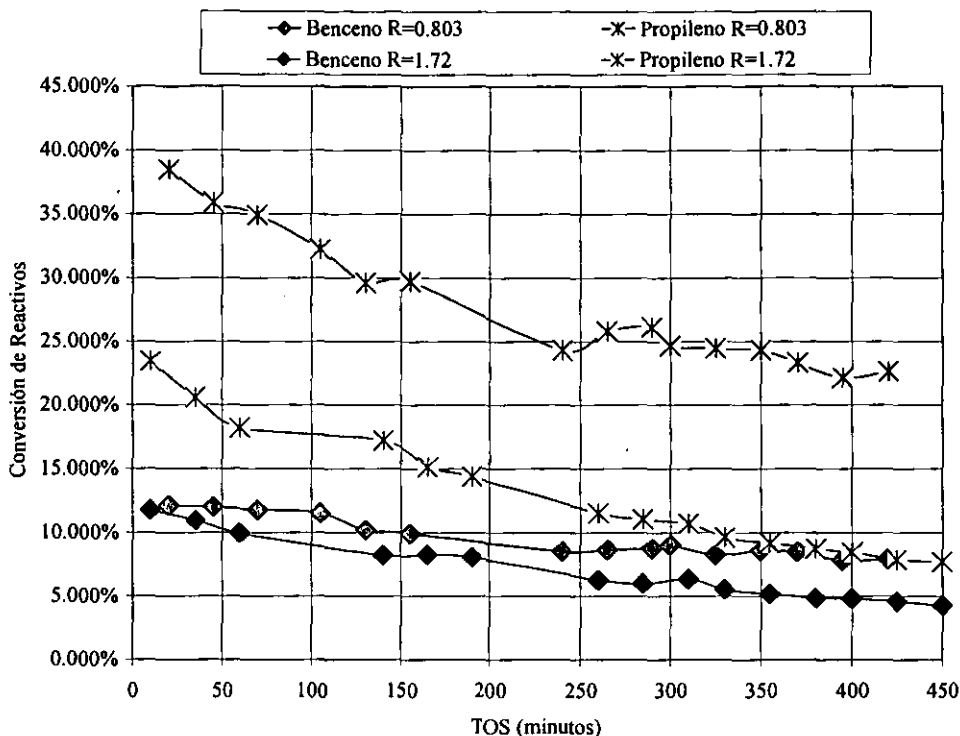


Figura 62. Gráfica de conversión de reactivos en las pruebas de estabilidad para la ALF-2.

En la figura 62 cuando $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.803$, se observan conversiones de reactivos más altas y mayor estabilidad del catalizador que para la otra condición. No obstante esto, el catalizador pierde gran parte de su actividad antes de las siete horas de reacción. Los rendimientos del propileno consumido hacia los diferentes productos para ambos experimentos están graficados en las figuras 63 y 64. En ambos casos se tienen que a TOS bajos el buteno, el penteno y los hidrocarburos de siete carbonos se forman en proporción alta, pero después de cierto tiempo de contacto estos compuestos disminuyen su concentración. Aunque los rendimientos hacia los alquilados se mantienen constantes, en ambos experimentos para todo TOS, en el caso donde el propileno está en exceso el rendimiento del cumeno respecto al de los dialquilados es 2.5 veces, mientras que para la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.803$ se tiene que la relación de los rendimientos es de 5 veces.

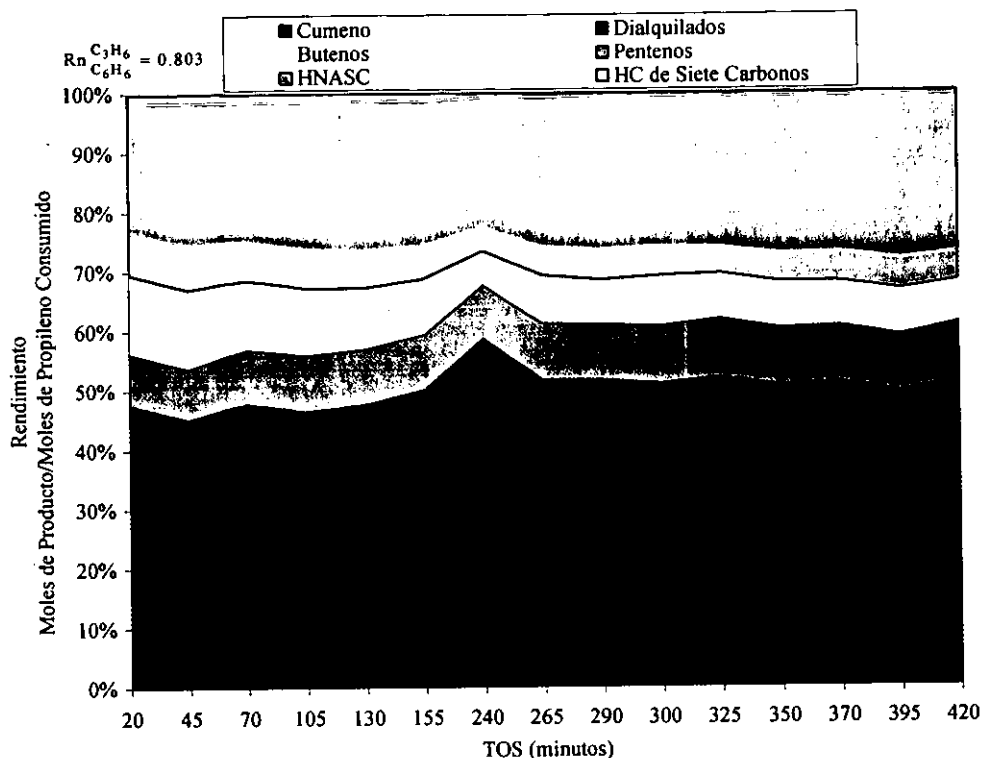


Figura 63. Rendimientos del propileno consumido hacia los productos de reacción en la prueba de estabilidad para la ALF-2 con una relación propileno-benceno = 0.80.

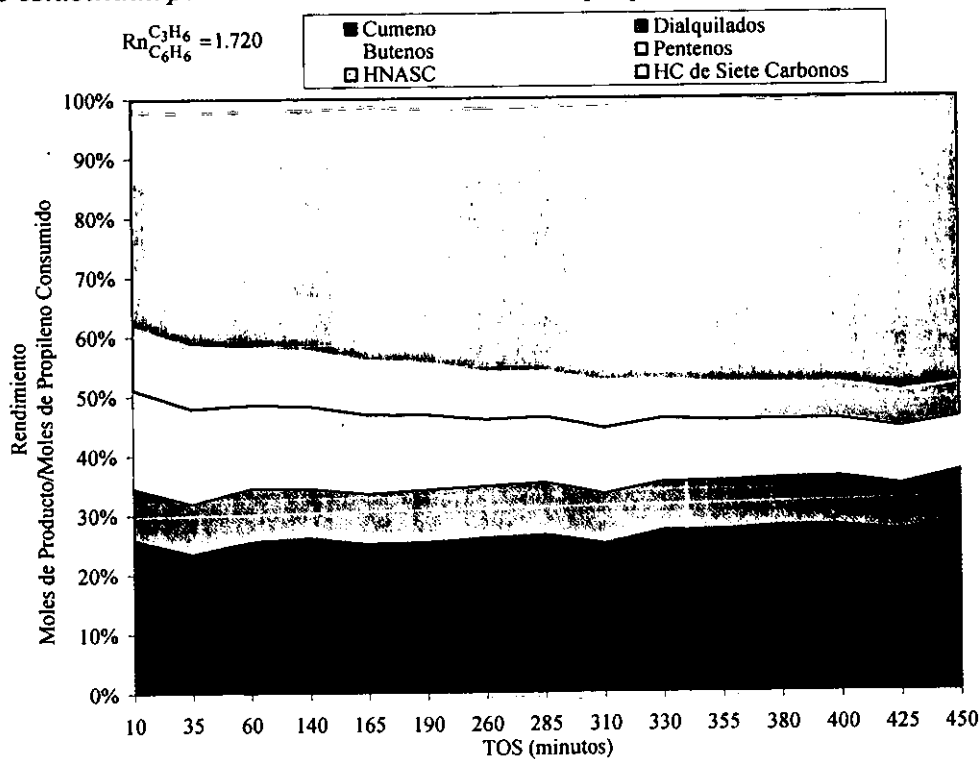


Figura 64 Rendimientos del propileno consumido hacia los productos de reacción en la prueba de estabilidad para la ALF-2 con una relación propileno-benceno = 1.72.

La prueba con un tiempo de residencia de 155 minutos y una relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.76$ presenta una conversión de benceno $X_B = 17.6\%$ y una conversión de propileno $X_P = 48.9\%$, esta conversión es mayor si se compara con la que presentan las pruebas de estabilidad a un TOS = 400 minutos. El rendimiento del propileno consumido hacia los alquilados formados es relativamente alto casi 59 %, sin embargo solo dos terceras partes de estos son cumeno, el resto son dialquilados. En la figura 65 están los cromatogramas de esta prueba, los cuales como se puede observar son similares a los de la ALF-1 y la ALF-2AG (figuras 39,40 y 50).

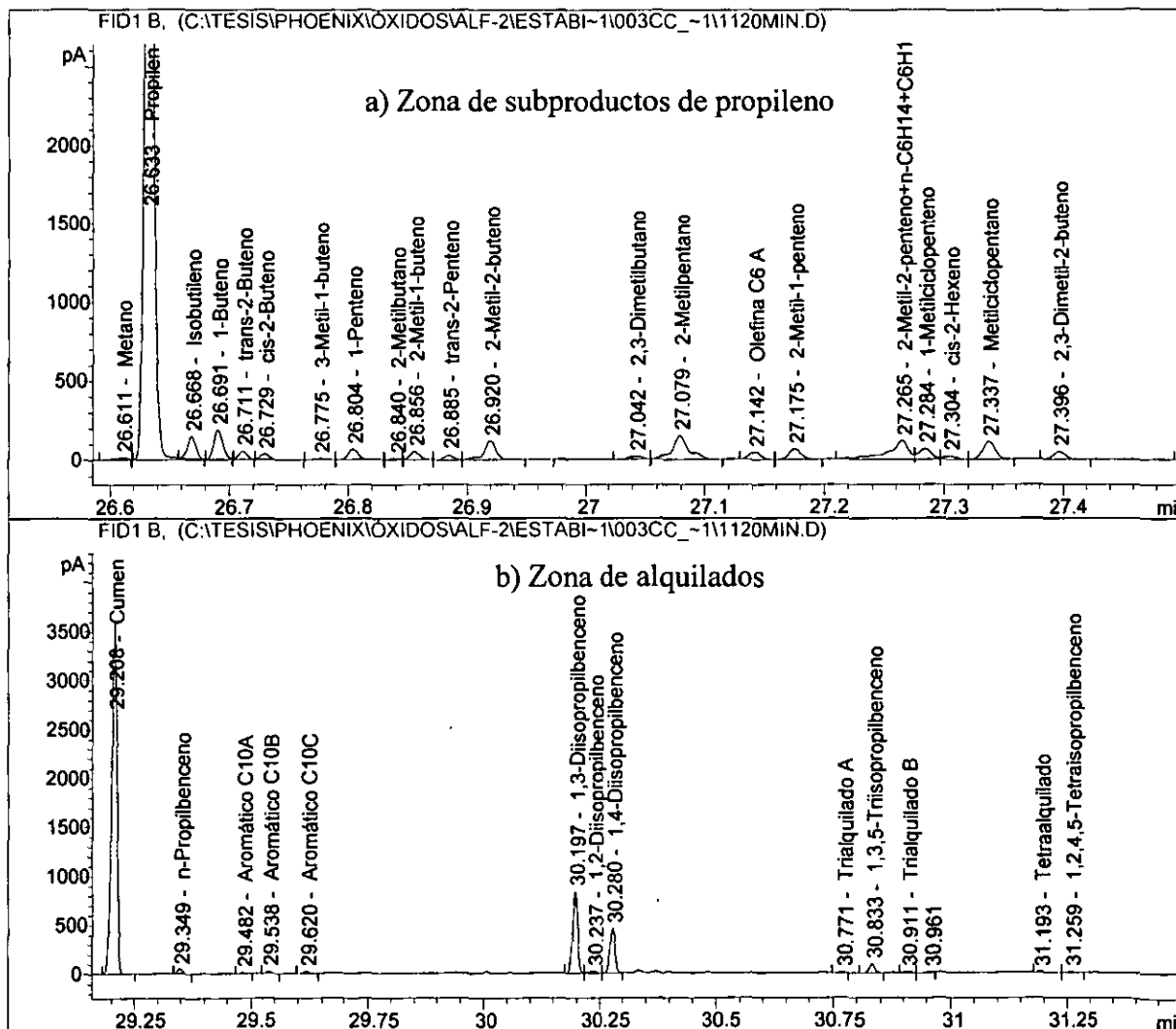


Figura 65. Cromatogramas de la ALF-2 para la prueba a conversiones altas.

Dealquilación del 1,4-Diisopropilbenceno-Temperatura.

A la ALF-2 también se le prueba en la dealquilación del 1,4-diisopropilbenceno, se usan 4 gramos de catalizador con un flujo de nitrógeno de 20 cm³/min. y de 0.01 cm³/min. para la mezcla de aromáticos con 4 % mol del 1,4-DIIPB en benceno y $\Theta = 152.4$ minutos. La temperatura se fija a lo largo de la corrida y se deja un cierto tiempo a que el sistema se estabilice. Primero se le lleva a 350 °C, después se enfría a 250 °C, luego 200 °C y por último se vuelve a calentar a 300 °C. Al realizar las gráficas se reporta en ellas el tiempo de contacto del catalizador y cada gráfica corresponde a una temperatura diferente. En este experimento la conversión de 1,4-DIIPB que presenta el catalizador es casi del 100 % para toda temperatura, excepto a 200 °C que cae a 50 %. En las gráficas de las figuras 66, 67, 68 y 69 se omiten las composiciones de algunos de los subproductos, además de la del benceno que corresponde al faltante para el 100%, también se desglosa el porcentaje del 1,4-DIIPB.

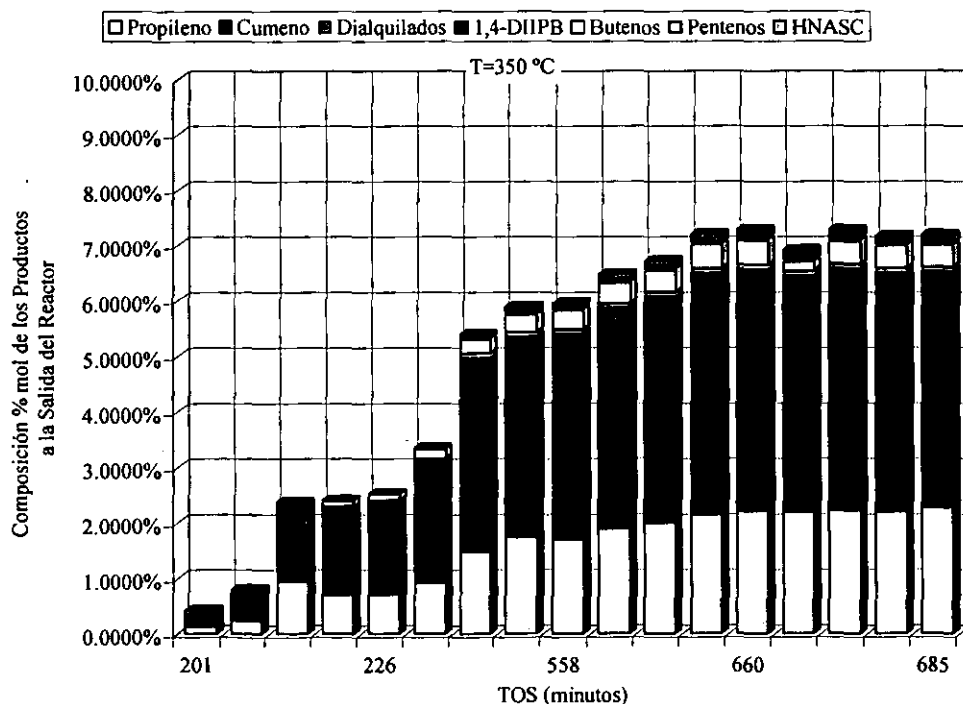


Figura 66. Composición de los productos de reacción a 350 °C con ALF-2. TOS = 685 min.

En la figura 66 está la composición de salida del reactor correspondiente a 350 °C de temperatura, en este caso la composición de los productos va aumentando hasta un tiempo de 600 minutos en donde el sistema se estabiliza, después de ahí la suma total de productos corresponde al 7 % en composición. A esta temperatura predominan el cumeno y el propileno, sin embargo existe una presencia importante de los oligómeros de propileno [25, 27].

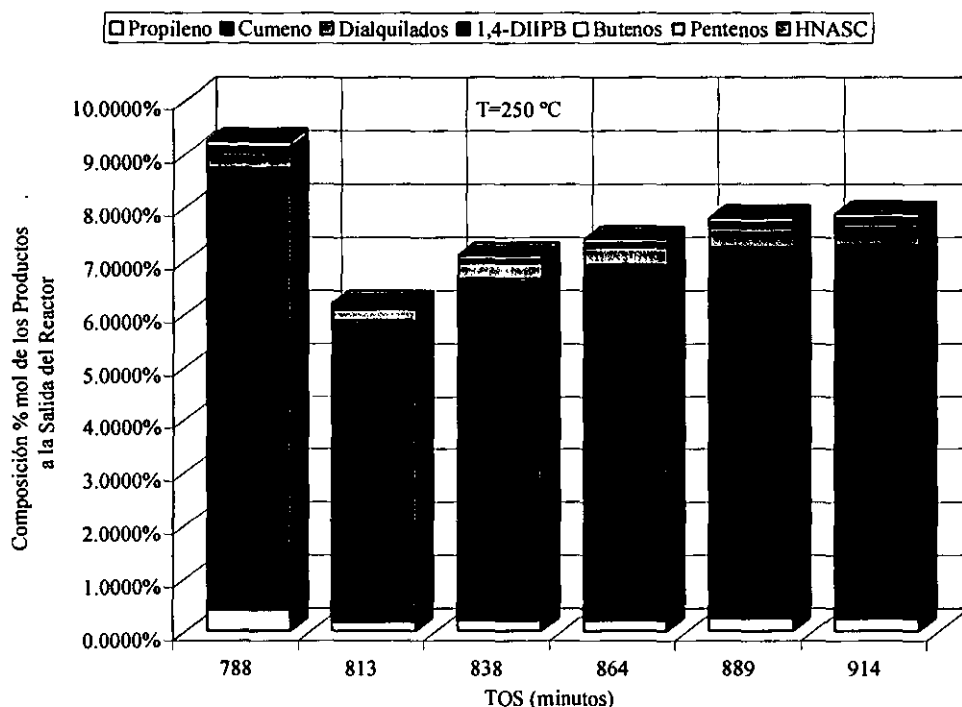


Figura 67. Composición de los productos de reacción a 250 °C con ALF-2. TOS = 914 min.

En la figura 67 están los resultados a 250 °C, en este caso la dealquilación produce menos propileno que a 350 °C, aquí el producto principal es el cumeno. La composición inicial del 1,4-DIIPB es del 4 % y sin embargo al final la composición total de los productos es de poco más del 8 %, debido a que a esta temperatura el 1,4-DIIPB se consume junto con parte del benceno que entra formando cumeno.

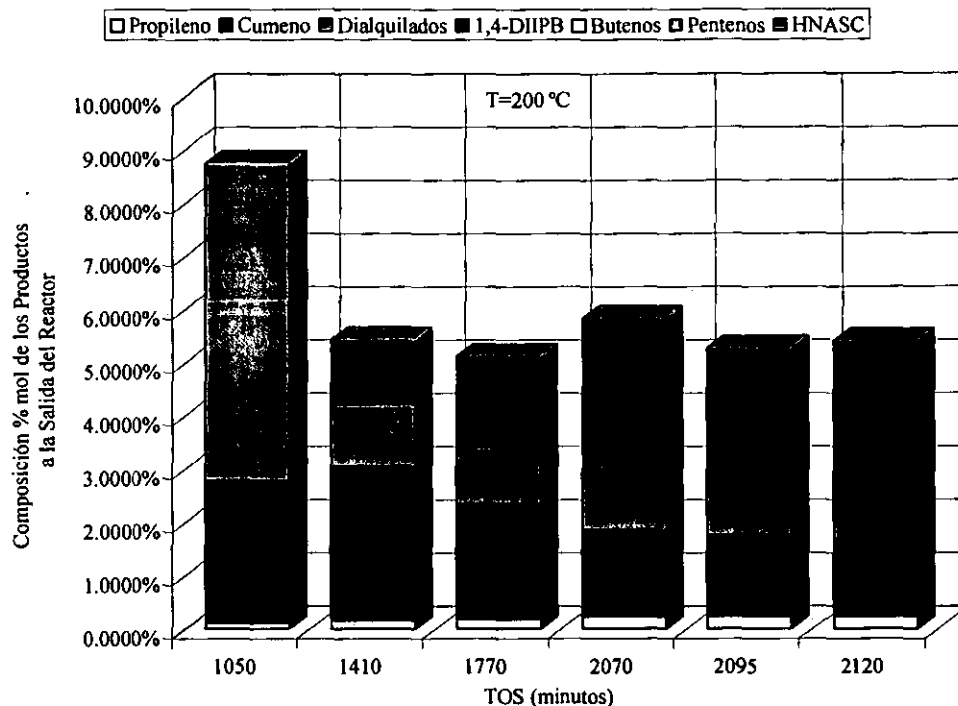


Figura 68. Composición de los productos de reacción a 200 °C con ALF-2. TOS = 2120 min.

A 200 °C, figura 68 la conversión del 1,4-DIIPB baja a casi el 50 %, los oligómeros de propileno prácticamente no aparecen, ya que el poco propileno disponible forma cumeno, es así como la composición total de los productos de la dealquilación cae a menos del 4 %. Al aumentar la temperatura a 300 °C se recupera la conversión casi total del 1,4-DIIPB, a esta temperatura el cumeno y el propileno son los compuestos mayoritarios, figura 69. Esto demuestra que a 200 °C lo que se observa no es la desactivación del catalizador sino el efecto de la temperatura que provoca una disminución en la conversión de dialquilado.

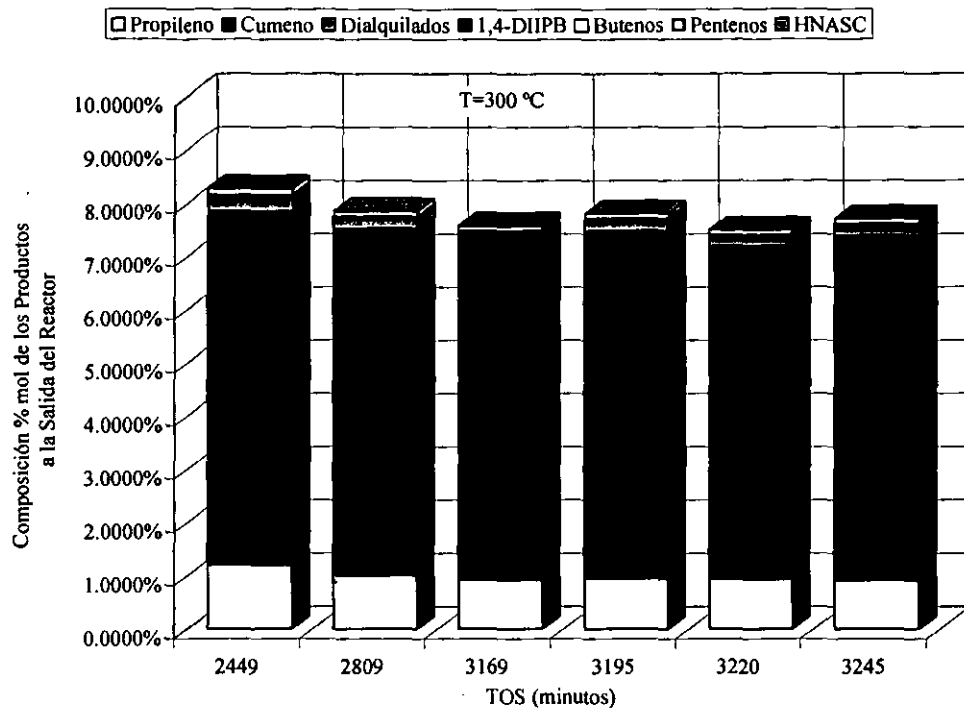


Figura 69. Composición de los productos de reacción a 300 °C con ALF-2. TOS = 3245 min.

Cabe destacar que a estas condiciones el catalizador presenta estabilidad a TOS > 50 horas, a pesar de haber sido sometido a diferentes temperaturas y de que se forman casi los mismos compuestos que al alimentar propileno y benceno. Una causa de esta estabilidad es la baja concentración de propileno presente al dealquilar al 1,4-DIIPB, ya que conforme se produce el propileno, se consume casi de inmediato, por lo que su concentración en el reactor es relativamente baja, lo que impide que se formen otros compuestos más allá del cumeno, los dialquilados y algunos HNASC. Al no haber mucho propileno disponible, *casi no aparecen durante estas pruebas los butenos y los pentenos, debido a esto el catalizador presenta una mayor estabilidad que cuando se alimentan propileno y benceno.* Esto confirma los resultados que se obtienen durante las pruebas de estabilidad de la propilación de benceno con las otras alúminas donde se asociaban la aparición de estos compuestos a la desactivación de los catalizadores.

3.4. Pruebas de Actividad con la Zeolita Natural.

Hasta el momento los estudios sobre las alúminas fluoradas han demostrado que estos materiales producen no solamente compuestos comunes, sino que al cambiar las condiciones de operación, las tendencias a producir ciertos compuestos o familias de compuestos es la misma para los tres catalizadores. En esta sección sólo se hacen cinco pruebas, descritas en la tabla 19, que permiten comparar el comportamiento de la zeolita (clinoptilolita) con el de las alúminas [50, 51].

Tabla 19. Condiciones de operación para las pruebas con Zeolita Natural.

	$Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$	P psi	T °C	W g	Θ Min.	$F_{C_3H_6}^V$ cm ³ /min.	$F_{N_2}^V$ cm ³ /min.	$F_{C_6H_6}^V$ cm ³ /min.	$C^{\circ}_{C_3H_6}$ mol/litro	$C^{\circ}_{C_6H_6}$ mol/litro	TOS Min.
A	0.23	70	250	1.0	2.5	8.2	300	0.1	8.4E-4	3.6E-3	120
B			375								
C	3.44		375								
D			450								
E	0.76	100	350	4	155	2.7	15.3	0.01	4.7E-3	6.2E-3	0-2850

Para conocer el comportamiento de la zeolita natural estas pruebas se van comparando por parejas: los experimentos A y B tienen la misma relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ a diferente temperatura, así como las pruebas C y D. Las pruebas B y C tienen la misma temperatura pero diferente relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$. Se hace una prueba de estabilidad, experimento E, que está a las mismas condiciones de las pruebas de estabilidad para ALF-2 y ALF-2AG.

Tabla 20. Resumen de actividades para las pruebas con Zeolita Natural.

	A Rn _{C₆H₆} ^{C₃H₆} = 0.23 T = 250 °C	B Rn _{C₆H₆} ^{C₃H₆} = 0.23 T = 375 °C	C Rn _{C₆H₆} ^{C₃H₆} = 3.44 T = 375 °C	D Rn _{C₆H₆} ^{C₃H₆} = 3.44 T = 450 °C
X _B	0.41 %	3.02 %	2.20 %	3.95 %
X _P	2.87 %	15.66 %	3.38 %	6.62 %
Y _{C₃H₆} ^{C₉H₁₂}	30.42 %	23.71 %	15.02 %	13.24 %
Y _{C₃H₆} ^{C₁₂H₁₈}	0 %	2.09 %	1.74 %	1.22 %
Y _{C₃H₆} ^{C₄H₈}	47.17 %	30.10 %	0 %	4.10 %
Y _{C₃H₆} ^{C₅H₁₀}	6.13 %	4.08 %	0.30 %	3.06 %
Y _{C₃H₆} ^{HNASC}	8.05 %	39.05 %	82.13 %	77.41 %
Y _{C₃H₆} ^{HCC₇}	5.81 %	0 %	0.58 %	0.39 %
Y _{C₃H₆} ^{Alquilados}	30.42 %	25.80 %	16.76 %	14.46 %

En la tabla 20 al comparar los experimentos A con B y C con D respectivamente, el incremento de la temperatura da como resultado un incremento en la conversión de los reactivos. Como se puede ver estas conversiones son muy bajas en general debido al corto tiempo de residencia. A pesar de ello las reacciones de dealquilación se manifiestan al incrementar la temperatura, como sucede con las alúminas.

Capítulo 3. Alquilación de Benceno con Alúminas Fluoradas y Zeolita. 3.4. Pruebas de Actividad con la Zeolita Natural.

Al aumentar la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ a temperatura constante (experimentos B y C) la conversión de los reactivos (en especial la conversión del propileno) disminuye, lo mismo que el rendimiento hacia los alquilados $Y_{C_3H_6}^{Alquilados}$. La razón de esta disminución tiene dos motivos: por un lado debido a las bajas conversiones es difícil cuantificar algunos subproductos de las reacciones con propileno, lo que aumenta el error al cuantificar los subproductos de la reacción; por otro lado cabe recordar que con las alúminas fluoradas a relaciones $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} < 1$ se favorece la formación de los alquilados y para las relaciones $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} > 1$ los HNASC son los que principalmente se producen. Esto también sucede con la zeolita, al comparar los rendimientos de $Y_{C_3H_6}^{HNASC}$ y de $Y_{C_3H_6}^{Alquilados}$ en los experimentos B y C se observa que al incrementarse la cantidad de propileno el rendimiento $Y_{C_3H_6}^{Alquilados}$ disminuye a casi la mitad, mientras que el rendimiento $Y_{C_3H_6}^{HNASC}$ se duplica, esto sugiere que a esta temperatura, por efecto del aumento de la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$, se manifiestan las reacciones de dealquilación que impiden al aumento en la conversión hacia los alquilados.

En general las mismas tendencias que se presentan en las alúminas se observan en la zeolita natural. Esto sugiere que los mismos procesos que se dan en las alúminas se presentan en la zeolita (esquema de reacción).

Las condiciones de la prueba de estabilidad son las mismas a las que se sometió a la ALF-2 y ALF-2AG, con la diferencia que a las 11 horas y media se le sometió al catalizador al mismo tratamiento que se les da a todos los catalizadores previo a la reacción, 400 °C, 120 psig, flujo de nitrógeno de 300 cm³/m, durante 3 horas. Esto se hace con la finalidad de ver si es posible levantar la conversión nuevamente. En la figura 70 y 71 están los resultados de la pruebas de estabilidad para la zeolita natural. La gráfica de conversiones de reactivos muestra como este material después de la sexta hora presenta una caída significativa en la conversión del propileno, por ello después de las 11.5 horas de reacción se somete al tratamiento ya mencionado a este sólido. Después de las 21 horas de reacción en el sistema se observa que la conversión disminuye paulatinamente y que su tendencia más allá de las 47.5 horas, cuando se toma la última muestra, es de disminuir aún más.

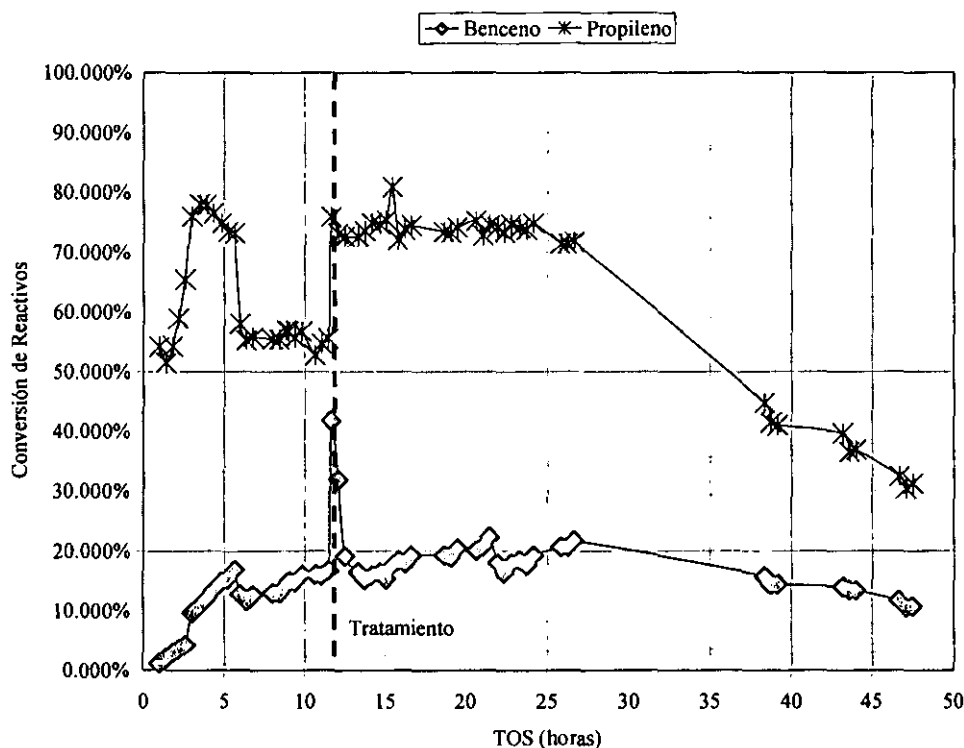


Figura 70. Conversión de reactivos en pruebas de estabilidad con la Zeolita Natural.

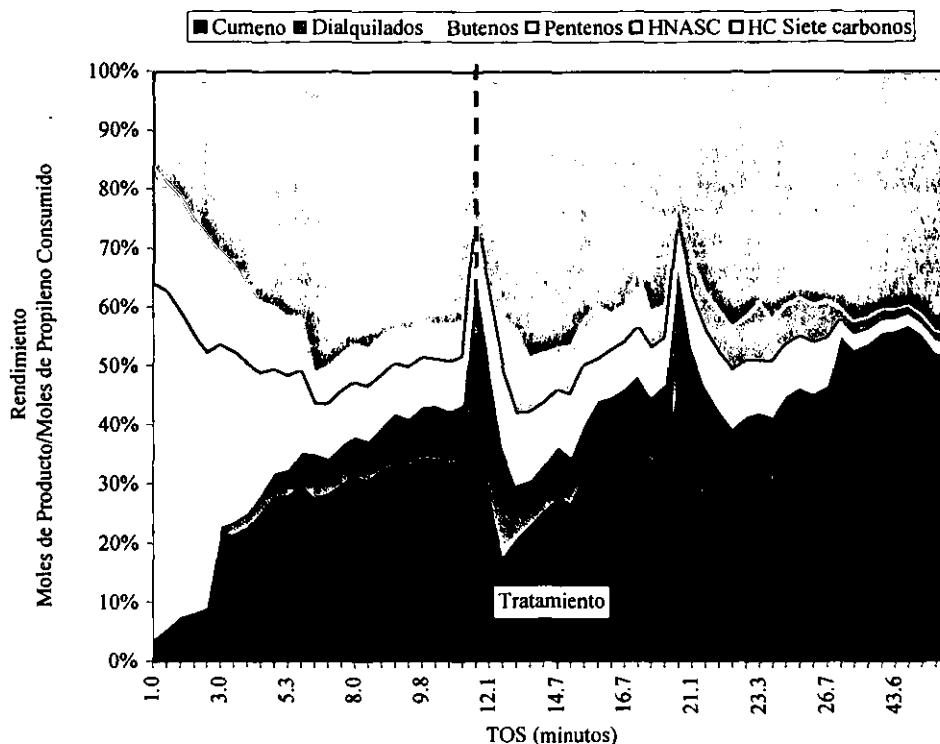


Figura 71. Rendimientos del propileno consumido hacia los productos de reacción en la prueba de estabilidad para la Zeolita Natural.

Cabe destacar que a TOS < 6 horas, mientras que el catalizador muestra altas conversiones, los butenos se forman en gran cantidad. Sin embargo después de tratamiento que se le da al catalizador la cantidad de los butenos no se incrementa de hecho disminuye con el tiempo de reacción. También al disminuir los butenos y los pentenos la cantidad de los HNASC aumenta, como sucede con las alúminas. Los dialquilados por su parte van aumentando con el tiempo de reacción hasta mantener una relación constante con el cumeno (una quinta parte de éste).

En las figura 72 y 73 se muestran los cromatogramas de algunas muestras hechas a diferentes TOS (al inicio, después del tratamiento y al final del experimento). Al igual que con las alúminas fluoradas a TOS bajos la pareja de compuestos isobutileno/1-penteno a parecen en gran cantidad, además de las isoparafinas de seis carbonos y de la olefina C6 A.

Después de que el catalizador se desactiva y que se somete a tratamiento (TOS = 12 horas) aumenta la cantidad de las olefinas de seis carbonos aumenta, así como la cantidad del metilciclopentano, mientras que la cantidad de isobutileno y de 1-penteno formado es menor que a 1 hora de reacción.

Al inicio la cantidad de alquilados de propileno y benceno (TOS = 1 hora) es muy reducida pero conforme aumenta el TOS ésta aumenta, sobre todo del cumeno aumenta, para después decaer hasta el TOS = 47.5 horas. También como pasa con las alúminas a cierto tiempo de contacto (TOS > 12 horas en este caso) la cantidad de los butenos y de los pentenos se va reduciendo, en especial la del isobutileno y del 1-penteno, a estos tiempos al haber mayor cantidad de la pareja de compuestos 1-buteno y 2-metil-2-buteno se observa el incremento de los demás pentenos y butenos, lo que sugiere que también en la zeolita se dan las reacciones de isomerización como en las alúminas fluoradas.

Los resultados sugieren que la zeolita natural presenta el mismo esquema de reacción que las alúminas fluoradas, aunque la desactivación de la zeolita es mayor que en las alúminas.

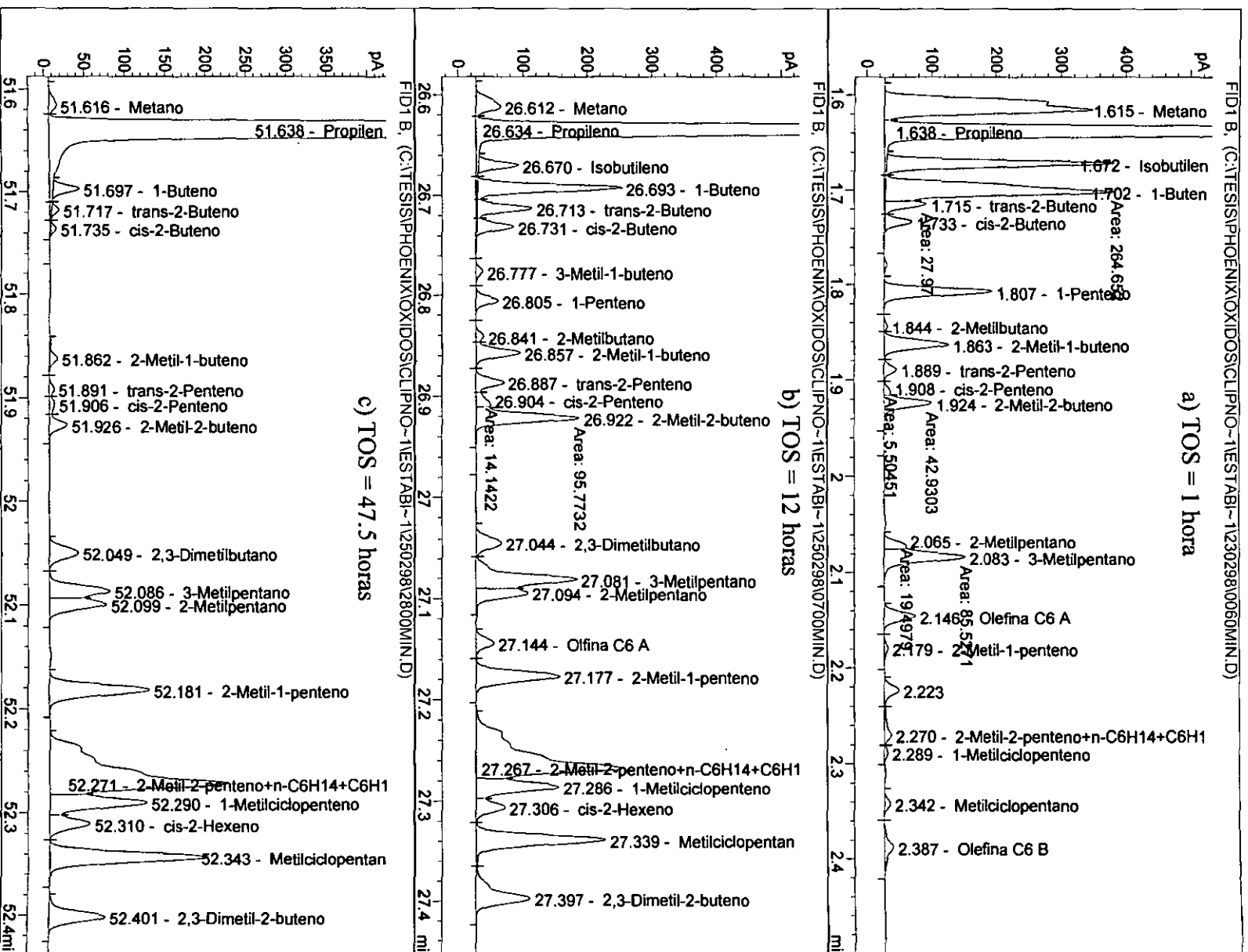


Figura 72. Cromatogramas de la zona de subproductos de propileno a diferentes TOS para la Zeolita Natural.

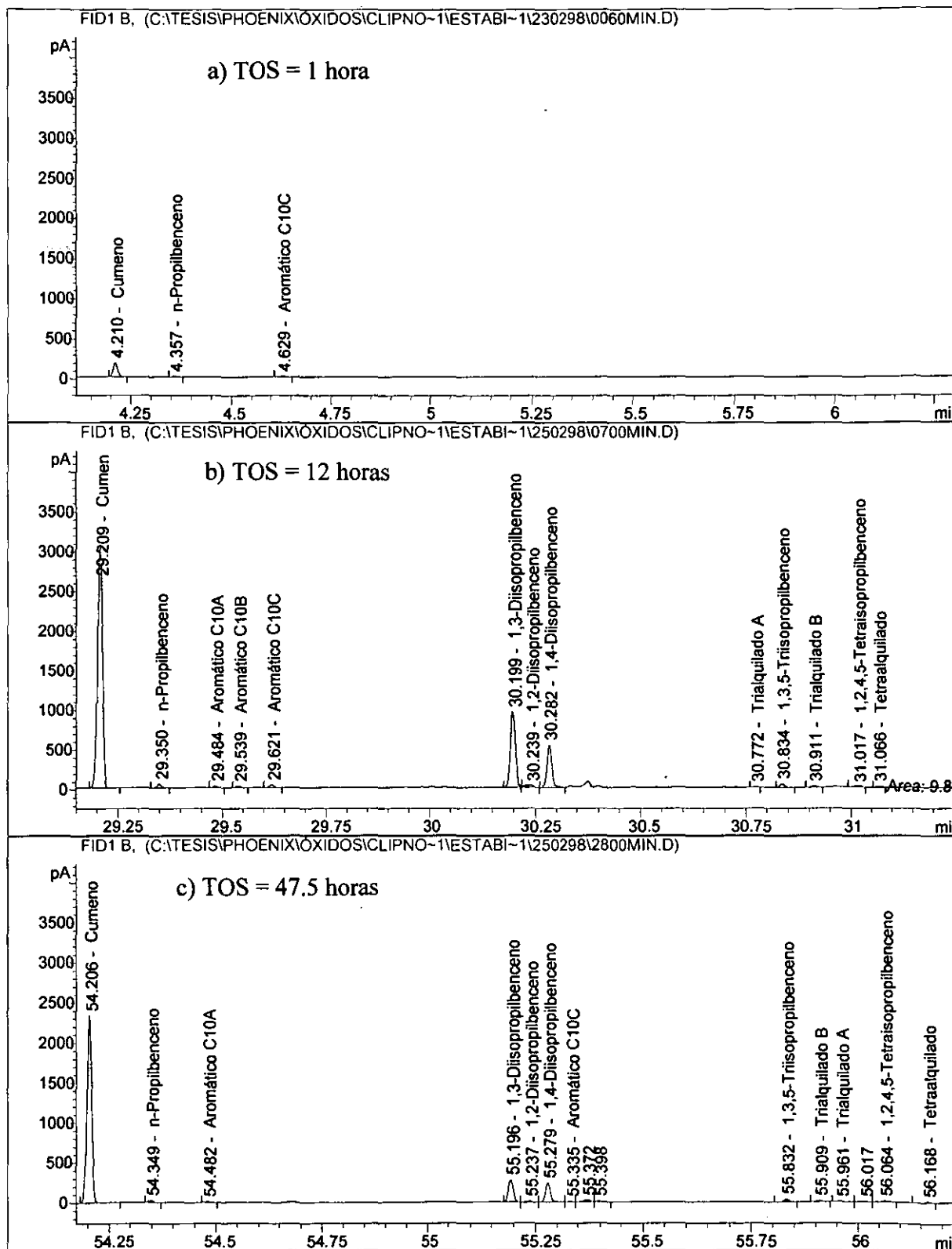


Figura 73. Cromatogramas de la zona de alquilados a diferentes TOS para la Zeolita Natural.

3.5. Esquema de Reacción en la Propilación de Benceno.

Mediante las pruebas de actividad para la ALF-1, la ALF-2, la ALF-2AG y la zeolita natural se observa que todos estos catalizadores forman los mismos compuestos y las composiciones presentan tendencias similares a cambios de operación similares. Es evidente que es muy complejo el tratar de establecer un esquema de reacción que involucre a cada compuesto producido, debido a esto y basados en los resultados experimentales obtenidos, se hacen las siguientes consideraciones:

- 1) Es posible hacer un seguimiento de los subproductos de reacción al agruparlos por familias, además de que se puede ligar la formación de estas familias de compuestos entre sí.
- 2) Se considera que las reacciones que dan origen a las diferentes familias de compuestos formados son las mismas para este grupo de catalizadores.
- 3) Los valores de conversión de reactivos y de composición de los subproductos que alcanza cada sólido, dependen de su actividad catalítica, expresada a través de la constante de rapidez de cada reacción y que tiene como base un esquema de reacción común para estos catalizadores.

Por ello para establecer el esquema de reacción se consideran las siguientes familias de compuestos:

- 1) Butenos.
- 2) Pentenos.
- 3) HNASC.
- 4) Hidrocarburos de Siete Carbonos.
- 5) Cumeno.
- 6) Dialquilados de benceno-propileno.
- 7) Trilaquilados de benceno-propileno.

Compuestos como el etilbenceno, los aromáticos de diez carbonos y los tetraalquilados no son considerados dentro del estudio del esquema de reacción debido a que sus concentraciones son muy pequeñas, lo que provoca que estos compuestos aparezcan de manera intermitente en las corrientes de salida del reactor, haciendo con ello difícil su seguimiento.

Se retoman los datos de corridas experimentales con ALF-1 y ALF-2AG para establecer el esquema de reacción. Dado que la distribución final de los productos de reacción y las diferentes proporciones que guardan estos subproductos entre sí se ve afectada por la temperatura, todas estas pruebas están realizadas a 350 °C, debido a que a esta temperatura se forman la mayoría de los compuestos en proporciones altas.

Las proporciones que guardan entre sí las familias de subproductos de reacción son las que permiten desarrollar el esquema de reacción. Al proponerse un esquema de reacción cualquiera, este se traduce en un sistema de ecuaciones algebraicas, en donde cada término de la ecuación está ligado a la cantidad de moles de cada familia de compuestos involucrada en dicha reacción. Si se relacionan los términos entre sí (las moles formadas de cada familia de compuestos) a través de un cociente, éste tiene que cumplir con ciertas restricciones, probando así que el esquema de reacción propuesto es el correcto.

Ahora bien, es posible separar el estudio del esquema de reacción en dos partes una correspondiente a los subproductos formados del propileno y otra a los alquilados de benceno con propileno.

Para iniciar el estudio con los subproductos de las reacciones con propileno se retoman los resultados de la serie de experimentos con ALF-2AG y propileno (en ausencia de benceno), descrita en la tabla 7 y las figuras 24 y 25. Cabe recordar que en esta serie de experimentos se modifica el tiempo de residencia para una corriente que lleva nitrógeno y propileno únicamente. En la figura 25 está la grafica del rendimiento del propileno hacia los diferentes oligómeros contra el tiempo de residencia donde se observa que los HNASC son la familia de compuestos que se forma en mayor cantidad. Esta misma gráfica muestra que después de cierto tiempo de residencia los valores de los rendimientos hacia estos subproductos tienden a ser casi constantes.

Al analizar los resultados de esta figura 25 se deduce que se tiene un esquema donde la formación de los HNASC es independiente del resto de las familias de compuestos, y que es a partir de la dimerización del propileno, figura 7, que se forman en principio olefinas de seis carbonos, para después formar al resto de los HNASC por medio de las reacciones de ciclización, figura 10 y de transferencia de hidrógeno. Además de que partir de esta familia de compuestos se generan los butenos y los pentenos [27, 28].

En la gráfica de la figura 25 también se aprecia que para tiempos de residencia cortos (bajas conversiones de olefina) la diferencia entre el rendimiento del propileno hacia los butenos ($Y_{C_3H_6}^{C_4H_8}$) y los pentenos ($Y_{C_3H_6}^{C_5H_{10}}$) formados es alta, pero al incrementarse el tiempo de residencia (conversiones altas de olefina) la diferencia entre ambos se mantiene, esto sugiere que los butenos y los pentenos participan en más de una reacción y que al menos de una de ellas surgen ambas familias.

En las pruebas de estabilidad en las figuras 35 y 36 para la ALF-2AG, en la figura 59 para la ALF-1, en la figura 64 para la ALF-2 y en la figura 71 para la zeolita natural, sucede algo similar ya que cuando las conversiones de propileno son bajas debido a los altos tiempos de contacto $Y_{C_3H_6}^{C_4H_8} \approx Y_{C_3H_6}^{C_5H_{10}}$ y viceversa a tiempos de contacto pequeños se tienen altas conversiones de propileno y a estas condiciones se observa que $Y_{C_3H_6}^{C_4H_8} \gg Y_{C_3H_6}^{C_5H_{10}}$.

Ahora bien es necesario recordar que tanto los butenos, como los pentenos y los hidrocarburos de siete carbonos deben provenir en principio de compuestos con número de carbonos múltiplos de tres, el número de carbonos del propileno (figura 7). Una primera opción es pensar que los butenos, los pentenos y los hidrocarburos de siete carbonos se forman a partir de una olefina de nueve carbonos que sufra rompimiento. Sin embargo no se detecta en el cromatógrafo o en las diferentes técnicas de análisis ningún compuesto de nueve carbonos, esto es que no existe ningún noneno que sirva como intermediario para la formación de los butenos y los pentenos. Además si existiera ese compuesto en el caso de la formación de los hidrocarburos de siete carbonos se vería una cantidad proporcional a estos compuestos de etileno o de etilbenceno. Esto a su vez, descarta la posibilidad de que sean tres los propilenos que reaccionen al mismo tiempo.

Una segunda opción surge a partir del hecho de que la dimerización es la primera reacción en la que se ve involucrado el propileno y que el dímero (olefinas de seis carbonos) puede a su vez participar en una reacción de desproporciónación con el propileno, figura 8, para formar a los pentenos y a los butenos. Cabe recordar que estas reacciones de desproporciónación son en sí una redistribución en el número de carbonos de dos olefinas. Así al combinar una olefina de seis carbonos con una de tres se obtienen una olefina de cuatro y otra de cinco carbonos (apéndice B).

Sin embargo la cantidad de los pentenos y de los butenos debería ser casi la misma pero como se ve en la figura 25 el rendimiento hacia los pentenos es menor a la de los butenos sobre todo a conversiones altas de propileno, esto nos indica que los pentenos participan en otras reacciones. Una opción es que las cadenas de carbono de los pentenos se rompieran (reacciones de Cracking), sin embargo esto nos llevaría a la formación de compuestos como etileno o metano en grandes cantidades, lo que experimentalmente no se observa. Ahora bien si los pentenos se unen a un propileno formarían un compuesto de ocho carbonos, al igual que el noneno no existe evidencia de que exista un octeno, pero lo que puede suceder es que por cada mol de penteno y de propileno se formen dos moles de buteno, esto es que los pentenos estén involucrados en reacciones de desproporciónación con el propileno. Esto tiene ciertas consecuencias, por un lado el que la cantidad de pentenos presentes disminuya y por el otro que la cantidad de los butenos formados aumente, haciendo así mayor la diferencia entre ambas familias de compuestos.

Para aportar más evidencias a la hipótesis de que los pentenos pueden formar a los butenos, adicionalmente se realizan dos experimentos uno en donde se bombea una mezcla con 37.5 % en volumen de 1-penteno en heptano y que junto al propileno se hace pasar por un lecho de 4 gramos de ALF-2AG y otro bajo las mismas condiciones de operación pero sin el 1-penteno, tabla 21. En trabajos anteriores se ha demostrado que al hacer pasar n-heptano solo sobre este catalizador no se presenta reacción alguna y que cuando se tiene propileno con n-heptano solo se observa al propileno reaccionar.

Tabla 21. Condiciones de operación al hacer reaccionar al 1-penteno con el propileno usando ALF-2AG.

Rn _{C₃H₆} 1-Penteno	⊕ min.	W gramos	T °C	P psi	F _{C₃H₆} ^v cm ³ /min.	F _{N₂} ^v cm ³ /min.	F _{Mezcla} ^v cm ³ /min.	TOS min.
∞	167.5	4	350	100	2.7	25.3	-	360
2.42							0.01	

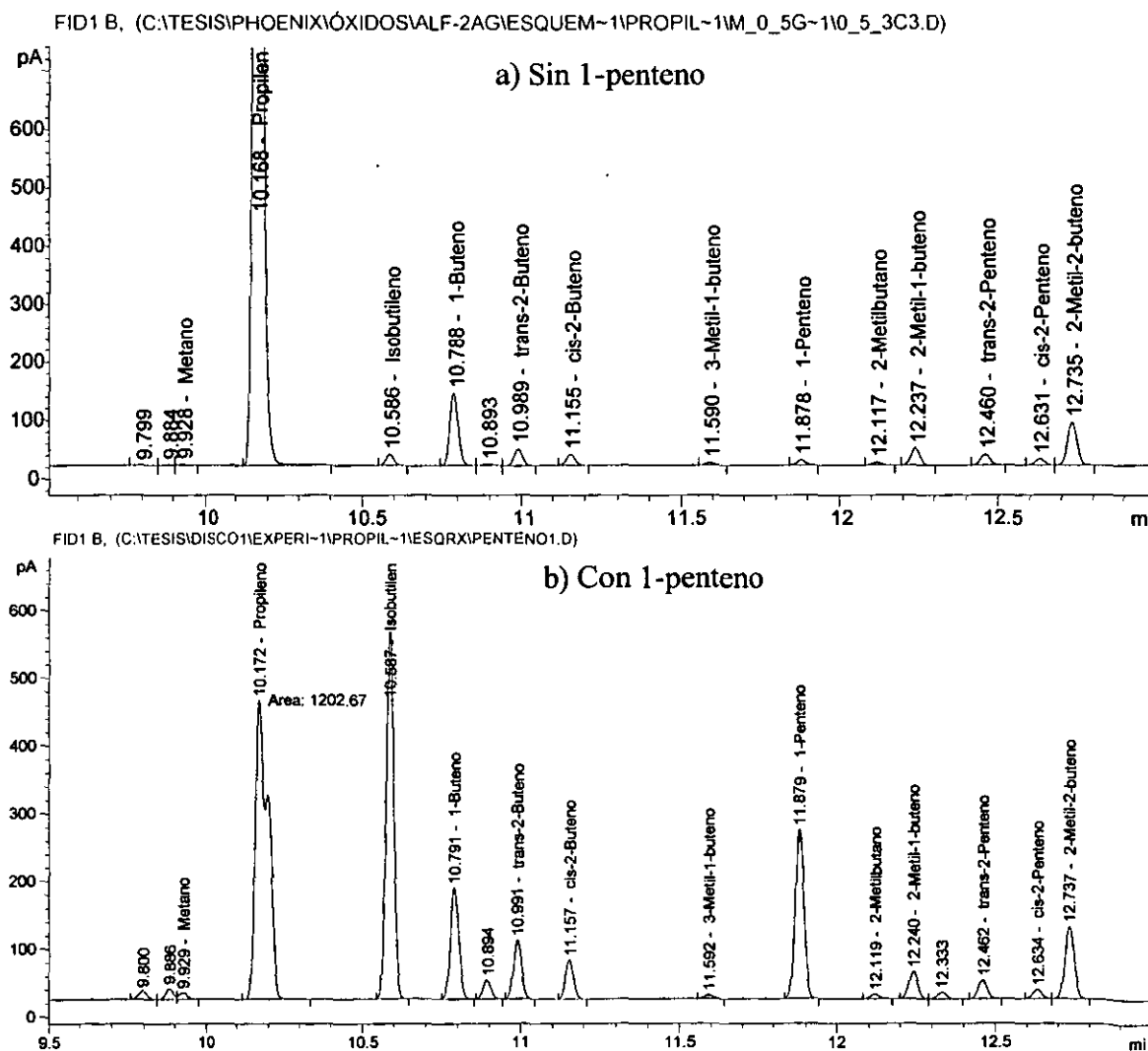


Figura 74. Cromatogramas de subproductos de propileno al adicionar 1-penteno.

Los cromatogramas de la figura 74 fueron realizados utilizando una columna capilar de 100 metros para mejorar la separación de los compuestos. Cuando el propileno es el único reactivo que se introduce predomina la formación del 1-buteno y del 2-metil-2-buteno, figura 74.a). La distribución de los compuestos cambia con la presencia del 1-penteno, ya que junto a éste se produce el isobutileno, el cual llega a estar en mayor concentración que el penteno alimentado, figura 74.b). Aunado a esto cualitativamente se ve que el consumo del propileno es mayor al alimentarlo con el 1-penteno, figura 74.b), que al alimentar únicamente la olefina, figura 74.a), corroborando así el hecho de que los pentenos en presencia del propileno forman una considerable cantidad de butenos. Adicionalmente se comprueba un hecho que se había discutido durante los experimentos y es que aparecen ciertas parejas de compuestos dependiendo de las condiciones de operación y son la del isobutileno // 1-penteno y la del 1-buteno // 2-metil-2-buteno. En las diferentes pruebas que se hicieron para cada catalizador se detecta que la formación de los hidrocarburos de siete carbonos está ligada a la cantidad de butenos presentes en el reactor, esto sugiere que para formar a esta familia de compuestos es necesario que se alquile un buteno con propileno, para después dar paso a las isoparafinas de siete carbonos mediante las reacciones de transferencia de hidrógeno.

Todas estas conclusiones dan como resultado el esquema de reacción, figura 75, correspondiente a la formación de los subproductos del propileno. En éste esquema se dividen las reacciones en dos tipos: aquellas que originan a cada una de las familias de compuestos y las reacciones entre compuestos de la misma familia, de estas últimas se ejemplifican los casos de las olefinas de seis y de siete carbonos que presentan las reacciones de ciclización y de transferencia de hidrógeno.

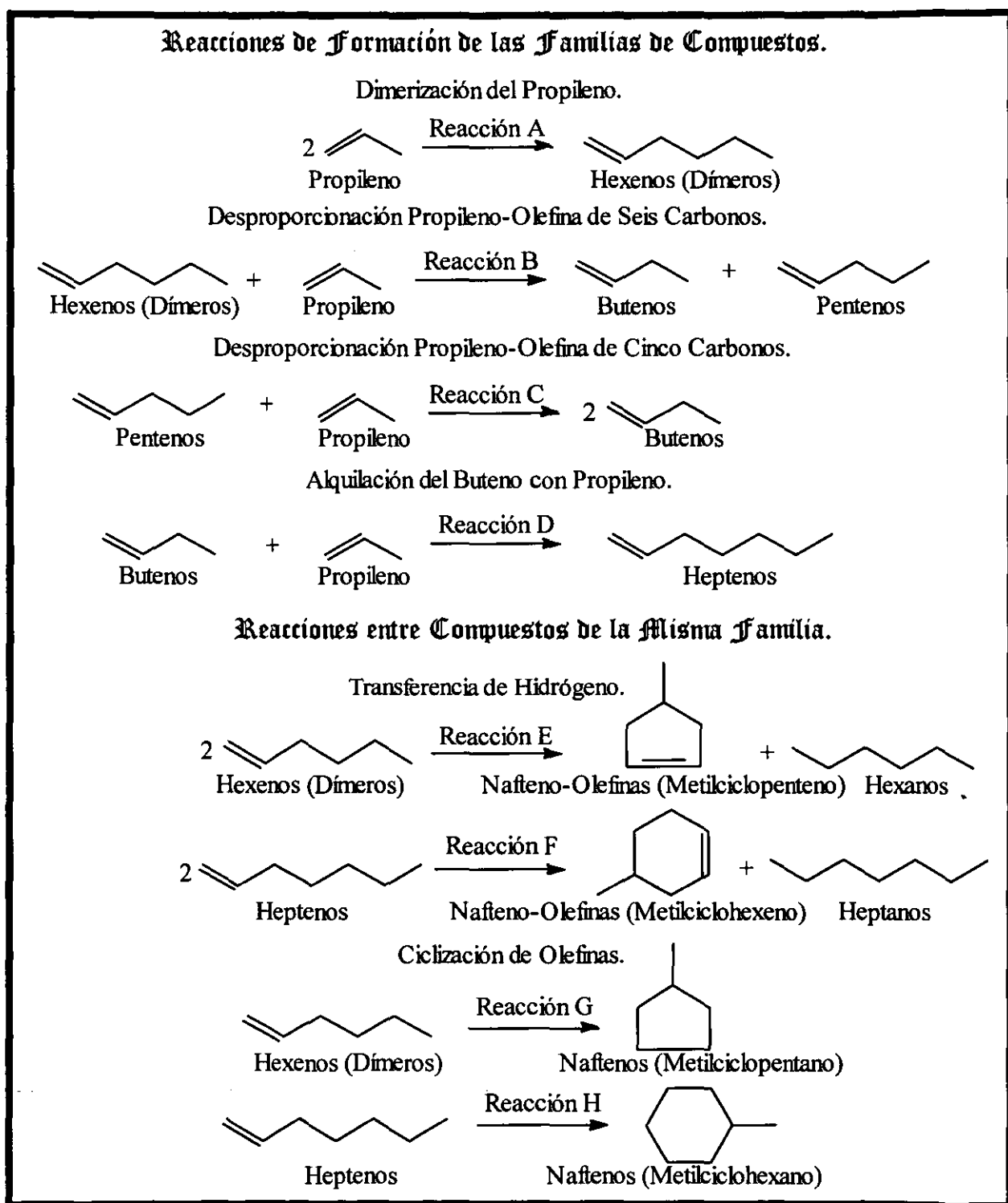


Figura 75. Esquema de las reacciones de formación de los subproductos del propileno con ALF-2AG.

Una vez que se tiene el esquema de reacción propuesto, figura 75, es necesario corroborarlo a través de los datos experimentales disponibles, de formular las relaciones algebraicas pertinentes y de considerar las restricciones correctas. En éste esquema se observa que las reacciones A, B, C y D son reacciones paralelas entre sí respecto del propileno. Esto implica que al variar el tiempo de residencia en una serie de experimentos, manteniendo las demás variables constantes, los cocientes de las moles de propileno consumidas para las reacciones B, C, D respecto de las moles de propileno consumido de la reacción A deben ser constantes (restricción). A partir de esto, es necesario conocer las moles de propileno involucradas en cada reacción, para ello se establece un balance de materia a partir de las moles de cada compuesto detectadas en el cromatógrafo así resulta el siguiente sistema:

$$n_{C_4H_8}^d = n_{C_3H_6}^{RxB} + 2 n_{C_3H_6}^{RxC} - n_{C_3H_6}^{RxD} \quad 3.1)$$

$$n_{C_5H_{10}}^d = n_{C_3H_6}^{RxB} - n_{C_3H_6}^{RxC} \quad 3.2)$$

$$n_{\text{Hidrocarburos } C_6}^d = \frac{n_{C_3H_6}^{RxA}}{2} - n_{C_3H_6}^{RxB} \quad 3.3)$$

$$n_{\text{Hidrocarburos } C_7}^d = n_{C_3H_6}^{RxD} \quad 3.4)$$

Ahora los datos que se toman para dicho fin son, los correspondientes a la serie de experimentos con ALF-2AG y propileno (en ausencia de benceno), descrita en la tabla 7 y las figuras 24 y 25. Primero se resuelve el sistema formado por las ecuaciones 3.1) a la 3.4). Posteriormente se establecen las siguientes relaciones, 3.5) a 3.7), que como se menciona antes los cocientes deben ser iguales sin importar que se modifique el tiempo de residencia.

$$\frac{n_{C_3H_6}^{RxB}}{n_{C_3H_6}^{RxA}} \quad 3.5)$$

$$\frac{n_{C_3H_6}^{RxC}}{n_{C_3H_6}^{RxA}} \quad 3.6)$$

$$\frac{n_{C_3H_6}^{RxD}}{n_{C_3H_6}^{RxA}} \quad 3.7)$$

En la siguiente tabla se muestran el resultado de los cálculos y las relaciones entre las moles empleadas para formar cada familia de subproductos de propileno.

Tabla 22. Resultados del sistema algebraico planteado para el esquema de reacción de los oligómeros de propileno.

ALF-2AG Θ min	$n_{C_3H_6}^{RxA}$	$n_{C_3H_6}^{RxB}$	$n_{C_3H_6}^{RxC}$	$n_{C_3H_6}^{RxD}$	$\frac{n_{C_3H_6}^{RxB}}{n_{C_3H_6}^{RxA}}$	$\frac{n_{C_3H_6}^{RxC}}{n_{C_3H_6}^{RxA}}$	$\frac{n_{C_3H_6}^{RxD}}{n_{C_3H_6}^{RxA}}$
1.5	8.9E-10	3.9E-10	3.3E-10	0	4.4E-01	3.7E-01	0
5.9	8.4E-08	3.5E-08	2.4E-08	4.8E-10	4.1E-01	2.8E-01	5.7E-03
7.3	1.8E-08	7.6E-09	4.6E-09	1.1E-10	4.1E-01	2.5E-01	5.8E-03
29.3	4.7E-07	2.0E-07	1.2E-07	2.9E-09	4.3E-01	2.5E-01	6.3E-03

Las relaciones en esta tabla corroboran el esquema propuesto, como se puede observar estos coeficientes varían poco al moverse el Θ. Para el caso de una Θ = 1.5 minutos los valores de algunas relaciones son diferentes de los del resto, esto se debe a que en este punto la conversión del propileno es muy pequeña (figura 24) y aunque se forman todos los compuestos muchos de ellos están en el límite de ruido fijado para su integración en los cromatogramas causando con ello que muchos de los compuestos no sean detectados.

Hasta el momento solo se ha desarrollado la parte del esquema de reacción correspondiente a los subproductos del propileno. Al asumir que para todos los catalizadores, las reacciones que dan origen a las diferentes familias de compuestos formados son las mismas, es posible usar un catalizador diferente para obtener el esquema de reacción de los alquilados de benceno, al catalizador que se usa para determinar el esquema de reacción de los subproductos de propileno.

Para la parte concerniente a la alquilación de benceno, se usan los resultados de los experimentos a diferentes tiempos de residencia con ALF-1, descritos por la tabla 13 y las figuras 42 y 43. Al tener altas conversiones de benceno en esta serie de experimentos, figura 42, es posible cuantificar sin tanto problema al cumeno, a los dialquilados y a los trialquilados.

En este caso el esquema de la reacción es más sencillo de plantear que el caso anterior. En la gráfica de la figura 43 están los porcentajes en mol de los alquilados en función del tiempo de residencia, en donde el cumeno es el producto principal y siempre por abajo están los polialquilados. Esto sugiere que se tiene una serie de reacciones consecutivas en donde el cumeno se alquila nuevamente para formar los dialquilados, estos a su vez se vuelven a alquilar para formar trialquilados y así sucesivamente, figuras 2,3 y 4. A partir de los resultados que arrojan los experimentos de la dealquilación del 1,4-Diisopropilbenceno con ALF-2AG, figura 40 y ALF-2, figuras 66 a 69, es posible establecer en el esquema que las reacciones son reversibles [25]. Así el esquema propuesto se muestra en la figura 76.

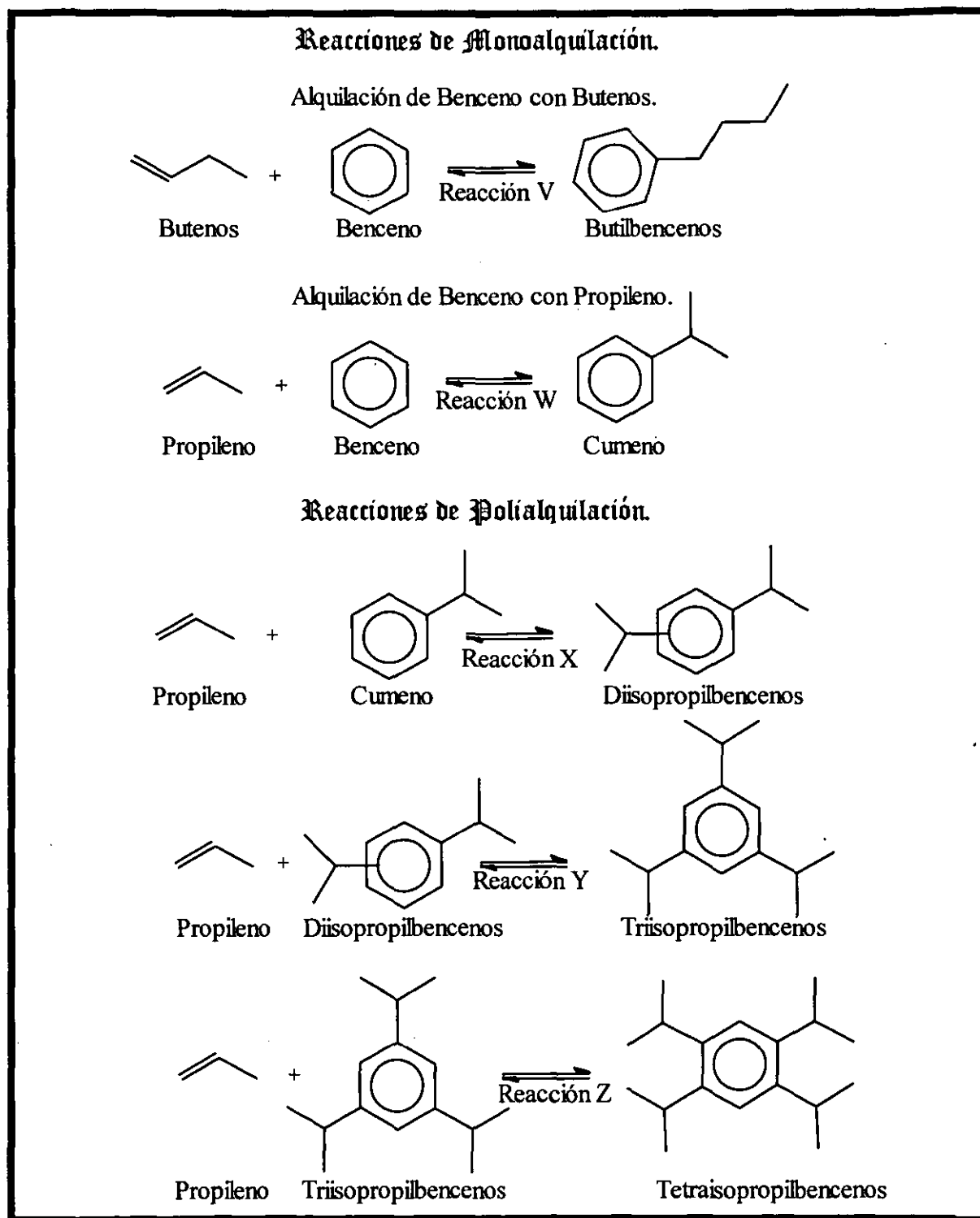


Figura 76. Esquema de las reacciones de alquilación de benceno con ALF-2AG.

Como en el caso de las reacciones de formación de los subproductos de propileno, estas reacciones de alquilación son reacciones paralelas respecto del propileno. Tanto a los tetraalquilados (reacción Z), como a los aromáticos de diez carbonos (reacción V), es difícil cuantificarlos debido a su baja concentración, por ello se omiten estos compuestos en los balances para corroborar el esquema propuesto. Así el sistema de ecuaciones a resolver es el siguiente:

$$n_{C_9H_{12}}^d = n_{C_3H_6}^{RxW} - n_{C_3H_6}^{RxX} \quad 3.8)$$

$$n_{C_{12}H_{18}}^d = n_{C_3H_6}^{RxX} - n_{C_3H_6}^{RxY} \quad 3.9)$$

$$n_{C_{15}H_{24}}^d = n_{C_3H_6}^{RxY} \quad 3.10)$$

Por otro lado las relaciones que se tienen en este caso son las siguientes:

$$\frac{n_{C_3H_6}^{RxX}}{n_{C_3H_6}^{RxW}} \quad 3.11)$$

$$\frac{n_{C_3H_6}^{RxY}}{n_{C_3H_6}^{RxW}} \quad 3.12)$$

En la tabla 23 están resumidos los resultados de las ecuaciones 3.8) a 3.10) y las relaciones 3.11) y 3.12).

Tabla 23. Resultados del sistema algebraico planteado para el esquema de reacción de los alquilados de benceno.

ALF-1 Θ min	$\frac{X_P}{X_B}$	$n_{C_3H_6}^{RxW}$	$n_{C_3H_6}^{RxX}$	$n_{C_3H_6}^{RxY}$	$\frac{n_{C_3H_6}^{RxX}}{n_{C_3H_6}^{RxW}}$	$\frac{n_{C_3H_6}^{RxY}}{n_{C_3H_6}^{RxW}}$
10.0	3.66	6.4E-07	1.1E-07	5.3E-09	1.7E-01	8.3E-03
13.4	3.63	9.7E-07	1.7E-07	8.2E-09	1.7E-01	8.5E-03
39.4	3.56	1.5E-06	2.8E-07	1.1E-08	1.9E-01	8.0E-03
198.8	3.25	2.2E-06	2.6E-07	3.1E-08	1.2E-01	1.4E-02

Los resultados de la tabla 23 son congruentes entre sí, a excepción del experimento con un $\Theta = 198.8$ minutos, todas las demás relaciones se mantienen casi constantes. En esta tabla se incluyen los valores de la relación de la conversión del propileno entre la del benceno $\frac{X_P}{X_B}$.

Se observa que la tendencia de éste cociente de conversiones $\frac{X_P}{X_B}$ disminuye conforme aumenta el tiempo de residencia, mientras que los valores de las relaciones entre los coeficientes del esquema de la reacción van aumentando, así cuando el $\Theta = 198.8$ minutos los valores son totalmente diferentes a los del resto de la serie. Ya que en este tiempo de residencia se tienen las conversiones de benceno más altas, figura 42, el efecto debido a las reacciones de dealquilación es más importante y por ello se tienen valores diferentes para las relaciones.

3.6. Análisis Cinético en las Alúminas y la Zeolita Natural.

Una vez que se tiene el esquema de reacción y para poder comparar los catalizadores entre sí, es necesario establecer la forma de la ecuación de rapidez. Bajo la premisa de que los valores de conversión de los reactivos que promueve cada sólido depende de la actividad catalítica, expresada a través de la constante de rapidez de reacción y a la luz de un esquema de reacción común para todos los catalizadores, es posible discernir, cual de los siguientes modelos de rapidez es el indicado:

a) Propileno orden uno / Benceno orden uno.

$$R_{k_1}^{k_2} = \frac{k_2}{k_1} = - \frac{\ln \left\{ 1 - Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} X_P Y_{C_3H_6}^{\text{Alquilados}} \right\}}{C^{\circ}_{C_3H_6} X_P (1 - Y_{C_3H_6}^{\text{Alquilados}})} \quad (2.30)$$

b) Propileno orden uno / Benceno orden cero.

$$S_{k_1}^{k_2} = \frac{k_2}{k_1} = \left[\frac{Y_{C_3H_6}^{\text{Alquilados}}}{1 - Y_{C_3H_6}^{\text{Alquilados}}} \right] \quad (2.34)$$

b) Propileno orden cero / Benceno orden uno.

$$T_{k_1}^{k_2} = \frac{k_2}{k_1} = \left[\frac{1}{1 - Y_{C_3H_6}^{\text{Alquilados}}} \right] \frac{\ln[1 - X_B]}{\ln[1 - X_P]} \quad (2.40)$$

Para cualquiera de los tres modelos, la relación de constantes de rapidez solo es función de la temperatura, por ello si se modifican cualquiera de las variables de operación manteniendo la temperatura constante, es posible conocer que modelo se ajusta mejor a los resultados experimentales. Para conocer cual de estos tres modelos se debe considerar, se toman los datos de los experimentos donde cambia la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ a temperatura constante, usando la ALF-2AG, la ALF-1 y la Zeolita Natural como catalizadores y después para cada catalizador se analiza el efecto de la temperatura de reacción.

Análisis Cinético para la ALF-2AG.

Se retoman las pruebas descritas en la tabla 9 y las figuras 30 a 33, donde se varía la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ y la temperatura. Los resultados de los cálculos hechos a partir de los datos experimentales y las ecuaciones 2.30), 2.34) y 2.40) están en la tabla 24. En la tabla están reportados los valores de la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$, las concentraciones iniciales de los reactivos, la relación de conversiones, el rendimiento del propileno hacia los alquilados, una relación de rendimientos del cumeno formado entre el dialquilado formado, además de los valores de las relaciones de actividad relativa correspondiente a cada modelo. En este caso se tienen reportados estos valores para las tres temperaturas a las que se hizo el experimento.

Tabla 24. Resumen de las relaciones de conversiones, de los rendimientos y de las constantes de rapidez para la ALF-2AG.

Temperatura °C	300			350			400		
$Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$	0.743	2.090	5.574	0.743	2.090	5.574	0.743	2.090	5.574
$C^{\circ}_{C_3H_6}$	4.3E-3	7.3E-3	9.0E-3	4.3E-3	7.3E-3	9.0E-3	4.3E-3	7.3E-3	9.0E-3
$C^{\circ}_{C_6H_6}$	5.8E-3	3.5E-3	1.6E-3	5.8E-3	3.5E-3	1.6E-3	5.8E-3	3.5E-3	1.6E-3
$\frac{X_P}{X_B}$	4.21	1.50	0.96	4.75	2.95	1.76	4.09	2.59	1.92
$Y_{C_3H_6}^{Alquilados}$	51.8%	33.7%	15.2%	36.9%	17.3%	13.5%	40.4%	20.2%	10.9%
$\frac{Y_{C_3H_6}^{C_9H_{12}}}{Y_{C_3H_6}^{Polialquilados}}$	8.9	1.3	1.0	23.1	13.6	1.7	18.9	6.3	5.1
$R_{k_1}^{k_2}$ (litros/mol)	190	154	115	105	64	109	126	80	84
$S_{k_1}^{k_2}$	1.07	0.51	0.18	0.58	0.21	0.15	0.68	0.25	0.12
$T_{k_1}^{k_2}$	0.46	0.98	1.23	0.28	0.36	0.61	0.31	0.41	0.53

A 300 °C conforme aumenta la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ el cociente de conversiones disminuye debido al aumento en la conversión del benceno y a la disminución de la conversión del propileno como se observa en la figura 30. En el mismo sentido el rendimiento total hacia los alquilados disminuyen, figura 31 y se forma más polialquilados en relación al cumeno. A esta temperatura ninguno de los tres modelos presenta un claro valor de la actividad relativa, por lo que se deben seguir las tendencias para establecer cual de los tres modelos es el que se ajusta más a los datos experimentales.

El incremento en la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ es de casi ocho veces, en este sentido la relación de las actividades definida por el modelo de la ecuación 2.30) ($R_{k_1}^{k_2}$) disminuye a la mitad para los valores extremos de la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$. Para el caso de la actividad relativa definida como $S_{k_1}^{k_2}$, ecuación 2.34), también se da un decremento en sus valores, sin embargo esta caída en los valores de $S_{k_1}^{k_2}$ es de casi diez veces para los mismo valores extremos de la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$. Por su parte la tendencia que presenta la actividad relativa definida como $T_{k_1}^{k_2}$ es de aumentar con la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$. Al analizar los datos a 350 °C y 400 °C se encuentran prácticamente las mismas tendencias para todos los valores al aumentar la relación

$Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$, tanto el rendimiento hacia los alquilados $Y_{C_3H_6}^{Alquilados}$ como la relación $\frac{Y_{C_3H_6}^{C_9H_{12}}}{Y_{C_3H_6}^{Polialquilados}}$

y el cociente de conversiones $\frac{X_P}{X_B}$ disminuyen. En cuanto a las tendencias de la actividad

relativa calculados a partir de los modelos $S_{k_1}^{k_2}$ y $T_{k_1}^{k_2}$ también son las mismas que a 300 °C.

Al calcular la actividad relativa con el modelo $R_{k_1}^{k_2}$ se observa que a 350 °C los valores oscilan sobre un mismo valor y que para 400 °C hay una disminución en el valor pero después la relación se mantiene constante. Para todas las temperaturas los valores de la actividad relativa calculada como $S_{k_1}^{k_2}$ siempre muestra una franca tendencia decreciente y esta disminución siempre se presenta del orden de cuatro a cinco veces en los valores extremos de la relación molar de los reactivos ($0.74 < Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} < 5.57$).

Cabe recordar que el modelo de la ecuación 2.34) considera que el orden de reacción del benceno es cero para la ecuación de rapidez correspondiente a la alquilación, ecuación 2.31) y es por esta razón que al aumentar la relación $Rn_{C_6H_6}^{C_3H_6}$ los valores de $S_{k_1}^{k_2}$ presentan una clara tendencia a disminuir, ya que en este caso la constante de rapidez de la alquilación (k_2) lleva implícita el valor de la concentración inicial del benceno ($C_{C_6H_6}^0$), el cual disminuye en el mismo sentido. De hecho si se observa bien la tabla 24 la concentración inicial del benceno se reduce en un factor de cuatro, de la relación $Rn_{C_6H_6}^{C_3H_6} = 0.74$ a la relación $Rn_{C_6H_6}^{C_3H_6} = 5.57$.

Ahora para el caso del modelo de la ecuación 2.40), aquí se considera que el orden de reacción del propileno es cero para la ecuación de rapidez de la alquilación, ecuación 2.35), lo que provoca que al incrementar la relación $Rn_{C_6H_6}^{C_3H_6}$ los valores de $T_{k_1}^{k_2}$ presenten una franca tendencia a aumentar también, ya que la constante de rapidez de la alquilación (k_2) lleva implícita el valor de la concentración inicial del propileno ($C_{C_3H_6}^0$). Esta concentración aumenta a casi el doble desde la relación $Rn_{C_6H_6}^{C_3H_6} = 0.74$ hasta la relación $Rn_{C_6H_6}^{C_3H_6} = 5.57$, los valores de $T_{k_1}^{k_2}$ por su parte aumentan en la misma proporción que la $C_{C_3H_6}^0$, tabla 24.

En cuanto al modelo de la ecuación 2.30), donde ambas concentraciones tienen un orden de reacción igual a uno, se obtiene un valor casi constante de la actividad relativa $R_{k_1}^{k_2}$. Por esta razón se considera que este modelo es el que mejor representa a los datos experimentales generados para la ALF-2AG.

A pesar de que en las condiciones de operación de la tabla 9 se tienen dos condiciones donde el valor de la relación propileno-benceno es mayor de uno ($Rn_{C_6H_6}^{C_3H_6} = 2.09$ y $Rn_{C_6H_6}^{C_3H_6} = 5.57$) el resultado de la operación $\left\{1 - Rn_{C_6H_6}^{C_3H_6} X_P Y_{C_3H_6}^{Alquilados}\right\}$ es siempre positivo, lo que permite calcular el logaritmo. Para compensar el alto valor de la relación $Rn_{C_6H_6}^{C_3H_6}$ el producto $\left(X_P Y_{C_3H_6}^{Alquilados}\right)$ debe disminuir, por esta razón, se observa experimentalmente que para las tres temperaturas, al incrementarse la relación $Rn_{C_6H_6}^{C_3H_6}$ disminuye la conversión del propileno, figura 30 y el rendimiento hacia los alquilados, figuras 31, 32 y 33. En base a lo anterior es muy importante destacar aquí *que el modelo de la ecuación 2.30) es consistente con las tendencias que muestran los resultados experimentales.*

Sin embargo éste modelo presenta también ciertos inconvenientes y uno de ellos está ligado al por ciento de error experimental. Al definir el cálculo del porcentaje de error en el balance de materia, ecuación 2.1), se define también para dicho error el 15% como el margen de tolerancia. Si el valor del error se introduce en la ecuación 2.30) este se magnifica dando una diferencia en el cálculo de la actividad relativa mayor al error experimental, por esta razón los valores de la actividad relativa tienen ciertas variaciones entre los experimentos.

Ahora si retomamos algunos de los fundamentos de la ecuación 2.30), tenemos que la ecuación de rapidez para el consumo del propileno es:

$$r_{C_3H_6} = \frac{dX_P}{d\left(\frac{W}{F^{\circ} C_3H_6}\right)} = k_1 C_{C_3H_6} + k_2 C_{C_3H_6} C_{C_6H_6} \quad 3.13)$$

Donde $F^{\circ} C_3H_6$ es el flujo molar inicial del propileno (mol/ min.)

Si consideramos una serie de experimentos donde el propileno es el único reactivo presente, por consiguiente el término correspondiente a la alquilación se elimina:

$$r_{C_3H_6} = \frac{dX_P}{d\left(\frac{W}{F^{\circ} C_3H_6}\right)} = k_1 C_{C_3H_6} \quad 3.14)$$

Al sustituir la ecuación 2.20) en la concentración del propileno obtenemos la ecuación 3.14) en términos de la conversión del propileno:

$$\frac{dX_P}{(1 - X_P)} = k_1 C^{\circ} C_3H_6 d\left(\frac{W}{F^{\circ} C_3H_6}\right) \quad 3.15)$$

Al integrar la ecuación 3.15) se obtiene:

$$-\frac{\ln(1 - X_P)}{C^{\circ}_{C_3H_6}} = k_1 \left(\frac{W}{F^{\circ}_{C_3H_6}} \right) \quad 3.16)$$

La ecuación AB.4) nos indica que si se grafica el $-\frac{\ln(1 - X_P)}{C^{\circ}_{C_3H_6}}$ contra $\left(\frac{W}{F^{\circ}_{C_3H_6}} \right)$ para

una serie de experimentos donde varía el tiempo de residencia teniendo al propileno como único reactivo, el resultado es una línea recta con pendiente k_1 . Los datos de la tabla 7 de las reacciones de propileno en ausencia de benceno con ALF-2AG y sus resultados en las figuras 24 y 25 cumplen con estas condiciones. No es el caso de querer calcular el valor de k_1 , más bien lo que se busca es que el modelo se presente como una línea recta al graficarse, como se observa en la figura 77.

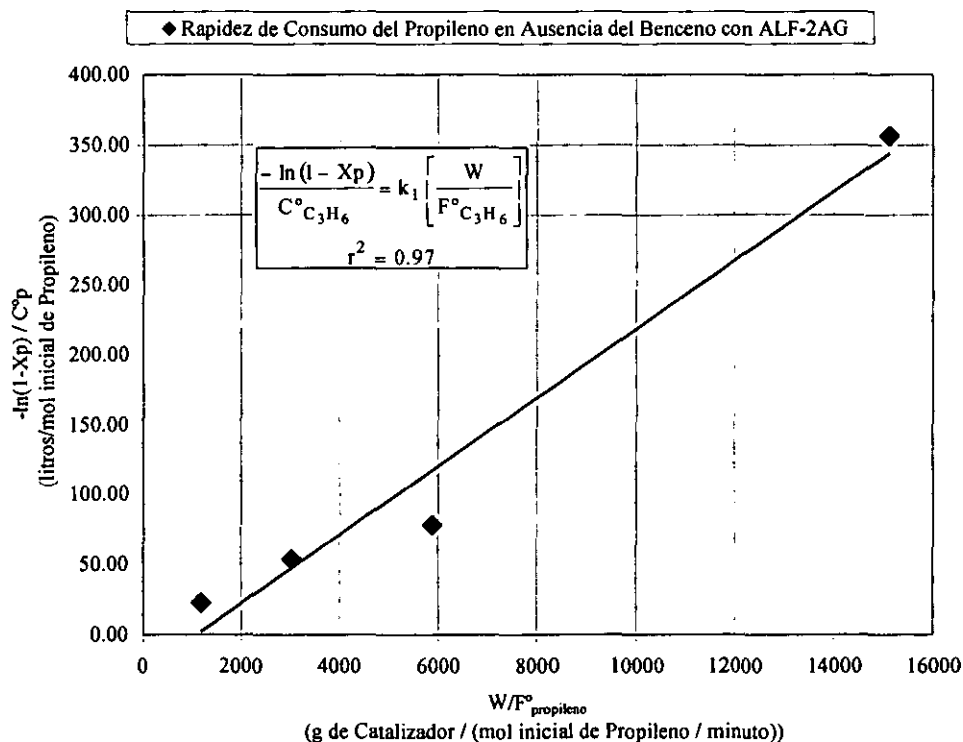


Figura 77. Gráfica de la solución al modelo de rapidez de consumo de propileno en ausencia de benceno con ALF-2AG.

A la ecuación 2.30) podemos arreglarla en su forma lineal:

$$-\ln\left\{1 - Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} X_P Y_{C_3H_6}^{Alquilados}\right\} = \frac{k_2}{k_1} C^o_{C_3H_6} \left[X_P (1 - Y_{C_3H_6}^{Alquilados})\right] \quad 3.17$$

Ahora bien el modelo de la ecuación 2.30) surge a partir de un balance de materia al considerar el cambio en el tiempo de residencia de los reactivos, manteniendo el resto de las condiciones de operación sin cambio. Dado que en los datos correspondientes a la alquilación de benceno con ALF-2AG de la tabla 8, la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ es la misma y se disponen de datos a diferentes temperaturas, es posible introducirlos a la ecuación 3.17), no solo para comprobar la linealidad del modelo, sino calcular propiamente el valor de la actividad relativa de la ALF-2AG a esas temperaturas.

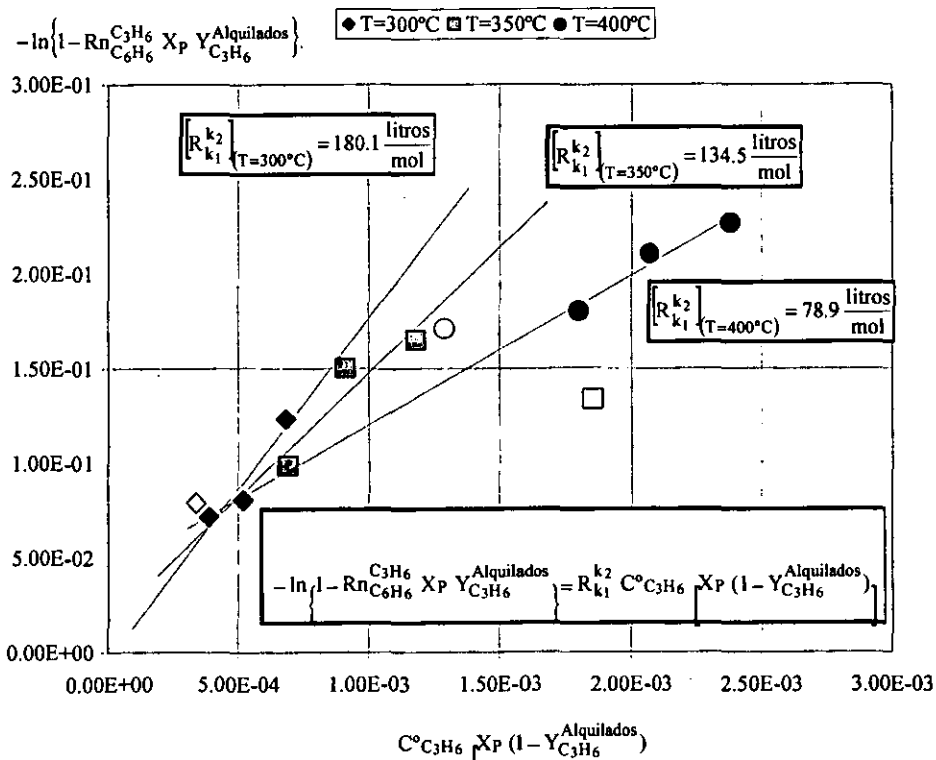


Figura 78. Representación de la forma lineal del modelo de la ecuación 2.30) a diferentes temperaturas con ALF-2AG.

En la figura 78 están graficados los resultados de la ecuación 3.17) con los datos de la ALF-2AG a diferentes temperaturas de la tabla 8. Un aspecto importante es que conforme aumenta la temperatura el valor de $R_{k_1}^{k_2}$ disminuye. Aunque ambas constantes aumentan con la temperatura, estos resultados sugieren que el incremento de la temperatura repercute en mayor medida sobre las reacciones de oligomerización del propileno (k_1) que sobre la de alquilación de benceno (k_2). En la figura 78 algunos de los datos no se consideran al momento de hacer la regresión lineal (puntos sin relleno), ya que estos no cumplen con algunas de las restricciones impuestas para estos modelos (página 22) y como consecuencia se desviaban del comportamiento lineal. En teoría si no cambia la temperatura de reacción el valor de la actividad relativa $R_{k_1}^{k_2}$ no debe cambiar aunque se modifiquen las demás condiciones de operación. Sin embargo al calcular la $R_{k_1}^{k_2}$ para algunos experimentos a 350 °C se observan desviaciones de la zona lineal, dando como consecuencia valores de la actividad relativa muy diferentes de los obtenidos a través de los datos a diferentes tiempos de residencia. En algunos casos esta desviación surge de que se magnifica el por ciento de error del balance de materia, pero en otros casos esto no es así. En la figura 79 se muestran dos casos de experimentos donde los valores calculados de la actividad relativa $R_{k_1}^{k_2}$ se desvían del estimado a través del comportamiento lineal. Aquel marcado como un círculo corresponde al experimento de la misma serie con la que se construye la línea recta $T = 350$ °C, $Rn_{C_6H_6}^{C_3H_6} = 2.09$, $\Theta = 12.3$ minutos, el otro ejemplo, marcado con un rombo, surge de la prueba de estabilidad para la ALF-2AG a TOS = 120 minutos empleando 4 gramos de catalizador $T = 350$ °C, $Rn_{C_6H_6}^{C_3H_6} = 0.75$, $\Theta = 155$ minutos.

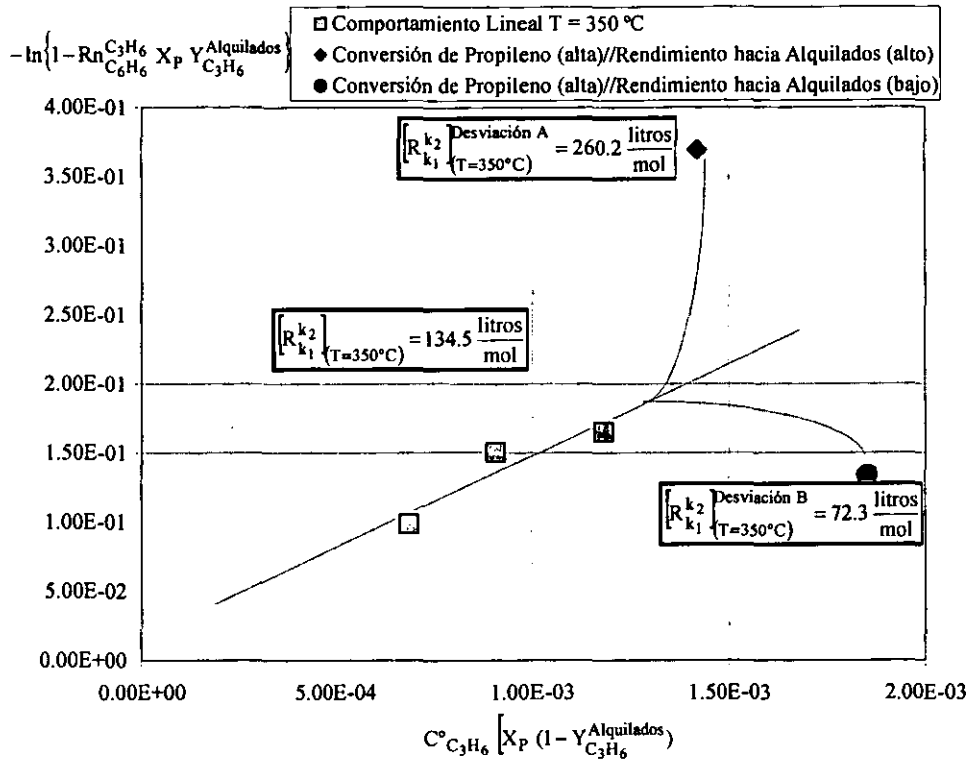


Figura 79. Representación de la desviación experimental del modelo lineal para dos casos.

Si consideramos el caso en donde tanto el rendimiento hacia los alquilados como la conversión de propileno se elevan, $X_P \rightarrow 1$ y $Y_{\frac{C_3H_6}{C_3H_6}}^{Alquilados} \rightarrow 1$ cuando la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} < 1$

o $\left[X_P Y_{\frac{C_3H_6}{C_3H_6}}^{Alquilados} \right] \rightarrow \frac{1}{Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}}$ si $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} > 1$, el término que correspondiente al logaritmo

$-\ln\left\{1 - Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} X_P Y_{\frac{C_3H_6}{C_3H_6}}^{Alquilados}\right\} \rightarrow \infty$ además de que $\left[C^\circ_{C_3H_6} X_P (1 - Y_{\frac{C_3H_6}{C_3H_6}}^{Alquilados}) \right] \rightarrow 0$, por

lo que la actividad relativa tiende a crecer ($R_{\frac{k_2}{k_1}} \rightarrow \infty$). Experimentalmente esto se presenta

cuando se tiene un valor alto en la conversión de propileno ($X_P \rightarrow 1$) debido a la formación de

una gran cantidad de polialquilados de benceno ($Y_{\frac{C_3H_6}{C_3H_6}}^{Alquilados} \rightarrow 1$).

Capítulo 3. Alquilación de Benceno con Alúminas Fluoradas y Zeolita. 3.6. Análisis Cinético en las Alúminas y la Zeolita Natural.

Tal es el caso de la figura 79 para la prueba de estabilidad empleando 4 gramos de catalizador $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Rn_{C_3H_6}^{C_3H_6} = 0.75$, $\Theta = 155$ minutos (marcada con un rombo), aquí la conversión del propileno $X_P = 71\%$, mientras que el rendimiento $Y_{C_3H_6}^{Alquilados} = 58\%$ de los cuales una tercera parte son principalmente dialquilados aunque se detecta la presencia de trialquilados y tetraalquilados, figura 35. Esto da como resultado que la actividad relativa sea de casi el doble que la estimada a través de la regresión lineal, $R_{k_1}^{k_2} = 260.2$ litros/mol.

Cabe recordar que el modelo de la ecuación 2.30) se basa en el hecho de que los alquilados aromático se forman de una mol de propileno y una de benceno. Al aparecer los polialquilados, la estequiometría del propileno es diferente en la reacción, ya no se cumplen ni las restricciones consideradas ni las relaciones originalmente propuestas:



Ahora bien al considerar el caso en donde la conversión de propileno aumenta, $X_P \rightarrow 1$ y el rendimiento hacia los alquilados disminuye, $Y_{C_3H_6}^{Alquilados} \rightarrow 0$, el término del logaritmo depende de cómo cambien estas condiciones pero $\left[C^{\circ}_{C_3H_6} X_P (1 - Y_{C_3H_6}^{Alquilados}) \right] \rightarrow C^{\circ}_{C_3H_6}$, por lo que la actividad relativa tiende a disminuir ($R_{k_1}^{k_2} \rightarrow 0$).

La razón de esta desviación a altas conversiones de propileno se debe a que se asume el la relación 2.17) que la alquilación es un proceso irreversible:



Sin embargo esto no es del todo cierto ya que entre más alta sea la conversión del benceno la reversibilidad de la reacción de alquilación se manifiesta, por lo que esta reacción global de alquilación se debería expresar como:



Al manifestarse la reacción reversible, la cual se ha visto que es factible con las diferentes pruebas de dealquilación con ALF-2AG y ALF-2, se tiene una disminución en la cantidad de alquilados formados ($Y_{C_3H_6}^{Alquilados} \rightarrow 0$), lo que a su vez lleva a un incremento en la cantidad de propileno disponible en el reactor, propileno que toman las reacciones de oligomerización para formar así los subproductos de éste (butenos, pentenos y dímeros), aumentando con ello la conversión del propileno ($X_P \rightarrow 1$). En la figura 79, marcado como un círculo, el experimento a $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Theta = 12.3$ minutos y $Rn_{C_6H_6}^{C_3H_6} = 2.09$, correspondiente a la serie donde se modifica Θ , sucede esto, ya que la conversión del propileno aumenta en la serie por el incremento del tiempo de residencia pero a su vez el alto valor de la relación propileno-benceno provoca que se formen mayor cantidad de subproductos de propileno.

Análisis Cinético para la ALF-1.

Para la ALF-1 se procede primero a determinar que modelo se ajusta mejor a los datos experimentales para después hacer el análisis sobre los cambios en las condiciones de operación. A partir de los experimentos descritos en la tabla 14 y en las figuras 46, 48 y 49 se toman los datos a $\Theta = 41.8$ y $\Theta > 155$ minutos a diferentes relaciones $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ para determinar cual es el modelo indicado, tabla 25.

Tabla 25. Resumen de la relación de conversiones, rendimientos y constantes de rapidez para la ALF-1.

Θ minutos	41.8			>155		
$Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$	0.167	0.334	0.493	0.502	0.627	0.753
$C^o_{C_3H_6}$	1.8E-3	3.4E-3	4.7E-3	4.7E-3		
$C^o_{C_6H_6}$	1.0E-2			9.3E-3	7.5E-3	6.2E-3
$\frac{X_P}{X_B}$	8.86	4.86	3.62	3.23	2.81	2.67
$Y_{C_3H_6}^{Alquilados}$	87.5%	78.7%	77.1%	68.2%	64.8%	59.3%
$\frac{Y_{C_9H_{12}}^{C_3H_6}}{Y_{C_3H_6}^{Polialquilados}}$	16.7	8.5	5.7	4.3	4.3	4.0
$R_{k_1}^{k_2}$ (litros/mol)	701	351	416	266	240	282
$S_{k_1}^{k_2}$	7.03	3.18	3.36	2.14	1.54	1.46
$T_{k_1}^{k_2}$	0.47	0.50	0.694	0.55	0.57	0.59

En este caso la forma en como están diseñados los experimentos, facilita el análisis de los datos. Ambas series presentan las mismas tendencias, el cociente de conversiones, $\frac{X_P}{X_B}$, el

rendimiento del propileno hacia los alquilados $Y_{C_3H_6}^{Alquilados}$ y la cantidad de cumeno formada

respecto de los polialquilados $\frac{Y_{C_3H_6}^{C_9H_{12}}}{Y_{C_3H_6}^{Polialquilados}}$, disminuyen con el aumento en la relación

$R_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$. Por su parte el modelo de la ecuación 2.30), $R_{k_1}^{k_2}$, es en este caso el que mejor describe los datos experimentales. Así como sucede con la ALF-2AG, al aumentar la concentración inicial del propileno, $C^o_{C_3H_6}$, en el experimento a $\Theta = 41.8$ minutos, el modelo cuya constante de rapidez de la alquilación (k_2) lleva implícita esta concentración, incrementa sus valores de actividad relativa casi en la misma proporción que lo hace dicha concentración, $T_{k_1}^{k_2}$. Por otro lado el modelo de la ecuación 2.34) en el experimento donde se tiene un $\Theta > 155$ minutos, presenta una franca tendencia a disminuir sus valores de actividad relativa en la misma proporción que lo hace la concentración inicial de benceno, $C^o_{C_6H_6}$, esto debido a que su constante de rapidez de alquilación (k_2) lleva implícita a dicha concentración.

A pesar de que para cada serie de experimentos la actividad relativa calculada con el modelo de la ecuación 2.30), $R_{k_1}^{k_2}$, oscila en cada caso sobre algún valor, las cantidades entre las series son muy diferentes entre sí lo que nos indica que se está trabajando en zonas alejadas del comportamiento cinético que se define anteriormente.

Para conocer el valor real de la actividad relativa se toman los experimentos de la tabla 13 y las figuras 42 y 43 a 350 °C, donde se modifica el tiempo de residencia. Al sustituir estos resultados en la ecuación 3.17) y hacer la regresión lineal se obtiene la figura 80. En esta serie de experimentos el último punto, el de mayor tiempo de residencia, se sale del comportamiento lineal por lo que no se incluye en el cálculo de la actividad relativa y se considera dentro de los casos de desviación que se explican adelante. Además se agrega otro punto que se desvía de la zona lineal y corresponde al experimento de la tabla 25 donde se tiene un $\Theta = 41.8$ minutos y una relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.167$ que dan como resultado una actividad relativa de $R_{\frac{k_2}{k_1}} = 701$ litros/mol.

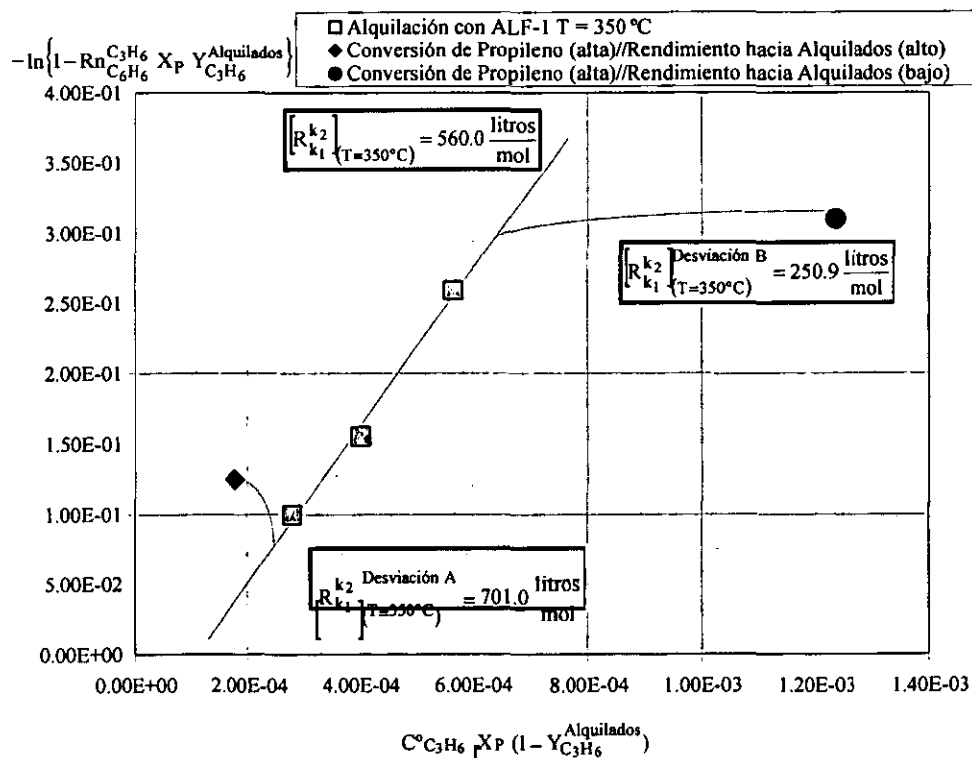


Figura 80. Representación de la forma lineal del modelo de la ecuación 2.30) con ALF-1.

El valor de la actividad relativa para la ALF-1 a 350 °C es de $R_{k_1}^{k_2} = 560$ litros/mol calculado a partir de la regresión lineal. En el caso del valor que queda fuera de la región lineal predice una actividad relativa $R_{k_1}^{k_2} = 250.9$ litros/mol, menos de la mitad que la calculada por la regresión lineal. Cabe recordar que a estas condiciones la conversión del propileno no aumenta más debido a que casi se consume la olefina en su totalidad, figura 42. Ahora bien aunque el rendimiento hacia los alquilados está por arriba del 50 % este es el menor rendimiento de la serie a diferentes Θ , figura 43. Este es el caso en donde $X_P \rightarrow 1$ y $Y_{C_3H_6}^{Alquilados} \rightarrow 0$ y por tanto $\left[C_{C_3H_6}^o X_P (1 - Y_{C_3H_6}^{Alquilados}) \right] \rightarrow C_{C_3H_6}^o$, dando como resultado un descenso en la actividad relativa ($R_{k_1}^{k_2} \rightarrow 0$) y como se recuerda esto sucede debido a que se hacen presentes las reacciones de dealquilación que provocan con ello un aumento en la cantidad de propileno presente en el reactor y el cual es consumido por las reacciones de oligomerización.

Ahora para el caso donde la actividad relativa de $R_{k_1}^{k_2} = 701$ litros/mol corresponde al caso en donde tanto el rendimiento hacia los alquilados como la conversión de propileno se elevan, $X_P \rightarrow 1$ y $Y_{C_3H_6}^{Alquilados} \rightarrow 1$ ya que $Rn_{C_6H_6}^{C_3H_6} = 0.167$ con esto el término del logaritmo $-\ln\left\{1 - Rn_{C_6H_6}^{C_3H_6} X_P Y_{C_3H_6}^{Alquilados}\right\} \rightarrow \infty$ y el otro término $\left[C_{C_3H_6}^o X_P (1 - Y_{C_3H_6}^{Alquilados}) \right] \rightarrow 0$, es así que la actividad relativa crece ($R_{k_1}^{k_2} \rightarrow \infty$).

En este caso no es la formación de polialquilados la que influye en el cambio del valor de la actividad relativa ya que si se toma el dato de la relación cumeno-polialquilados de la

tabla 25 se tiene una gran diferencia entre estos compuestos $\frac{Y_{C_9H_{12}}}{Y_{C_3H_6}^{Polialquilados}} = 16.7$. La razón de

esto es que se tiene una muy alta conversión de propileno 80 % y gran parte de ese propileno se va a cumeno, esto se debe a que la olefina está en una relación muy baja, $Rn_{C_3H_6} = 0.167$ impidiendo con esto incluso la formación de sus dímeros.

Este modelo presenta ciertas características particulares tanto para la ALF-1 como para la ALF-2AG respecto de su comportamiento cinético, las cuales se analizan en la figura 81.

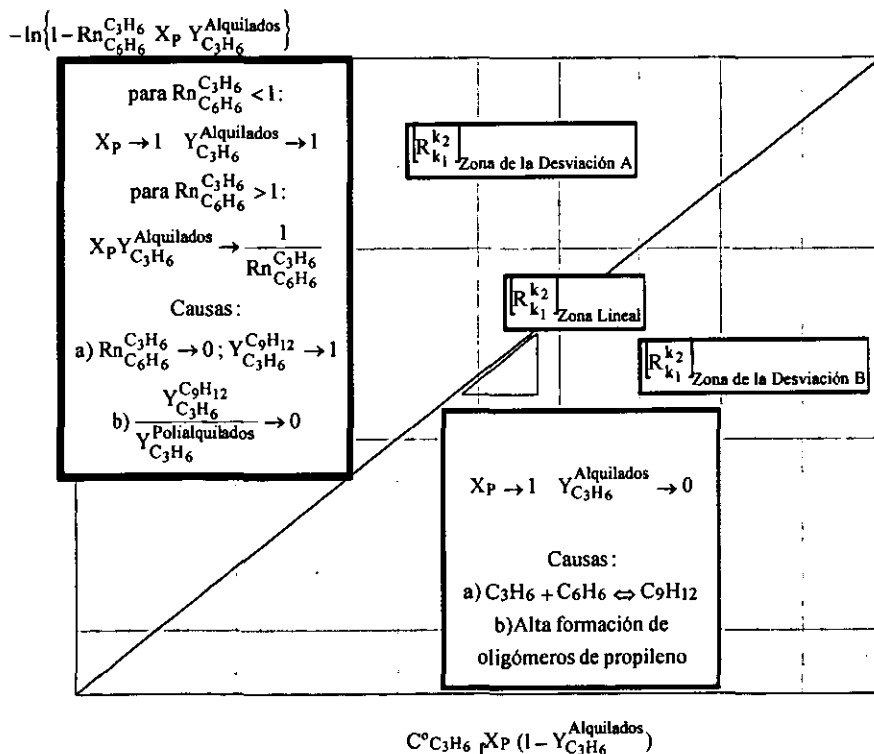


Figura 81. Esquema de las zonas de comportamiento cinético.

Capítulo 3. Alquilación de Benceno con Alúminas Fluoradas y Zeolita. 3.6. Análisis Cinético en las Alúminas y la Zeolita Natural.

En la figura 81 está la representación esquemática de una gráfica del $-\ln\left\{1 - Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} X_P Y_{C_3H_6}^{Alquilados}\right\}$ contra $\left[C^o_{C_3H_6} X_P (1 - Y_{C_3H_6}^{Alquilados})\right]$, en donde se separa dicho esquema en tres secciones.

La primera sección corresponde a los datos experimentales que se ajusten a la parte lineal del modelo y que se para a las otras dos regiones del plano, línea roja figura 81. Estos datos surgen a partir de experimentos a diferentes tiempos de residencia pero a la misma temperatura y demás condiciones de operación. En este caso la pendiente de la línea representa el valor real de la actividad relativa ($R_{k_1}^{k_2}$) y será constante mientras la temperatura no cambie. Una segunda zona que se encuentra por encima de la línea recta, marcada por los cuadros azules en la figura 81, representa la zona en donde crecen tanto la conversión del propileno (X_P) como el rendimiento hacia los alquilados ($Y_{C_3H_6}^{Alquilados}$) ya sea por la formación elevada de polialquilados respecto del cumeno formado o porque debido a una baja concentración del propileno se obtenga prácticamente cumeno como producto de alquilado y una reducida cantidad de dímeros de propileno, esta zona da valores de $R_{k_1}^{k_2}$ mayores al valor real. La tercera zona por debajo de la línea, representa a los datos en donde la conversión del propileno aumenta y el rendimiento del propileno hacia los alquilados disminuye, en este caso se tiene una gran cantidad de oligómeros de propileno formados usualmente debido a que se tienen altas relaciones $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ o a que se presentan las reacciones de dealquilación.

Ya que se tiene el valor de $R_{k_1}^{k_2}$ a 350 °C a partir de datos a diferentes tiempos de residencia, para las pruebas a diferentes temperaturas con ALF-1, tabla 15 figuras 51 a 53, todos los valores de la actividad relativa se refieren al valor de la $R_{k_1}^{k_2}$ a 350 °C. La razón de esto se debe a que a esta temperatura la actividad relativa con ALF-1 alcanza un valor máximo, tabla 26, a diferencia de lo que sucedía con la ALF-2AG que a mayor temperatura el valor de la $R_{k_1}^{k_2}$ disminuye. En la tabla 26 se puede observar que la tendencia es la misma en donde el valor de la relación de actividades, aumenta con la temperatura, pero después de 350 °C esta relación decae, incluso los valores reportados a 300 °C y 400 °C son casi los mismos para las diferentes relaciones $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$. La razón de este comportamiento se debe a la alta actividad relativa de la ALF-1 que produce una gran cantidad de dialquilados a temperaturas menores de 350 °C y arriba de esta temperatura los oligómeros de propileno se hacen más importantes.

Tabla 26. Valores de actividad relativa a diferentes temperaturas para la ALF-1.

$Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$	0.49						1.72		
T (°C)	300	325	350	375	400	425	300	350	400
$\left[\frac{R_{k_1}^{k_2}}{R_{k_1}^{k_2}} \right]_{(T)}$	0.45	0.58	1.00	0.48	0.31	0.15	0.48	1.00	0.28
$\left[\frac{R_{k_1}^{k_2}}{R_{k_1}^{k_2}} \right]_{(350^\circ C)}$									

Por lo que respecta a la ALF-2 y a la zeolita natural se muestran sus valores respectivos de actividad relativa al compararlos con los otros dos catalizadores.

3.7. Comparación en la Actividad Catalítica de las Alúminas y la Zeolita.

Basados en el análisis cinético hecho a la ALF-2AG y la ALF-1, el esquema de reacción obtenido, en esta sección se compara el comportamiento catalítico de cada sólido para ciertas pruebas a dos condiciones diferentes: una donde se busca producir una gran cantidad de alquilados y otra en donde las condiciones de operación no los favorecen. Junto con el análisis de conversiones y rendimientos se reportan los valores de la actividad relativa correspondiente a la temperatura a la que se trabaja en cada experimento. En la tabla 27 están las condiciones de operación correspondientes a las pruebas comparativas entre las alúminas fluoradas y la zeolita natural.

Tabla 27. Condiciones de operación en la comparación de las alúminas fluoradas y la zeolita.

$Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$	Θ min.	W gramos	T °C	P psi	$F_{C_3H_6}^v$ cm ³ /min.	$F_{N_2}^v$ cm ³ /min.	$F_{C_6H_6}^v$ cm ³ /min.	$C^{\circ}_{C_6H_6}$ mol/litro	$C^{\circ}_{C_3H_6}$ mol/litro	TOS min.
0.76	155	4.0	350	100	2.7	15.3	0.01	6.22E-3	4.72E-3	400
3.47	2	1.0	375	70	123.4	300	0.1	3.4E-3	1.2E-2	120

En las figuras 82 y 83 están las gráficas de las conversiones de reactivos comparando a los distintos catalizadores entre sí. En principio se puede observar como la conversión tanto de benceno como de propileno para el mismo catalizador disminuye de la condición de T = 350 °C, $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.76$ y $\Theta = 155$ minutos a la condición de T = 375 °C $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 3.44$ y $\Theta = 2$ minutos.

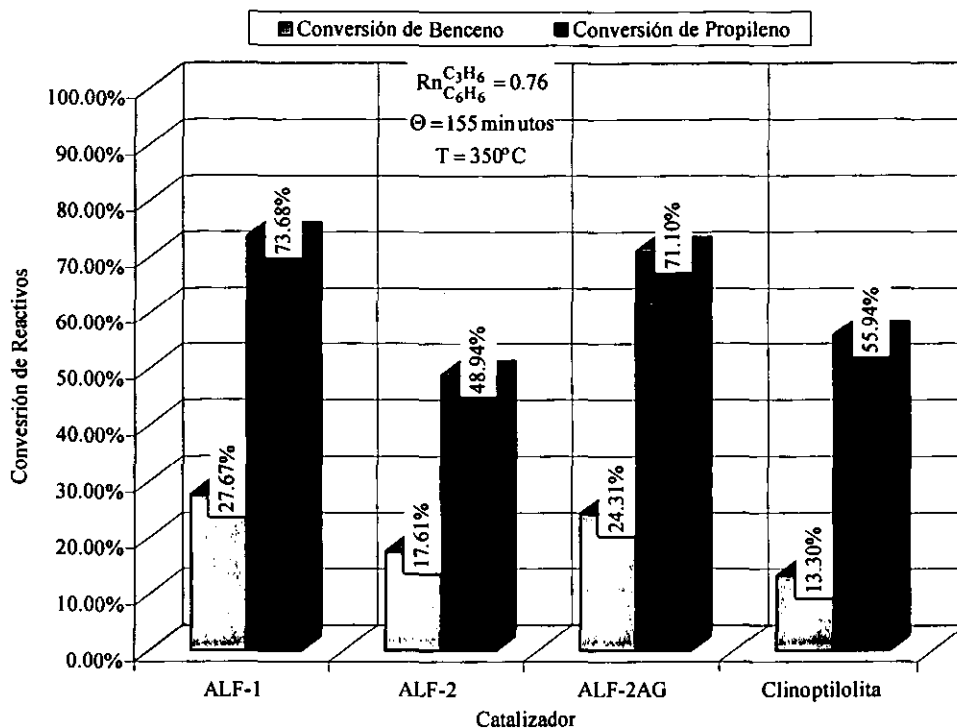


Figura 82. Comparativo de la conversión de reactivos para las alúminas fluoradas y la zeolita natural para $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

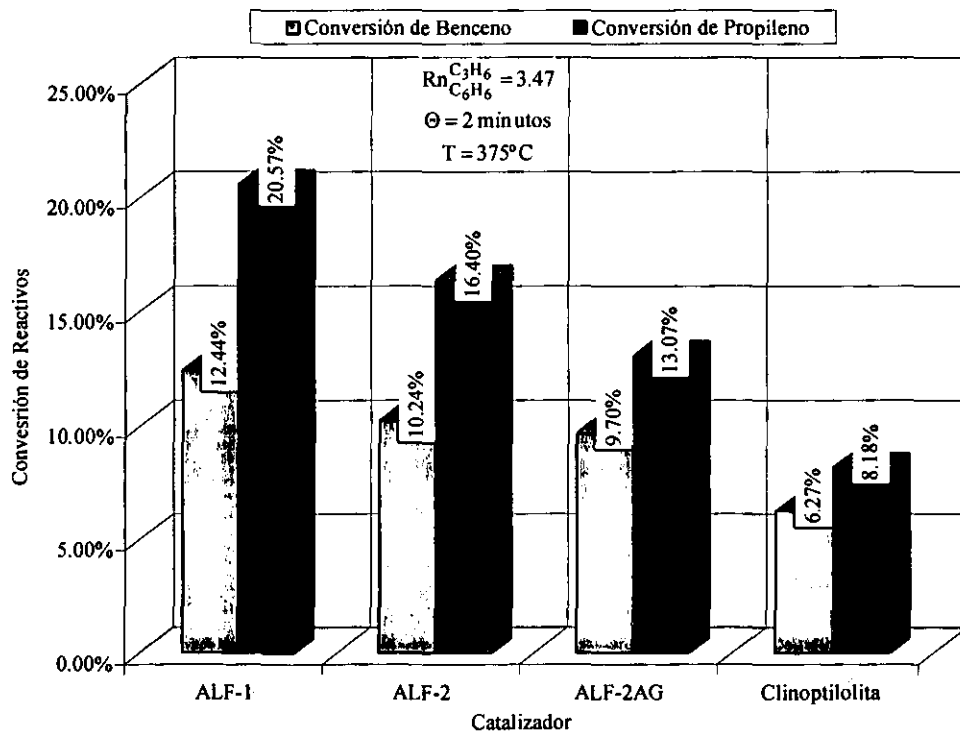


Figura 83. Comparativo de la conversión de reactivos para las alúminas fluoradas y la zeolita natural para $T = 375\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En la figura 82 como en la figura 83 se tiene que la ALF-1 es el catalizador que mejor conversión de benceno y propileno presenta de los cuatro catalizadores para ambas condiciones de operación, por su parte la zeolita es el sólido que menores conversiones de reactivos presenta.

En la figura 84 los mejores rendimientos hacia el cumeno los presentan los catalizadores ALF-1 y ALF-2AG, de hecho la distribución de los subproductos de la reacción es muy similar para ambos catalizadores. Ya que estas alúminas presentan altas conversiones de reactivos y aunque gran parte de esos reactivos se transforma en cumeno, hay una importante consumo de propileno debido a que se presentan las reacciones de desproporción que forman a los butenos principalmente, cabe recordar que durante varias pruebas se asocia la alta conversión de propileno con estas reacciones. Como consecuencia la cantidad de alquilados de buteno con benceno (otros alquilados), así como los hidrocarburos de siete carbonos aumentan. Por su parte la ALF-2 comparada con las otras alúminas muestra una menor conversión de reactivos, a pesar de ello forma una mayor cantidad de dialquilados en relación al cumeno obtenido. En este catalizador tanto los dímeros como los butenos se forman en cantidades similares. Aunque para la zeolita natural la cantidad en moles de cumeno es ligeramente mayor a la de los HNASC, la mayor parte del propileno que reacciona se consume en la dimerización ya que por cada mol de dímero formada se requieren dos moles de propileno. En sí la zeolita forma una mayor cantidad de oligómeros de propileno que alquilados.

Capítulo 3. Alquilación de Benceno con Alúminas 3.7. Comparación en la Actividad Catalítica Fluoradas y Zeolita.

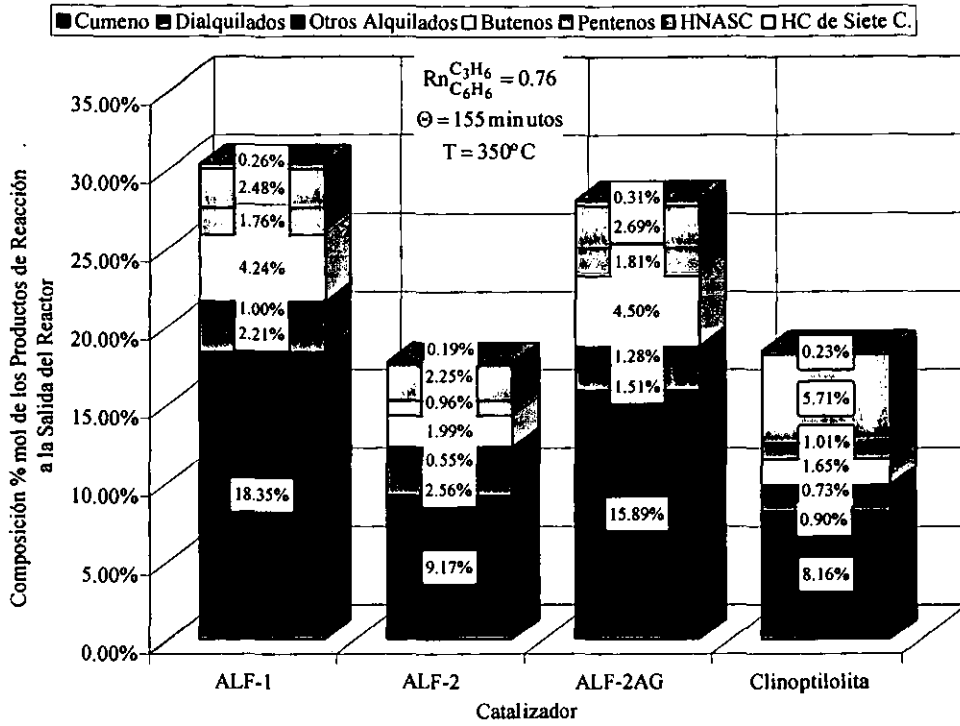


Figura 84. Composición de productos a la salida en la prueba comparativa a $T = 350^\circ C$.

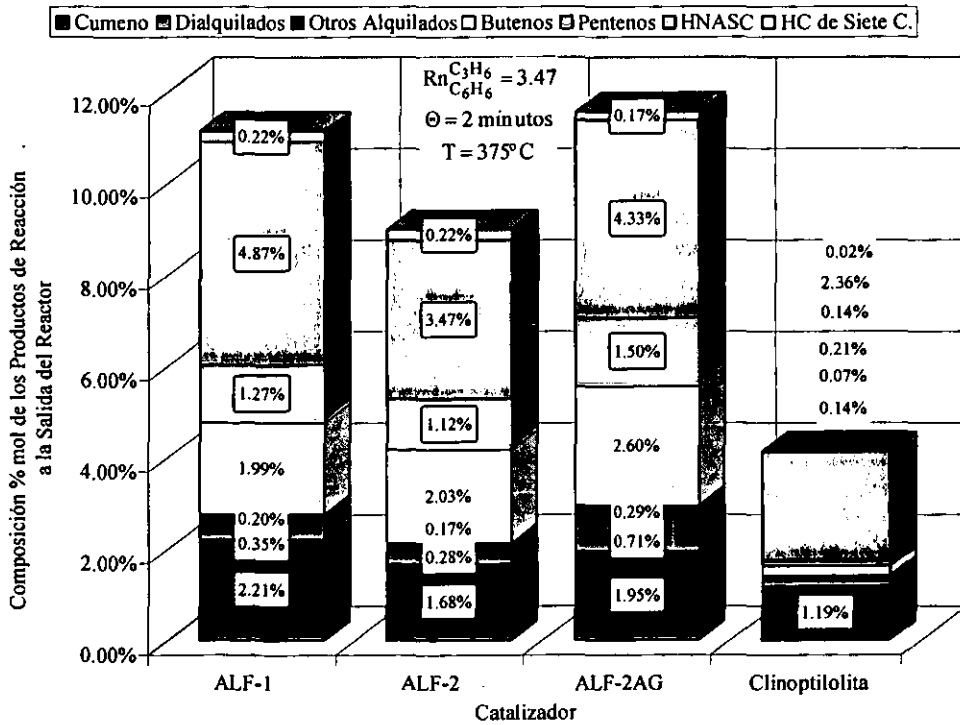


Figura 85. Composición de productos a la salida en la prueba comparativa a $T = 375^\circ C$.

Capítulo 3. Alquilación de Benceno con Alúminas Fluoradas y Zeolita. 3.7. Comparación en la Actividad Catalítica de las Alúminas y la Zeolita.

A 375 °C la actividad de los catalizadores disminuye significativamente, en la figura 85, se observa como las alúminas en general forman una gran cantidad de subproductos de propileno y la cantidad de alquilados formados disminuye drásticamente. Los HNASC son los compuestos que principalmente se forman, esto es que las reacciones de dimerización son las que predominan sobre las demás. En la tabla 28 está el resumen de la actividad de los catalizadores, donde se reportan el rendimiento del propileno hacia los alquilados, la relación entre el cumeno y los dialquilados formados y los valores de la actividad relativa, todo esto a 350 °C y a 375 °C para los diferentes catalizadores. En la tabla se observa para las alúminas que conforme se incrementa el contenido de flúor (%F^{teo}) la actividad relativa a 350 °C y 375 °C aumenta, ya que el contenido de halógeno (flúor) influye en la acidez y la actividad catalítica de los sólidos [2, 52, 53, 54], así la ALF-1 tiene los valores más altos de R_{k₁}^{k₂}. Estos datos se retoman en el capítulo 5 con las pruebas de caracterización de los catalizadores.

Tabla 28. Resumen en las pruebas comparativas con las alúminas y la zeolita natural.

Condiciones de Operación	Catalizado	$\frac{X_P}{X_B}$	$Y_{C_3H_6}^{C_9H_{12}}$	$\frac{Y_{C_3H_6}^{C_9H_{12}}}{Y_{C_3H_6}^{Polialquilados}}$	$Y_{C_3H_6}^{Alquilados}$	$R_{k_1}^{k_2}$ litros/mol
T = 350 °C $Rn_{C_6H_6}^{C_3H_6} = 0.76$ $\Theta = 155 \text{ min.}$	ALF-1	2.7	46.56 %	3.6	59.53 %	560 ⁺
	ALF-2	2.8	37.07 %	1.7	58.93 %	303 ⁺⁺
	ALF-2AG	2.9	43.36 %	4.5	53.04 %	134 ⁺
	Zeolita	4.2	30.72 %	4.3	37.83 %	117 ⁺⁺
T = 375 °C $Rn_{C_6H_6}^{C_3H_6} = 3.44$ $\Theta = 2 \text{ min.}$	ALF-1	1.7	12.00 %	3.1	15.89 %	271 ⁺⁺
	ALF-2	1.6	11.44 %	2.9	15.31 %	111 ⁺⁺
	ALF-2AG	1.4	10.80 %	2.8	14.61 %	105 ⁺
	Zeolita	1.3	17.47 %	3.7	22.19 %	100 ⁺⁺

⁺ Obtenido a partir de los datos a diferentes tiempos de residencia. ⁺⁺ Cálculo a partir de un punto. * Interpolación a partir de datos a diferentes temperaturas.

Capítulo 4. Alquilarción de Benceno con Resinas

De Intercambio Iónico.

4.1. Pruebas de Actividad con las Resinas de Intercambio Iónico.



Se usan ciertas resinas de intercambio iónico (ver tabla 4) para la propilación de benceno, debido a que estos materiales han probado su utilidad en otros procesos de alquilarción bajo condiciones de operación menos severas que otros materiales [47, 55]. Sin embargo como se explica más adelante en esta sección, para estos sólidos se tiene una baja selectividad de reactivos hacia el cumeno, debido principalmente a la formación de diversos polialquilados. Es por eso que se diseñan dos series de experimentos en esta sección una comparando a los cuatro catalizadores bajo las mismas condiciones de operación y otra serie diseñada para establecer cuales son los problemas que presenta cada catalizador.

En la tabla 29 están resumidas las condiciones de operación al comparar los cuatro catalizadores bajo las mismas condiciones de operación. Para estos catalizadores se debe de tomar en cuenta que no se puede trabajar a temperaturas mayores de la temperatura máxima sugerida en la literatura para cada sólido, tabla 4, por ello en estos experimentos se trabaja a 120 °C, esto en cierta forma garantiza por un lado el que no se está cerca de ninguna de estas temperaturas y por el otro que se está trabajando en fase gas.

Tabla 29. Condiciones de operación en las pruebas comparativas con resinas de intercambio.

$Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$	P psi	T °C	W g.	Θ min.	$F_{C_3H_6}^V$ cm ³ /min.	$F_{N_2}^V$ cm ³ /min.	$F_{C_6H_6}^V$ cm ³ /min.	TOS min.
0.75	100	120	2.5	55.3	2.7	37.3	0.01	350
1.11			1	11.6	5	50	0.03	400

Debido a que estas resinas tienden a formar una gran cantidad de polialquilados, otro aspecto que se considera es el trabajar a relaciones $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} \leq 1$, para así poder disminuir su formación.

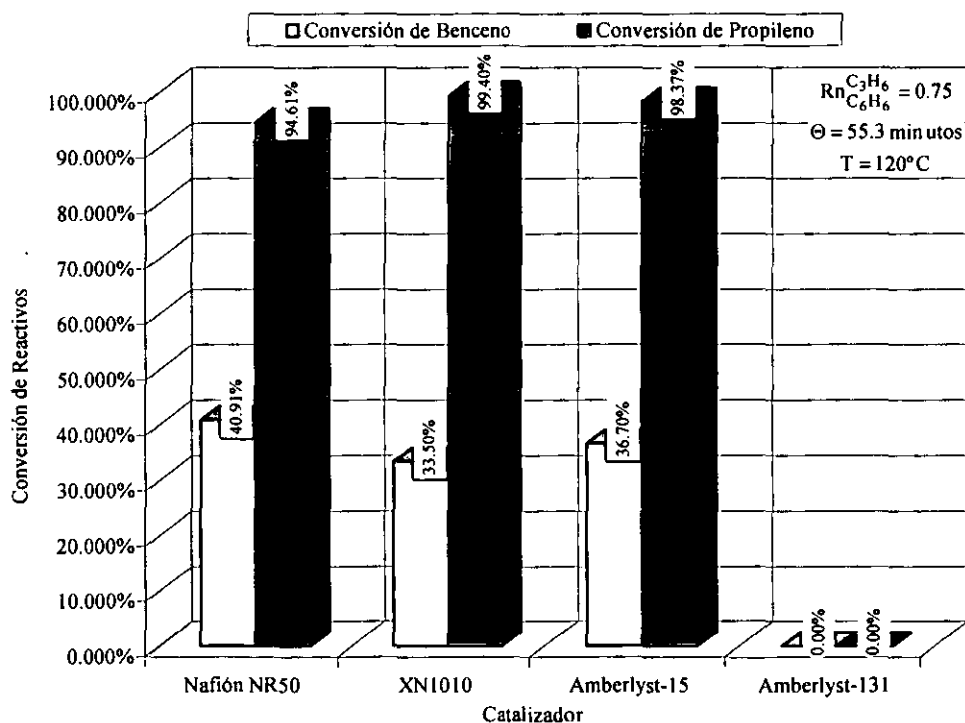


Figura 86. Conversión de reactivos con resinas de intercambio iónico. $\Theta = 55.3$ minutos.

Para la condición a $\Theta = 55.3$ minutos, con todos los catalizadores excepto la Amberlyst-131, la conversión del propileno es casi total y la del benceno está por encima del 35 %, figura 86. Al calcular el cociente de conversiones, a estas condiciones de operación, los

valores que se obtienen son similares, para la Nafión $\frac{X_P}{X_B} = 2.31$, la XN1010 $\frac{X_P}{X_B} = 2.99$ y la

Amberlyst-15 $\frac{X_P}{X_B} = 2.68$. Estas diferencias entre las conversiones se deben a que la mitad del

propileno que se consume forma algún tipo de polialquilado mientras que alrededor del 40 % de éste forma cumeno, figura 87, también es posible observar que en el caso de las resinas sulfónicas estas llegan a formar una importante cantidad de tetraalquilado y de que solo llegan a dimerizar al propileno. La nafión, por su parte, forma gran cantidad de subproductos provenientes de reacciones donde sólo participa el propileno, como los butenos y los HNASC.

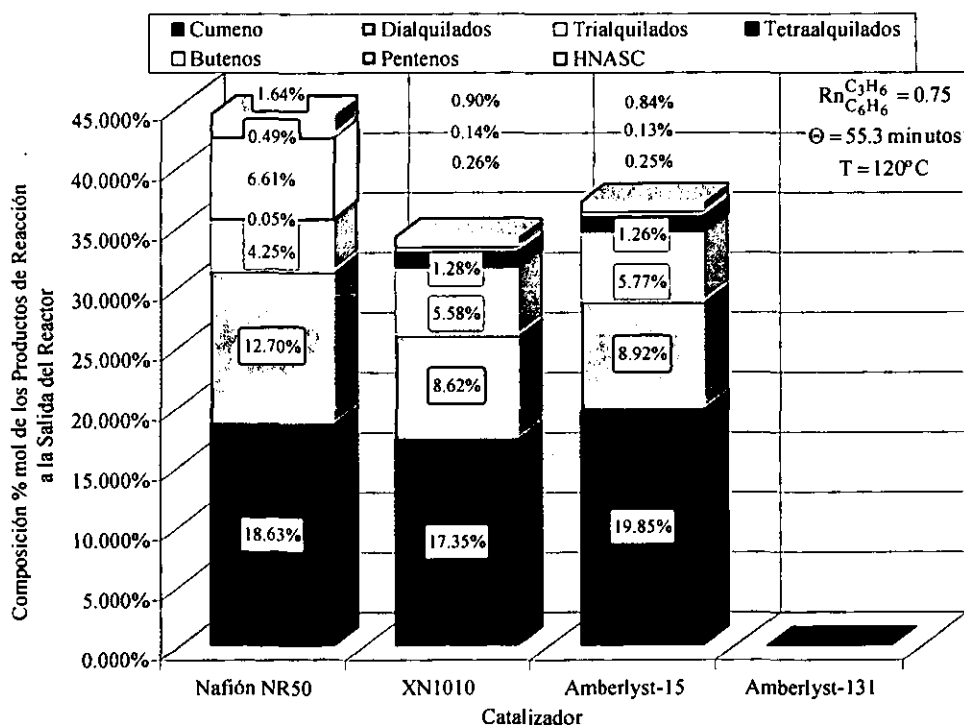


Figura 87. Composición de salida con resinas de intercambio iónico. $\Theta = 55.3$ minutos.

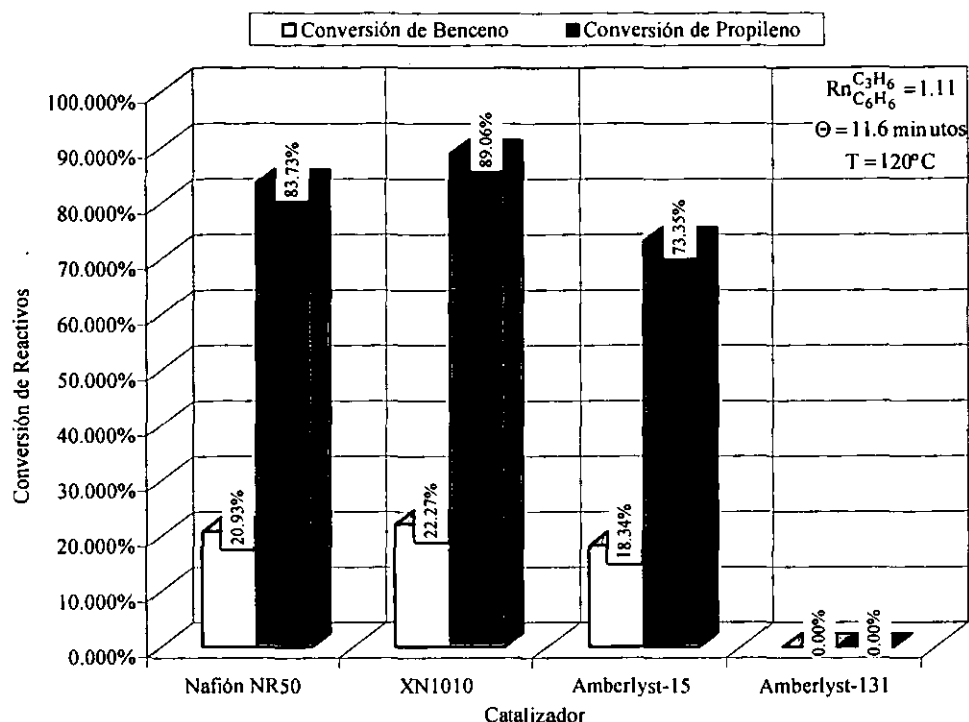


Figura 88. Conversión de reactivos con resinas de intercambio iónico. $\Theta = 11.6$ minutos.

En la figura 88 están los resultados de la conversión de benceno y propileno para la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 1.11$ y $\Theta = 11.6$ minutos. La Amberlyst-131 como se explica en el capítulo 5 de caracterización de catalizadores, tiene la misma cantidad de sitios activos que la Amberlyst-15 y a pesar de esto no presenta actividad catalítica alguna para ninguna de las condiciones a las que se prueba este catalizador. En cambio la Nafion NR50 teniendo menor cantidad de sitios ácidos y al ser una resina gel como la Amberlyst-131 presenta conversiones importantes para esta reacción. Aquí se aprecia para todos los catalizadores, una disminución en la conversión de ambos reactivos respecto de la condición anterior debido al cambio en el tiempo de residencia. Además se tiene un aumento en el cociente de conversión de los

reactivos que llega a ser cercano a $\frac{X_P}{X_B} = 4$ para estos sólidos.

La razón de estas diferencias entre las conversiones de propileno y de benceno se debe también a la formación de los polialquilados, figura 89. En ésta figura se omiten las composiciones de otros subproductos, sobre todo los formados a partir del propileno, debido a su baja concentración. De hecho a estas condiciones, salvo por algunos HNASC, prácticamente todo el propileno consumido forma algún alquilado con benceno y en todos los casos, los catalizadores llegan a formar una cantidad considerable de tetraalquilados.

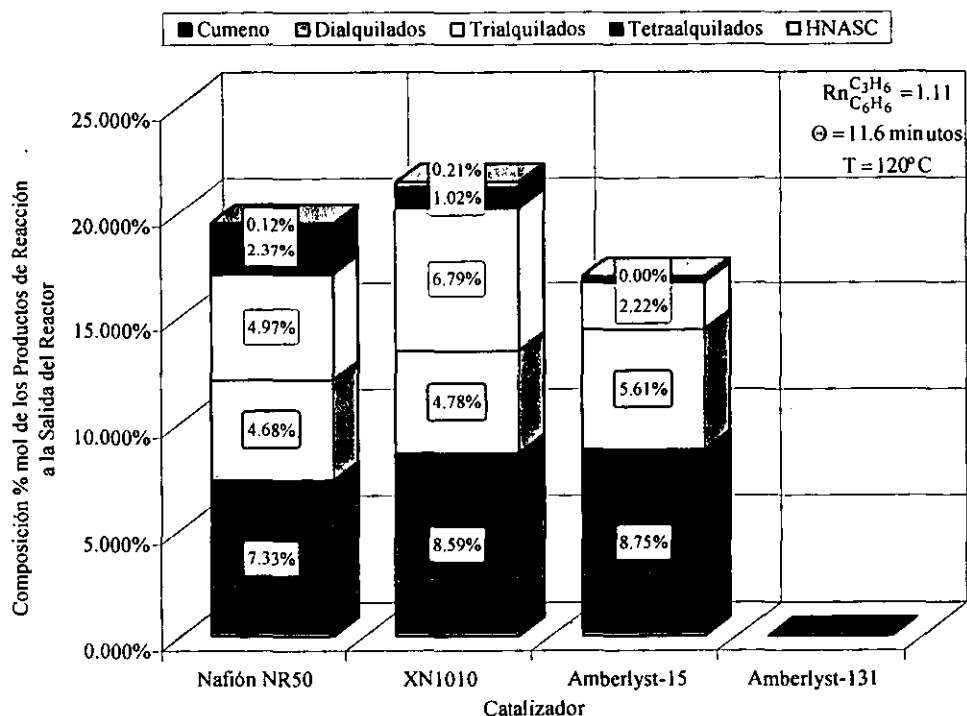
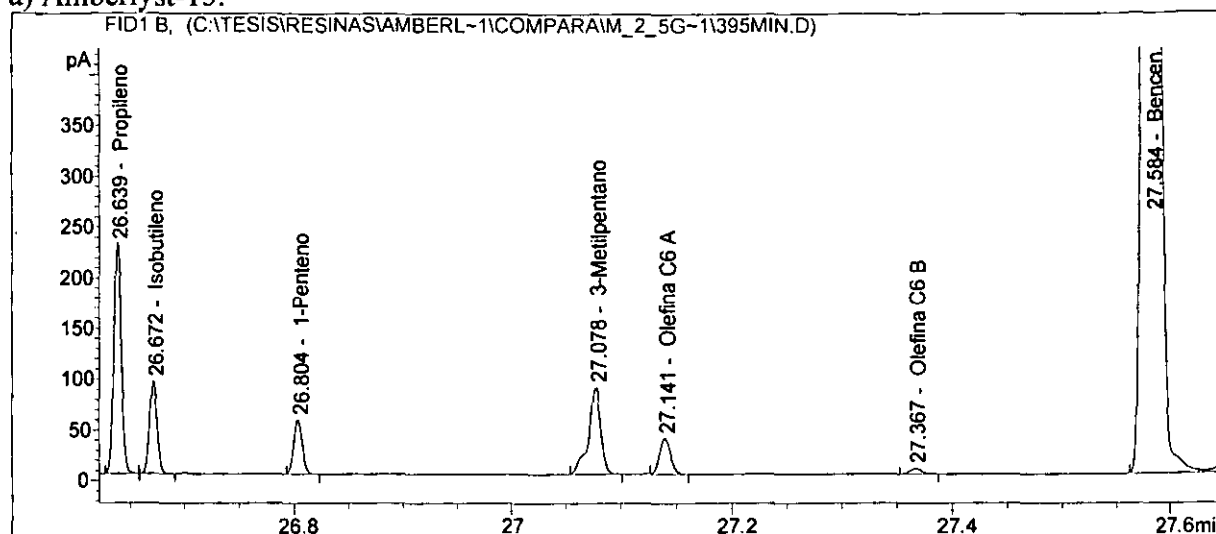


Figura 89. Composición de salida con resinas de intercambio iónico. $\Theta = 11.6$ minutos.

a) Amberlyst-15.



b) Nafión NR50.

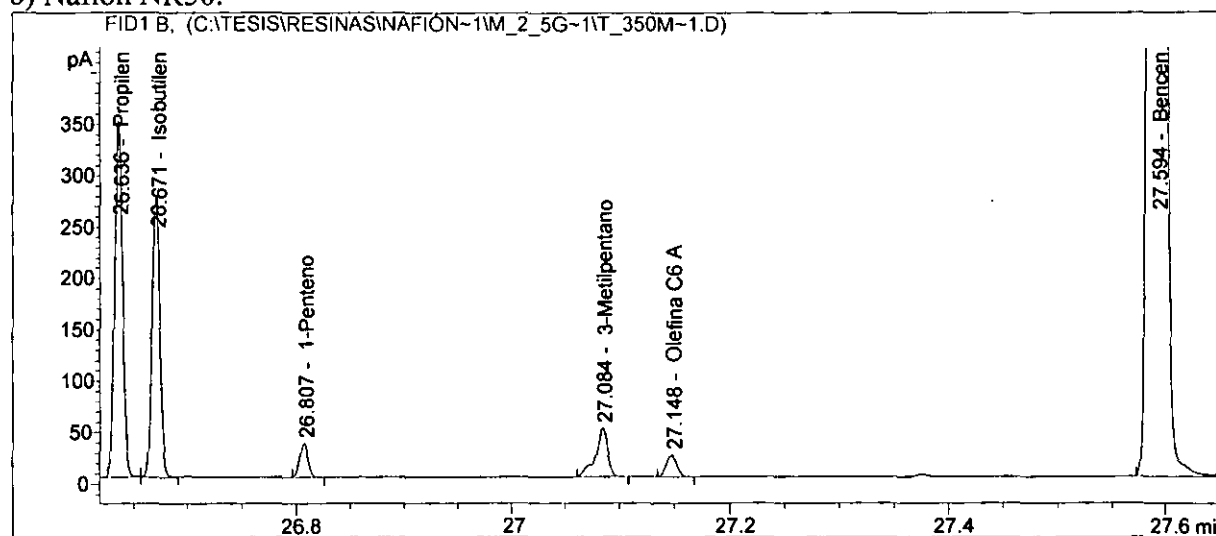
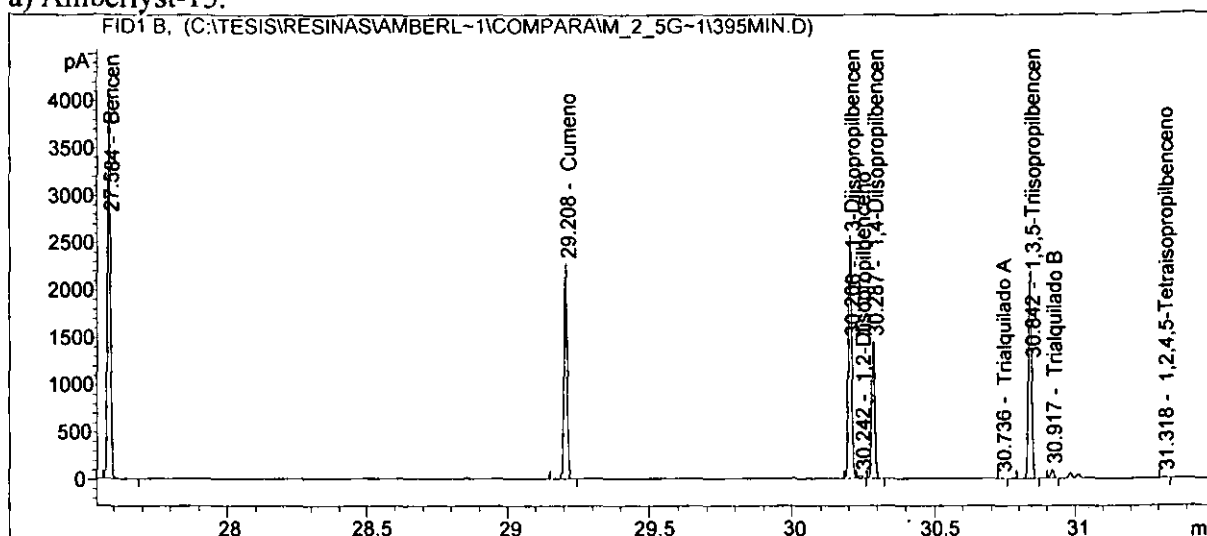


Figura 90. Cromatogramas para la Amberlyst-15 y la Nafión NR50 en la zona de subproductos de propileno a $\Theta = 55.3$ minutos.

De entre los subproductos de propileno que las resinas forman, se encuentran el isobutileno y el 1-penteno, además de los metilpentanos y una olefina desconocida, figura 90. La cantidad de isobutileno formado es casi cuatro veces mayor a la del 1-penteno para la Amberlyst-15 y casi seis veces para la Nafión. Cabe recordar que durante las pruebas con las alúminas y la zeolita, específicamente estos compuestos son los que se asocian entre sí.

a) Amberlyst-15.



b) Nafión NR50.

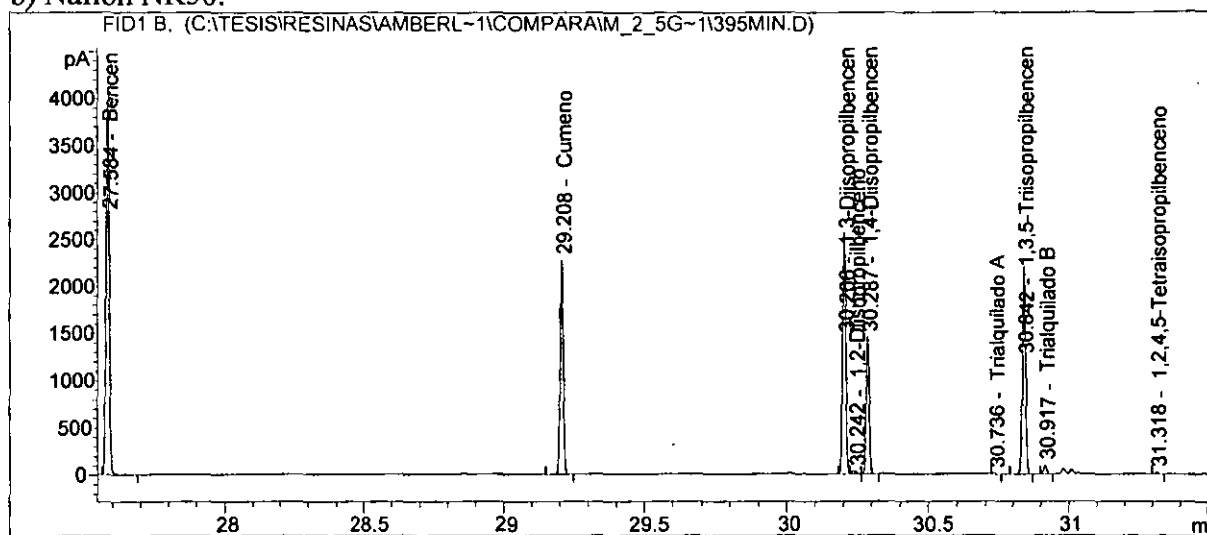
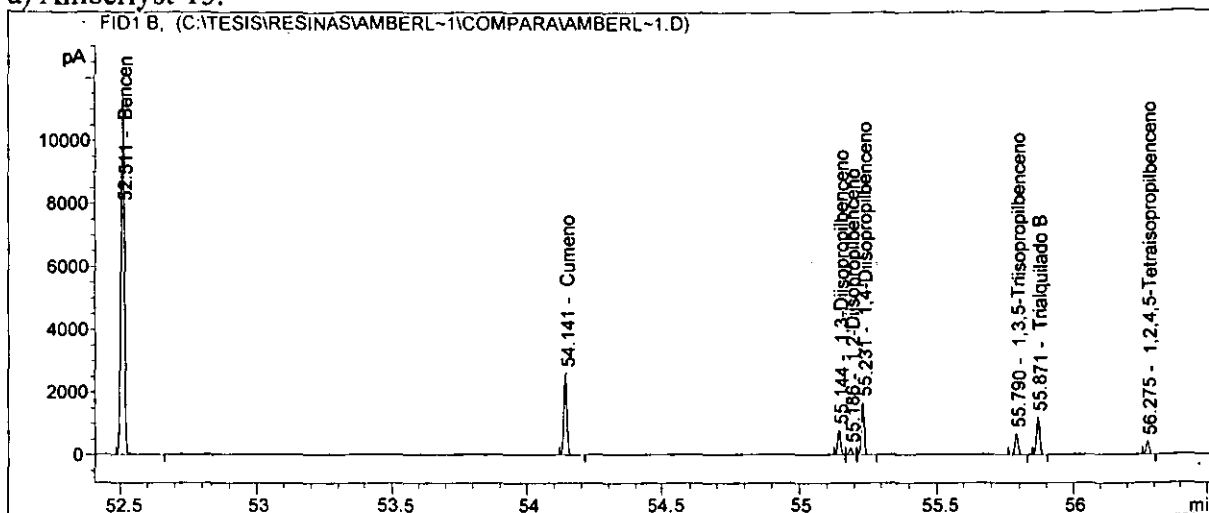


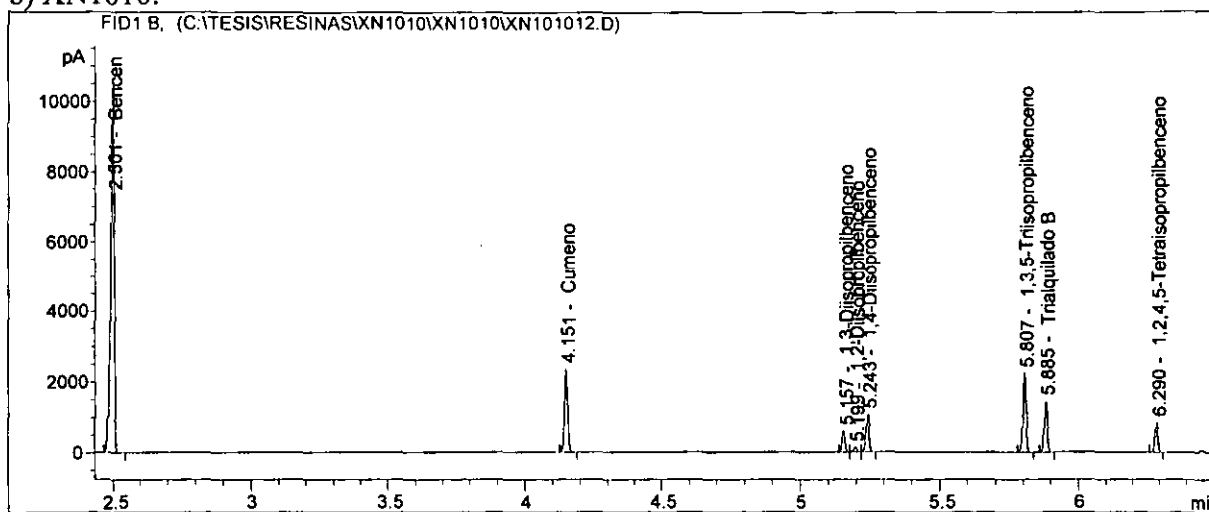
Figura 91. Cromatogramas para la Amberlyst-15 y la Nafión NR50 en la zona de alquilados de benceno a $\Theta = 55.3$ minutos.

En cuanto a los alquilados que se forman se identifican al 1,3-y 1,4-diisopropilbenceno y al 1,3,5-triisopropilbenceno a parte del cumeno, figura 91. El 1,3-Diisopropilbenceno constituye casi dos terceras partes de los dialquilados formados tanto en la Amberlyst-15 como en la Nafión. En los cromatogramas de la figura 92 se observa el mismo perfil que en los de la figura 91 y corresponden a los experimentos con un $\Theta = 11.6$ minutos, salvo que para esta condición la cantidad de polialquilados formados es mayor que a $\Theta = 55.3$ minutos.

a) Amberlyst-15.



b) XN1010.



c) Nafión NR50.

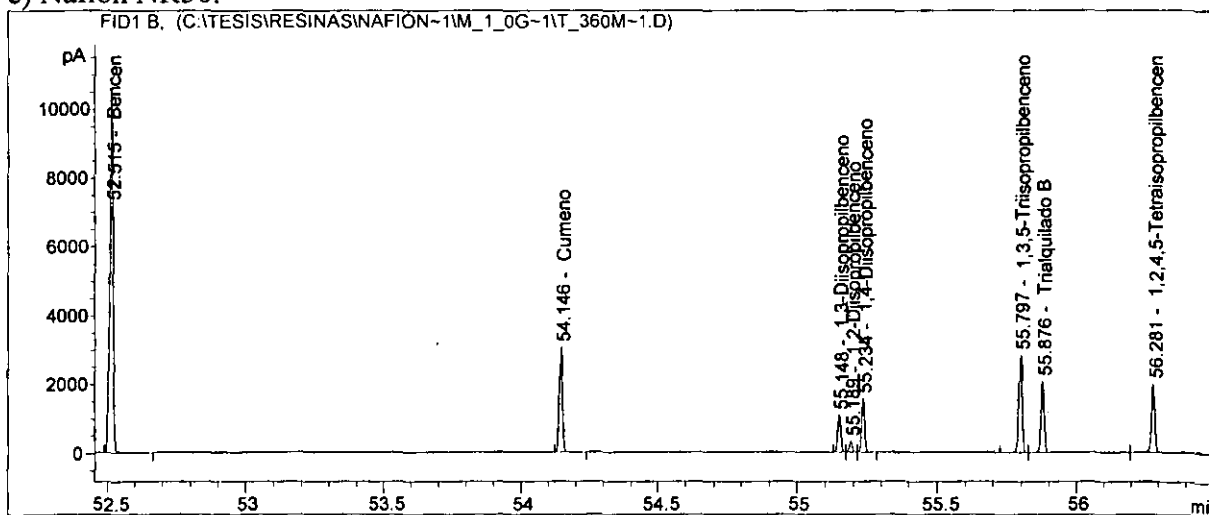


Figura 92. Cromatogramas para la Amberlyst-15, la XN1010 y la Nafión NR50 en la zona de alquilados de benceno a $\Theta = 11.6$ minutos.

La Amberlyst-131 siendo un sólido análogo a la XN1010 y a la Amberlyst-15 en cuanto a la naturaleza y cantidad de sitios ácidos no presenta actividad catalítica alguna. La diferencia de la Amberlyst-131 con las otras dos resinas es el por ciento de entrecruzamiento, como se ve en la tabla 4 y se detalla en el siguiente capítulo, lo que da como resultado una muy baja área específica para esta resina gel.

Las razones de este comportamiento en la Amberlyst-131 se podrían atribuir a diversas causas y para ir descartando estos posibles problemas se realizan algunas pruebas de actividad. Una posible causa puede estar en una alta actividad catalítica de la Amberlyst-131 a estas condiciones de operación y como consecuencia de esto se formen cantidades elevadas de polialquilados o compuestos muy pesados, lo que desactivaría a la resina en TOS cortos. Para verificar esta idea se llevan a cabo algunas pruebas descritas en la tabla 30.

Tabla 30. Condiciones de operación en las pruebas de actividad con Amberlyst-131.

Rn $\frac{C_3H_6}{C_6H_6}$	P psi	T °C	W g	Θ min.	$F_{C_3H_6}^v$ cm ³ /min.	$F_{N_2}^v$ cm ³ /min.	$F_{C_6H_6}^v$ cm ³ /min.	TOS min.
0.69	100	120	1.0	12.5	7.4	50	0.03	1-400
0.29	100	120	0.4	6.7	1.1	50	0.01	1-400
0.29	15	120	1.2	20.2	1.1	50	0.01	1-25

Al emplear una relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.69$ y un $\Theta = 12.5$ minutos, se busca disminuir un poco ambas condiciones de operación respecto de las empleadas en la tabla 23, para así dejar de favorecer a la alquilación. Sin embargo el catalizador para cualquier TOS a estas condiciones no presenta actividad catalítica alguna.

El siguiente experimento con una $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.29$ y $\Theta = 6.7$ va en el mismo sentido que el anterior, reducir aún más las condiciones que pudieran favorecer la rápida desactivación del catalizador sin embargo se obtiene el mismo resultado.

Por último la tercera prueba se realiza a una relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.29$ y aunque se aumenta el tiempo de residencia se disminuye la presión a 15 psi con la finalidad de ver cualquier indicio de actividad y al igual que en los anteriores experimentos no se observa ningún producto o subproducto formado.

En base a estas pruebas se puede concluir que la resina Amberlyst-131 no funciona como catalizador para la alquilación en fase gas del benceno con el propileno. Ahora bien las causas del porque no funciona este sólido, a pesar de las similitudes con las otras resinas, se explican en el siguiente capítulo mediante las pruebas de caracterización.

La otra resina gel la Nafión NR50 presenta conversiones de reactivos bastante altas comparadas con los demás sólidos. Aquí el problema es poder controlar su capacidad de alquilación, para así evitar la baja selectividad que presenta este catalizador hacia el cumeno.

Para esto se llevan a cabo algunos experimentos descritos en la tabla 31, donde se busca emplear relaciones propileno-benceno menores a la unidad y trabajar con tiempos de residencia cortos para disminuir sobre todo la polialquilación.

Tabla 31. Condiciones de operación en las pruebas de actividad con Nafión NR50.

$R_{n \frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$	P psi	T °C	W g	Θ min.	$F_{C_3H_6}^v$ cm ³ /min.	$F_{N_2}^v$ cm ³ /min.	$F_{C_6H_6}^v$ cm ³ /min.	TOS min.
0.84	100	120	1.0	12.0	9	51	0.03	400
0.34	70	130	1.0	2.7	12.3	300	0.1	400

En la tabla 32 están los resultados de estos experimentos, en donde se emplea el rendimiento del benceno consumido hacia los diferentes alquilados, debido a que el propileno en estos experimentos prácticamente no forma subproductos como butenos o pentenos y tan solo llega a formar algunos dímeros, principalmente metilpentanos y la olefina C6A y lo que si se observa es la formación de una gran cantidad de polialquilados, en especial trialquilados.

Tabla 32. Resultados de las pruebas de actividad con Nafión NR50.

$Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$	\ominus min.	P psi	T °C	X_B	X_P	$Y_{\frac{C_9H_{12}}{C_6H_6}}$	$Y_{\frac{C_{12}H_{18}}{C_6H_6}}$	$Y_{\frac{C_{15}H_{24}}{C_6H_6}}$	$Y_{\frac{C_{18}H_{30}}{C_6H_6}}$
0.84	12.0	100	120	33.2 %	94.5 %	40.7%	22.4%	26.1%	10.8%
0.34	2.7	70	130	7.1 %	34.8 %	63.5%	14.5%	16.8%	5.2%

Para el experimento con la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.84$ la conversión de benceno es alta, mientras que la conversión del propileno es casi total. En este caso la relación de conversiones es $\frac{X_P}{X_B} = 2.8$ debido a la formación de diversos polialquilados.

Por su parte al emplear una relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.34$ la conversión de los reactivos disminuye a casi una tercera parte respecto de la condición anterior. A pesar de esto el rendimiento del benceno hacia el cumeno no es tan alto como se esperaría, por la baja conversión del benceno.

Si bien la naturaleza y la cantidad de los sitios ácidos de la Nafión es diferente a la de sitios de las resinas macrorreticulares, ésta presenta una conversión de reactivos alta y comparable con la XN1010 y la Amberlyst-15 y es posible que la causa de su gran actividad se deba a su alta fuerza ácida que está reportada para este catalizador, $H_o = -11.5$ [43, 48], considerándose incluso como un catalizador superácido. De ser así esto implica que sería difícil poder controlar la polialquilación del benceno y que esta siempre se va a presentar.

Para la Amberlyst-15 y la XN1010 aunque presentan conversiones importantes de los reactivos, tienen ciertas diferencias en cuanto a su estructura y acidez y como consecuencia en los productos que forman. Las diferencias de estos sólidos, ver tabla 4 y capítulo 5, están en su por ciento de entrecruzamiento, que es mayor para la XN1010 y en la cantidad de sitios ácidos que es mayor para la Amberlyst-15. En las figuras 87 y 89 se observa que la XN1010 tiene una tendencia a formar más trialquilados y tetraalquilados, mientras que la Amberlyst-15 forma preferentemente cumeno y dialquilados.

Sin embargo esto se observa a conversiones altas de reactivos y para estudiar mejor el comportamiento catalítico es necesario trabajar estos catalizadores a menores conversiones. Los experimentos resumidos en la tabla 33 están diseñados con este fin, se busca reducir la cantidad de polialquilados usando relaciones $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ menores a la unidad y tiempos de residencia muy bajos.

Tabla 33. Condiciones de operación al comparar a la Amberlyst-15 y la XN1010.

$Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$	P psi	T °C	W g	⊖ min.	$F_{C_3H_6}^v$ cm ³ /min.	$F_{N_2}^v$ cm ³ /min.	$F_{C_6H_6}^v$ cm ³ /min.	TOS Min.
0.34	70	130	1.0	2.6-2.7	12.3	300	0.1	200
0.80					28.8			

En la figura 93 están las gráficas de conversión correspondientes a los experimentos de la tabla 33. Esta gráfica muestra que para la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.34$ la conversión de los reactivos disminuye considerablemente como se esperaba. La conversión del benceno es ligeramente mayor para la Amberlyst-15 que para la XN1010, en cambio para las conversiones de propileno la tendencia es a la inversa.

Para los experimentos donde la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.80$ ambas conversiones de reactivos son mayores respecto a la condición anterior y en este caso la XN1010 presenta las conversiones más altas.

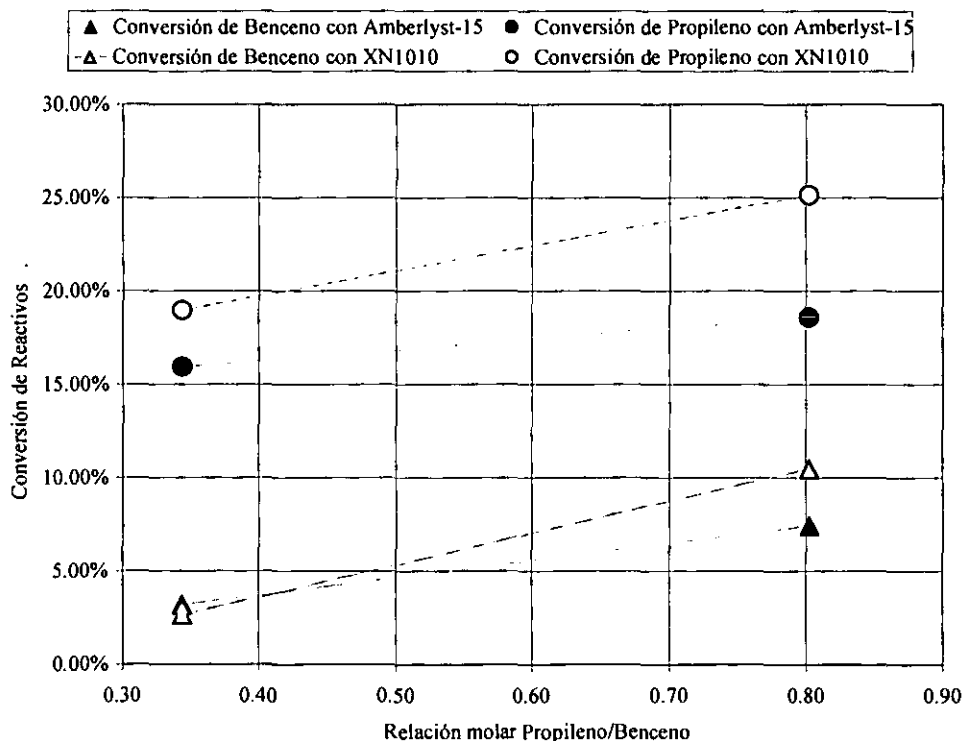


Figura 93. Gráfica de conversiones de reactivos al comparar Amberlyst-15 con XN1010.

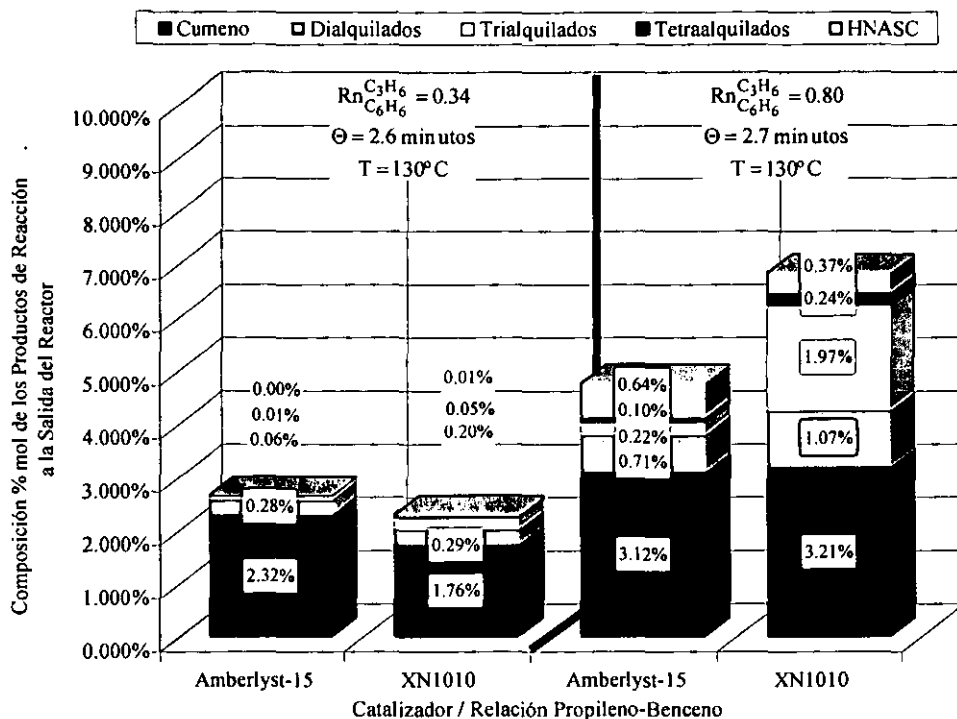


Figura 94. Gráfica de composiciones con Amberlyst-15 y XN1010 para ambas condiciones de operación a 130 °C.

En la figura 94 se muestran las composiciones a la salida del reactor para ambos catalizadores a las dos diferentes condiciones de operación. Para la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.34$ con la Amberlyst-15 el rendimiento hacia el cumeno es de $Y_{\frac{C_9H_{12}}{C_6H_6}} = 86 \%$, mientras que para la misma condición este rendimiento con la XN1010 es de $Y_{\frac{C_9H_{12}}{C_6H_6}} = 76 \%$. Además de esto se observa que la XN1010 forma mayor cantidad de trialquilados casi 9 % del benceno consumido. Es por esto que aunque la XN1010 consume poco benceno, lo transforma a trialquilados requiriendo con ello una mayor cantidad de propileno de lo que la Amberlyst-15 requiere a la misma condición.

Ahora bien para la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.34$, las conversiones de benceno en ambos catalizadores son muy similares, alrededor del 3 % (figura 93), sin embargo ambas resinas tienen rendimientos muy diferentes entre sí, esto sugiere que la XN1010 es un catalizador más activo que Amberlyst-15.

Para los experimentos donde la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.80$, las conversiones de reactivos aumentan significativamente al utilizar la XN1010 (figura 93), sin embargo con este aumento en la conversión de propileno sobre todo, el rendimiento del benceno hacia cumeno cae en casi un tercio respecto del experimento con la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.34$, esto debido a un incremento en la producción de los trialquilados. La Amberlyst-15 también presenta una disminución en el rendimiento del benceno hacia cumeno debido a un aumento en la producción de dialquilados, sin embargo este descenso no es tan marcado como con la XN1010. Dado que la XN1010 tiene preferencia para formar trialquilados y tetraalquilados su consumo de propileno es siempre mayor al de la Amberlyst-15 (ver figuras 86, 88 y 93).

A pesar de las bajísimas conversiones de reactivos, para la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.34$, los rendimientos hacia cumeno no sobrepasan en el mejor de los casos el 86 %, dado estas bajas conversiones se esperarían rendimientos mayores $Y_{\frac{C_9H_{12}}{C_6H_6}} > 95 \%$.

Es a partir de estos resultados que se observa otra influencia sobre la aparente capacidad de alquilación que tienen las resinas macrorreticulares. Como se muestra en el capítulo de caracterización de catalizadores, las resinas macrorreticulares tienen volúmenes de poro mucho mayores a las resinas gel, debido a la presencia del agente entrecruzante (divinilbenceno). Ahora bien la presencia de esta porosidad puede provocar problemas de difusión interna que pudieran interferir en la medición correcta de la actividad catalítica real de las resinas, es por eso que los rendimientos hacia cumeno son bajos a pesar de las bajas conversiones.

Cabe recordar que aunque la Nafión presenta también bajos rendimientos a bajas conversiones de reactivos, el origen del problema es distinto al de las resinas macrorreticulares, ya que este material al ser gel presenta mínima porosidad, por lo que no es posible que presente problemas de difusión. La causa de esto, como ya se menciona antes, se debe más bien a la fuerza ácida de sus sitios.

Del hecho de que las resinas macrorreticulares presenten problemas de difusión, surge la necesidad de realizar otras series de experimentos encaminadas a verificar esto [56]. Pero primero es necesario conocer las reacciones involucradas y dado que los subproductos que se forman en las diferentes resinas de intercambio son comunes, figuras 91 y 92, se emplea solo una de ellas para establecer el esquema de reacción. Debido a que la Amberlyst-15 presenta los menores valores de conversión de reactivos, se emplea en los experimentos encaminados a establecer el esquema de reacción de las resinas de intercambio y a evaluar los problemas de difusión tanto interna como externa en las resinas macrorreticulares.

4.2. Esquema de Reacción.

Hasta el momento se han discutido las diferencias y similitudes entre las cuatro resinas de intercambio iónico que se utilizan en este trabajo. Ahora bien de la misma forma en como las alúminas y la zeolita natural producen casi los mismos compuestos y que estos se pueden asociar en familias, las resinas de intercambio iónico que mostraron ser activas forman no solo los mismos compuestos, sino que presentan los mismos perfiles en sus cromatogramas, figuras 91 y 92.

Para determinar el esquema de reacción se realizan cuatro series de experimentos. Dos de estas series corresponden a experimentos de alquilación de benceno a dos temperaturas diferentes, la tercera serie está centrada en la oligomerización del propileno y la cuarta serie evalúa la dealquilación del 1,4-Diisopropilbenceno.

Cabe aclarar que solo se hacen experimentos a dos temperaturas diferentes, debido al estrecho intervalo de esta variable, en el cual se pueda trabajar alquilación de benceno en fase gas, ya que si se trabaja por debajo de los 100 °C, se condensan los reactivos, pero si se trabaja por arriba de los 150 °C la resina se degrada más rápido por el efecto de la temperatura.

La tabla 34 muestra las cuatro series de experimentos para obtener el esquema de reacción de la resinas de intercambio iónico. En el caso de las pruebas de alquilación se emplean relaciones $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$ bajas y cantidades de catalizador pequeñas para reducir la formación de productos muy pesados.

Tabla 34. Experimentos en el estudio del esquema de reacción con Amberlyst-15.

Θ min.	R_n $\frac{C_3H_6}{C_6H_6}$	P psi	T °C	W g	$F_{C_3H_6}^v$ cm ³ /min.	$F_{N_2}^v$ cm ³ /min.	$F_{C_6H_6}^v$ cm ³ /min.	TOS min.
17.5	∞	100	120	2.5	41.2	100	0	120
35.1					20.6	50		
1.1	0.293	100	120	0.1	3.2	168	0.03	450
2.2				0.2				
4.4				0.4				
6.6				0.6				
1.7			150	0.1	1.0	56	0.01	
3.4				0.2				
6.6				0.4				
10.1				0.6				
Θ min.	R_n $\frac{C_6H_6}{C_{12}H_{18}}$	P psi	T °C	W g	$F_{C_{12}H_{18}}^v$ cm ³ /min.	$F_{N_2}^v$ cm ³ /min.	$F_{C_6H_6}^v$ cm ³ /min.	TOS min.
40.6	0.20	60	120	1.0	0.005	18	0.005	1100

En la figura 95 está la gráfica de las composiciones de los subproductos del propileno en función del Θ , para la prueba sin benceno, el restante a 100 % lo constituye el propileno que no reacciona. En esta figura están los valores de conversión de propileno para cada experimento. Los HNASC son los compuestos mayoritarios, los pentenos y los hidrocarburos de siete carbonos le siguen en concentración. Al duplicarse el tiempo de residencia los valores tanto de la conversión de propileno como los de las composiciones molares, aumentan prácticamente en la misma proporción, así para ambos experimentos se mantienen ciertas relaciones, figura 95. Al sumar la concentración de los butenos con la de los hidrocarburos de siete carbonos, encontramos que ese valor de concentraciones es casi el mismo que el de los pentenos. Del total de las moles de subproductos formados casi la mitad de ellas son HNASC.

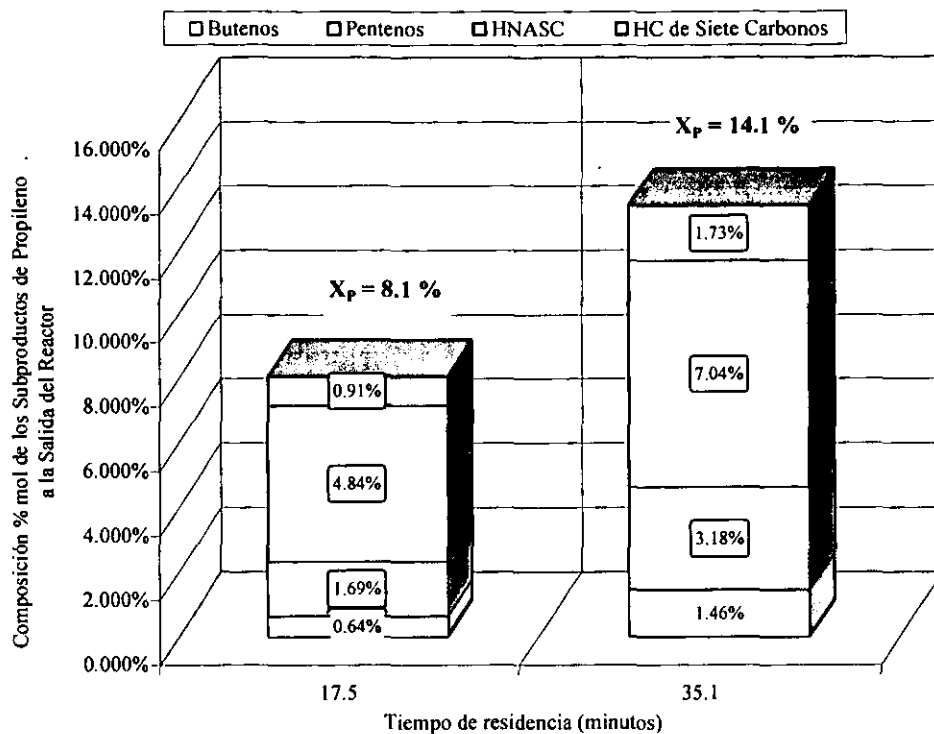


Figura 95. Composición de los subproductos del propileno sobre Amberlyst-15 a 120 °C.

Cabe destacar que si comparamos las pruebas hechas con Amberlyst-15 a 120 °C descritas en la tabla 29, y sus resultados de las figuras 87 y 89, con la prueba donde se usa propileno únicamente, tabla 34 y figura 95, encontramos que la cantidad de olefina que se transforma en algún subproducto no aromático (butenos, pentenos, dímeros) es mucho menor cuando se tiene la presencia del benceno. Esto sugiere que el benceno y las reacciones de alquilación interfieren de alguna manera en el rendimiento del propileno, quizá debido a los problemas de difusión ya contemplados. A pesar de esto, se considera que el esquema de reacción sigue siendo el mismo y es independiente de los efectos por difusión que presente el catalizador.

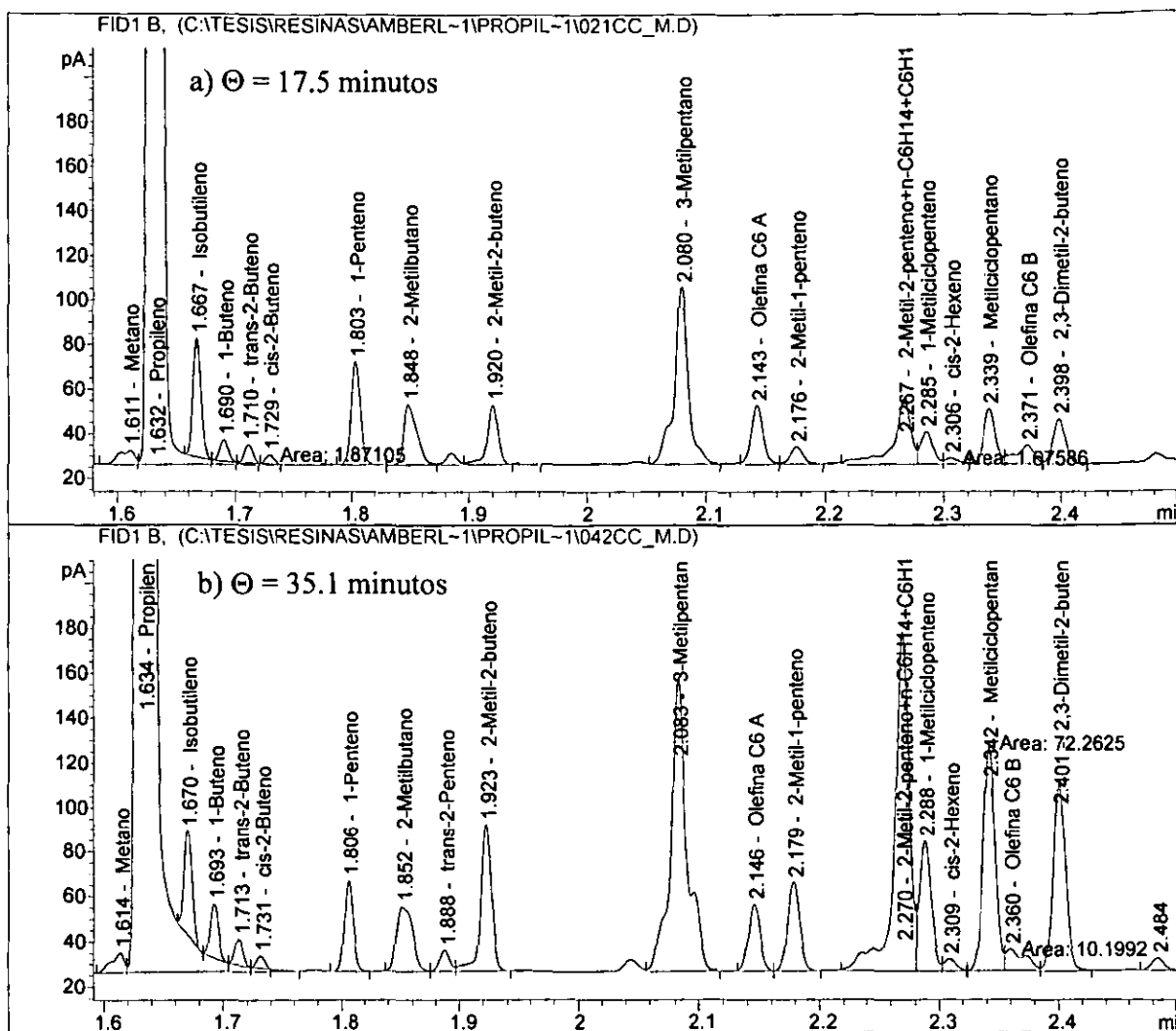


Figura 96. Cromatogramas en la zona de subproductos de propileno para las pruebas con Amberlyst-15 en ausencia de benceno.

De los HNASC las olefinas (dímeros) son muy abundantes sobre todo a conversiones altas de propileno, figura 96.b), pero también se tiene una gran cantidad de isoparafinas de seis carbonos y de olefinas desconocidas, figura 96.

Por su parte el isobutileno y el 1-buteno son los principales compuestos de cuatro carbonos que se forman, aunque también se detectan cantidades importantes del cis- y trans-buteno para ambos experimentos.

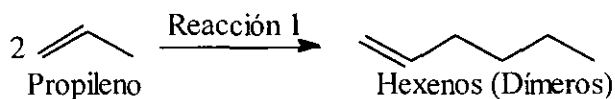
Dentro de la zona de los pentenos encontramos al 1-penteno y al 2-metil-2-buteno, pero además se detecta una isoparafina en cantidad importante, el 2-metilbutano, resultado de la transferencia de hidrógeno con alguna otra olefina, figura 96. Sin embargo no se detectan compuestos de cinco carbonos deficientes en hidrógeno, por ello es posible que esta transferencia se lleve a cabo con alguna olefina de un número de carbonos diferente (quizá seis o siete).

En base a lo anterior es posible establecer el esquema de reacción de la siguiente manera. En principio el propileno forma a los dímeros y posteriormente estos a través las reacciones de transferencia de hidrógeno, forman a las isoparafinas (HNASC) y los compuestos desconocidos. Después estos dímeros (olefinas de seis carbonos) con el propileno forman a los butenos y los pentenos. Los butenos con más propileno se consumen para formar a los hidrocarburos de siete carbonos, por ello al sumar ambas composiciones se obtiene el valor de composición de los pentenos, figura 95.

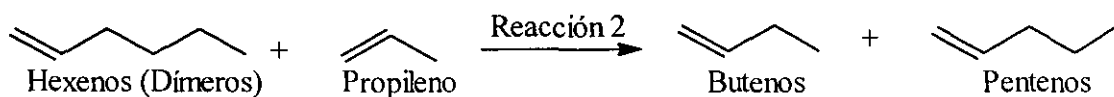
Estos resultados nos sugieren que el esquema de reacción respecto de los subproductos del propileno es muy similar al que se presentan con las alúminas, figura 75. En la figura 97 está el esquema de reacción de los subproductos de propileno propuesto para las resinas de intercambio iónico.

Reacciones de Formación de las Familias de Compuestos.

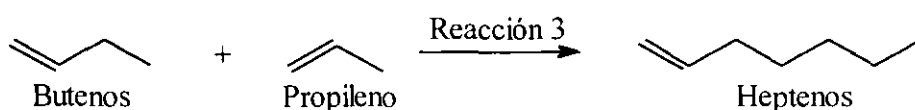
Dimerización del Propileno.



Desproporciónación Propileno-Olefina de Seis Carbonos.

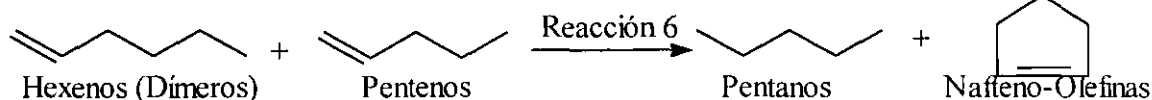
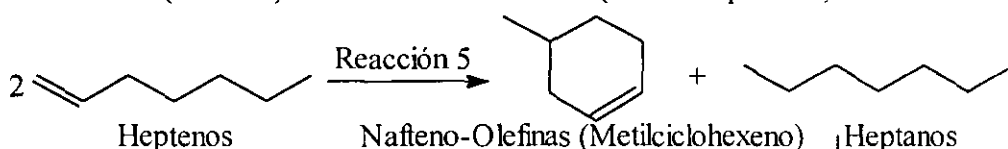
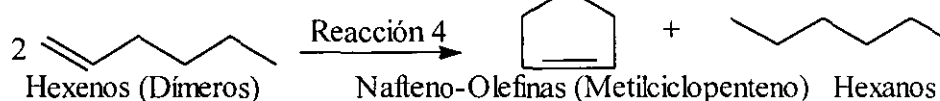


Alquilación del Buteno con Propileno.



Reacciones entre Compuestos de la Misma Familia.

Transferencia de Hidrógeno.



Ciclización de Olefinas.

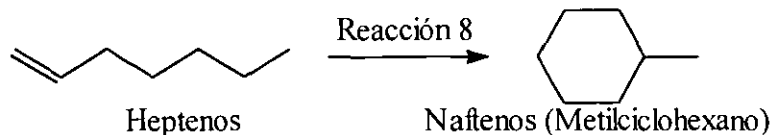
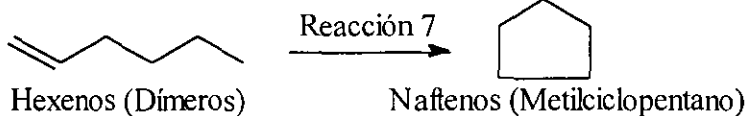


Figura 97. Esquema de las reacciones de formación de los subproductos del propileno con Amberlyst-15.

Una vez planteado el esquema de reacción es necesario comprobarlo a través de los resultados experimentales a partir de plantear el sistema de ecuaciones algebraicas además de las relaciones molares, que si se mantienen constantes, indican que el esquema es correcto:

$$n_{C_4H_8}^d = n_{C_3H_6}^{Rx2} - n_{C_3H_6}^{Rx3} \quad 4.1)$$

$$n_{C_5H_{10}}^d = n_{C_3H_6}^{Rx2} \quad 4.2)$$

$$n_{\text{Hidrocarburos } C_6}^d = \frac{n_{C_3H_6}^{Rx1}}{2} - n_{C_3H_6}^{Rx2} \quad 4.3)$$

$$n_{\text{Hidrocarburos } C_7}^d = n_{C_3H_6}^{Rx3} \quad 4.4)$$

$$\frac{n_{C_3H_6}^{Rx2}}{n_{C_3H_6}^{Rx1}} \quad 4.6)$$

$$\frac{n_{C_3H_6}^{Rx3}}{n_{C_3H_6}^{Rx1}} \quad 4.7)$$

Tabla 35. Resultados del sistema algebraico planteado para el esquema de reacción con Amberlyst-15 de los subproductos de las reacciones con propileno en ausencia de benceno.

Amberlyst-15 ⊖ min.	$\frac{n_{C_3H_6}^{Rx2}}{n_{C_3H_6}^{Rx1}}$	$\frac{n_{C_3H_6}^{Rx3}}{n_{C_3H_6}^{Rx1}}$
17.5	1.4E-1	7.0E-2
35.1	1.5E-1	8.0E-2

En la tabla 35 están los resultados obtenidos y se observa que las relaciones molares del propileno consumido en cada reacción, son casi las mismas para ambos experimentos a diferentes tiempos de residencia, indicando así que el esquema de reacción es correcto.

En cuanto a la prueba de dealquilación del 1,4-Diisopropilbenceno a 120 °C, la resina Amberlyst-15 muestra actividad catalítica poco significativa para esta reacción, siendo la dealquilación hacia cumeno y la isomerización hacia 1,3-Diisopropilbenceno las reacciones más importantes que se observaron. En la tabla 36 están resumidos los resultados de este experimento.

Tabla 36. Resultados de la prueba de dealquilación del 1,4-DIIPB con Amberlyst-15.

Conversión de Dialquilado	1.51%
% mol de propileno	0.045%
% mol de butenos	0.044%
% mol de pentenos	0.026%
% mol de HC de seis carbonos	0.026%
% mol de HC de siete carbonos	0.046%
% mol de benceno	81.91%
% mol de cumeno	0.420%
% mol de dialquilados sin reactivo	0.213%
% mol de trialquilados	0.181%
% mol de tetraalquilados	0.058%
% mol de 1,4-Diisopropilbenceno	17.03%

La razón por la que la resina no sea activa en la dealquilación del 1,4-DIIPB puede deberse a varios factores. Quizá con la temperatura de reacción se favorece a la alquilación sobre la dealquilación [2, 49] o es posible que la resina si lleve a cabo la dealquilación pero debido a los problemas de difusión interna que ya se han mencionado, la resina vuelve a convertir el benceno y el propileno en cumeno y este a su vez con más propileno en dialquilado y por esta razón se observa que se pasa del 1,4-DIIPB al 1,3-DIIPB. Estos resultados se retoman después al plantear el esquema de reacción para la alquilación.

Los resultados de las conversiones de los reactivos, de las pruebas correspondientes a la alquilación de benceno, propuestas en la tabla 34 están graficadas en la siguiente figura.

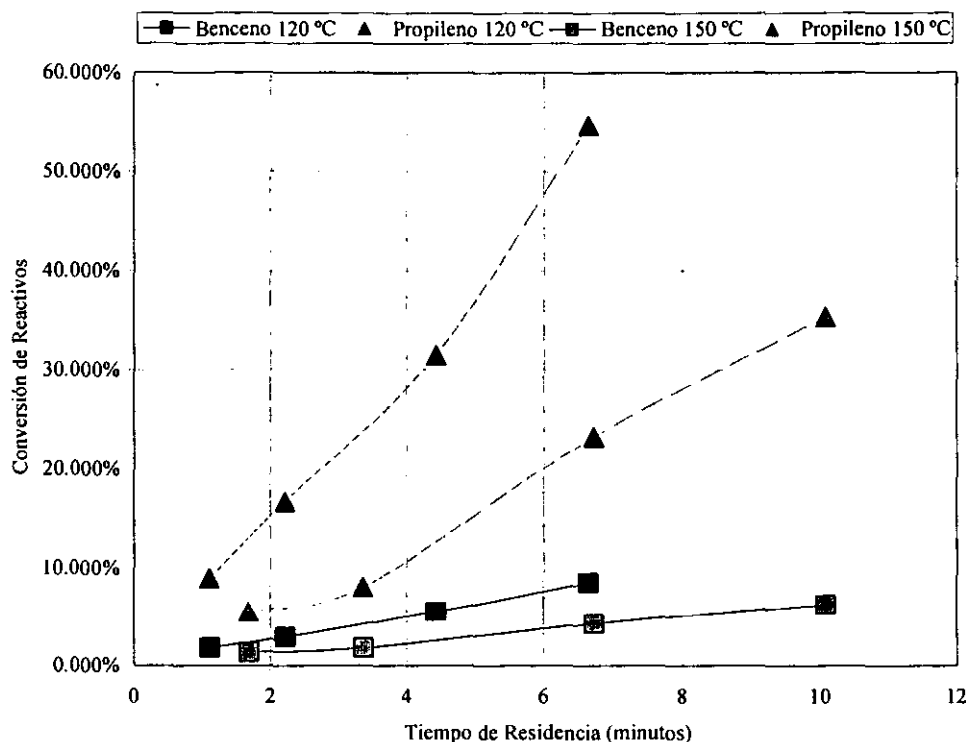


Figura 98. Gráfica de conversiones de reactivos con Amberlyst-15 a 120 °C y 150 °C en función del Θ .

En los resultados de la figura 98 se puede observar que a 120 °C, los valores de conversión tanto para benceno como para propileno son prácticamente del doble que los valores que presenta la resina a 150 °C. Esto no es congruente ya que el comportamiento esperado es que las conversiones de benceno y de propileno aumenten con el incremento de la temperatura (Arrhenius). Esto nos sugiere que sobre los valores de conversión y los rendimientos de los reactivos hacia los diferentes subproductos están presentes otros fenómenos, (difusión, condensación, etc.) los cuales se estudian en la siguiente sección.

Tabla 37. Cocientes de conversiones a diferentes tiempos de residencia y temperaturas para las pruebas con Amberlyst-15.

\ominus min.	1.1	2.2	4.4	6.6
$\left[\frac{X_P}{X_B} \right]_{120^\circ\text{C}}$	5.0	5.8	5.7	6.4
\ominus min.	1.7	3.4	6.7	10.1
$\left[\frac{X_P}{X_B} \right]_{150^\circ\text{C}}$	4.1	4.5	5.4	5.6

En la tabla 37 están los cocientes de conversiones de reactivos para ambos experimentos y en ellos se puede observar que la cantidad de propileno que reacciona es mucho mayor a la del benceno. Sin embargo a pesar de que en ambos casos estos cocientes son altos y de que se incrementan con el tiempo de residencia, los subproductos que se forman en cada experimento son diferentes. En las figuras 99 y 100 están graficadas las composiciones de salida para cada experimento, en cada gráfica se omiten algunos subproductos debido a su baja concentración. A 120 °C se tiene una alta formación de alquilados y polialquilados y casi no se forman subproductos de propileno, tan solo algunos dímeros. En cambio a 150 °C disminuye la cantidad de polialquilados y aumenta la formación de los dímeros y los butenos. Este comportamiento de la resina es peculiar, ya que al alimentar únicamente propileno sobre la Amberlyst-15 a 120 °C, se producen una importante cantidad de subproductos de esta olefina. Esto aunado al hecho de que la conversión de los reactivos sea mayor 120 °C que a 150 °C, nos sugiere que las anomalías de la resina se acentúan a temperatura bajas. Por esta razón se toman los datos a 150 °C para así generar el esquema de reacción de la alquilación de benceno.

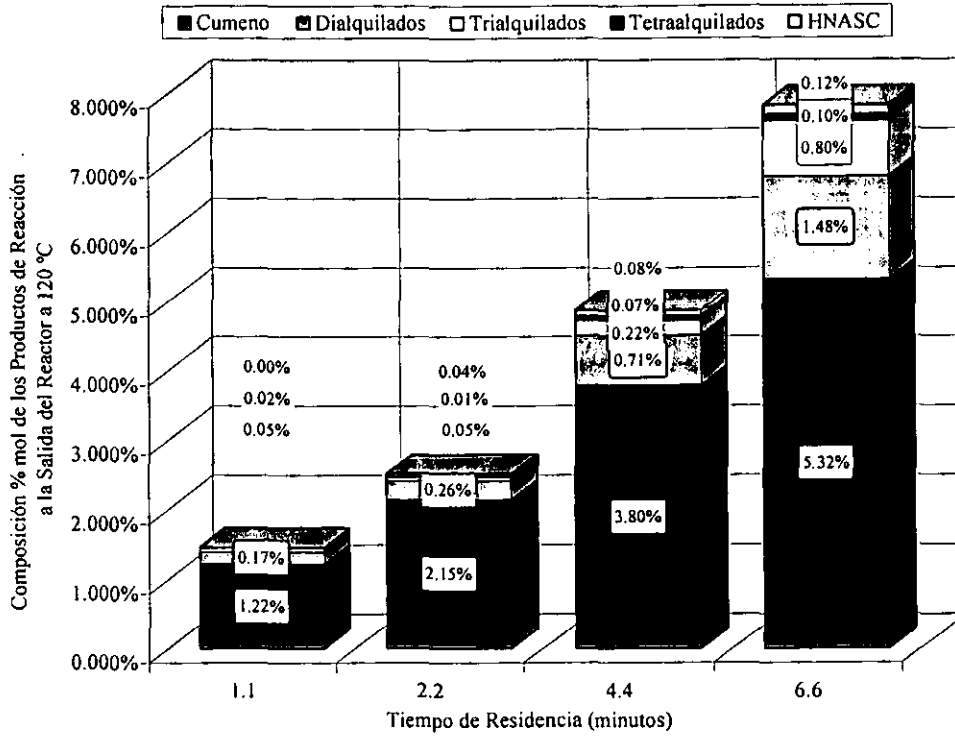


Figura 99. Composiciones de salida con Amberlyst-15 a 120 °C para los experimentos del esquema de reacción.

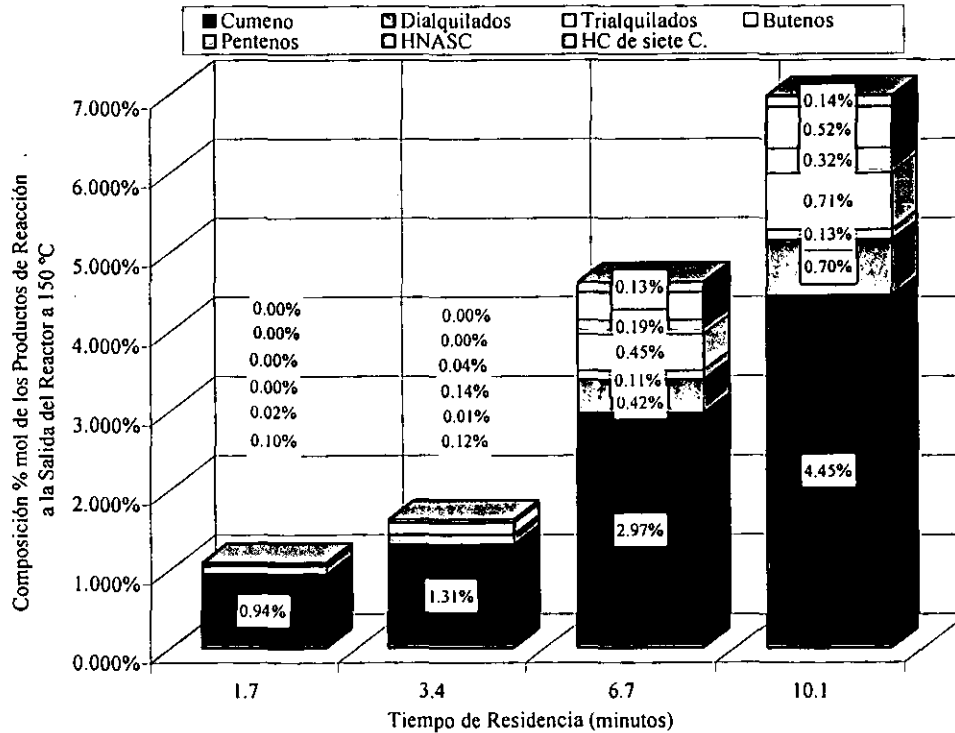


Figura 100. Composiciones de salida con Amberlyst-15 a 150 °C para los experimentos del esquema de reacción.

Al observar la figura 100 encontramos que la composición de los alquilados se incrementa con el tiempo de residencia. Por otro lado la composición del cumeno es mayor a la de los dialquilados y la de estos a su vez es mayor a la de los trialquilados. Esto nos lleva a plantear un esquema de reacción muy semejante al propuesto para las alúminas y la zeolita:

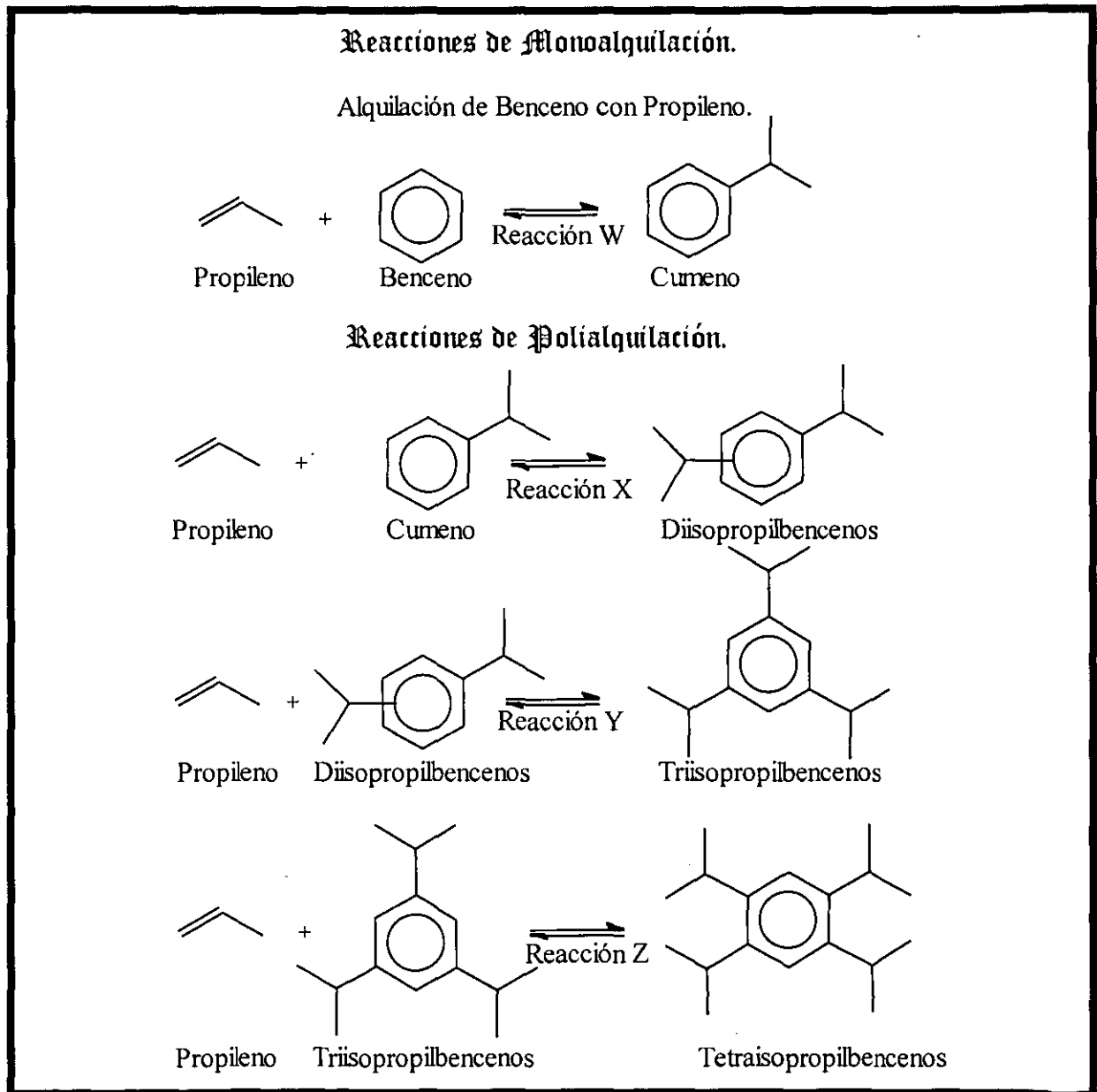


Figura 101. Esquema de las reacciones de alquilación de benceno con Amberlyst-15.

De igual forma como se hace con anterioridad es necesario verificar que el esquema planteado sea el correcto a partir de las relaciones propuestas:

$$n_{C_9H_{12}}^d = n_{C_3H_6}^{RxW} - n_{C_3H_6}^{RxX} \quad 4.8)$$

$$n_{C_{12}H_{18}}^d = n_{C_3H_6}^{RxX} - n_{C_3H_6}^{RxY} \quad 4.9)$$

$$n_{C_{15}H_{24}}^d = n_{C_3H_6}^{RxY} \quad 4.10)$$

$$\frac{n_{C_3H_6}^{RxX}}{n_{C_3H_6}^{RxW}} \quad 4.11)$$

$$\frac{n_{C_3H_6}^{RxY}}{n_{C_3H_6}^{RxW}} \quad 4.12)$$

Tabla 38. Resultados del sistema algebraico planteado para el esquema de reacción de los alquilados de benceno con Amberlyst-15.

Amberlyst-15 ⊖ min	$n_{C_3H_6}^{RxW}$	$n_{C_3H_6}^{RxX}$	$n_{C_3H_6}^{RxY}$	$\frac{n_{C_3H_6}^{RxX}}{n_{C_3H_6}^{RxW}}$	$\frac{n_{C_3H_6}^{RxY}}{n_{C_3H_6}^{RxW}}$
1.7	2.6E-08	3.0E-09	5.8E-10	1.2E-1	2.2E-2
3.4	3.5E-08	3.1E-09	2.3E-10	8.8E-2	6.5E-3
6.6	8.4E-08	1.3E-08	3.1E-09	1.6E-1	3.6E-2
10.1	1.2E-07	2.0E-08	4.6E-10	1.6E-1	3.7E-2

En la tabla 38 están los resultados que confirman que el esquema propuesto es el correcto. Los datos a tiempos de residencia bajos no coinciden con los otros debido a las bajas conversiones de reactivos, provocando así que muchos de los compuestos que se forman no sean integrados por el programa del cromatógrafo al estar por debajo del límite de integración.

4.3. Estudio de los Efectos de Difusión Interna y Externa.

Al hacer una recapitulación de todas las pruebas hechas con las resinas macrorreticulares (Amberlyst-15 y XN1010) encontramos siempre algo en común: El rendimiento del benceno convertido hacia cumeno es siempre bajo, aún en experimentos a bajas conversiones, lo que nos sugiere que hay diversos fenómenos que influyen sobre la actividad y el rendimiento de los reactivos. Para ello se proponen los siguientes experimentos donde las condiciones de operación se describen en la tabla 39 [57], todas estas pruebas se realizan a $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{TOS} = 350$ minutos y $\Theta = 6.6$ minutos, lo que permite observar la mayor parte de los subproductos formados sin obtener conversiones muy altas de reactivos. Estas pruebas se llevan a cabo a dos presiones (15 y 100 psi) y a dos tamaños de partícula diferentes.

Tabla 39. Pruebas en el estudio de los problemas de difusión para la Amberlyst-15.

F g/min.	W g	P psi	Dp mesh	$F_{\text{N}_2}^{\text{v}}$ cm ³ /min.	$F_{\text{C}_3\text{H}_6}^{\text{v}}$ cm ³ /min.	$F_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{v}}$ cm ³ /min.	$R_{\text{n}}_{\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_6\text{H}_6}$	$\text{C}^{\circ}_{\text{C}_3\text{H}_6}$ mol/litro	$\text{C}^{\circ}_{\text{C}_6\text{H}_6}$ mol/litro	
6.0E-2	0.4	100	30-20	55.95	1.05	0.01	0.293	5.80E-4	1.97E-3	
1.2E-1	0.8			111.90	2.10	0.02				
1.8E-1	1.2			167.85	3.15	0.03				
2.4E-1	1.6			223.80	4.20	0.04				
6.0E-2	0.4		150-100	150-100	55.95	1.05	0.01	0.293	5.80E-4	1.97E-3
1.2E-1	0.8				111.90	2.10	0.02			
2.4E-1	1.6				223.80	4.20	0.04			

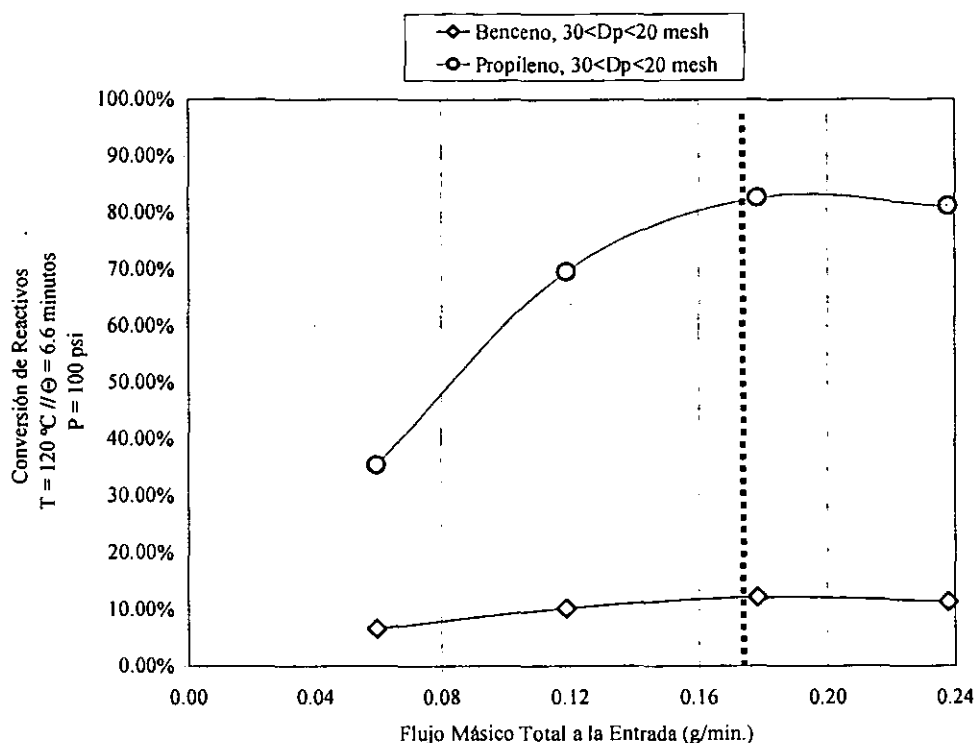


Figura 102. Conversión de reactivos con Amberlyst-15 a 100 psi y catalizador sin moler.

En la figura 102 están los resultados de conversiones de reactivos para cuando se tiene una P = 100 psi, el catalizador sin moler. Ya que la T, Θ y TOS son los mismos para estas pruebas, se esperaría que la conversión de reactivos fuera la misma para todo flujo (F), sin embargo se encuentra una gran diferencia en las conversiones del propileno, lo que nos sugiere que la resistencia que ofrece la interfase propileno (gas) - catalizador (sólido) es alta. Aquí se observan dos zonas para ambas curvas de conversión (divididas por una línea punteada), una en donde predominan los efectos de difusión externa y las conversiones crecen con el flujo total, $0.06 < F < 0.18$ g/min. y otra zona donde las conversiones se mantienen casi constantes para $F > 0.18$ g/min. Si calculamos el cociente de las conversiones observamos que

este va aumentando conforme aumenta el flujo desde $5.4 < \frac{X_P}{X_B} < 7.1$.

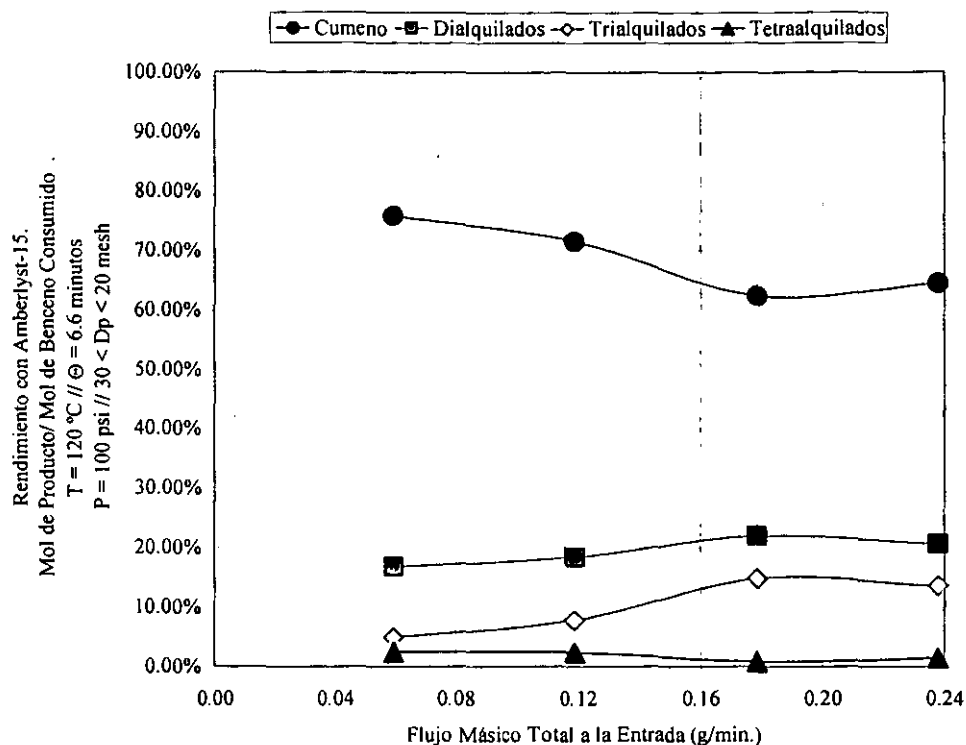


Figura 103. Gráfica de rendimientos de aromáticos con Amberlyst-15 a 100 psi y catalizador sin moler.

Ahora bien si los fenómenos de difusión interpartículas (difusión externa) fueran los únicos presentes en la reacción con la resina, se observaría no solo una mejora en el valor del rendimiento del benceno hacia el cumeno sino que la tendencia de éste sería de aumentar con el incremento en el flujo. Sin embargo como se observa en la figura 103 en la zona libre de los fenómenos interpartículas el rendimiento $Y_{C_6H_6}^{C_9H_{12}}$ decae por un incremento en la formación de los polialquilados. Ahora bien si se desea mejorar el rendimiento hacia cumeno el siguiente paso es tratar de eliminar las resistencias dentro de la partícula de catalizador, esto se logra disminuyendo el tamaño de partícula. Estos experimentos corresponden a los que se trabajan a $P = 100$ psi y con catalizador molido ($150 < D_p < 100$ mesh), tabla 39.

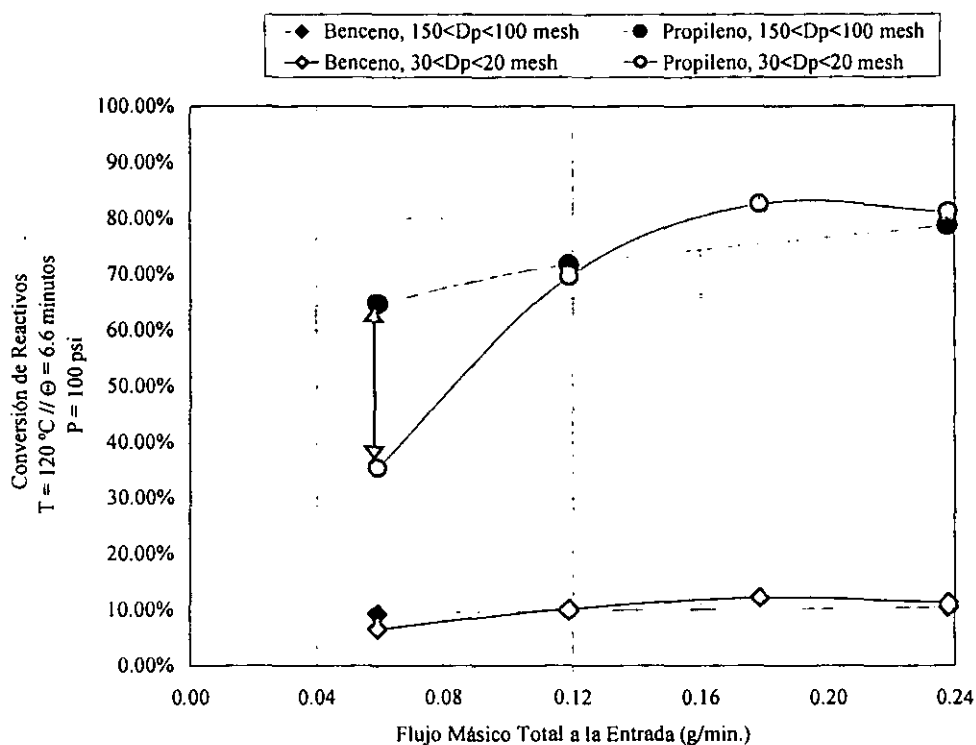


Figura 104. Gráfica de conversiones de reactivos con Amberlyst-15 a 100 psi. Comparación entre catalizador molido y sin moler.

La figura 104 muestra los resultados de las conversiones de reactivos empleando catalizador molido y se compara con la misma serie de experimentos de la figura 102, que emplea la resina sin moler. Ya sea que esté molido o no el catalizador, la tendencia que muestra la conversión de benceno casi no se ve afectada. En cambio la tendencia que muestra la conversión del propileno si presenta un cambio importante al moler el catalizador, sobre todo a flujos másicos totales pequeños. Es claro que la forma en como se manifiestan los efectos de difusión interna, es precisamente en esta diferencia en la conversión del propileno, (indicada con una flecha). El cociente de conversiones aunque aumenta con el flujo másico total, tiene un incremento marginal por efecto de moler el catalizador, $7.1 < \frac{X_P}{X_B} < 7.5$, a diferencia de cuando se usa el catalizador en pastillas.

Todos estos resultados sugieren que gran parte de los problemas que sufre el catalizador por la baja selectividad del benceno hacia el cumeno, se pueden atribuir a efectos de difusión intrapartícula. Sin embargo a pesar de esta mejora en la conversión del propileno a flujos másicos totales bajos, aún persisten ciertos problemas de difusión como se observa en la figura 105, ya que la cantidad de polialquilados aumenta con el flujo, por ende el rendimiento hacia el cumeno disminuye, sobre todo a $F > 0.2$ g/min.

Cabe recordar que la tendencia que debería mostrar el rendimiento $Y_{\frac{C_9H_{12}}{C_6H_6}}$ con el incremento del flujo másico total, es aumentar o al menos permanecer constante.

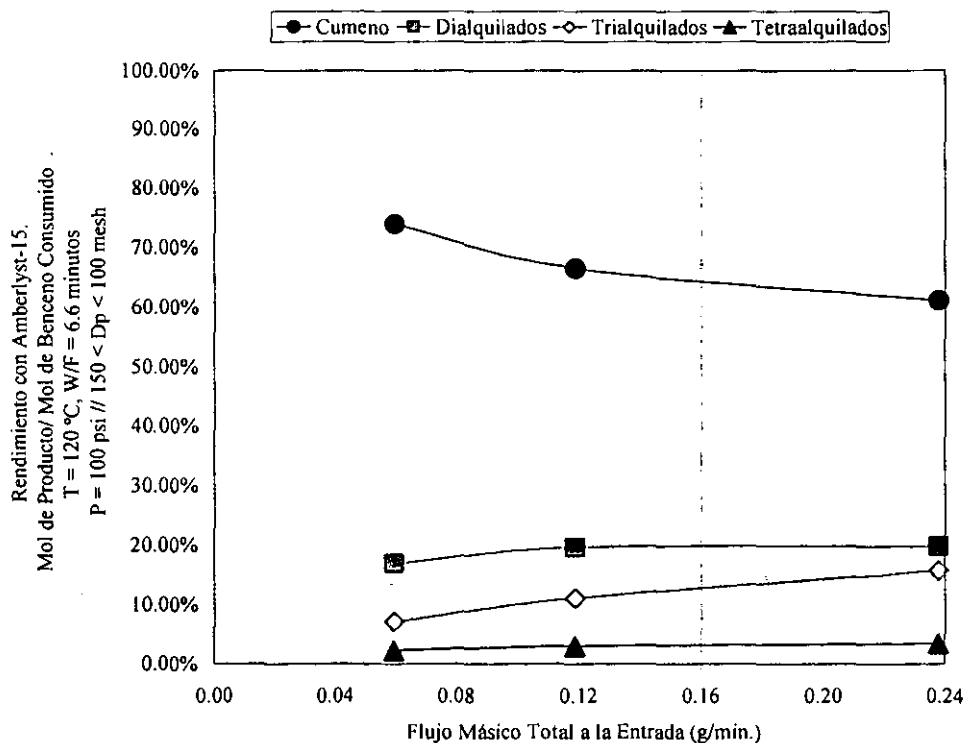


Figura 105. Gráfica de rendimientos de aromáticos con Amberlyst-15 a 100 psi y catalizador molido.

Aún a pesar de que se ha disminuido el tamaño de partícula y de que se han determinado las condiciones de flujo óptimas para evitar problemas de difusión no es posible reducir la cantidad de polialquilados formados. Ahora bien para poder lograr esto, es necesario encontrar que otros factores afectan la actividad de la resina, por eso se disminuyó la presión, de tal forma que la conversión de reactivos disminuyó aún más.

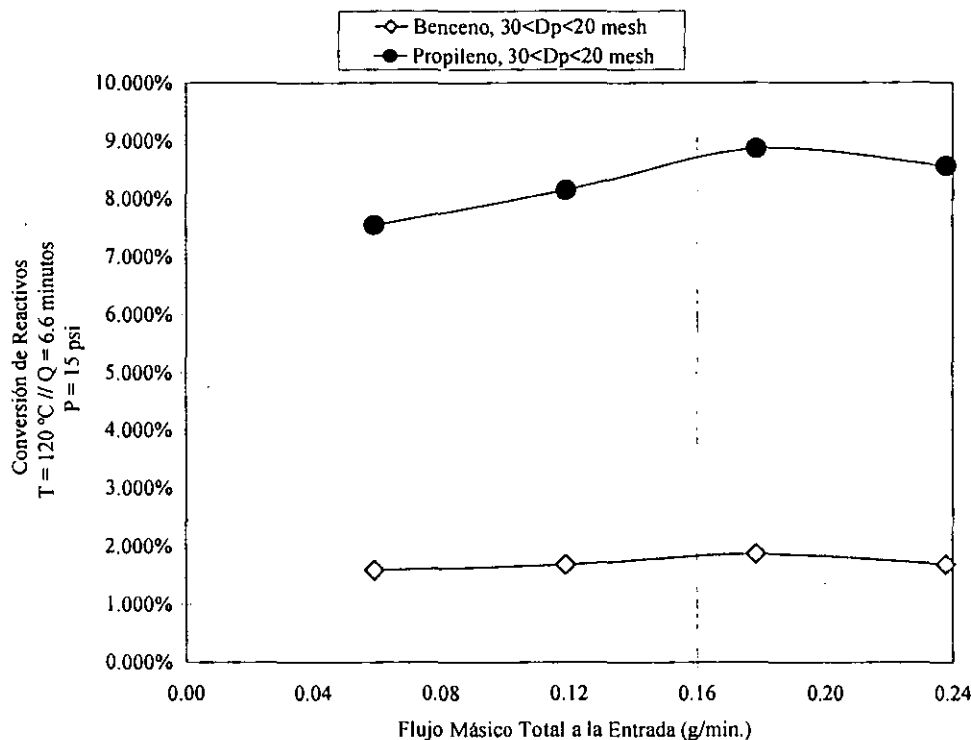


Figura 106. Conversión de reactivos con Amberlyst-15 a 15 psi y catalizador sin moler.

Al comparar las conversiones de los reactivos de la figura 106 P = 15 psi y catalizador sin moler con las conversiones de la figura 102, P = 100 psi se observa una drástica disminución para las mismas condiciones de flujo, además el cociente de conversiones es

distinto de los experimentos anteriores y está en el intervalo de $4.8 < \frac{X_P}{X_B} < 5.1$.

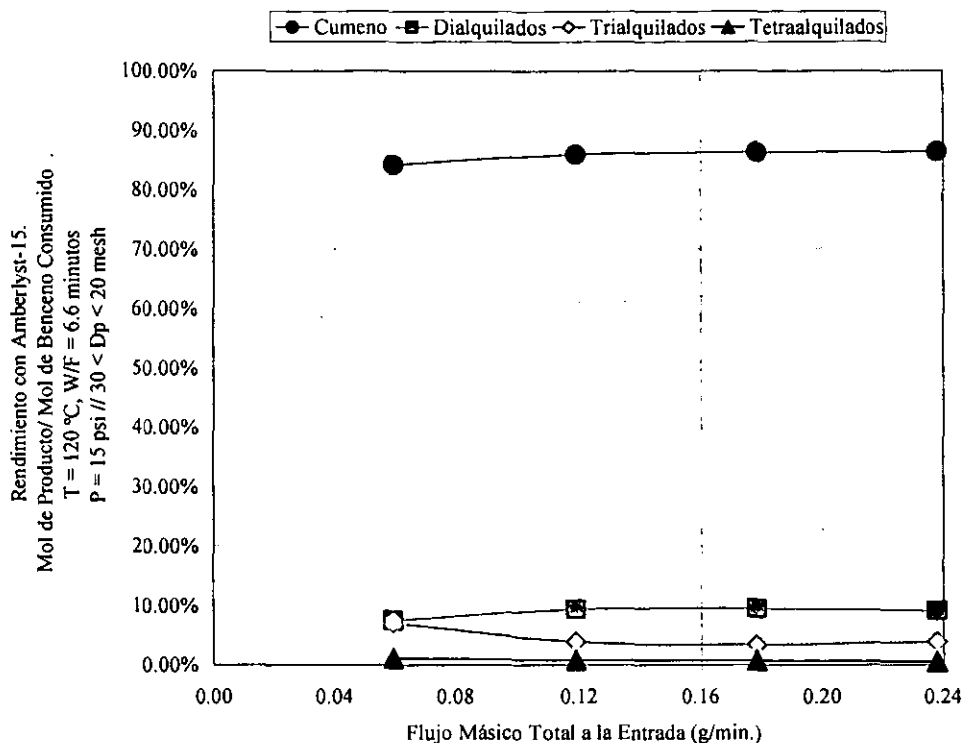


Figura 107. Gráfica de rendimientos de aromáticos con Amberlyst-15 a 15 psi y catalizador sin moler.

Si comparamos los rendimientos obtenidos a P = 15 psi y catalizador sin moler, figura 107, con los de la prueba análoga a 100 psi, figura 103, encontramos una mejoría en cuanto a los valores obtenidos, incluso la tendencia que muestra el rendimiento hacia propileno al variar la condición de flujo se apega más a lo esperado. Sin embargo y a pesar de tener conversiones de benceno menores al 2 %, casi un 15 % de éste benceno que se consume, forma algún polialquilado.

Al moler el catalizador y trabajar con él a 15 psi, se genera la gráfica de la figura 108, aquí las conversiones son las más bajas hasta el momento obtenidas para ambos reactivos, aún así los efectos por difusión externa se aprecian para flujos menores de 0.1 g/min. Como referencia en esta figura se incluyen los resultados a P = 15 psi y catalizador sin moler.

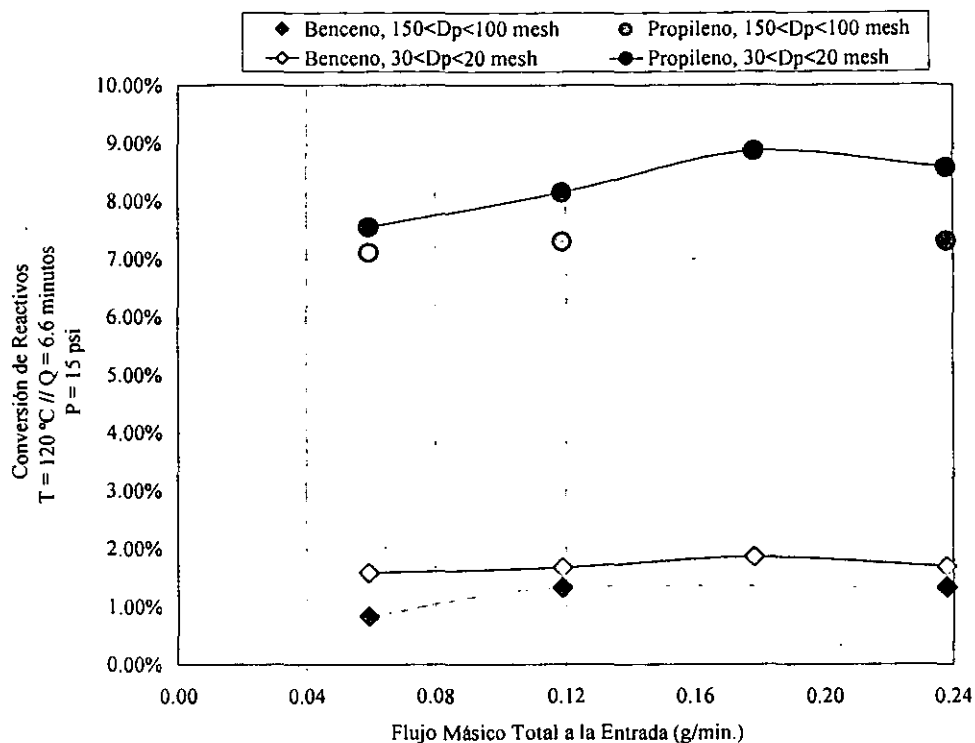


Figura 108. Gráfica de conversiones de reactivos con Amberlyst-15 a 15 psi. Comparación entre catalizador molido y sin moler.

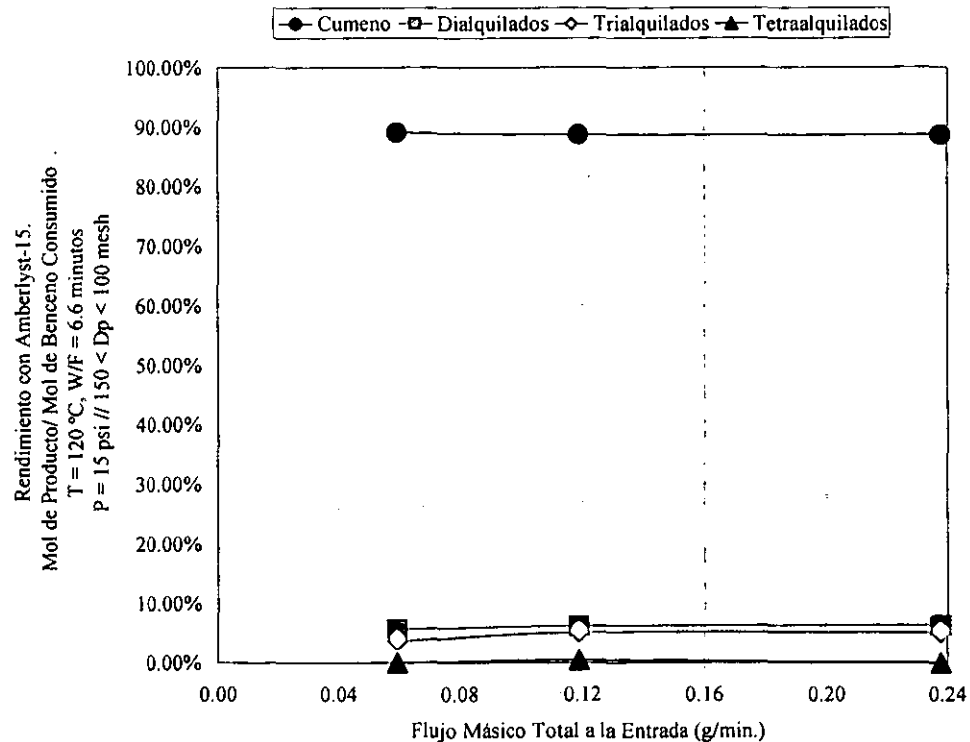


Figura 109. Gráfica de rendimientos de aromáticos con Amberlyst-15 a 15 psi y catalizador molido.

A pesar de esto y de que los rendimientos hacia cumeno se incrementan, figura 109, todavía se producen importantes cantidades de polialquilados (alrededor del 10 % del benceno consumido). Hasta el momento las pruebas realizadas han podido disminuir la cantidad de polialquilados sin embargo no se ha podido llegar al punto en el que solo esté presente el cumeno. Sin embargo gracias a estos experimentos se deduce que *a parte de los efectos de difusión interna y externa del catalizador, existe otro fenómeno el cual está asociado con los cambios en la presión del reactor. Una posible causa puede ser la condensación de los productos en los poros o en el lecho del catalizador.* Tanto la presión como la temperatura influyen sobre este fenómeno, lo que provoca que las conversiones de reactivos sean mayores a 120 °C que a 150 °C, en las pruebas hechas para el esquema de reacción, figura 98.

La presión de vapor del benceno a 120 °C es de 2.9 atmósferas, a la misma temperatura el cumeno tiene una presión de vapor de 0.39 atmósferas y para cualquiera de los dialquilados ésta es menor de 0.08 atmósferas [58, 59]. Como se observa a esta temperatura debido a la baja presión de vapor del cumeno, este se queda retenido en el catalizador y forma así dialquilados y los dialquilados a su vez siendo más pesados que el cumeno, son retenidos en los poros del catalizador para formar trialquilados y así sucesivamente. Para evitar estos se tendría que calentar el reactor hasta 200 °C para que el cumeno alcanzara la presión de vapor que tiene el benceno a 120 °C y así asegurar que el cumeno no se retenga en el catalizador. Esto no es posible ya que las resinas macrorreticulares se descomponen más rápido, a temperaturas mayores de 150 °C. En esto las resinas muestran un gran defecto y es que no es posible tener una temperatura de trabajo de estos materiales, que coincida con las temperaturas adecuadas para evaporar el cumeno y los polialquilados.

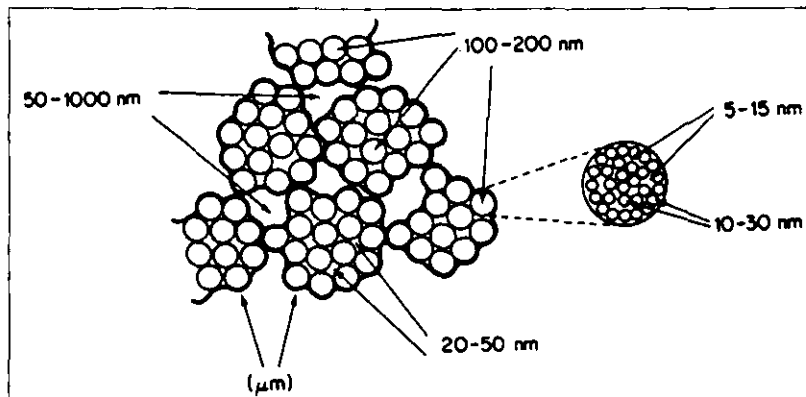


Figura 110. Representación esquemática de una resina macrorreticular estireno-divinilbenceno.

En la figura 110 está la representación esquemática de una parte de un cúmulo dentro de una resina macrorreticular, en ella se ve que está conformada por otras partículas más pequeñas. Estas resinas son un aglomerado formado de pequeñas partículas similares a diminutos grumos de resinas gel [45]. Propiedades como el área específica y la porosidad del material cambian dependiendo del porcentaje de entrecruzamiento.

Ahora bien no solo se tienen problemas de difusión dentro de la pastilla, sino también dentro de las pequeñas partículas de gel que conforman la pastilla, debido a la presencia de poros más pequeños [56].

Todos estos argumentos explican la razón del porque la difusión interna, figura 104, así como la condensación son dos problemas influyen sobre la actividad y selectividad de las resinas macrorreticulares.

Sin embargo surge con esto otra interrogante y es que si las resinas macrorreticulares se forman de pequeñas porciones de resinas gel, como es que estas si son efectivas en la propilación de benceno, mientras que la Amberlyst-131 siendo también una resina gel no presenta actividad alguna.

En este caso también hay que buscar la causa del fenómeno en la difusión de los reactivos hacia el interior de la Amberlyst-131. Las resinas gel poseen una característica peculiar, estas tienen sus sitios activos dentro de la matriz del polímero en lo que se conoce como nanoporos, sin embargo estos sitios activos no están accesibles a cualquier molécula debido al estrecho diámetro de estos nanoporos.

Esto es así, a menos de que la resina este embebida dentro de un solvente lo que provoca que ésta se hinche, exponiendo así sus sitios ácidos. Al hincharse la resina se incrementa su volumen dependiendo del solvente en el que esté embebida [45, 60].

En la figura 111 esta esquematizada la forma en como las resinas gel estireno-divinilbenceno se hinchan o colapsan. Ahora este hinchamiento o colapso depende de que solvente se esté usando frente a la resina gel.

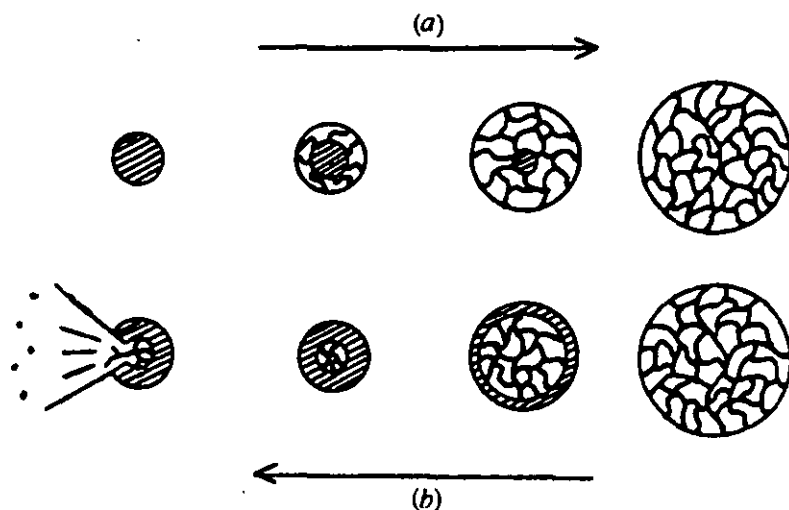


Figura 111. Esquema del proceso de hinchamiento y colapso de una resina gel.
a) Hinchamiento. b) Colapso.

Es claro que el gel de la Amberlyst-131 en la reacción de alquilación de fase gas no está embebido ni en benceno, ni en propileno y por consiguiente los sitios del sólido quedan ocultos. Pero las partículas de gel en las resinas macrorreticulares al ser muy pequeñas, menores de micras, quedan embebidas por las pequeñas cantidades de los reactivos que están en la fase vapor o incluso de pequeñas cantidades de líquido debido a la condensación, lo que provoca que se hinchen estos pequeños fragmentos de gel dejando con ello expuestos los sitios ácidos de la resina a los reactivos [45].

La Nafión NR50 a pesar de ser una resina gel no tiene la misma estructura que la Amberlyst-131, esta en cambio, tiene todos sus sitios ácidos en las superficie exterior de la partícula catalítica y por ello si puede alquilar al benceno, además de que no presenta los fenómenos de hinchamiento y colapso de la Amberlyst-131. En este caso la naturaleza de los sitios ácidos (fuerza ácida) es la que promueve la formación de los polialquilados, aunque a 120 °C es posible encontrar condensación en el lecho del catalizador.

4.4. Pruebas de Estabilidad.

Una vez que se ha minimizado la formación de los polialquilados es posible llevar a cabo algunas pruebas de estabilidad bajo las condiciones de flujo ya establecidas. Un parámetro más que se debe tomar en cuenta es la presión, por ello en estas pruebas se trabaja a 15 psi. Aunque se sabe de las ventajas de reducir el tamaño de partícula del catalizador, no se muele la resina, ya que si se busca que este material sirva en un proceso de alquilación real no es conveniente el molerlo debido a que se generaría una gran caída de presión. Las condiciones a las cuales se prueba la Amberlyst-15 están resumidas en la tabla 40.

Tabla 40. Condiciones de operación en las pruebas de estabilidad con Amberlyst-15.

Θ min.	R_n $\frac{C_3H_6}{C_6H_6}$	P psi	T °C	W g	$F_{C_3H_6}^v$ cm ³ /min.	$F_{N_2}^v$ cm ³ /min.	$F_{C_6H_6}^v$ cm ³ /min.	TOS min.
16.8	0.293	15	120	3.0	3.2	168	0.03	0-450
80.2				3.0	1.1	31	0.01	

En la figura 112 se observa que ambas condiciones muestran que la Amberlyst-15 se desactiva más rápidamente cuando se trabaja con un $\Theta = 16.8$ minutos que para un $\Theta = 80.2$ minutos, sin embargo la tendencia a perder actividad es la misma en ambos casos. La desactivación de la Amberlyst-15 se puede atribuir a varios causas, como por ejemplo que el catalizador esté perdiendo acidez debido a la temperatura de reacción o que compuestos muy pesados como los tetraalquilados se acumulen en los poros de la resina, causando con la obstrucción de los sitios ácidos e impidiendo que los reactivos accedan a ellos.

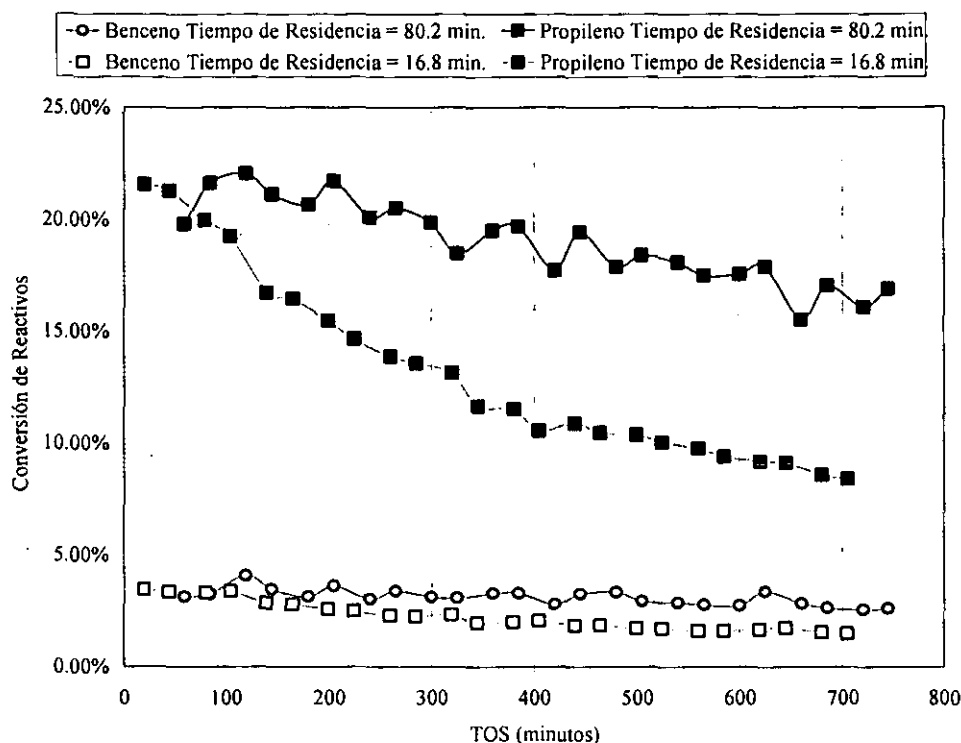


Figura 112. Conversión de reactivos en la pruebas de estabilidad con Amberlyst-15.

En las figuras 113 y 114 están los rendimientos del propileno hacia los compuestos producidos. En ambas figuras se puede observar como los rendimientos son muy similares para todo TOS donde el 60 % del propileno consumido se transforma en cumeno y casi el 80 % de éste se transforma en algún alquilado.

Algo importante a destacar es que para otras pruebas a 120 °C no se producían oligómeros o subproductos del propileno, en cambio en estas pruebas se observa como se forman tanto butenos como pentenos a parte de los dímeros (HNASC) y esto debido a que se trabaja a presiones bajas. Esto sugiere que si se desea controlar la cantidad que se forma de los polialquilados se tendrá que hacer a costa del aumento en la cantidad de los subproductos que se forman solamente del propileno.

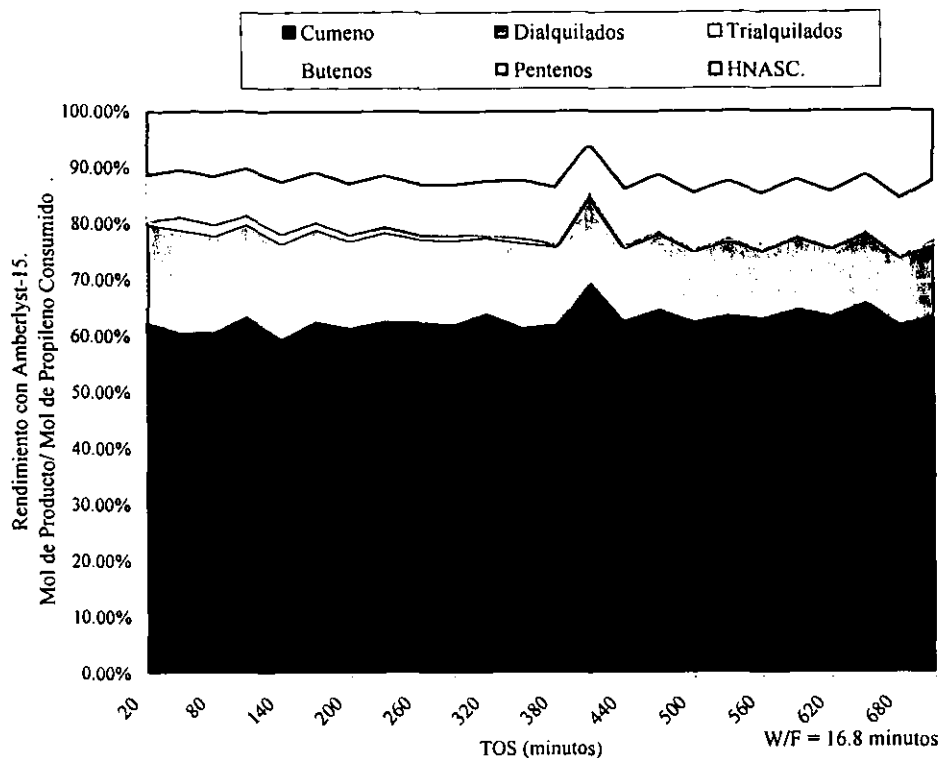


Figura 113. Composición en la prueba de estabilidad con Amberlyst-15, $\Theta = 16.8$ min.

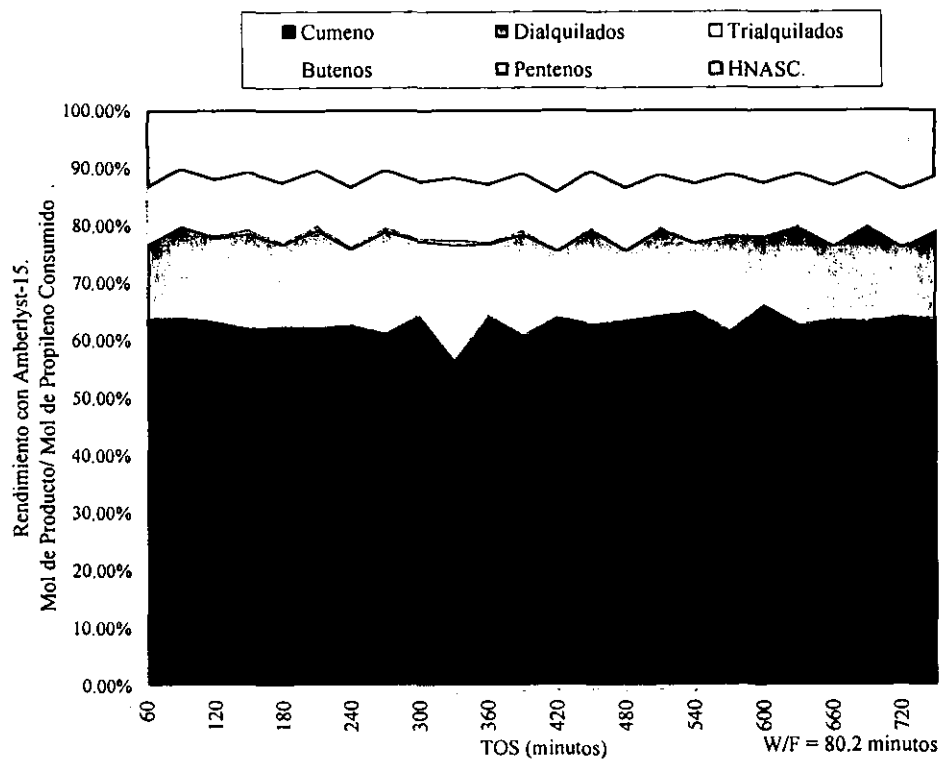


Figura 114. Composición en la prueba de estabilidad con Amberlyst-15, $\Theta = 80.2$ min.

Capítulo 5. Caracterización de los Catalizadores.

5.1. Pruebas de DRX en Alúminas Fluoradas.



Unido a las pruebas de actividad se tienen los estudios de caracterización para poder conocer las razones del comportamiento catalítico de los materiales ya mencionados. Las pruebas de caracterización se llevan a cabo para todos los materiales antes de ser sometidos a reacción. Es necesario señalar que la mayoría de las pruebas realizadas a los catalizadores usados en reacción corresponden a aquellas donde se comparan los catalizadores entre sí bajo las mismas condiciones de operación y en cada caso se hace referencia a la tabla donde están dichas condiciones.

Las pruebas de difracción de rayos X (DRX) fueron hechas para la γ -alúmina sin fluorar, como una referencia y para las alúminas fluoradas, tanto nuevas como usadas en reacción. Aquellos catalizadores usados, se toman de los experimentos de la tabla 27, bajo la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.76$. En la figura 115 los espectros de las alúminas antes de usarse muestran mucho ruido de fondo, este ruido está asociado a como son las fases que constituyen al material. Así cuando el material no presenta un arreglo regular (cristalino) como es en este caso las líneas de difracción no se definen bien, tendiendo a ensancharse. A pesar de esto es posible identificar algunos patrones de difracción para la γ -alúmina y los compuestos que esta forma con flúor.

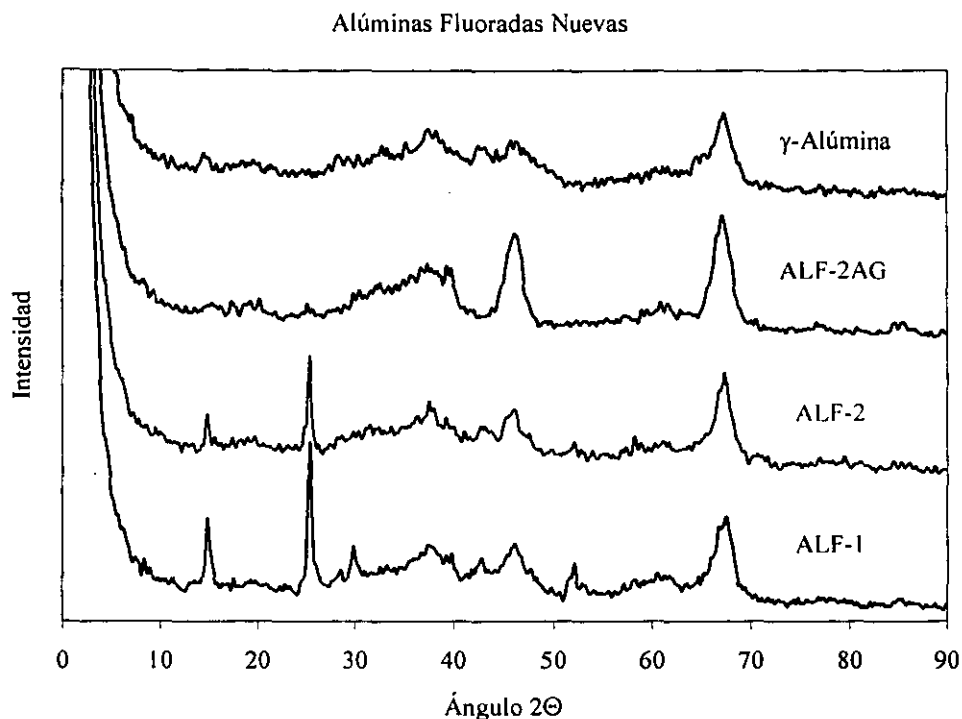


Figura 115. Espectros de difracción de rayos X para las alúminas fluoradas nuevas.

En los cuatro espectros es posible identificar al menos tres líneas correspondientes a la γ -alúmina, una primera línea no muy bien definida en $2\Theta = 37.7^\circ$, la segunda muy marcada sobre todo en la ALF-2AG en $2\Theta = 46^\circ$ y la tercera y más notoria en $2\Theta = 67^\circ$. Tanto para la ALF-1 y la ALF-2 hay visibles otros picos que no corresponden a la fase de la γ -alúmina, el primero en un ángulo $2\Theta = 14.7^\circ$ y un segundo en $2\Theta = 25.2^\circ$, la ALF-1 adicionalmente presenta una tercer línea en $2\Theta = 29.4^\circ$. Estas bandas son características del trifloruro de aluminio (AlF_3). Estas mismas bandas se detectan para alúminas fluoradas sintetizadas en trabajos previos [2], aquí el autor a partir de un mayor número de pruebas determina que es $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (hidratado) la especie presente en estos materiales. En la figura 116 está el espectro de DRX correspondiente al $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, en el se marcan con flechas las bandas encontradas en las alúminas ALF-1 y ALF-2.

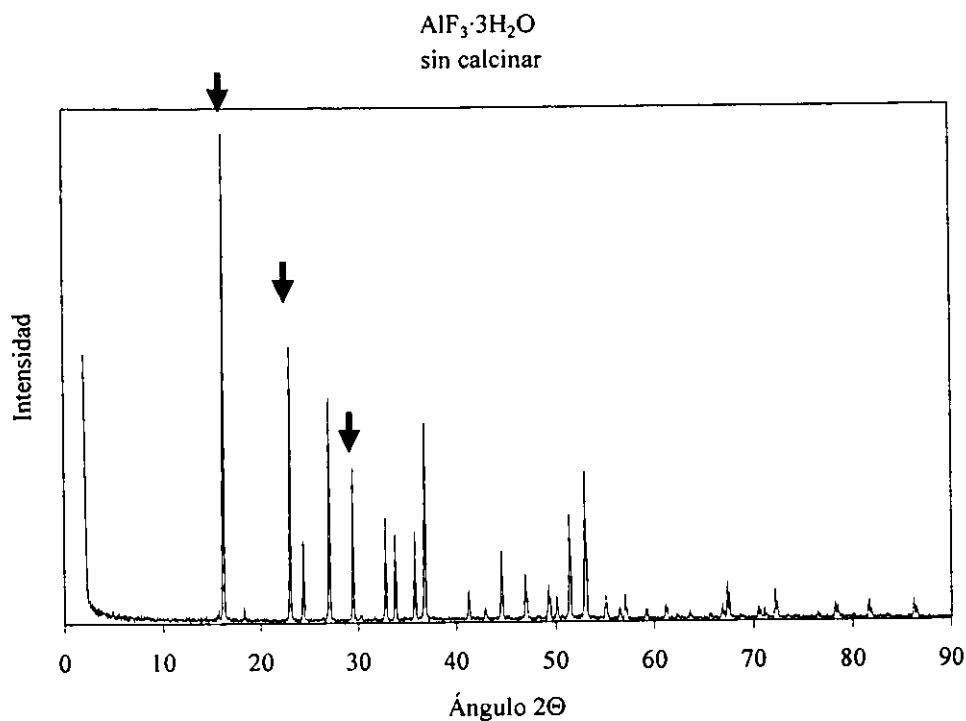


Figura 116. Espectros de difracción de rayos X para el $AlF_3 \cdot 3H_2O$ sin calcinar.

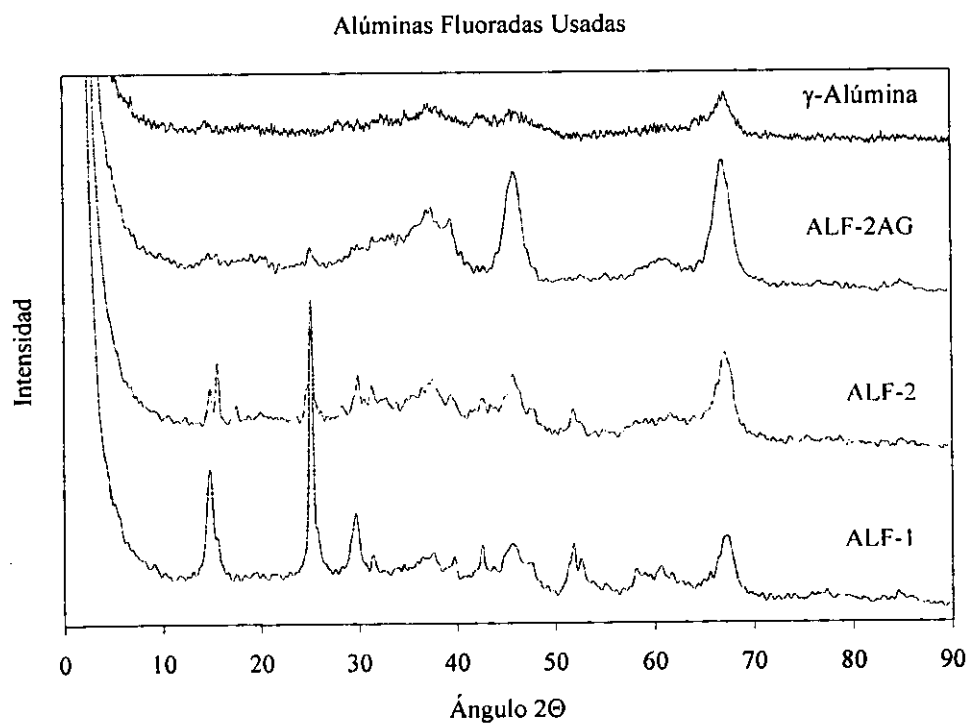


Figura 117. Espectros de difracción de rayos X para las alúminas fluoradas usadas en reacción.

En la figura 117 están los espectros de DRX de la alúminas fluoradas después de haber sido usadas en la propilación del benceno. Estas pruebas tienen la intención de ver cualitativamente si hay pérdida de la fase de flúor al ser sometidas las alúminas a reacción. En este caso no se encuentra evidencia de pérdida de flúor para las alúminas ALF-1 y ALF-2.

Lo que si es un hecho es que ciertas líneas aparecen o se definen mejor respecto de las alúminas nuevas, como le sucede a la ALF-2 que muestra un nuevo pico nuevo en $2\Theta = 15.6^\circ$ esta banda corresponde al $\text{Al}(\text{OH})\text{F}_2$. Hasta el momento se desconoce el porque a parece esta banda después de la reacción.

Respecto de la ALF-2AG no es posible determinar si hay pérdida o no de flúor debido a la ausencia de las bandas correspondientes. Al presentar este sólido actividad catalítica en la reacción de propilación, actividad que está asociada a la presencia del flúor, el hecho de que la ALF-2AG no muestre bandas características de compuestos aluminio-flúor en principio no es un comportamiento esperado.

Las causas de que la ALF-2AG no presente estas bandas se pueden atribuir a que la cantidad de flúor presente en el material es muy baja por lo que no se detecta, que el tamaño de los cristales que conforman a la fase de flúor de la ALF-2AG sean muy pequeños o que esta fase no sea cristalina. Por ello es necesario realizar pruebas respecto de la cantidad de flúor en los catalizadores además de otras pruebas que nos permitan evaluar el estado de la fase de aluminio-flúor.

5.2. Determinación de Flúor en Alúminas.

Tanto la ALF-1 como la ALF-2 presentan similitudes con las alúminas fluoradas sintetizadas anteriormente [2], en el trabajo citado solo las alúminas que presentan contenidos de flúor mayores al 13 % en peso real medido por ICP (15 % nominal), exhiben las líneas del $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, figura 115, la ALF-1 y la ALF-2 fueron sintetizadas con contenidos nominales de flúor del 30 % y 15 % respectivamente y efectivamente en estos catalizadores se aprecian dichas bandas.

La ALF-2AG aunque fue sintetizada con un contenido nominal de flúor del 15 % no presenta las bandas características del $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y a pesar de ello presenta una actividad catalítica importante. Las razones de esta ausencia de bandas se pueden atribuir en principio al hecho de que la ALF-2AG es fluorada en pastillas dando con esto una menor cantidad de flúor depositada respecto de la ALF-1 y la ALF-2 que se impregnan de flúor como polvos.

La cantidad de flúor en las alúminas se mide por dos técnicas diferentes, en la figura 118 están los resultados de la fluorescencia de rayos X. En la gráfica están los puntos correspondientes a la curva de calibración (puntos claros) y los puntos correspondientes a cada catalizador (puntos oscuros), con su respectivo valor de por ciento en peso de flúor. De estos resultados se puede observar que para la ALF-2AG, efectivamente tiene un contenido de flúor menor que la ALF-2, sin embargo la diferencia entre ambos catalizadores es relativamente pequeña, por lo que se esperaría que el espectro de DRX mostrara las bandas características del $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

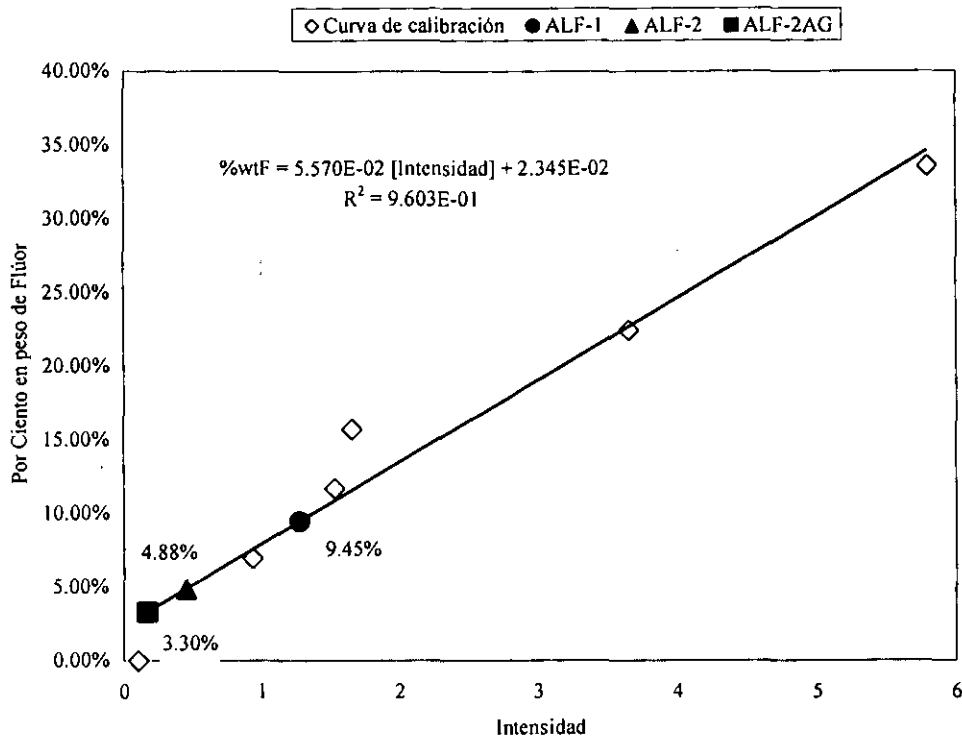
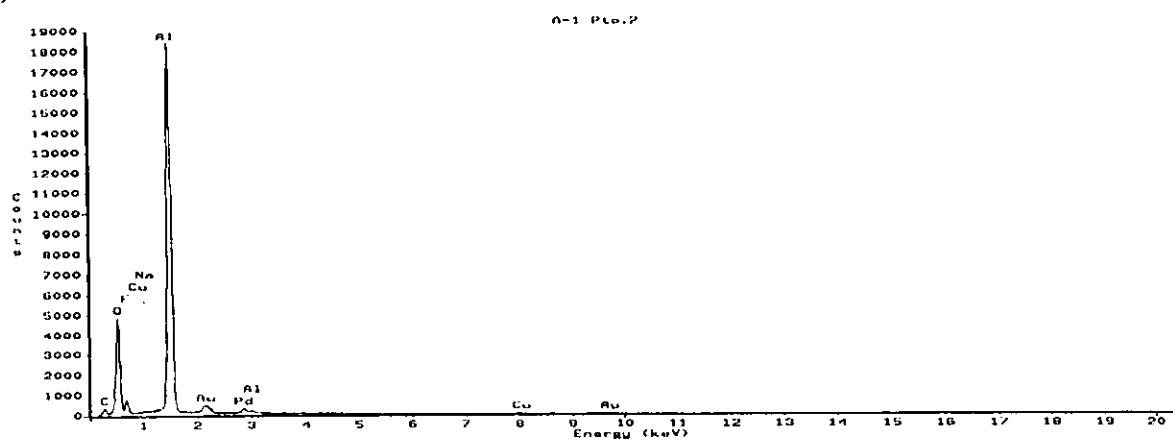


Figura 118. Resultados de la determinación del contenido de flúor en las alúminas por la técnica de fluorescencia de rayos X.

Otra cuestión que resulta de estos datos es que se menciona que las alúminas sintetizadas en trabajos anteriores [2] muestran las bandas características del $AlF_3 \cdot 3H_2O$ cuando contienen más del 13 % en peso real de flúor medido por ICP. La ALF-1 y la ALF-2 contienen 9.45 % y 4.88 % en peso de flúor real y sin embargo muestran estas bandas características. La razón de esta diferencia entre los resultados anteriores de DRX y composición en flúor con los mostrados en este trabajo, puede deberse a que en las pruebas de DRX no se mide la masa del sólido a analizar. Por ello se recurre a una tercera técnica de medición de flúor, la Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) [61].

En la figura 119 están los espectros de EDS para dos de las alúminas estudiadas y en la tabla 41 se comparan los porcentajes de flúor medidos por fluorescencia de rayos X y EDS, además se incorporan los valores de la actividad relativa que presentan estos materiales en las pruebas comparativas, tablas 27 y 28. Para determinar el $\%F^{EDS}$ se descartan algunos elementos que aparecen en los espectros de la figura 119 como el Au, Pd, C, Cu, ya que estos forman parte del aglutinante y del preparado de la muestra en esta técnica.

a) ALF-1.



b) ALF-2.

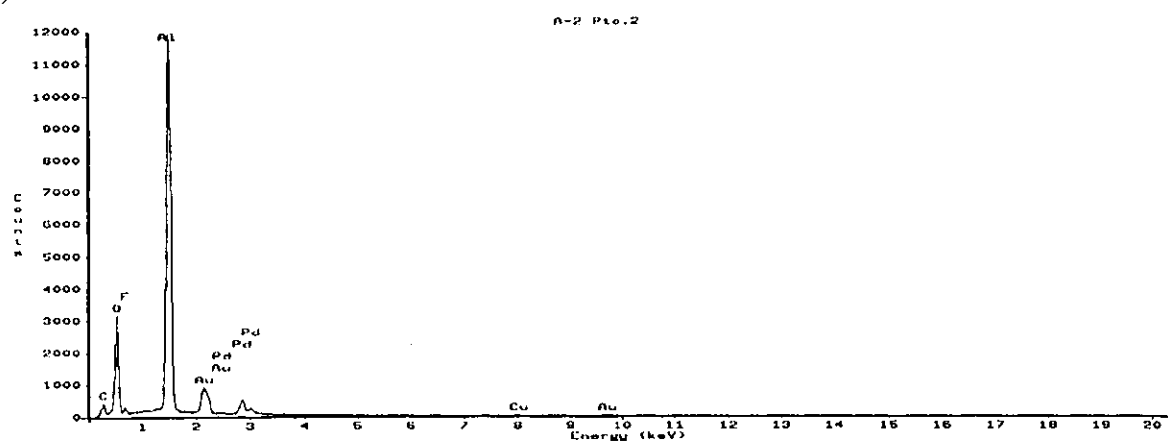


Figura 119. Espectros de EDS en la medición de flúor en las alúminas.

Tabla 41. Contenidos de flúor en las alúminas medidos por EDS y fluorescencia de rayos X comparados con la actividad relativa de cada catalizador a 350 °C.

Catalizador	ALF-1	ALF-2	ALF-2AG
%F ^{teo}	30	15	15
Fluorescencia De Rayos X (%F ^{Fluorescencia})	9.45	4.88	3.30
Espectroscopia de Energía Dispersiva (%F ^{EDS})	12.8	5.89	4.1
$\frac{\%F^{EDS}}{\%F^{teo}}$	0.42	0.39	0.27
$\left[\frac{R_{k_1}^{k_2}}{T=350^\circ C} \right]$ (litros/mol)	560	303	134

Como se puede observar en la tabla 41 las cantidades de flúor son comparables entre sí, aunque para todas las alúminas, se esperaban contenidos de flúor mayores. En la tabla 41 se muestran los cocientes entre el porcentaje en flúor medido por EDS y el esperado teórico (nominal), como se puede ver para las alúminas en polvo este cociente es cercano al 40 % mientras que al impregnar en pastillas la retención del flúor cae a 27 %. Estos resultados de contenido de flúor son congruentes con los obtenidos por las pruebas de actividad. En la misma tabla 41 se observa una franca tendencia, que al aumentar el contenido de flúor en el catalizador aumenta la actividad relativa del sólido, esto muestra claramente que la presencia del flúor favorece a la alquilación. Sin embargo no es solo la cantidad sino la fase cristalina la que influye en la actividad relativa. Se presentan en las figuras 120 y 121 las microfotografías de la ALF-2AG para mostrar como están conformados los cristales de $AlF_3 \cdot 3H_2O$ sobre el soporte de γ -alúmina. Lo que se observa como grandes fragmentos oscuros es la γ -alúmina, mientras que las pequeñas manchas blanquecinas son los cristales de $AlF_3 \cdot 3H_2O$.

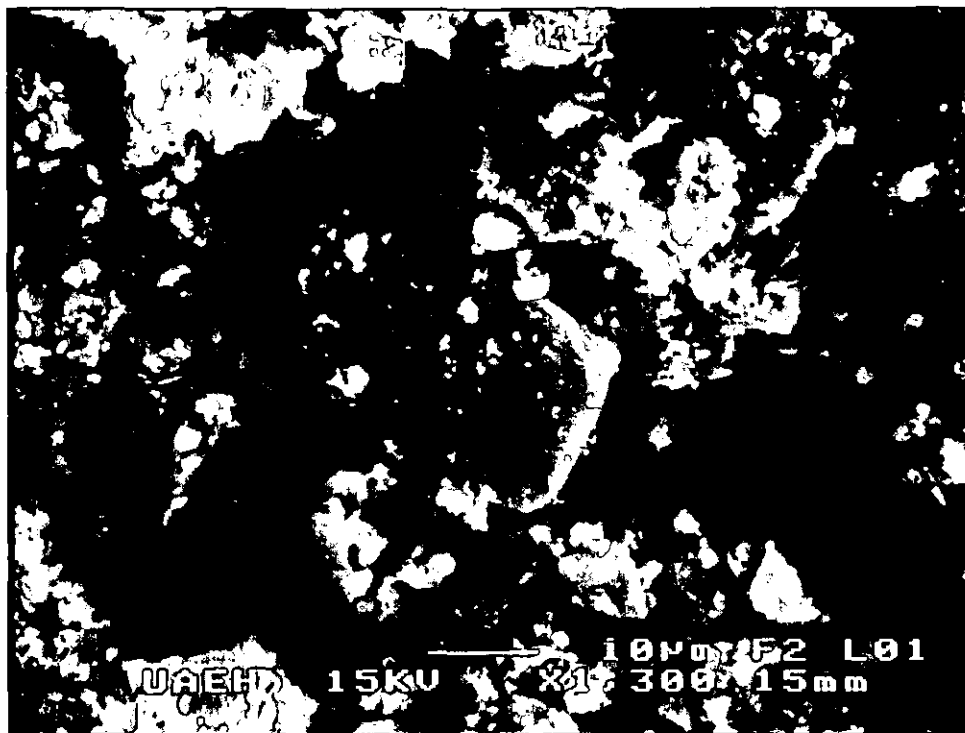


Figura 120. Microfotografía de la ALF-2AG aumentada 300 veces.

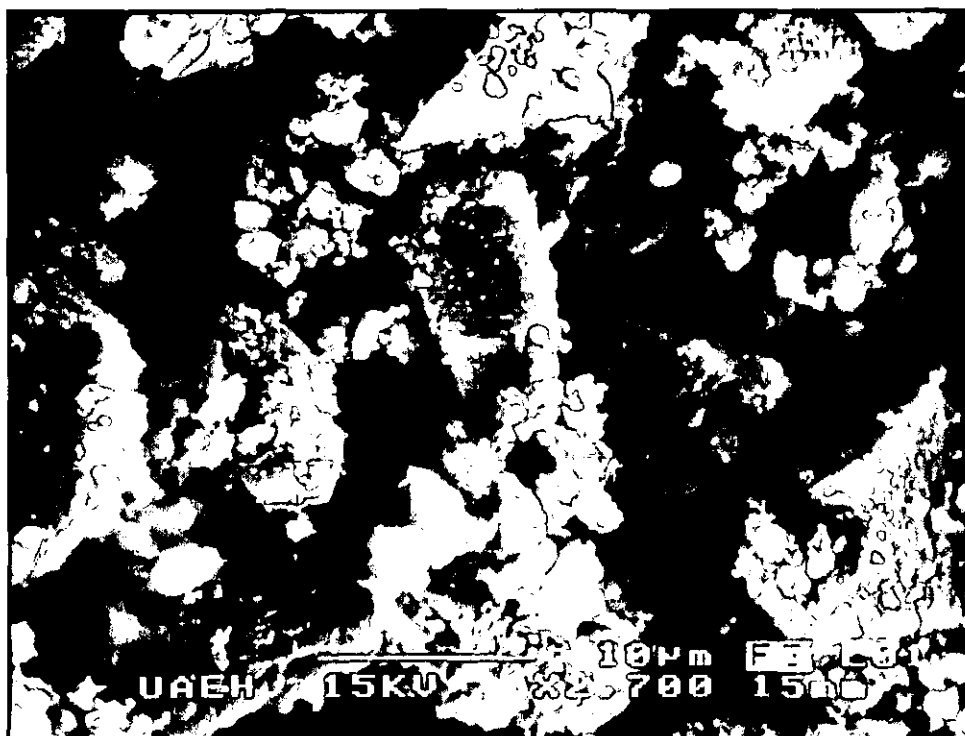


Figura 121. Microfotografía de la ALF-2AG aumentada 700 veces.

El detalle de la figura 121 muestra que el $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ no presentan una estructura regular, más bien es una agregación amorfa de este material. Incluso la γ -alúmina no presenta una estructura cristalina bien definida su estructura es de tipo amorfa. Se pueden comparar dichas microfotografías con las publicadas en la referencia citada, figura 101, [62] y que corresponden a una γ -alúmina con una estructura cristalina regular (figura 122.a) y una γ -alúmina amorfa (figura 122.b). Como se puede apreciar la γ -alúmina amorfa reportada por el autor es muy similar a la microfotografía de la ALF-2AG.



Figura 122. Microfotografías de γ -alúmina fase cristalina y amorfa.

La razón de que la ALF-2AG no muestra bandas correspondientes al $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en el DRX se debe a que el tamaño de los cristales de este componente depositados sobre la alúmina son muy pequeños. La razón de esto quizá se deba a que la estructura de la alúmina gilder (correspondiente a la ALF-2AG) es amorfa como se observa al compararse las microfotografías de las figuras 120 y 121 con la figura 122. Estos resultados nos sugieren que no solo la cantidad, sino el tamaño y la morfología de los cristales de $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ depositados sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pueden influir sobre la actividad del catalizador.

5.3. Fisisorción de Nitrógeno en Alúminas Fluoradas y Zeolita.

Ya que se conoce el contenido de flúor en las alúminas ahora se discuten los resultados obtenidos en la fisisorción de nitrógeno para determinar tanto el área específica como la porosidad de los materiales utilizados [63, 64]. De igual forma que en la sección anterior los catalizadores usados en la reacción de alquilación y caracterizados posteriormente por esta técnica corresponden a la serie ya mencionada de la tabla 27.

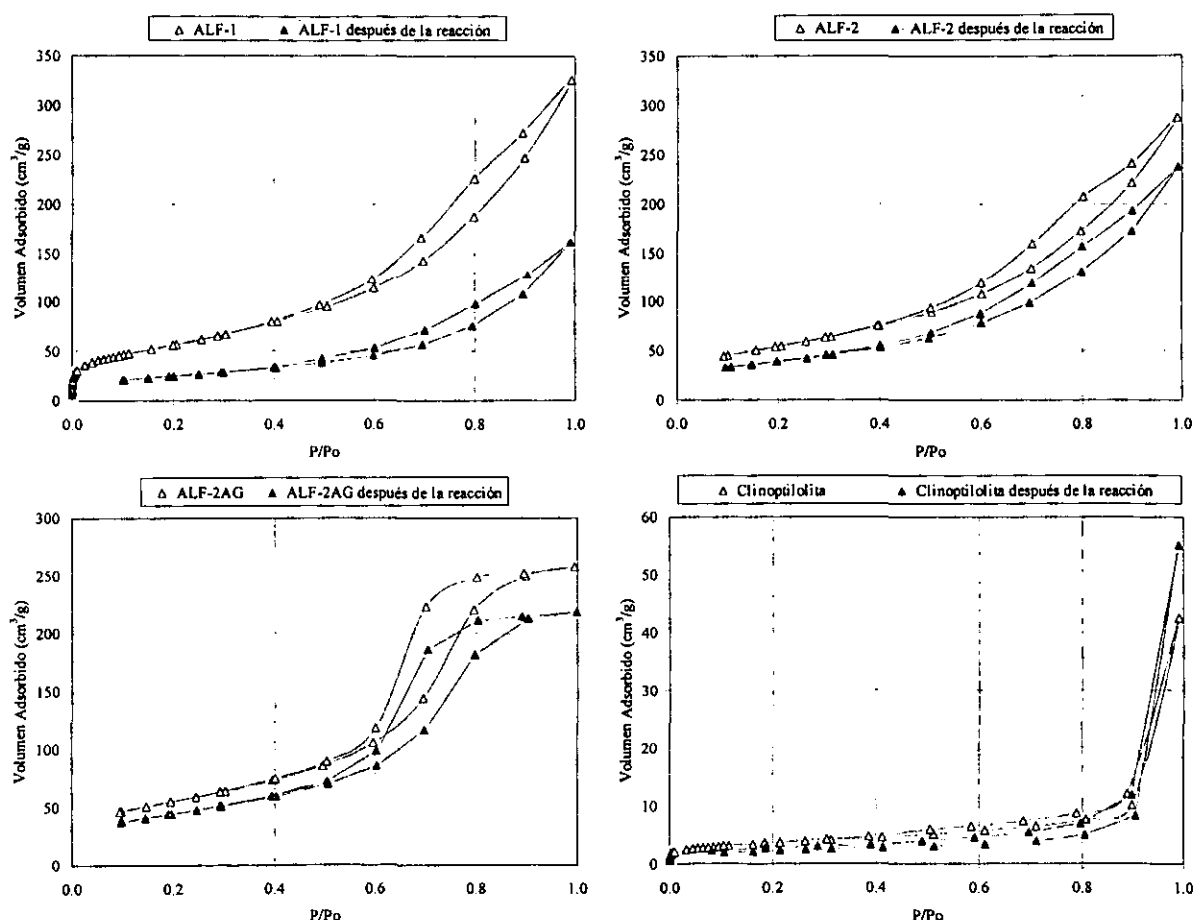


Figura 123. Isothermas de fisisorción de nitrógeno para las alúminas fluoradas y la zeolita.

En la figura 123 están las isothermas de fisisorción de nitrógeno para cada catalizador, en cada gráfica se compara al catalizador nuevo con el usado en reacción. Comparada con los demás catalizadores, se observa que la ALF-1 pierde de manera considerable porosidad después de la reacción. Tanto la ALF-1 como la ALF-2 comparten la misma forma de la isoterma, sin embargo a pesar de ser γ -alúmina y de haber sido sometida a las mismas condiciones durante la síntesis, la ALF-2AG difiere en la forma de su isoterma con las de las otras alúminas. En la figura 124 están graficadas las distribuciones de tamaño de poro para cada catalizador antes y después de usarse, estos datos están calculados por el método BJH.

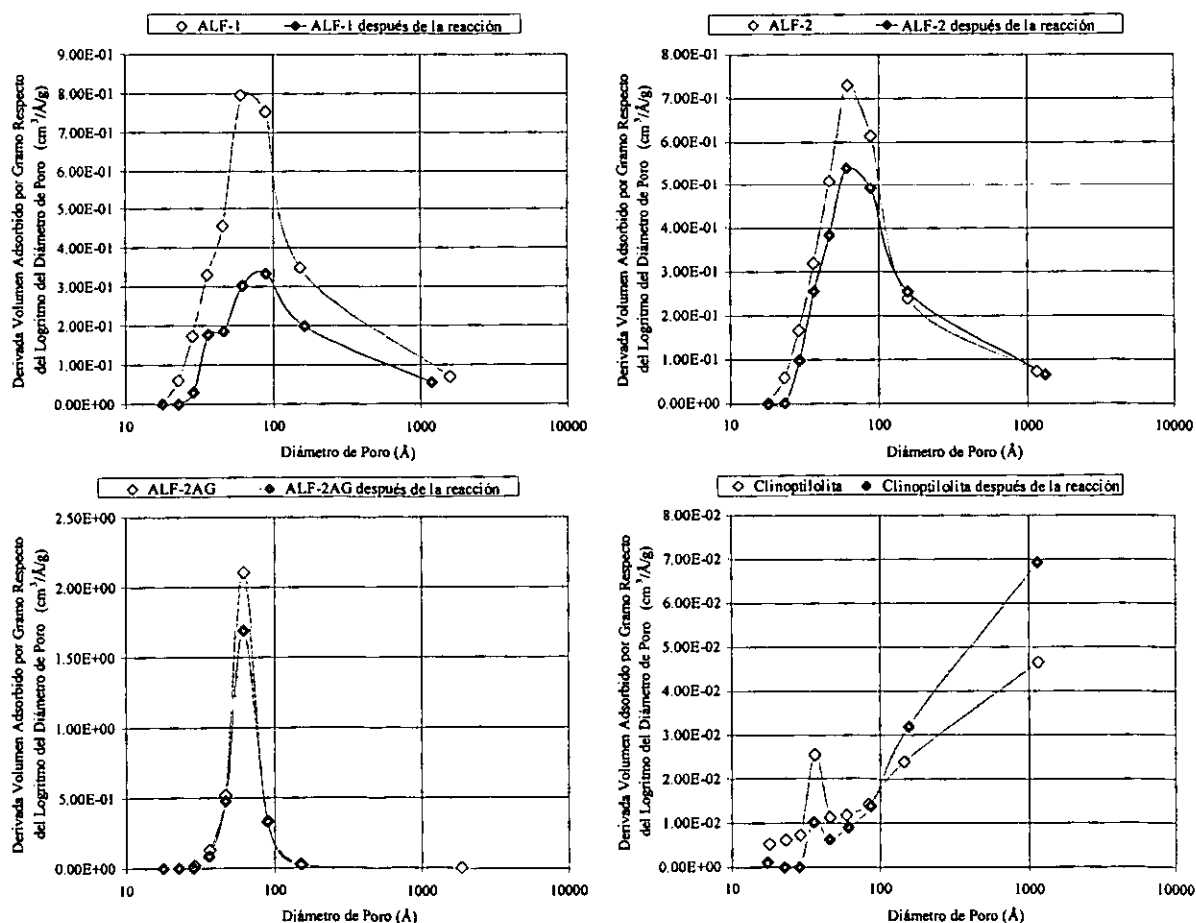


Figura 124. Distribuciones de tamaño de poro para la alúminas y la zeolita.

Aquí se puede observar que aunque la distribución no cambia significativamente para la mayoría de los sólidos, si se reduce la porosidad en todos los casos. La ALF-1 y la ALF-2 muestran una distribución de tamaños de poro extendida en comparación de la ALF-2AG que tiene una distribución muy estrecha. Es importante hacer notar que la ALF-2AG es el material que menos cambia en sus propiedades texturales medidas por esta técnica, además es el catalizador que mejor estabilidad presenta para la reacción de alquilación de benceno. Por su parte la ALF-1 se desactiva rápidamente a lo largo de las reacciones de alquilación y como se puede apreciar en la figura 124 pierde una gran cantidad de su volumen poroso.

Tabla 42. Resumen de propiedades medidas por fisisorción de nitrógeno para las alúminas fluoradas y la zeolita.

Propiedad	ALF-1		ALF-2		ALF-2AG		Zeolita	
	Nuevo	Usado	Nuevo	Usado	Nuevo	Usado	Nuevo	Usado
Área Específica m^2/g	211.4	90.1	201.3	141.4	197.4	159.5	12.5	7.6
Volumen de Poro cm^3/g	0.5041	0.2503	0.4449	0.3676	0.3981	0.3381	0.0658	0.0853
Diámetro de Poro Promedio Å	95.4	111.1	88.4	104.0	80.7	84.8	211	449

En la tabla 42 están los valores de tres de las propiedades medidas por fisisorción de nitrógeno para estos catalizadores. Se observa que para la ALF-2 y la ALF-2AG la pérdida de volumen de poro del catalizador respecto del usado en reacción es de casi el 15 %, mientras que la ALF-1 pierde la mitad de su volumen de poro.

La pérdida de porosidad se ve reflejada en el área específica de cada material, así la ALF-1 que pierde el 50 % de su volumen poroso, sufre un decremento de la misma magnitud en su área específica después de la reacción. Esto sugiere que la ALF-1 está acumulando carbón y otros hidrocarburos pesados que van tapando los poros del sólido. Este puede ser el motivo por el cual la ALF-1 pierde actividad catalítica después de un cierto tiempo.

Es posible que la cantidad de flúor en el caso de las alúminas afecte la forma en como el catalizador se va desactivando, y más en específico, como va acumulando residuos de la reacción de alquilación, ya que las alúminas ALF-2 y ALF-2AG tienen una menor cantidad de flúor y no pierden tanta porosidad como la ALF-1. A pesar de ello las tres alúminas presentan un máximo de distribución de tamaño de poros, figura 124, en la misma zona (60 Å).

Para la zeolita observamos que se genera área después de la reacción y que también aumenta el volumen de poro, esto quizá se deba a que la temperatura de reacción rompe la estructura de este material abriendo en él nuevos poros. Con las pruebas de fisisorción de nitrógeno, hasta el momento no queda claro porque la zeolita natural pierde actividad catalítica ya que no muestra evidencia de acumular carbón.

Sin embargo la zeolita al generar porosidad puede que pierda sitios activos, esto se puede determinar a partir de los resultados de medición de acidez, que se discuten en una sección posterior.

5.4. Mediciones de Acidez para las Alúminas y Zeolita.

Los resultados de las pruebas de acidez con amoníaco, tanto quimisorción como TPD, realizadas a las alúminas fluoradas y a la zeolita están resumidas en la tabla 43 junto con los valores de la actividad relativa en la reacción de alquilación a 350 °C.

Tabla 43. Resumen de las pruebas con NH_3 para las alúminas fluoradas y la zeolita.

Catalizador	$\left[\frac{R_{k_2}}{k_1} \right]_{T=350^\circ C}$ (litros/mol)	Acidez Quimisorción $\left(\frac{\text{mmol } NH_3 \text{ Adsorbido}}{\text{gramo de Catalizador}} \right)$		Acidez TPD $\left(\frac{\text{mmol } NH_3 \text{ Adsorbido}}{\text{gramo de Catalizador}} \right)$		
		Nuevo	Usado	Total	25-200 °C	200-400 °C
ALF-1	560	0.4657	0.2941	0.4558	0.4075	0.0483
ALF-2	303	0.5035	0.2489	0.4912	0.4655	0.0257
ALF-2AG	134	0.3748	0.3716	0.3321	0.3175	0.0146
Clinoptilolita	117	1.743	1.147	1.6167	0.8060	0.2137

Las pruebas de acidez muestran que la ALF-1 y la ALF-2 pierden entre un 40 % y un 50 % de su acidez mientras que la zeolita pierde alrededor de un 30 %. Por su parte la alúmina ALF-2AG, prácticamente no pierde sitios ácidos durante la reacción. Estos resultados concuerdan con los de las pruebas de fisorción de nitrógeno y dado que las alúminas parecen no perder flúor de manera significativa, visto en las pruebas de DRX a catalizadores usados (figura 117), es posible explicar que esta pérdida de acidez se debe a la obstrucción de los poros por la acumulación de hidrocarburos durante la reacción.

La pérdida de acidez en la zeolita natural se puede atribuir a la recuperación de área específica durante la reacción y en general los procesos de calentamiento y enfriamiento a los que se somete el catalizador.

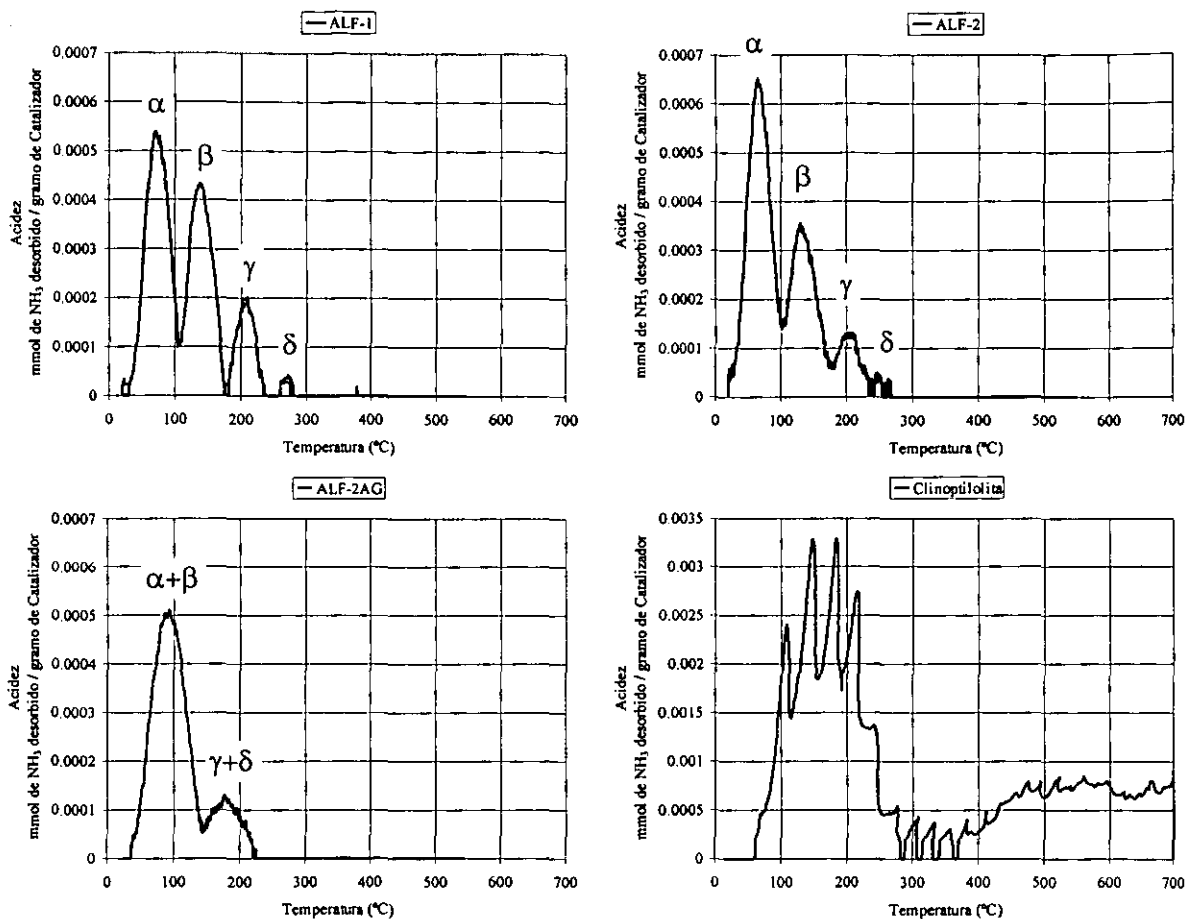


Figura 125. Gráficas de desorción de NH₃ en el TPD para las alúminas y la zeolita.

En la figura 125 se ven las gráficas de distribución de sitios ácidos con la temperatura de desorción. La mayoría de los sitios ácidos detectados con el TPD desorben el amoníaco a temperatura menores de 200 °C, en este intervalo las alúminas fluoradas muestran de dos a tres picos de desorción muy bien definidos [65].

La zeolita por su parte, a pesar de tener una mayor cantidad de sitios ácidos que las alúminas, su capacidad de alquilar al benceno es menor que el resto de los catalizadores. Ahora bien este criterio de comparación mediante TPD no parece ser aplicable a la zeolita ya que al ser un sólido distinto de las alúminas no es posible determinar con precisión cual de todos los sitios presentes son los que participan directamente en la reacción de alquilación.

Al comparar los valores de actividad relativa $\left(\frac{R_{k_2}}{R_{k_1}} \right)_{T=350^\circ\text{C}}$ con los valores de acidez total ya sea medidos por quimisorción o TPD de amoníaco no se encuentra ninguna correlación clara entre ambas propiedades. Esto nos sugiere que la actividad catalítica no está relacionada directamente con la cantidad de sitios ácidos totales, sin embargo es claro que la acidez si es importante para la reacción de alquilación, a pesar de esto es posible distinguir un mismo patrón en los termogramas de las alúminas fluoradas de la figura 125. Se puede observar que para la ALF-1 se tiene un primer máximo de desorción en $T = 60^\circ\text{C}$ (marcado como α) el cual representa la desorción de amoníaco más alta del termograma de éste sólido ($0.2201 \text{ mmol NH}_3 / \text{g}$) y este mismo pico, aunque mayor en la cantidad de amoníaco desorbido ($0.3044 \text{ mmol NH}_3 / \text{g}$), se repite para la ALF-2. El segundo máximo de desorción (marcado como β) en $T = 130^\circ\text{C}$ muestra diferentes cantidades de amoníaco desorbido entre los termogramas de la ALF-1 ($0.1734 \text{ mmol NH}_3 / \text{g}$) y la ALF-2 ($0.1402 \text{ mmol NH}_3 / \text{g}$). En cuanto al tercer y cuarto máximos de desorción (marcados como γ y δ) son de magnitudes similares en ambos catalizadores. *Estas pruebas muestran que las alúminas son catalizadores con una superficie ácida heterogénea y mucho más compleja de lo que los experimentos con el TPD muestran.*

Por otro lado la ALF-2AG presenta ciertas diferencias respecto de las otras alúminas, ya que solo se presentan dos de estos máximos de desorción los cuales están ligeramente desplazados en el termograma respecto de los de la ALF-1 y la ALF-2, además las bases de estos picos son más anchas que en los otros catalizadores.

Dado que el detector del TPD es el mismo que el de un cromatógrafo de gases y basados en las observaciones anteriores se estima que la ALF-2AG si presenta en realidad cuatro máximos de desorción, sin embargo debido a la baja cantidad de ciertos sitios (picos) estos se enciman unos con otros, se propone que sean $(\alpha+\beta)$ y $(\gamma+\delta)$, dándonos las diferencias ya descritas en los termogramas. De ser así la alúmina ALF-2AG es el sólido que presentaría la menor cantidad de sitios ácidos en lo que corresponde a los máximos de desorción en 60°C y 130 °C (0.2607 mmol NH₃ / g) y cabe recordar que la menor actividad relativa la presenta la ALF-2AG.

Los resultados anteriores sugieren que es posible relacionar la actividad catalítica de las alúminas con un tipo de sitio específico, del total de sitios medidos por TPD y que corresponde a los sitios con el máximo de desorción en 130 °C (pico β) ya que la ALF-1 que presenta la mayor $\left[R_{k_1}^{k_2} \right]_{T=350^\circ\text{C}}$ también presenta la mayor desorción de amoniaco en esta zona del termograma, caso contrario la ALF-2AG que tiene menor desorción de amoniaco en esta zona presenta la menor actividad relativa.

Para la ALF-1 y la ALF-2AG se hicieron pruebas adicionales de quimisorción con amoníaco a diferentes temperaturas, desde 40 °C hasta 400 °C, con estas pruebas no solo se conoce la cantidad de amoníaco adsorbido sobre el sólido a cada temperatura sino que permiten explorar cualitativamente los diferentes tipos de sitios ácidos presentes en los catalizadores a partir de calcular el calor isostérico de adsorción en un intervalo dado de temperaturas. El principio de este método de análisis a partir de los datos de quimisorción de amoníaco a diferentes temperaturas se encuentra en el Apéndice C [66, 67]. En las figuras 126 y 127 están las graficas de $\ln(P)$ contra $(1/T)$ tanto para la ALF-1 como para la ALF-2AG.

En la figura 126 es posible apreciar que en el intervalo de 40 °C a 400 °C se tiene para la ALF-1, al menos cuatro pendientes muy diferenciadas entre sí (marcadas con diferentes trazos de líneas, S_A , S_B , S_C , S_D). Esto implica que la técnica puede diferenciar para la ALF-1 al menos cuatro tipos de sitios ácidos con estados energéticos diferentes (fuerza ácida diferente), estos resultados concuerdan con el TPD de amoníaco que muestra cuatro máximos de desorción en el termograma de éste catalizador, figura 125.

La figura 127 por su parte describe la heterogeneidad de la superficie de la ALF-2AG y muestra en principio tres pendientes diferentes (marcadas con diferentes trazos de líneas, S_1 , S_2 , S_3), este cambio en las pendientes no es tan pronunciado como en la ALF-1 y las pendientes en la ALF-2AG muestran el mismo signo, esto sugiere que todos los tipos de adsorción son exotérmicos y por consiguiente los calores isostéricos de adsorción serán del mismo signo.

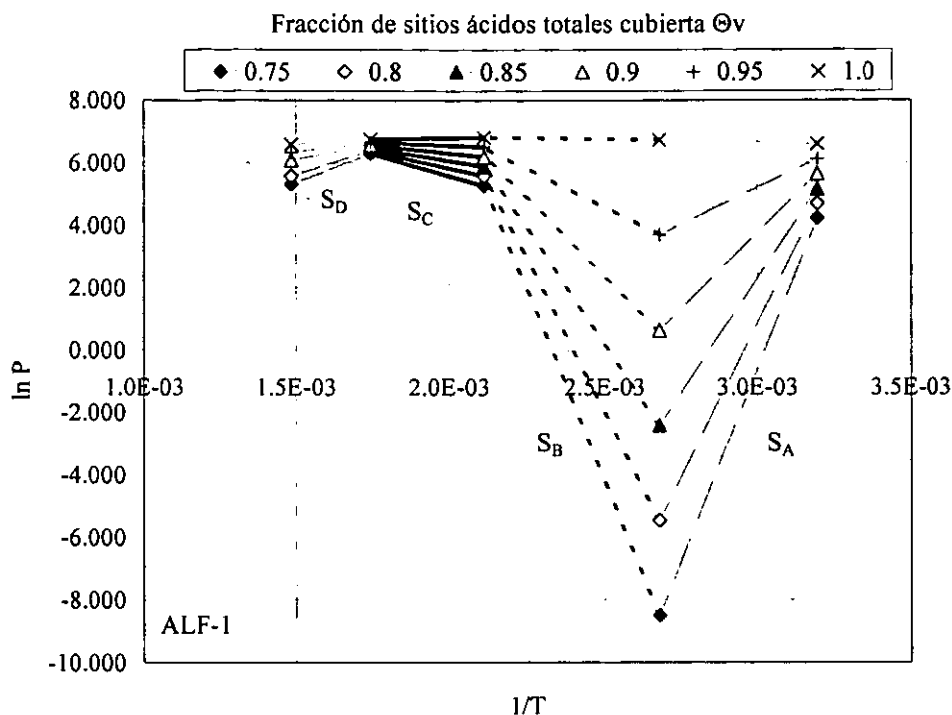


Figura 126. Gráfica $\ln(P)$ contra $(1/T)$ para la ALF-1 para calcular los calores isostéricos.

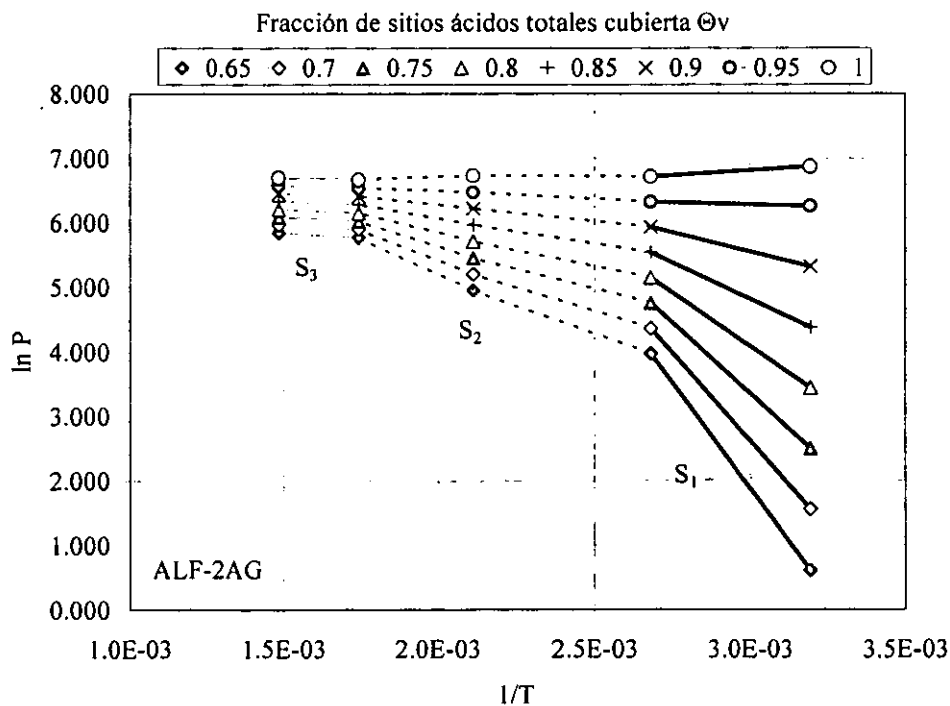


Figura 127. Gráfica $\ln(P)$ contra $(1/T)$ para la ALF-2AG para calcular los calores isostéricos.

A partir de estos resultados es posible calcular el calor isostérico de adsorción (Q_{st}) y graficarlo contra la fracción cubierta de los sitios (Θ_v), figuras 128 y 129. En la figura 128 está la gráfica correspondiente a la ALF-1, en ella se pueden apreciar las cuatro pendientes que ya se habían establecido en la figura 126. En fracciones cubiertas de $\Theta_v = 0.75$ se tienen magnitudes de los calores isostéricos de adsorción de casi 50 Kcal/mol, lo que representa el calor que desprende una reacción química. Otra cosa a destacar es que se presentan procesos tanto exotérmicos como endotérmicos. En la figura 129 la ALF-2AG muestra solo procesos exotérmicos para casi toda fracción de cobertura, y las magnitudes de los calores isostéricos son menores comparadas con la ALF-1 (menos de 10 Kcal). Si comparamos ambas figuras por intervalos de temperatura observamos que de 40 °C a 100 °C la ALF-1 presenta una diferencia muy significativa en términos energéticos entre sus sitios (S_A) y los de la ALF-2AG (S_1). En el intervalo de 300 °C a 400 °C los sitios propios de la ALF-1 (S_D) no difieren en mucho de los de la ALF-2AG (S_3), a pesar de que tienen signo contrario, prácticamente las magnitudes de los Q_{st} son similares y muy cercanas a cero. Ahora bien una diferencia muy importante está en el intervalo de temperaturas entre 100 °C y 300 °C, la ALF-2AG mantiene un comportamiento lineal en el intervalo (S_2), mientras que la ALF-1 muestra dos pendientes muy claras, una serie de sitios (S_C), entre 200 °C y 300°C, similares energéticamente a los sitios marcados como S_2 en la ALF-2AG y otra pendiente (S_B) que no tiene equivalencia en la ALF-2AG, estos sitios se identifican en el intervalo de temperaturas de 100 °C a 200 °C, mismo intervalo que en el TPD se identifica un máximo de desorción asociado con la actividad catalítica de las alúminas en la alquilación ($T = 130$ °C, pico β). Esto refuerza la hipótesis de que un cierto tipo de sitios ácidos son los responsables de la alquilación del benceno con propileno.

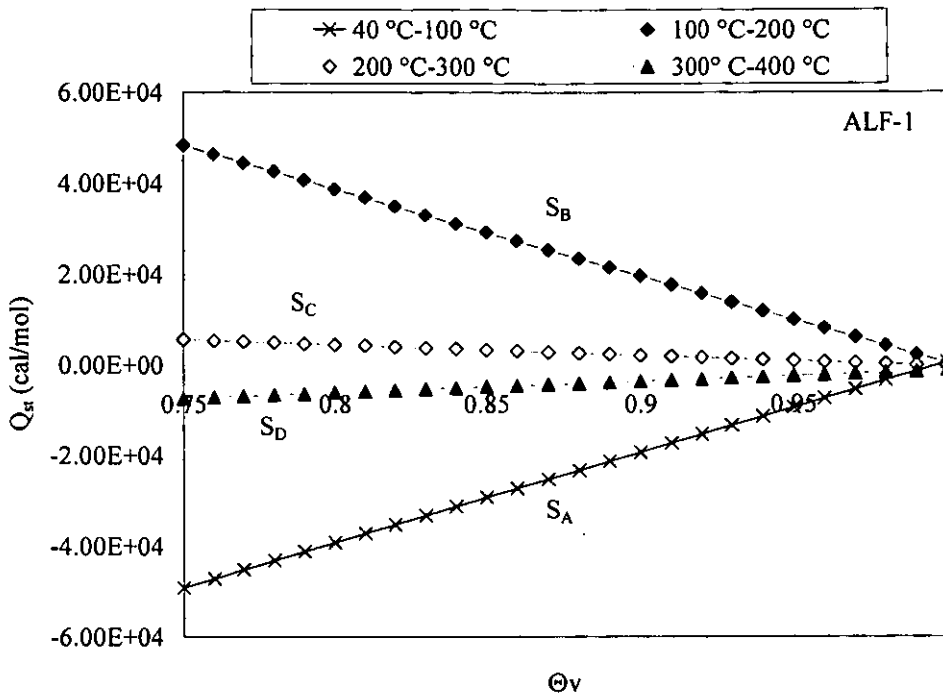


Figura 128. Gráfica Q_{st} contra Θv para la ALF-1.

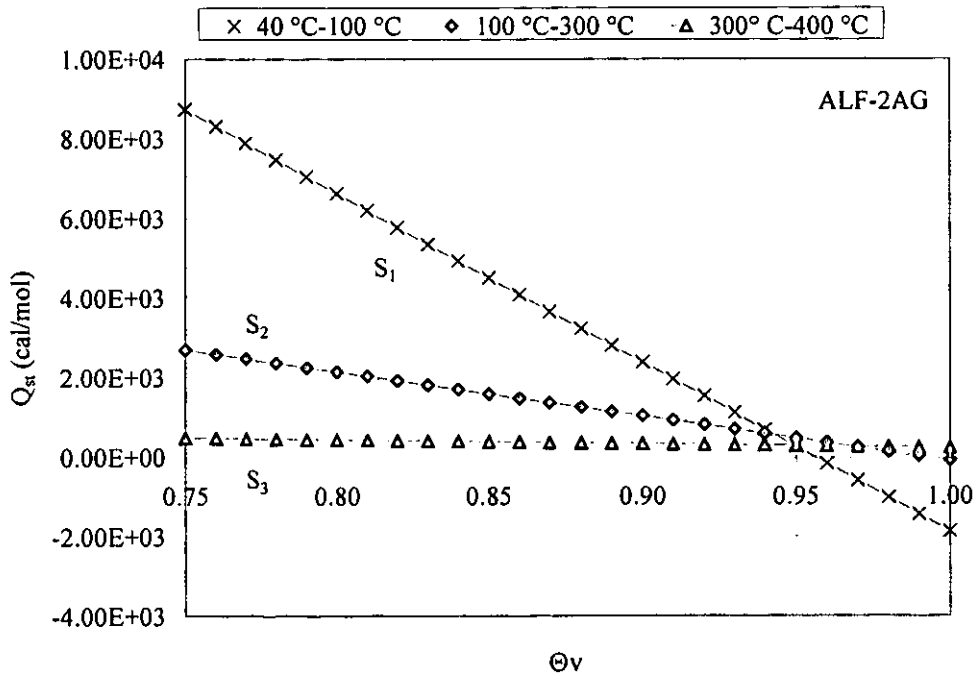


Figura 129. Gráfica Q_{st} contra Θv para la ALF-2AG.

Para la ALF-2AG se realizan pruebas de quimisorción con propileno a diferentes temperaturas [67]. El objetivo de estas pruebas es conocer cuantos de los sitios ácidos totales (medidos por quimisorción a 40 °C) están disponibles a la temperatura de reacción y de estos cuantos sitios están accesibles al propileno. En la tabla 44 están los resultados de esta pruebas de caracterización para la ALF-2AG. En principio se utiliza este material debido a que presenta una mayor estabilidad en las pruebas de alquilación, y aunque las pruebas con propileno son de caracterización, la olefina reacciona al estar en contacto con la alúmina.

Tabla 44. Medición de la acidez con NH₃ y C₃H₆ en la ALF-2AG.

Temperatura °C	Relación $\left(\frac{\text{mmol C}_3\text{H}_6 \text{ Ads. (Débil)}}{\text{mmol NH}_3 \text{ Ads. (Fuerte)}} \right)$	Acidez Quimisorción $\left(\frac{\text{mmol NH}_3 \text{ Adsorbido}}{\text{gramo de Catalizador}} \right)$		Quimisorción $\left(\frac{\text{mmol C}_3\text{H}_6 \text{ Adsorbido}}{\text{gramo de Catalizador}} \right)$	
		Combinada	Fuerte	Débil	Fuerte
40	28.09 %	0.7302	0.3748	0.1053	0.0342
100	28.52 %	0.9615	0.2969	0.0847	0.0600
120	28.75 %	0.6884	0.2236	0.0643	0.0857
200	77.04 %	0.4153	0.1503	0.1158	0.0858
300	96.84 %	0.3783	0.0792	0.0767	0.0700
350	73.20 %	0.4517	0.0780	0.0571	0.0748

Las moles de propileno de la curva débil corresponden en principio a lo que se adsorbe y que es factible de desorberse a esa temperatura debido en este caso a un cambio en la presión (proceso reversible), estos sitios quizá sean los que participan en la propilación del benceno. Las moles de propileno correspondientes a la curva fuerte son las que se adsorben sobre los sitios ácidos y ya no se desorben, esto debido a que han reaccionado con el sitio.

En la tabla 44 están los valores del cociente de moles medidas con propileno (curva débil adsorción de propileno) entre los sitios ácidos totales medidos con amoniaco a una cierta temperatura (curva fuerte adsorción de amoniaco). Se observa en primer lugar que conforme aumenta la temperatura de adsorción las moles de amoniaco quimisorbido disminuyen y para las moles de propileno adsorbido débilmente disminuyen hasta 200 °C y a partir de ahí aumentan bruscamente para luego disminuir. Encontramos también que la adsorción fuerte de propileno aumenta con la temperatura, esto sugiere que al aumentar la temperatura habrá mayor acumulación de la olefina y por consiguiente una desactivación más rápida del catalizador.

Ahora bien al observa la relación entre las moles de propileno adsorbido y el total de sitios ácidos medidos por amoniaco a cada temperatura se encuentra que de 40 °C a 100 °C esta proporción prácticamente no cambia, pero a 200 °C esta se incrementa casi tres veces desde un 28.8 % hasta poco más de 77 % y que a 300 °C prácticamente todos los sitios medidos con amoniaco tienen la capacidad de adsorber al propileno. Cabe recordar que la ALF-2AG muestra oligomerización a partir de los 200 °C y presenta una importante actividad en la alquilación de benceno a partir de los 300 °C.

Estos resultados refuerzan la hipótesis de que del total de sitios ácidos medidos a 40 °C con amoniaco (0.3748 mmol de NH_3/g), tan solo una parte trabaja a 350 °C alquilando al benceno (0.0767 mmol de $\text{C}_3\text{H}_6/\text{g}$).

5.5. Termogravimetría e Infrarrojo en Alúminas.

Del grupo de catalizadores de las alúminas y la zeolita, se toma a la ALF-2AG para hacerle dos pruebas de caracterización adicionales. La razón de estas pruebas es que este material no pierde acidez ni porosidad de manera muy notoria. Lo que se busca con las pruebas de termogravimetría e infrarrojo es encontrar que tantos hidrocarburos y residuos está reteniendo la alúmina después de la reacción además de poder encontrar que residuos son los que se forman. El catalizador usado que se emplea en estas pruebas es el mismo que se menciona en las secciones anteriores.

La gráfica de la figura 130 correspondiente al análisis de TG muestra que la alúmina ALF-2AG nueva, tiene una pérdida de peso menor del 2 % cuando se calienta hasta los 500 °C, esta pérdida de peso se refleja en la gráfica de la figura 131 correspondiente al DTG como un mínimo (transición) alrededor de los 120 °C. Esta transición se relaciona generalmente a la pérdida de humedad adquirida del medio. Se puede observar que aún calentando el catalizador nuevo hasta 500 °C no se observa una pérdida del flúor impregnado en el catalizador. Para la ALF-2AG usada en reacción se observa la misma transición a la misma temperatura pero más pronunciada, ya que la pérdida de peso en este caso es de casi el 8%, ahora bien esta transición es aparentemente debida a la humedad que el catalizador puede retener. Si esta mayor pérdida de peso en la ALF-2AG hubiera sido provocada por algún hidrocarburo remanente de la reacción, el DTG lo hubiera detectado como un desplazamiento del mínimo o quizá se hubiera visto como otro mínimo en la curva.

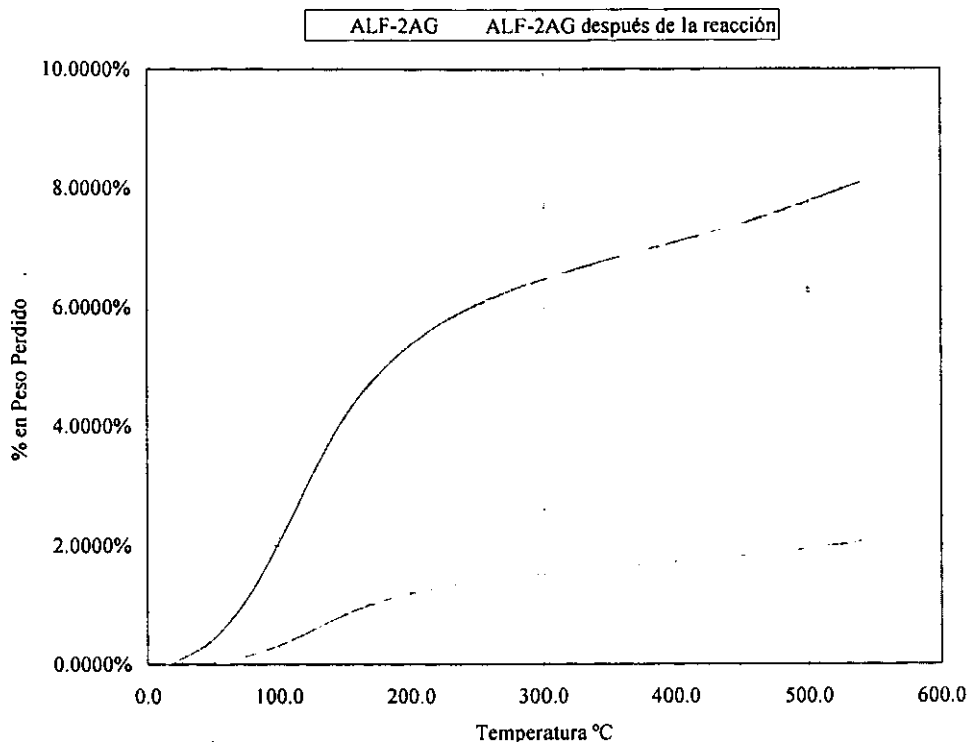


Figura 130. Gráfica del análisis de TG para la ALF-2AG.

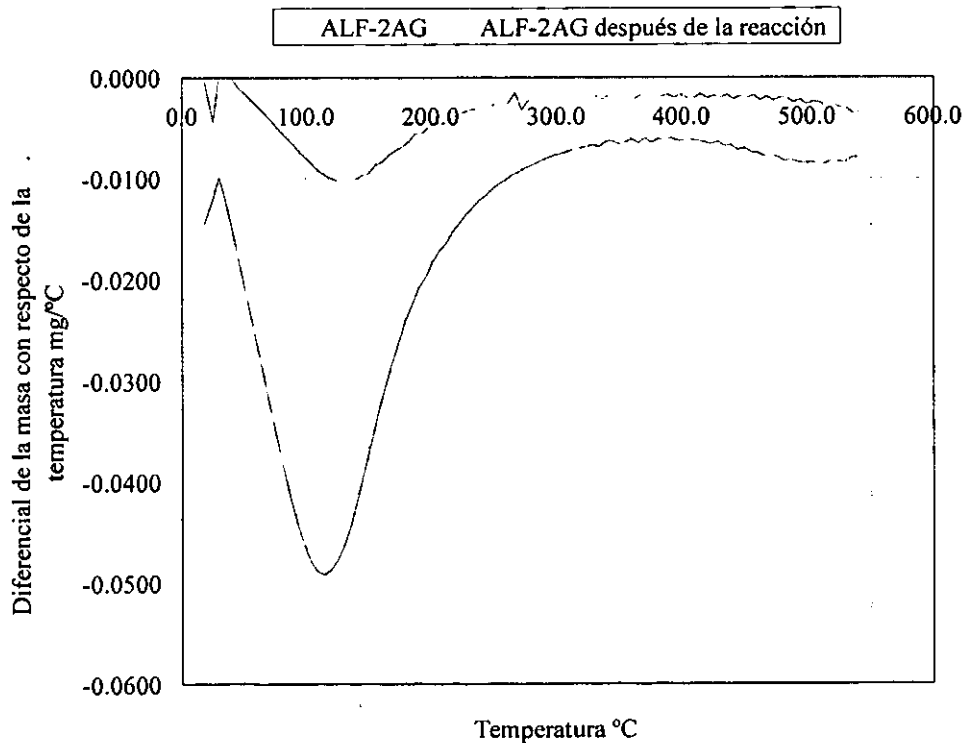


Figura 131. Gráfica del análisis de DTG para la ALF-2AG.

Las pruebas del infrarrojo no muestran grandes diferencias entre el catalizador nuevo y el usado en reacción, figuras 132 y 133. Ambos espectros muestran cuatro bandas características una alrededor de los 3450 cm^{-1} , otra en los 1632 cm^{-1} , y las dos últimas que para la alúmina nueva están en 798 cm^{-1} y 626 cm^{-1} , mientras que para la alúmina usada estas se presentan como una sola señal en 654 cm^{-1} . Las bandas a 3450 cm^{-1} corresponden al agua retenida por el sólido así como a los grupos OH^- que le dan su carácter ácido. El agua también forma parte de la banda a 1632 cm^{-1} [68, 69]. A pesar de esto no se pudieron hallar bandas representativas de compuestos orgánicos para la gráfica de la figura 133, confirmando así lo que los datos de TG mostraban.

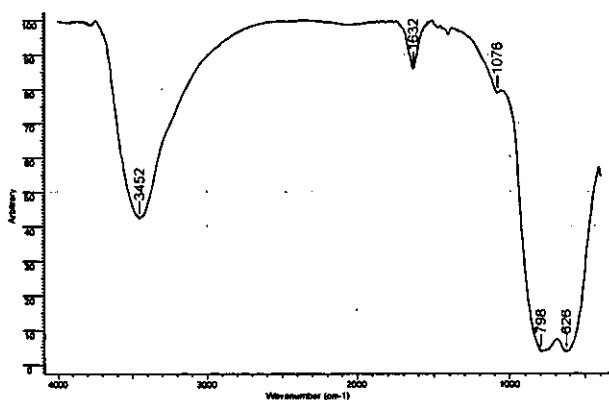


Figura 132. Espectro de infrarrojo para la ALF-2AG nueva.

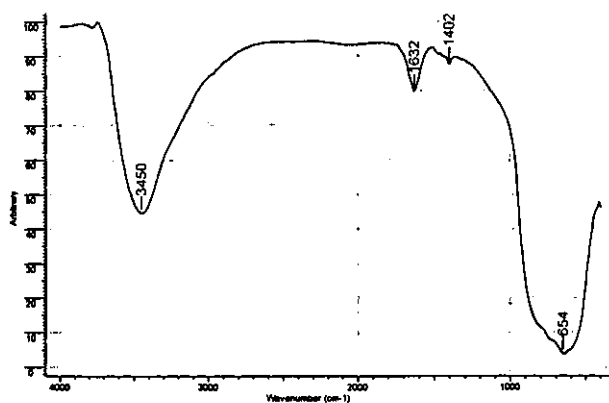


Figura 133. Espectro de infrarrojo para la ALF-2AG usada en reacción.

5.6. Fisisorción de Nitrógeno en Resinas de Intercambio Iónico.

Las pruebas de fisisorción de nitrógeno se llevaron a cabo para todos los catalizadores, sin embargo con la Nafión NR50 no fue posible medir ninguna de sus propiedades por esta técnica, como ya se anticipaba esta resina es un material no poroso. Por lo que respecta a las resinas de estireno-divinilbenceno si se obtienen los resultados correspondientes a esta técnica y en la tabla 45 están sus propiedades medidas por fisisorción de nitrógeno y la relación que guardan con el porcentaje de entrecruzamiento reportado para cada material. El porcentaje de entrecruzamiento en una serie análoga de resinas de este tipo influye sobre las propiedades de área y volumen del material, así conforme aumenta el porcentaje de entrecruzamiento aumenta el área específica y con ella el volumen de poros.

Tabla 45. Resumen de propiedades medidas por fisisorción de nitrógeno para las resinas estireno-divinilbenceno.

Propiedad	Amberlyst-131		Amberlyst-15		XN1010	
	Nuevo	Usado	Nuevo	Usado	Nuevo	Usado
Área Específica m ² /g	2.7	2.8	48.5	36.2	569.8	192.1
Volumen de Poro cm ³ /g	0.0002	0.0002	0.3351	0.3277	0.7233	0.4065
Diámetro de Poro Promedio Å	3.2	2.0	276.4	358.6	50.8	84.6
Entrecruzamiento	1 %-5 %		20 %-25 %		~ 75 %	

Los catalizadores usados en reacción que se toman para su caracterización son los que se someten a las condiciones mencionadas en la tabla 29 para la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.75$. Las distribuciones de tamaño de poros son calculadas por el método DFT y reportadas en forma de histogramas.

Ya que la Amberlyst-131 no convierte siquiera al propileno para formar aunque sea oligómeros, las propiedades de la resina no se modifican después de estar en contacto con los reactivos, aún su distribución de tamaño de poros es la misma (figura 134). Esto nos sugiere que el propileno no tiene acceso a los sitios ácidos de la resina, a diferencia de la Nafión, que la única área disponible que tiene es área exterior de las pastillas del catalizador, pero convierte el benceno a cumeno ya que sus sitios ácidos están expuestos en toda su superficie.

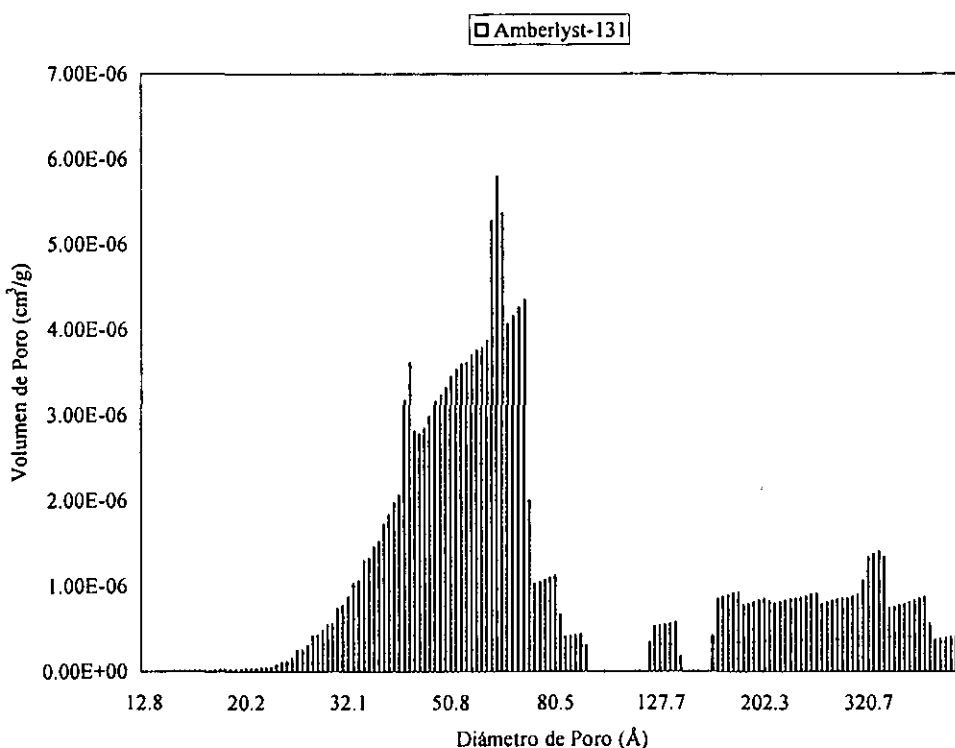


Figura 134. Distribución de tamaño de poros para la Amberlyst-131.

La distribución de tamaño de poros para Amberlyst-15 antes de usarse en la alquilación de benceno está representada en la gráfica de la figura 135, la dispersión del tamaño de poros que presenta la resina es extendida, aunque se puede dividir en tres segmentos principales: un primer segmento que llega hasta un diámetro de poro de 25.5 Å, un segundo segmento que va desde 25 Å hasta los 64 Å de diámetro de poro, y un último segmento con diámetros de poro mayores a los 64 Å. Debido a que la Amberlyst-15 se forma de pequeños fragmentos de resinas gel la distribución del tamaño de poros esta repartida en estos tres segmentos de probabilidad, ver figura 110. Así el primer segmento contiene a los poros más pequeños de los fragmentos de la resina gel, el segundo segmento corresponde a los poros que se forman entre las partículas de gel dentro de un cúmulo de partículas y por último el tercer segmento lo forman los espacios entre los cúmulos de partículas los cuales son los más abundantes.

Al comparar la figura 135 con la figura 136 se observa la pérdida del volumen de poro en general para los tres segmentos mencionados, aunque el segmento que más volumen pierde es el comprendido entre los 25 Å y los 64 Å, mientras que el segmento que contiene a los poros de menor tamaño es el que menos volumen de poro pierde. Alrededor del 30 % del volumen de poro se pierde a causa de la reacción. En base al modelo de la figura 110, los poros de entre 25 Å y 64 Å no son poros cilíndricos abiertos, sino más bien poros del tipo "cuello de botella", esto es un acceso estrecho hacia el poro de mayor tamaño y es probable que de hecho estos poros no sean los que se obstruyan de los residuos de la reacción, sino los poros de menor tamaño que permiten el acceso a ellos. En la figura 137 la forma de la isoterma de adsorción y de la histéresis de desorción confirman esto para ambas resinas macrorreticulares.

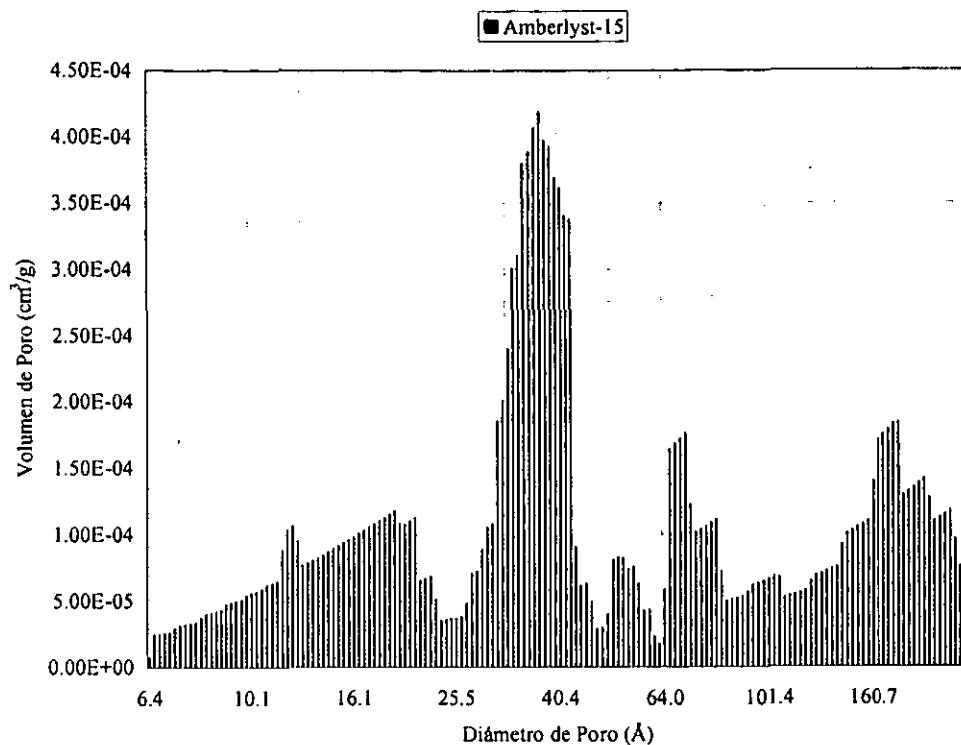


Figura 135. Distribución de tamaños de poro para la Amberlyst-15 antes de la reacción.

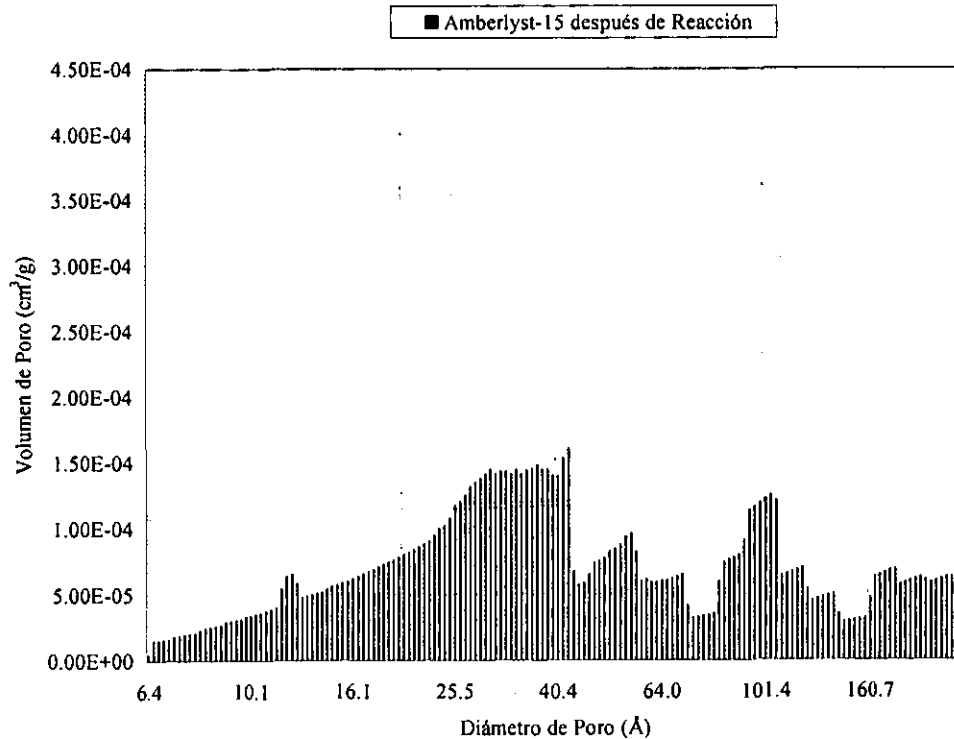


Figura 136. Distribución de tamaños de poro para la Amberlyst-15 después de la reacción.

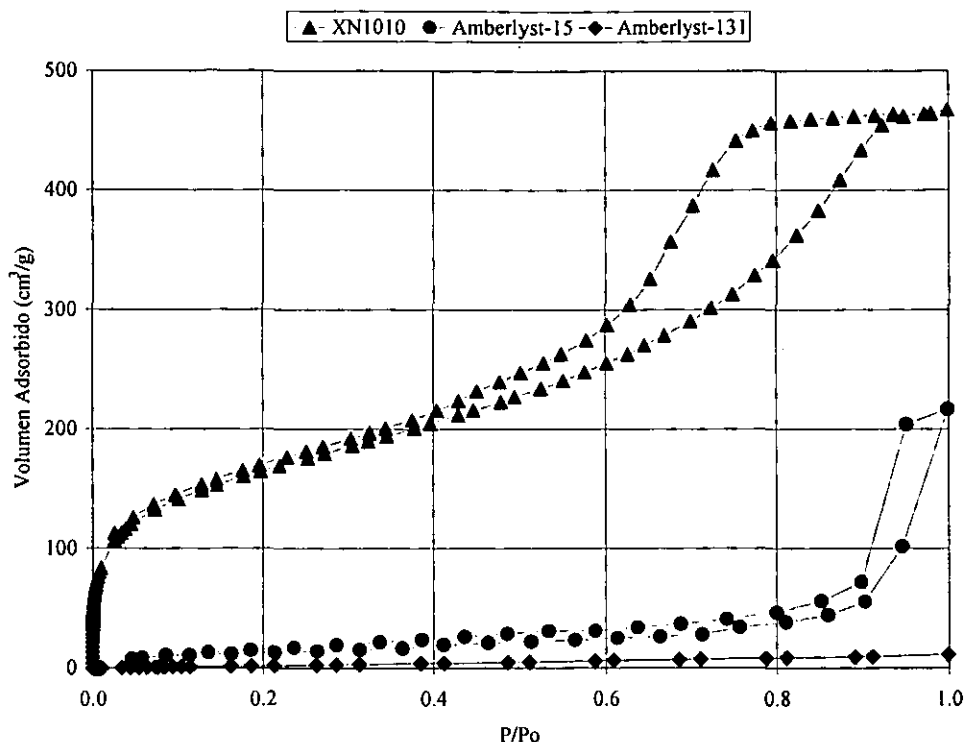


Figura 137. Isotermas de fisisorción para las resinas estireno-divinilbenceno.

En la figura 137 se observa la isoterma correspondiente al análisis de fisisorción para la XN1010, esta curva exhibe una histéresis más pronunciada que la de la Amberlyst-15, confirmando también el tipo de poros que tiene la Amberlyst-15. En la figura 138 la gráfica de distribución de tamaños de poro para la XN1010 nueva muestra diferencias respecto de la gráfica de Amberlyst-15, la distribución es más extendida aún y predominan los tamaño de poros menores de 64 Å. Al comparar la figura 138 con la figura 139 es muy notoria la pérdida de porosidad, cerca del 45 % se pierde durante la reacción y gran parte de la porosidad que se pierde es la correspondiente a diámetros menores de 25 Å, los accesos a los poros de mayor tamaño.

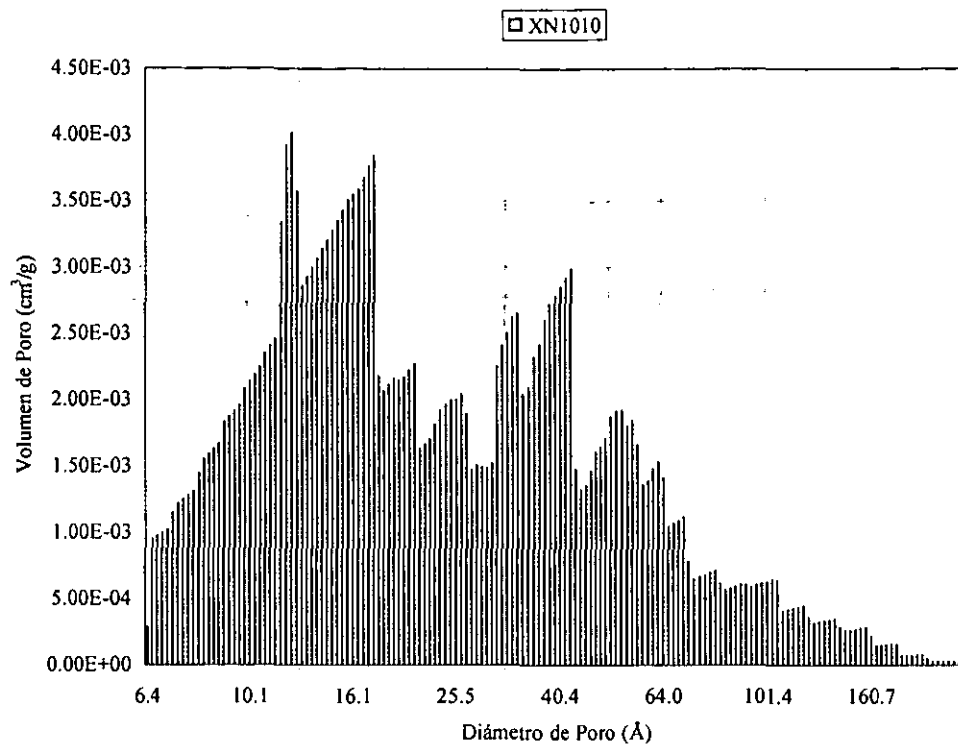


Figura 138. Distribución de tamaños de poro para la XN1010 antes de la reacción.

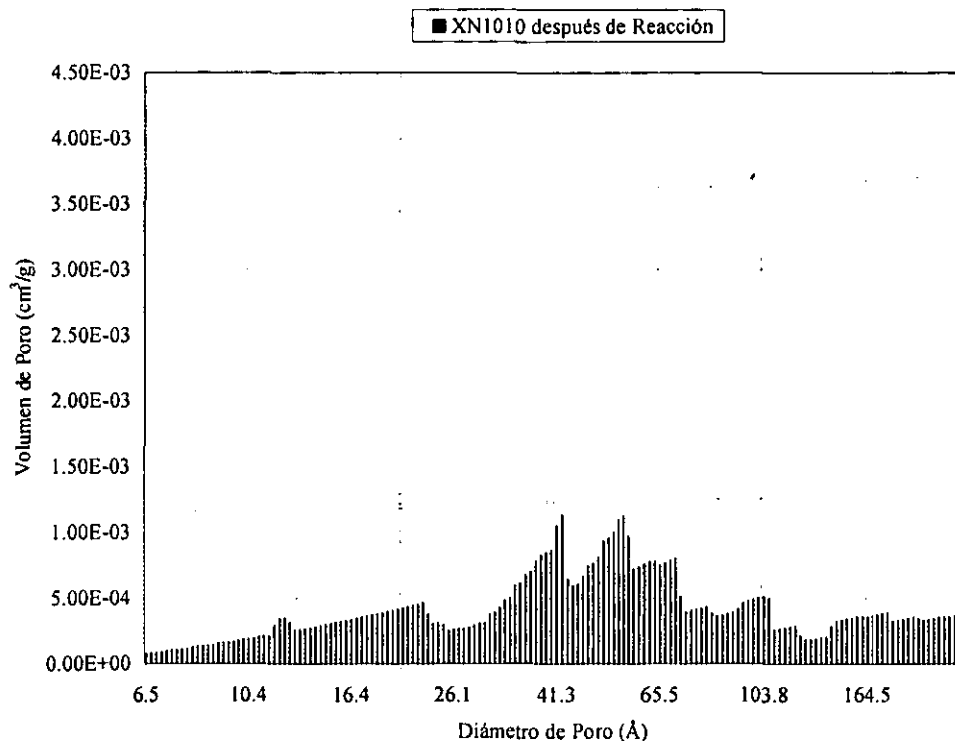


Figura 139. Distribución de tamaños de poro para la XN1010 después de la reacción.

5.7. Mediciones de Acidez para las Resinas de Intercambio Iónico.

En el caso de las resinas de intercambio iónico se hacen las pruebas de quimisorción tanto de amoníaco como de propileno, así como el TPD de amoníaco para el estudio de su acidez. Pero antes de discutir los resultados de estos catalizadores, en la tabla 46 se muestran las pruebas de acidez por quimisorción de amoníaco, calculadas a partir de la curva de adsorción fuerte para la Amberlyst-15 a diferentes temperaturas. Aunque los valores de acidez fluctúan, lo hacen en un rango de $\pm 5\%$ del valor de acidez a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, es así que se considera la acidez de la Amberlyst-15 constante con la temperatura en un intervalo de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por esa razón también se decide solamente realizar pruebas de quimisorción de amoníaco a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y de propileno a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el resto de las resinas.

Tabla 46. Valores de acidez por quimisorción de NH_3 para la Amberlyst-15 a diferentes temperaturas.

Temperatura $^{\circ}\text{C}$	40	80	110	120
$\left(\frac{\text{mmol NH}_3 \text{ Adsorbido}}{\text{gramo de Catalizador}} \right)$	4.5320	4.3100	4.5500	4.4310

En la tabla 47 se muestran los resultados de medir la acidez por las diferentes técnicas para las resinas de intercambio iónico.

Tabla 47. Resumen de las pruebas de acidez para las resinas de intercambio iónico.

Catalizador		Amberlyst-131	Amberlyst-15	XN1010	Nafión NR50
Acidez por Quimisorción $\left(\frac{\text{mmol NH}_3 \text{ Adsorbido}}{\text{gramo de Catalizador}}\right)$	Nuevo	4.322	4.532	3.412	1.445
	Usado	4.321	4.071	2.249	1.301
Acidez por TPD En los intervalos % de sitios desorbidos $\left(\frac{\text{mmol NH}_3 \text{ Adsorbido}}{\text{gramo de Catalizador}}\right)$	25 °C 200 °C	0 %	0.35 %	2.00 %	1.00 %
	200 °C 400 °C	96.68 %	83.62 %	59.11 %	50.37 %
	400 °C 550 °C	3.32 %	16.03 %	38.89 %	48.63 %
	Total	2.676	2.700	1.586	0.721
Acidez por Quimisorción $\left(\frac{\text{mmol C}_3\text{H}_6 \text{ Adsorbido}}{\text{gramo de Catalizador}}\right)$	Comb.	0.027	3.937	2.266	0.689
	Fuerte	0.017	3.360	2.064	0.688
Relación $\left(\frac{\text{mmol C}_3\text{H}_6 \text{ Adsorbido}^{120^\circ\text{C}}}{\text{mmol NH}_3 \text{ Adsorbido}^{40^\circ\text{C}}}\right)$		0.4 %	74.13 %	60.5 %	47.6 %
Entrecruzamiento %		1 %-5 %	20 %-25 %	~ 75 %	-

Para la medición de la acidez en las resinas de intercambio iónico por TPD se había previsto medir la desorción de amoníaco junto con lo que el catalizador desorbe por descomposición y después restando un blanco (calentar el catalizador sin ponerle amoníaco), se calcularían los valores de acidez. Sin embargo los valores de acidez de TPD son menores a los valores medidos por quimisorción de amoníaco.

Esto sucede debido a que no se tiene un factor de respuesta entre la señal adquirida y lo que se desorbe junto con el amoniaco, por consiguiente al tratar de cuantificar las moles de amoniaco desorbidas se tiene un error en cuanto a la calibración de la respuesta del equipo. Además de que parte del amoniaco reacciona con el grupo sulfónico del catalizador para formar NH_4SO_4 [48]. A pesar de ello el error es consistente ya que estos valores guardan entre sí la misma proporción que tienen los valores de acidez medidos por quimisorción de amoniaco. Por esta razón se justifica el usar los porcentajes de sitios ácidos en cada segmento de temperatura, ya que la distribución de los sitios no depende del factor de conversión de señal a milimoles. Para el cálculo de estos porcentajes se utiliza el blanco.

En la figura 140 están los los diagramas del TPD correspondientes a cada resina. Para la serie de resinas estireno-divinilbenceno se observa tanto en estas figuras como en los porcentajes de sitios desorbidos de la tabla 47, que conforme aumenta el porcentaje de entrecruzamiento de la resina aumenta la dispersión de los sitios ácidos desorbidos, así para la Amberlyst-131 prácticamente todos los sitios están en la zona comprendida entre los 200 °C y 400 °C, mientras que para la XN1010 los sitios se reparten entre esta zona y la que va de 400 °C hasta 550 °C. Los valores de porcentaje de sitios desorbidos entre 200 °C y 400 °C son muy similares a los valores del cociente de acidez medida con propileno y amoniaco (marcados en negrita), para los catalizadores que presentan actividad en la reacción. Esto refuerza la idea de que los sitios que se desorben entre los 200 °C y los 400 °C son los que participan en la reacción de alquilación.

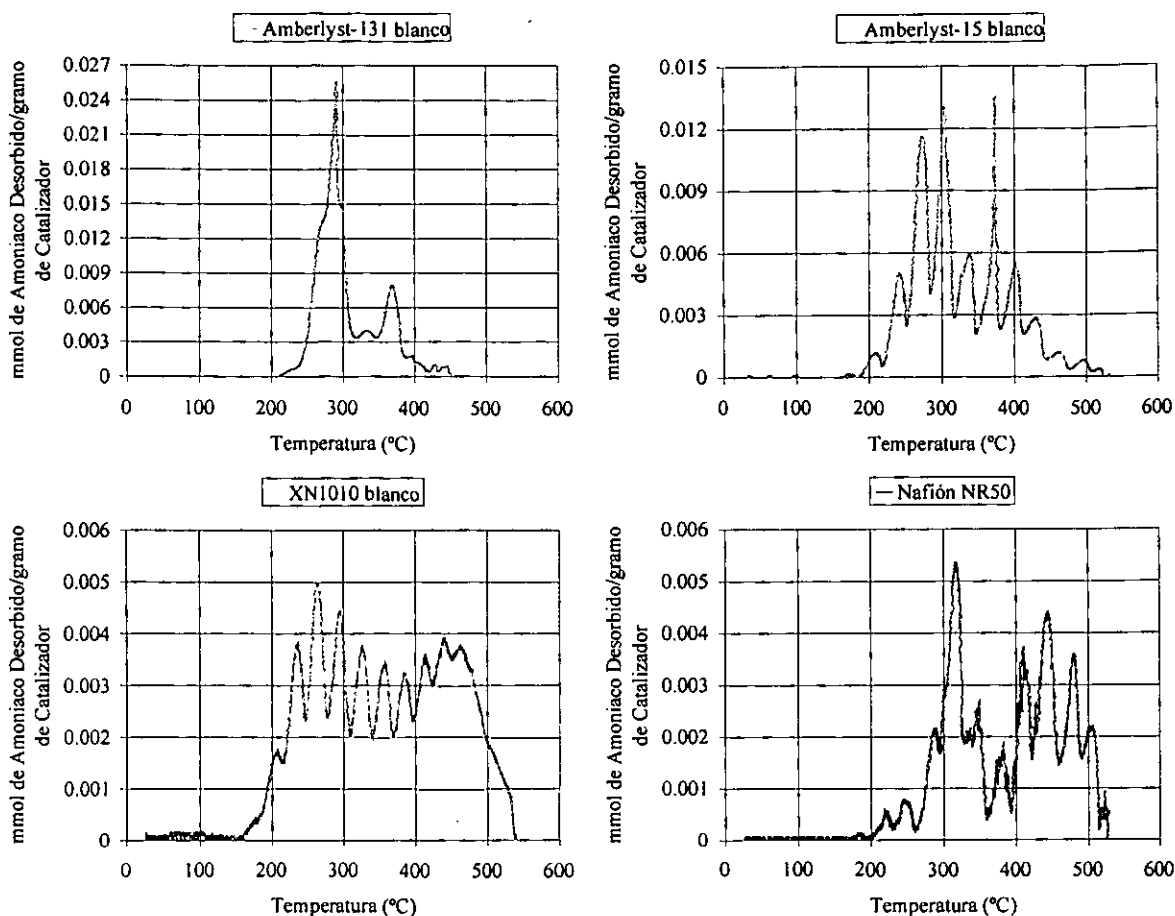


Figura 140. Diagramas de TPD-blancos para las resinas de intercambio iónico.

La Amberlyst-131 a pesar de que desorbe el 96 % de sus sitios activos entre 200 °C y 400 °C no presenta actividad catalítica porque los reactivos no tienen acceso a estos sitios. La prueba de esto la encontramos en los valores de acidez medidos por quimisorción de amoníaco y propileno, tabla 47. La quimisorción de amoníaco mide más de 4 mmol/g de sitios ácidos, sin embargo el propileno solo alcanza a medir 0.017 mmol/g de sitios activos, el cociente entre estos valores arroja que tan solo el 0.4 % del total de sitios ácidos es accesible al propileno, por esta razón la Amberlyst-131 es inactiva para la reacción de alquilación e incluso ni siquiera es capaz de oligomerizar al propileno.

Esto contrasta con el cociente que presenta la Amberlyst-15 donde el propileno tiene acceso a casi el 90 % de los sitios ácidos medidos por amoniaco. Ahora bien, los sitios que no alcanza a medir la olefina, no necesariamente están inaccesibles a esta, también influye el que no todos los sitios son iguales en su fuerza ácida, la heterogeneidad de los sitios está evidenciada en el TPD, donde no todos los sitios se desorben a la misma temperatura. Por cuestión de la heterogeneidad de los sitios, el propileno no cuantifica a todos los sitios ácidos de la Nafión, a pesar de que estos se encuentran por completo expuestos.

En la tabla 47 se comparan los valores de acidez por quimisorción de amoniaco medidos antes y después de la reacción. La XN1010 pierde alrededor del 34 % de su acidez y es el material que más sitios pierde durante la reacción. La causa de esto se origina por la acumulación de residuos durante la reacción, tabla 45, impidiendo el acceso, incluso al amoniaco, a los sitios que quedan dentro del poro obstruido. Algo similar le sucede a la Amberlyst-15, aunque solo pierda el 10 % de su acidez. Sin embargo para la Nafión NR50 dado que no hay poros en este material y que los sitios ácidos están en la superficie exterior del material, la pérdida de acidez es atribuible a dos causas: un efecto de arrastre junto con una pérdida por un calentamiento prolongado o a que se acumulen en la superficie exterior del catalizador residuos de la reacción y que estos residuos queden “adheridos” sobre los sitios.

Al igual que con las pruebas de fisisorción las propiedades de la Amberlyst-131 no se modifican después de la prueba de actividad, ya que esta resina no sirve como catalizador en fase gas.

5.8. Termogravimetría e Infrarrojo en Resinas de Intercambio Iónico.

Las pruebas de termogravimetría tienen como objetivo el confirmar las suposiciones hechas con las pruebas del TPD al verificar que en la desorción solo sea de la función de la resina. Si se conocen los miliequivalentes de sitios ácidos por gramo de catalizador y su naturaleza (peso molecular), se conoce también que porcentaje en peso del catalizador lo constituyen estos sitios ácidos. En la tabla 48 están los resultados de la pruebas de termogravimetría reportados cada 100 °C hasta 550 °C. La Amberlyst-131 nueva muestra una mayor pérdida de peso que después de ser usada en reacción, esto se debe a la humedad que la resina nueva tiene, mientras que la resina sometida a reacción, como ha sido secada no presenta pérdida de peso por debajo de los 150 °C. Descontando la pérdida de peso debida a la humedad extra que la resina nueva trae, tanto la resina usada como la nueva pierden casi la misma cantidad de masa hasta los 550 °C. Se puede observar también que la mayor pérdida de peso está entre los 200 °C y los 400 °C, a más alta temperatura la pérdida de peso es marginal.

Tabla 48. Pérdida de peso en por ciento del análisis de TG para las resinas.

Temperatura °C		100	200	300	400	550
Amberlyst-131	Nuevo	11.2 %	21.2 %	35.5 %	53.5 %	57.7 %
	Usado	0.5 %	1.5 %	21.2 %	40.2 %	45.9 %
Amberlyst-15	Nuevo	6.5 %	9.2 %	17.2 %	24.7 %	42.4 %
	Usado	2.1 %	13.3 %	31.1 %	45.0 %	52.8 %
XN1010	Nuevo	14.46 %	19.0 %	28.8 %	40.1 %	55.5 %
	Usado	10.32 %	25.7 %	35.4 %	45.2 %	64.4 %
Nafión NR50	Nuevo	2.1 %	4.1 %	6.6 %	16.2 %	99.8 %
	Usado	1.5 %	4.1 %	7.7 %	21.7 %	86.3 %

Lo anterior concuerda con el análisis de TPD donde se ve un pico de desorción muy pronunciado en este intervalo de temperaturas para la Amberlyst-131. Un cálculo permite estimar cuanto podría perder en peso ésta resina, el cual se desarrolla de las siguientes dos relaciones:

$$W^{HSO_3} = [W^{húmedo} - W^{agua}] [NTSA] [M_{HSO_3}] \quad 5.1)$$

$$M_{HSO_3} = 81.07017 \text{ g/mol}$$

$$\%Wp = \frac{W^{agua} + W^{HSO_3}}{W^{húmedo}} \quad 5.2)$$

Donde $W^{húmedo}$ es el peso del catalizador húmedo (g), W^{agua} es el peso del agua contenida en el catalizador (g), M_{HSO_3} es el peso molecular correspondiente al grupo sulfónico, NTSA es la acidez reportada como mmol de sitios ácidos/gramo de catalizador, %Wp es el por ciento de pérdida de masa debida a la pérdida por agua y por los grupos sulfónicos. Estas relaciones consideran que la pérdida de masa por parte de la matriz del polímero es despreciable.

Si para estas relaciones suponemos que $W^{agua} = 0$, el por ciento de pérdida de masa sería igual a $\%Wp = 36.5 \%$ y esto sería solo por la pérdida de los grupos sulfónicos. Este valor se acerca suficiente al reportado en la tabla 48. El análisis de DTG de la figura 141 confirma una pérdida de peso para la resina nueva que va desde temperatura ambiente hasta 200 °C, con un máximo en 100 °C, esta transición se debe a la humedad exclusivamente. Hasta los 200 °C se ha perdido el 21.2 % del peso del catalizador, si este valor se considera para hacer los cálculos correspondientes con las relaciones 5.1) y 5.2) el por ciento de pérdida que se predice es del $\%Wp = 51 \%$ para la resina nueva, muy cercano al valor reportado.

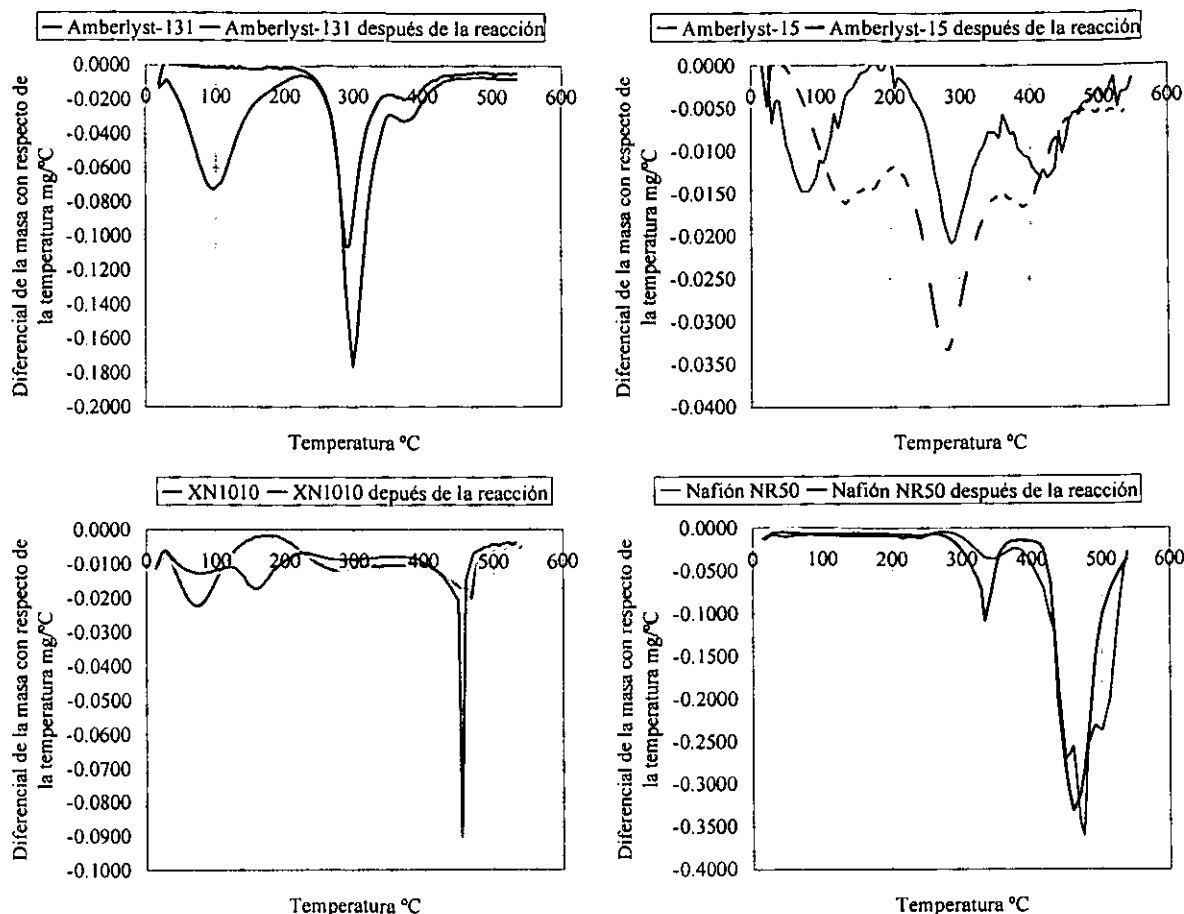


Figura 141. Análisis de DTG para las resinas de intercambio iónico.

Los valores que predicen las relaciones 5.1) y 5.2) para la Amberlyst-15 son casi las mismas que para la Amberlyst-131 en el caso de un catalizador seco. En la figura 141 se observa que la Amberlyst-15 presenta el un pico por humedad en el DTG, dicho pico como en el caso de la Amberlyst-131 llega hasta los 200 °C. Si se considera el valor de 9.2 %, reportado en la tabla 48 a 200 °C para la Amberlyst-15 nueva, como humedad y se hacen los cálculos de las relaciones 5.1) y 5.2) el porcentaje de pérdida esperado sería del 42.32 % que es el valor reportado a 550 °C para este material. La resina usada en reacción aunque presenta las mismas transiciones que la resina nueva estas se muestran desplazadas en la temperatura.

Este desplazamiento se debe principalmente a la presencia de hidrocarburos, que al parecer salen cercanos a dos temperaturas 150 °C y 350 °C, además que la pérdida de peso total medida para el catalizador usado se incrementa hasta 56 %, tabla 48. Si se comparan las gráficas de DTG de la Amberlyst-131 con la Amberlyst-15 y la XN1010 nuevas se observa que la forma de la curva se va extendiendo, la Amberlyst-131 tiene un pico alto y estrecho a 300 °C, mientras que la Amberlyst-15 presenta otro pico alrededor de los 400 °C y la XN1010 tiene una curva muy extendida en todo el intervalo de temperaturas, esto de nueva cuenta coincide con los análisis de TPD. La XN1010 tiene la mayor pérdida de peso registrada de las resinas estireno-divinilbenceno. Al hacer el cálculo de cuanto pierde esta resina si se mete seca al análisis de TG el valor obtenido es $\%W_p = 28.4 \%$. Su DTG como resina nueva muestra el mismo mínimo antes de 200 °C debido al agua retenida, si incorporamos el valor de 19.0 % de la tabla 48 como si fuera de humedad, el valor esperado de por ciento en peso perdido es $\%W_p = 42 \%$ muy por debajo del 55 % reportado en la tabla 48. Esto sugiere que el material no solo pierde grupos sulfónicos y agua sino también parte de la matriz polimérica. De igual manera que sucede con la Amberlyst-15, el DTG de la XN1010 usada en reacción muestra cierto corrimiento en los mínimos de la gráfica, respecto de los mínimos de la resina nueva. Además de exhibir una fuerte desorción, probablemente de los sitios ácidos a los 450 °C. En cuanto a la Nafión NR50 esta va perdiendo paulatinamente su masa hasta que solo quedan algunas cenizas, esta resina pierde el 96 % de su masa. Extrañamente después de usarse en reacción la resina pierde 88 % de su masa el porcentaje restante pueden corresponder a residuos de la reacción de alquilación que se quedan junto con parte del polímero. Esto confirma que la pérdida de acidez en la Nafión se debe a que los sitios ácidos junto con parte de la matriz del polímero se desprenden del catalizador cuando se le calienta este por tiempos prolongados.

Basados en trabajos anteriores [48] se sabe que las resinas al adsorber algún compuesto sobre sus sitios ácidos, su espectro de infrarrojo cambia, así como sucede con el amoniaco o la piridina. Por esa razón se hacen pruebas de espectroscopia de infrarrojo, para verificar si los residuos que disminuyen actividad de las resinas solo obstruyen los poros o se adsorben sobre estos materiales. Los espectros de las resinas nuevas están en la figura 142.

Sin embargo los espectros de las resinas antes y después de usarse son casi idénticos, esto es, que no se encuentra ninguna evidencia de que los residuos se adsorban sobre los sitios activos, lo que confirma la idea de que los residuos se acumulan en los poros obstruyendo el paso de los reactivos hacia los sitios ácidos.

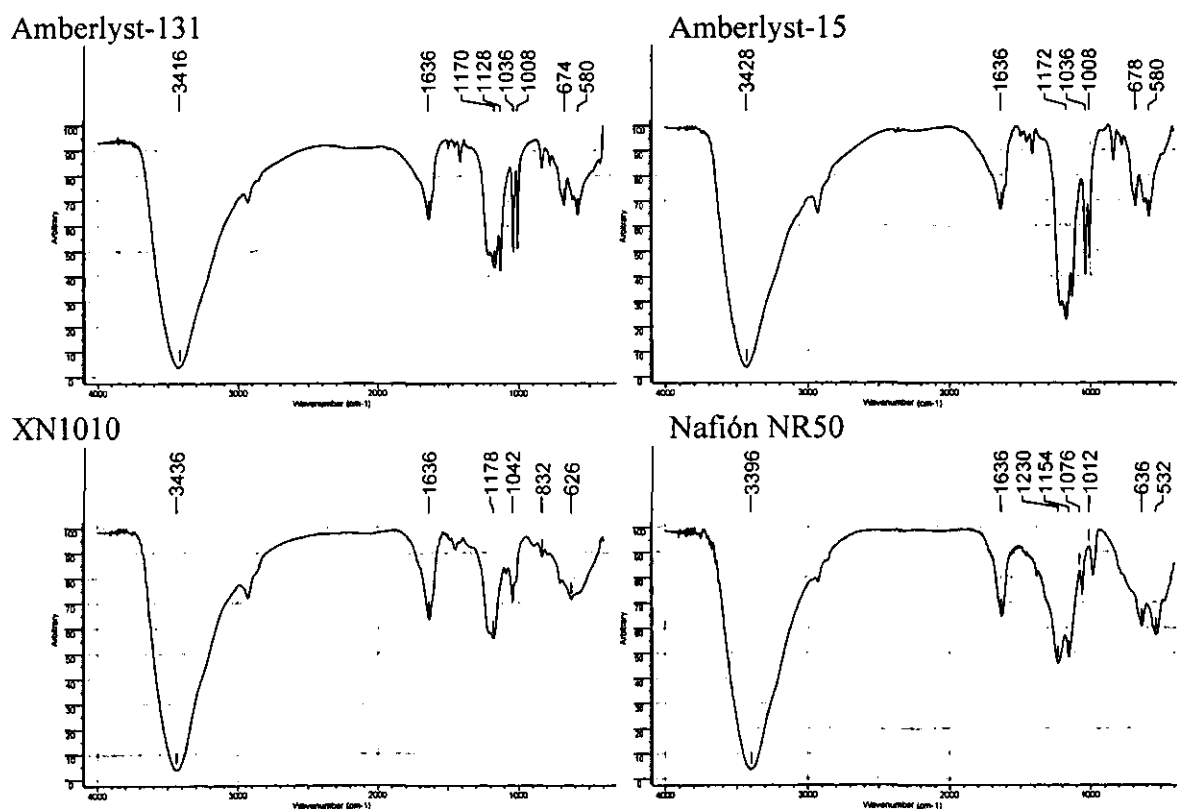


Figura 142. Espectros de infrarrojo para las resinas de intercambio iónico.

Los grupos sulfónicos usualmente presentan tres bandas en el infrarrojo una entre 1250-1160 cm^{-1} , otra entre 1080-1000 cm^{-1} y la tercera de 700-610 cm^{-1} [69]. Es posible asociar las bandas de 1213 cm^{-1} y 1170 cm^{-1} que aparecen en las resinas estireno-divinilbenceno a la primera región mencionada, mientras que para la segunda región la banda de 1036 cm^{-1} en Amberlyst-15 y Amberlyst-131 y la banda 1042 cm^{-1} en la XN1010 son las absorciones correspondientes a la segunda región, para la tercera región que identifica a los grupos sulfónicos no es tan marcada como las otras dos, pero es posible identificarla con las absorciones de 674 cm^{-1} y 625 cm^{-1} . Para la Nafión es posible identificar también las siguientes bandas asociadas a los grupos sulfónicos 1230 cm^{-1} , 1153 cm^{-1} , de la primera zona, 1059 cm^{-1} , correspondiente a la segunda zona y 636 cm^{-1} de la tercera zona.

La banda más notoria en todos los espectros es la que está alrededor de 3430 cm^{-1} para las resinas estireno-divinilbenceno y en 3397 cm^{-1} para la Nafión. Son varias las contribuciones a esta zona de los espectros entre ellas están las de los grupos hidroxilo (-OH) presentes en los grupos sulfónicos (-SO₂-OH), para este grupo la zona de absorción se encuentra entre 3800-3000 cm^{-1} [68]. Otra contribución se da en el caso de las resinas estireno-divinilbenceno, los enlaces C-H de la matriz polimérica tienen una banda de absorción entre 3450-2800 cm^{-1} . Por último una contribución más se da por la presencia del agua la cual presenta dos bandas una entre 3650-2930 cm^{-1} y otra más notoria en todos los análisis alrededor de 1635 cm^{-1} .

Conclusiones



pesar de haber estudiado catalizadores muy diferentes, tanto en su estructura como en su naturaleza, así como haberlos sometido a condiciones de operación muy diversas, es notorio que todos ellos presenten casi el mismo esquema de reacción.



omando en cuenta los resultados de la caracterización de la acidez de los catalizadores, se encuentra que no hay una correlación directa entre la cantidad total de sitios ácidos medidos (ya sea por TPD o quimisorción de amoníaco) y la actividad de cada catalizador. Esto debido a que los catalizadores empleados presentan una superficie heterogénea, lo que hace a uno o varios tipos de sitios los responsables de la reacción de propilación de benceno.



La desactivación también presenta una causa común en todos los catalizadores y es la acumulación de hidrocarburos pesados dentro de los poros de los sólidos, ya sea por la formación de compuestos derivados del propileno (en el caso de las alúminas) o por la formación de polialquilados de benceno propileno (en el caso de las resinas de intercambio).

Conclusiones.



En cuanto a las alúminas fluoradas fue posible identificar a través del TPD y la quimisorción de amoniaco diferencias entre los sitios ácidos de estos sólidos, de estos grupos de sitios fue posible identificar uno en particular que es el principal promotor de la reacción de alquilación, y se identifican en el TPD de amoniaco como la zona con un máximo de desorción entre $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a través de la quimisorción como el intervalo de temperaturas entre $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Para profundizar en el estudio de la heterogeneidad de la superficie y así obtener un catalizador con el tipo particular de sitios que alquilan al benceno, es importante hacer un estudio más detallado respecto de la preparación de las alúminas, ya que ni la cantidad de flúor impregnado sobre la alúmina ni la acidez total son propiedades que afecten directamente la actividad de éstos materiales.



Con respecto a las resinas de intercambio iónico los problemas de difusión no permiten comparar entre sí la actividad catalítica de estos materiales, además de que la temperatura de trabajo nos repercute en problemas de condensación en el catalizador.



Dado que las alúminas presentan una tendencia a formar oligómeros de propileno ($T > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) y las resinas forman polialquilados de benceno ($T < 150\text{ }^{\circ}\text{C}$), como consecuencia de la temperatura de trabajo, se sugiere que un catalizador para la alquilación de benceno que minimizara estos subproductos debería trabajar en una zona de temperatura intermedia entre estos sólidos ($T \sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Bibliografía

- 1) **“Refiners Have Several Options For Reducing Gasoline Benzene”**
A. R. Goelzer, A. Hernández-Robinson, S. Ram, A. A. Chin, M. N. Harandi
Oil and Gas Journal Sept. 13 1993, pp. 53-69.

- 2) **“Modificaciones a la Reformación Catalítica de Naftas para la Producción de Gasolinas Reformuladas”**
Luis Miguel Rodríguez Otal
Tesis Doctoral U.N.A.M., México D.F. 1998.

- 3) **“<http://search.epa.gov>”**
Búsqueda Rápida en Environmental Protection Agency (EPA)
Abril 2000.

- 4) **“Mobile Source Air Toxic Emissions. 1993 Motor Vehicle-Related Air Toxics Study”**
Environmental Protection Agency
<http://www.epa.gov/oms/toxics.htm>
Última Actualización Enero 2000.

- 5) **“Carcinogenic Effects of Benzene: An Update”**
EPA/600/P-97/001F
National Center for Environmental Assessment–Washington Office
Office of Research and Development
Environmental Protection Agency
Washington, DC, Abril 1998.

- 6) **“<http://www.epa.gov/ncea/benfrn.htm>”**
Carcinogenic Effects of Benzene: An Update (FRL-6107-2)
Environmental Protection Agency
Mayo 1998.

7) "Analysis of the Impacts of Control Programs on Motor Vehicle Toxics Emissions and Exposure in Urban Areas and Nationwide"

Volume I, Rpt No. EPA420-R-99-029

Volume II, Detailed Emissions and Exposure Estimates, Rpt No. EPA420-R-99-030

Environmental Protection Agency

Vía <http://www.epa.gov/oms/toxics.htm> copia en formato PDF

Noviembre 1999.

**8) "Toxicological Review Of Benzene (Noncancer Effects):
In Support Of Summary Information On The Integrated Risk Information
System (IRIS)"**

NCEA-S-0455

CAS No. 71-43-2

Environmental Protection Agency

Washington, DC, Septiembre 1998.

9) "Industrial and Laboratory Alkylations"

Albright L. F., Goldsby A. R.

. Capítulo 23 Alkylation of Benzene with Propylene over a Crystalline Alumina Silicate

E. F. Harper, D. Y. Ko, H. K. Lese, E. T. Sabourin, R. C. Williamson

ACS Symposium Ser. 55, pp. 371-396.

AICHe 1997.

**10) "Liquid-Phase Alkylation Of Benzene With Cyclohexene Over SiO₂-Grafted AlCl₃
Catalyst And Accelerating Effect Of Ultrasonic Vibration"**

Satoshi Sato, Fumio Nozaki, Shi-Jun Zhang, Ping Cheng

Applied Catalysis A: General 143 (1996), pp. 271-281.

**11) "Alkylation Of Benzene By Ethylene And The Transalkylation Of Polyethylbenzenes
On Boron Trifluoride Supported On Aluminosilicate"**

Yu. I. Kozorezov

Journal of Applied Chemistry of the USSR marzo 1990, vol. 63 no. 3, pp. 615-618.

Traducido por Plenum Publishing Co. del Zhurnal Prikladnoi Khimii.

12) "Benzene Propylation Catalyzed By Sulfonic Acid Resin"

R. B. Wesley B. C. Gates

Journal of Catalysis 34 1974, pp. 288-293.

13) "Alkylation Of Benzene With Propylene Catalyzed By Fluorined Alumina"

M. Vrinat, Y. Ben Taarit, L.M. Rodriguez, J. Alcaraz, M. Hernández
Applied Catalysis A: General 169 (1) 1998, pp. 15-27.

14) "Selection Of Type Y Cationic Zeolites For Diethylbenzene Conversions"

O. L. Knizhnikova, V. L. Baiburskii, S. N. Khadzhiev, I. L. Aleksandrova
Journal of Applied Chemistry of the USSR agosto 1990, vol. 63 no. 8, pp. 1748-1750.
Traducido por Plenum Publishing Co. del Zhurnal Prikladnoi Khimii.

15) "Role Of The Catalytic System Containing Ultrahigh-Silicon Zeolite In Alkylation Of Benzene With Ethylene"

L. A. Geieva, V. L. Baiburskii, S. N. Khadzhiev, I. L. Aleksandrova
Journal of Applied Chemistry of the USSR agosto 1989, vol. 62 no. 8, pp. 1691-1694.
Traducido por Plenum Publishing Co. del Zhurnal Prikladnoi Khimii.

16) "Alkylation Of Benzene Or Toluene With MeOH Or C₂H₄ Over ZSM-5 Or β -Zeolite: Effect Of The Zeolite Pore Openings And Of The Hydrocarbons Involved On The Mechanism Of Alkylation"

Panagiotis G. Smirniotis, Eli Ruckenstein
Industrial and Engineering Chemical Research 1995, 34, 1517-1528.

17) "Alkylation Of Aromatics On Zeolite Beta. Unusual Butylation Of Benzene With Isobutanol"

A. Mitra, S. Subramanian, D. Das, Satyanarayana, V. V. Chilukuri, D. K. Chakrabarty
Applied Catalysis A: General 153 (1997), pp. 233-241.

18) "Effect Of Pore Size And Aluminium Content On The Production Of Linear Alkylbenzenes Over HY, H ZSM-5 And H-ZSM-12 Zeolites: Alkylation Of Benzene With 1-Dodecene"

José Luis Gonçalves de Almeida, Michel Dufuax, Younes Ben Taarit, Claude Naccache
Applied Catalysis A: General 114 (1994), pp. 141-159.

19) "¹³C MAS NRM Mechanistic Study Of Benzene Alkylation With Propane Over Ga-Modified H-ZSM-5 Catalyst"

Irina I. Ivanova, Niels Blom, Eric G. Derouane
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 109 (1996), pp. 157-168.

20) "Isopropylation Of Benzene With 2-Propanol Over High-Silica Large-Pore Zeolite: NCL-1"

M. Sasidharan, K. Ramesh Reddy, Rajiv Kumar
Journal of Catalysis 154 1995, pp. 216-221.

21) "Selectivity To Cumene In The Alkylation Of Benzene With Isopropanol On A MCM-41/ γ -Al₂O₃ Catalyst"

J. Medina-Valtierra,, O. Zaldivar, M. A. Sánchez, J. A. Montoya, J. Navarrete, J. A. de los Reyes
Applied Catalysis A: General 166 (1998), pp. 387-392.

22) "Alkylation Of Benzene With Isopropanol Over Zeolite Beta"

K. S. N. Reddy, B. S. Rao, V. P. Shiralkar
Applied Catalysis A: General 95 (1993), pp. 53-63.

23) "Química Orgánica"

T.W.G. Solomons
Ed. Limusa, México 1987.

24) "Teoría Orbitalica de las Reacciones Químicas"

José Castells
Ed. Alhambra, España 1983.

25) "Disproportionation And Transalkylation Of Alkylbenzenes Over Zeolite Catalysts"

Tseng-Chang Tsai, Shang-Bin Liu, Ikai Wang
Applied Catalysis A: General 181 (1999), pp. 355-398.

26) "Kinetics Of Thermal Dealkylation Of Alkylnaphthalenes"

John C. Bixel, Lavaun S. Merril, V. Dean Allred, Alvin L. Benham
Industrial and Engineering Chemical Research and Development 1964, 3 no. 1, 78-84.

27) "Oligomerization Of Propene On An Alumoxane-Grafted MCM-41 Host With Bis(Cyclopentadienyl)Zirconium Dimethyl(Cp₂Zr(CH₃)₂)"

L. Van Looveren, D. E. De Vos, K. A. Vercruysse, D. F. Geysen, B. Janssen, P. A. Jacobs
Catalysis Letters 56 1998, pp. 53-56.

28) "Catalytic Oligomerization Of Ethylene To Lower α -Olefins By The Catalyst System DPA(Na)/NiCl₂ 6H₂O/Zn"

Dong-bing Liu, Da-gang Li

Applied Catalysis A: General 166 (1998), pp. L255-L258.

29) "Symposium of Alkylation, Aromatization, Oligomerization and Isomerization of Short Chain Hydrocarbons Over Heterogeneous Catalysts"

Volumen 36, No. 4, Agosto 1991.

División of Petroleum Chemistry.

Parte 8. Olefin Oligomerization Kinetics Over ZSM-5

R. J. Quann, F. J. Krambeck

, pp. 143-161.

30) "Hydroisomerization And Cracking of n-Octane and C₈ Isomers on Ni-Containing Zeolites"

Alois Lugstein, Andreas Jentys, Hannelore Vinek

Applied Catalysis A: General 176 (1999), pp. 119-128.

31) "Transformation Of C₆ Hydrocarbons Over Sulfated Zirconia Catalysts"

S. Coman, V. Pârvulescu, P. Grange, V. I. Pârvulescu

Applied Catalysis A: General 176 (1999), pp. 45-62.

32) "Effect Of Water In The Performance Of The 'Solid Phosphoric Acid' Catalyst For Alkylation Of Benzene To Cumene And For Oligomerization Of Propene"

Fabricio Cavan, Gianni Giortti, Giuseppe Terzoni

Applied Catalysis A: General 97 (1993), pp. 177-196.

33) "Fe-MFI Zeolite Catalyzed C₃ Alkylation Of Benzene"

J. Das, Y. S. Bhat, A. B. Halgeri

Catalysis Letters 32 1995, pp. 319-325.

34) "Handbook Of Petroleum Refining Processes"

Robert A. Meyers

Part 1 Alkylation and Polymerization

Howard Lerner/J. W. Wallace H. E. Gimpel/ et all.

Mc Graw-Hill, pp. 1.1-1.65. E.U.A 1997.

35) "El Análisis Detallado De Hidrocarburos En Gasolina Y Su Confirmación Por Técnicas Espectrométricas"

Ing. Miguel Agustín Domínguez Barrón
Tesis de Maestría U.N.A.M., México D.F. 2000.

36) "Alkylation Of Benzene With Propene To Produce Cumene Over A Nickel / γ Alumina Catalyst"

Jian Panming, Wang Qiuying, Zhu Chao, Xu Yanhe
Applied Catalysis A: General 91 (1992), pp. 125-129.

37) "Solid Acid Catalysts From Clays: Cumene Síntesis By Benzene Alkylation With Propene Catalyzed By Cation Exchange Aluminum Pillared Clays"

Andrea Geatti, Maurizio Lenarda, Loretta Storaro, Renzo Ganzerla, Michele Perissinotto
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 121 (1997), pp. 111-118.

38) "Alkylation Of Benzene Catalyzed By Supported By Heteropolyacids"

Alberto de Angelis, Stefano Amarilli, Donatella Berti, Luciano Montanari, Carlo Perego
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 146 (1999), pp. 37-44.

39) "Fluorinated Alumina: Characterization Of Acid Sites And Relationship Between Acidity And Activity In Benzene Alkylation"

L.M. Rodriguez, J. Alcaraz, M. Hernandez, M. Dufaux, Y Ben Taârit, M. Vrinat, ,
Applied Catalysis A: General 189 (1) 1999, pp. 53-61.

40) "The Many Faces Of Ion-Exchange Resins"

James T. McNutty
Chemical Engineering junio 1997, pp. 94-100.

41) "Interaction Of Reaction And Mass Transfer In Ion-Exchange Resin Catalysts"

Son-Ki Ihm, Jou-Hyeon Ahn, Young-Do Jo
Industrial and Engineering Chemical Research 1996, 35, 2946-2954.

42) "Heterogeneous Catalysis By Solid Superacids. 3. Alkylation Of Benzene And Transalkylation Of Alkylbenzenes Over Graphite-Intercalated Lewis Acid Halide And Prefluorinated Resin-Sulfonic Acid (Nafion-H) Catalysts"

George A. Olah, Joseph Kaspi, Josef Bukala
Journal of Organic Chemistry vol. 42 no. 26 1977, pp. 4187-4191.

- 43) **“Solid Superacids”**
Kasushi Arata
Advances in Catalysis vol. 37 1990, pp. 165-212.
- 44) **“Amberlyst-15. Synthetic Resin Catalyst”**
Rohm and Haas Co.
Technical Bulletin 1978.
- 45) **“Syntheses and Separations Using Functional Polymers”**
Sherrington D. C., Hodge P.
Capítulo 1 Synthesis and Structure of Polymer Supports
Guyot A.
pp. 1-42.
Capítulo 4 Design and Industrial Application of Polimeric Acid Catalysts
Widdecke H.
pp. 149-180.
John Wiley & Sons. 1988.
- 46) **“Reaction And Mass Transfer In A Macroreticular Resin Catalyst”**
Son-Ki Ihm, Sung-Sup Suh, In-Hwan Oh
Journal of Chemical Engineering of Japan vol. 15 no. 3 1982, pp. 206-210.
- 47) **“Alquilación De Isobutano Con Butenos Para La Producción De Gasolina De Alto Número De Octano”**
Oscar Hernández Meléndez
Tesis de Licenciatura U.N.A.M., México D.F. 1998.
- 48) **“Diseño y Construcción de un Equipo de Desorción por Temperatura Programada (TPD) para la Caracterización de Catalizadores Ácidos”**
Alberto Rosas Aburto
Tesis de Licenciatura U.N.A.M., México D.F. 1997.
- 49) **“Mejoras al Proceso de Alquilación de Benceno con Propileno para Obtener Gasolinas Reformuladas. Efecto de las Condiciones de Operación”**
Walter Gabriel Murguía Leiva
Tesis de Licenciatura U.N.A.M., México D.F. 1998.

- 50) "Mass Transfer Effects In Liquid-Phase Alkylation Of Benzene With Zeolite Catalysts"**
C. Ercan, F. M. Dautzenberg, C. Y. Yeh, H. E. Barner
Industrial and Engineering Chemical Research 1998, 37, 1724-1728.
- 51) "Shape-Selective Reactions With Zeolite Catalysts"**
Warren W. Kaeding, Robert E. Holland
Journal of Catalysis 109 1988, pp. 217-220.
- 52) "Alkylation Of Benzene With Olefins In Presence Of AlX_3 - MX_n Catalytic Systems"**
M. F. Polubentseva, I. I. Tolmacheva, V. V. Saraev, V. V. Duganova, V. G. Lipovich
Journal of Applied Chemistry of the USSR abril 1990, vol. 60 no. 4, pp. 816-819.
Traducido por Plenum Publishing Co. del Zhurnal Prikladnoi Khimii.
- 53) "Effect Of Surface Fluorination With $CClF_3$ On Catalytic Activity Of SiO_2 - Al_2O_3 For Alkylation Of Benzene With Propene"**
Akito Kurosaki, Susumu Okasaki
Bulletin of the Chemical Society of Japan vol. 63 no. 8 1990, pp. 2363-2367.
- 54) "Chlorinated Alumina As An Alkylation Catalyst: Influence Of Superficial HCl"**
G. Clet, J. M. Goupil, G. Szabo, D. Cornet
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 148 (1999), pp. 253-264.
- 55) "Alquilación De Isoparafinas Con Olefinas Ligeras En Presencia De Catalizadores Ácidos Sólidos"**
David Peralta Solorio.
Tesis de Licenciatura U.N.A.M., México D.F. 1997.
- 56) "Activity Difference Between The Internal And External Sulfonic Groups Of Macroreticular Ion-Exchange Resin Catalysts In Isobutylene Hydration"**
Son-Ki, Moon-Jo Chung, Kun-You Park
Industrial and Engineering Chemical Research 1995, 27 no. 1, 41-45.

- 57) **“Testing The Catalyst”**
CE REFRESHER
Catalyst Engineering 4.
James W. Fulton.
Chemical Engineering, Octubre 13 de 1986, pp. 71-77.
- 58) **“The Properties of Gases & Liquids”**
R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling
Mc Graw-Hill. Singapore 1988.
- 59) **Programa de Computadora**
“EQFASES ver. 2.02”
I.Q. Guzmán Reyna A., M.C. Barragán Aroche Fernando, Dr. Enrique Bazúa Rueda
Facultad de Química U.N.A.M. 1998.
- 60) **“Preparation, Structure and Morphology of Polymer Supports”**
D. C. Sherrington
Chemical Communications, 1998, pp. 2275-2286
- 61) **“Characterization of Catalytic Materials”**
Israel E. Wachs, Lee E. Fitzpatrick
Butterworth-Heinemann
- 62) **“High-Temperature Deformation And Structure Change of Al₂O₃ And Y-ZrO₂”**
A. Kumao, N. Nakamura, H. Endoh, Y. Okamoto, M. Suzuki
Electron Microscopy 1998
Paper presented at ICEM14, Cancún México, 31 Agosto – 4 Septiembre 1998.
Symposium Z, Volumen II
- 63) **“Characterization of Micro- And Mesoporous Solids By Physisorption Methods And Pore-Size Analysis”**
Sebastian Storck, Helmut Bretinger, Wilhelm F. Maier
Applied Catalysis A: General 174 (1998), pp. 137-146.
- 64) **“Characterization of Heterogeneous Catalysts”**
Francis Delannay
Marcel Dekker, Inc.

- 65) **“A Characterization Study Of The Surface Acidity Of Solid Catalysts By Temperature Programmed Methods”**
Francesco Arena, Roberto Dario, Adolfo Parmaliana
Applied Catalysis A: General 170 (1998), pp. 127-137.
- 66) **“Principles Of Adsorption And Reaction On Solid Surfaces”**
R. I. Masel
John Wiley & Sons, 1996.
- 67) **“Adsorption Of Propene On NaX Zeolite Exchanged With Zn²⁺ and Cu²⁺”**
A. Khelifa, Z. Derriche, A. Bengueddach
Applied Catalysis A: General 178 (1999), pp. 61-68.
- 68) **“Catalyst Characterization. Physical Techniques for Solid Materials”**
Imelik B., Vedrine J. C.
Capítulo 2 Infrared Spectroscopy
Coudurier G., Lefebvre F.
pp. 11-44.
Capítulo 22 Thermal Methods: Calorimetry, Differential Thermal Analysis and Thermogravimetry
Auroux A.
pp. 611-650.
Plenium Press 1994.
- 69) **“Espectroscopía Infrarroja”**
Conley R. T.
Editorial Alhambra, 1979.
- 70) **“Characterization Of Amberlyst 15”**
Robert Kunin, Erich F. Meitzner, James A. Oline, Sallie A. Fisher, Norman Frisch
Industrial and Engineering Chemical Research and Development 1962, 1 no. 2, 140-144.
- 71) **“Chemical Reactor Analysis And Design”**
Froment G. F., Bischoff B. K.
pp. 160-163
John Wiley & Sons. 1990
- 72) **“Anomalous Behavior Of Cumene Cracking In Small-Pore Catalysts”**
Dady B. Dadyburjor, Akshay Bellare
Journal of Catalysis 126 1990, pp. 261-266.

- 73) **“The Active Site Of Acidic Aluminosilicate Catalysts”**
W. O. Haag, R. M. Lago, P. B. Weisz
Nature vol. 309 14 junio 1984, pp. 589-591.
- 74) **“Modeling Heterogeneous Catalytic Reactor For Benzene Alkylation With Propylene”**
V. N. Pisarenko, Nguen Ba Tien, Yu. A. Komissarov
Russian Journal of Applied Chemistry, vol. 70 No. 4 1997 pp. 610-614.
Traducido por Plenum Publishing Co. del Zhurnal Prikladnoi Khimii
- 75) **“Cumene By Catalytic Distillation”**
J. D. Shoemaker, E. M. Jones
Hydrocarbon Processing, Junio 1987, pp. 57-58.
- 76) **“<http://uncweb.carl.org>”**
Diciembre 2000.
- 77) **“<http://www.elsevier.com>”**
Diciembre 2000.
- 78) **“<http://www.academicpress.com>”**
Diciembre 2000.
- 79) **“<http://www.ine.gob.mx>”**
Datos estadísticos. Instituto Nacional de Ecología dependiente de la SEMARNAP.
Última Actualización 14/04/2000.
- 80) **“<http://www.semarnap.gob.mx>”**
Normas Oficiales Mexicanas. Secretaria del Medio Ambiente Recursos Naturales y Pesca
Última Actualización 14/04/2000.

81) "Norma Oficial Mexicana. Nom-042-Ecol-1999

Que Establece Los Límites Máximos Permisibles De Emisión De Hidrocarburos No Quemados, Monóxido De Carbono, Óxidos De Nitrógeno Y Partículas Suspendidas Provenientes Del Escape De Vehículos Automotores Nuevos En Planta, Así Como De Hidrocarburos Evaporativos Provenientes Del Sistema De Combustible Que Usan Gasolina, Gas Licuado De Petróleo, Gas Natural Y Diesel De Los Mismos, Con Peso Bruto Vehicular Que No Exceda Los 3,856 Kilogramos"

Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca
1999.

82) "Norma Oficial Mexicana. Nom-EM-132-Ecol-1998

Que Establece Las Características Del Equipo Y El Procedimiento De Medición Para La Verificación De Los Límites De Emisión De Contaminantes, Provenientes De Los Vehículos Automotores En Circulación Que Usan Gasolina, Gas Licuado De Petróleo, Gas Natural U Otros Combustibles Alternos"

Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca
1998.

83) "Norma Oficial Mexicana. Nom-041-Ecol-1999

Que Establece Los Límites Máximos Permisibles De Emisión De Gases Contaminantes Provenientes Del Escape De Los Vehículos Automotores En Circulación Que Usan Gasolina Como Combustible"

Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca
1999.

84) "Norma Oficial Mexicana. Nom-086-Ecol-1994

Contaminación atmosférica-Especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles"

Secretaría de Desarrollo Social
1994.

85) Programa de Computadora

"Mathcad PLUS 6.0"

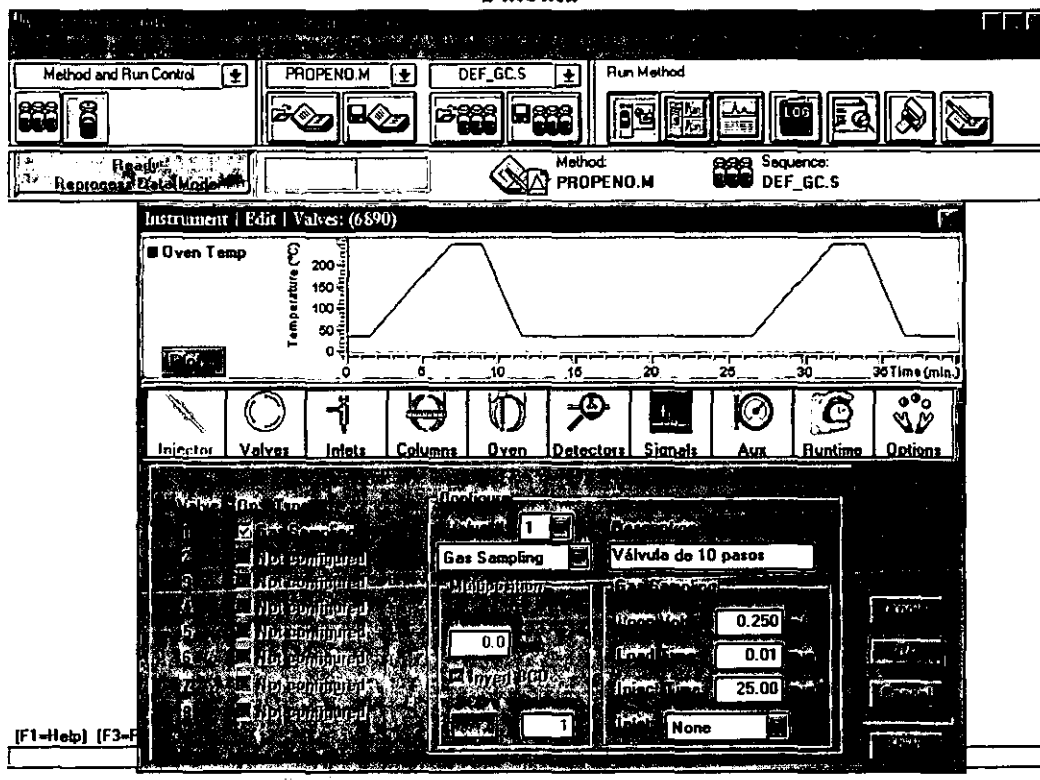
MathSoft Inc.
1995.

Apéndice A. Análisis Cromatográfico.



Las condiciones de operación y análisis cromatográfico se muestran a continuación como aparecen en el software de la Chemstation, el título previo a cada imagen indica a que parte del cromatógrafo se refiere. Solo se hará una distinción para la columna y el horno del cromatógrafo para el método que emplea la columna de 30 m y la de 100 m.

Válvula



Injector

Method and Run Control | PROPENO.M | DEF_GC.S | Run Method

Method: PROPENO.M | Sequence: DEF_GC.S

Instrument | Edit | Inlets: (6890)

Oven Temp (°C) vs Time (min) graph showing a temperature profile with ramps and holds.

Injector | Valves | Inlets | Columns | Oven | Detectors | Signals | Aux | Runtime | Options

Split: N2
Pressure: 8.2
Total Flow: 0.0

[F1-Help] [F3-F...]

Columna HP-5 de 30 metros

Method and Run Control | PROPENO.M | DEF_GC.S | Run Method

Method: PROPENO.M | Sequence: DEF_GC.S

Instrument | Edit | Columns: (6890)

Oven Temp (°C) vs Time (min) graph showing a temperature profile with ramps and holds.

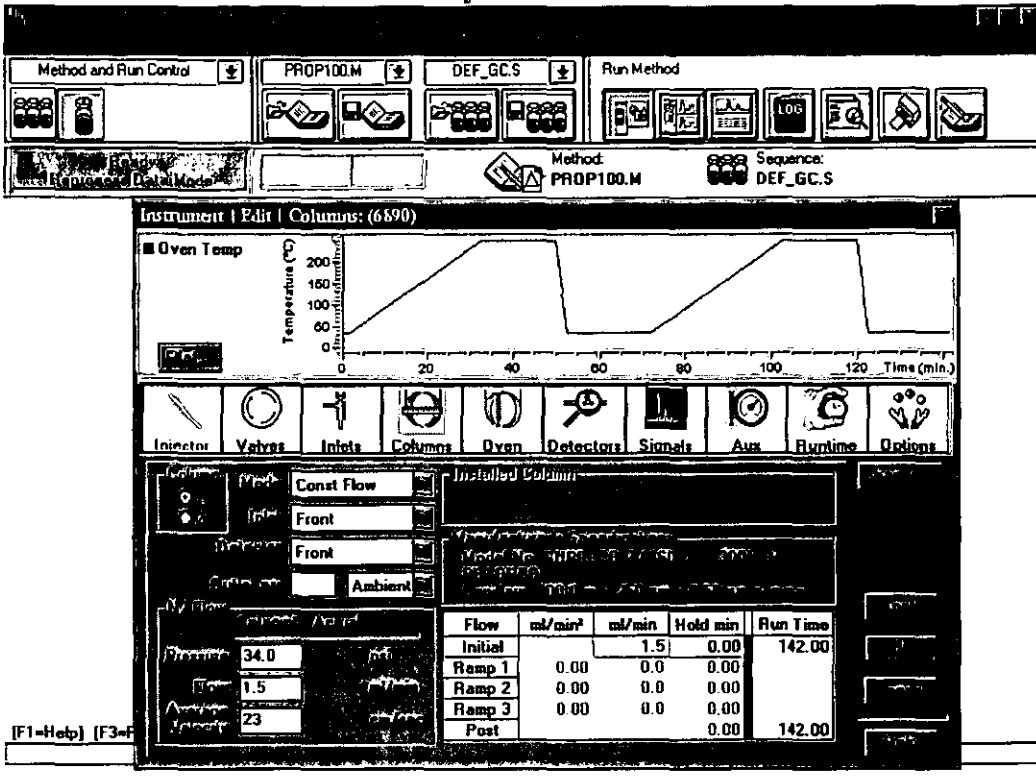
Injector | Valves | Inlets | Columns | Oven | Detectors | Signals | Aux | Runtime | Options

Flow: 2.0
Pressure: 32

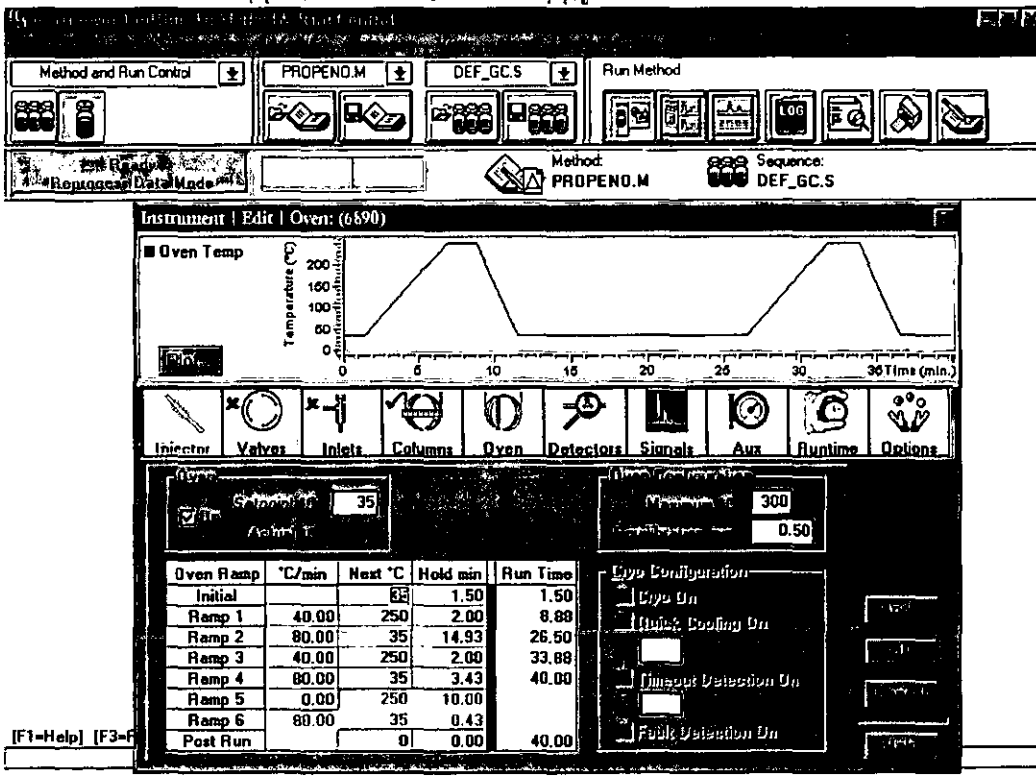
Flow	ml/min	ml/min	Hold min	Run Time
Initial	2.0	0.0	0.00	39.99
Ramp 1	0.00	0.0	0.00	
Ramp 2	0.00	0.0	0.00	
Ramp 3	0.00	0.0	0.00	
Post			0.00	39.99

[F1-Help] [F3-F...]

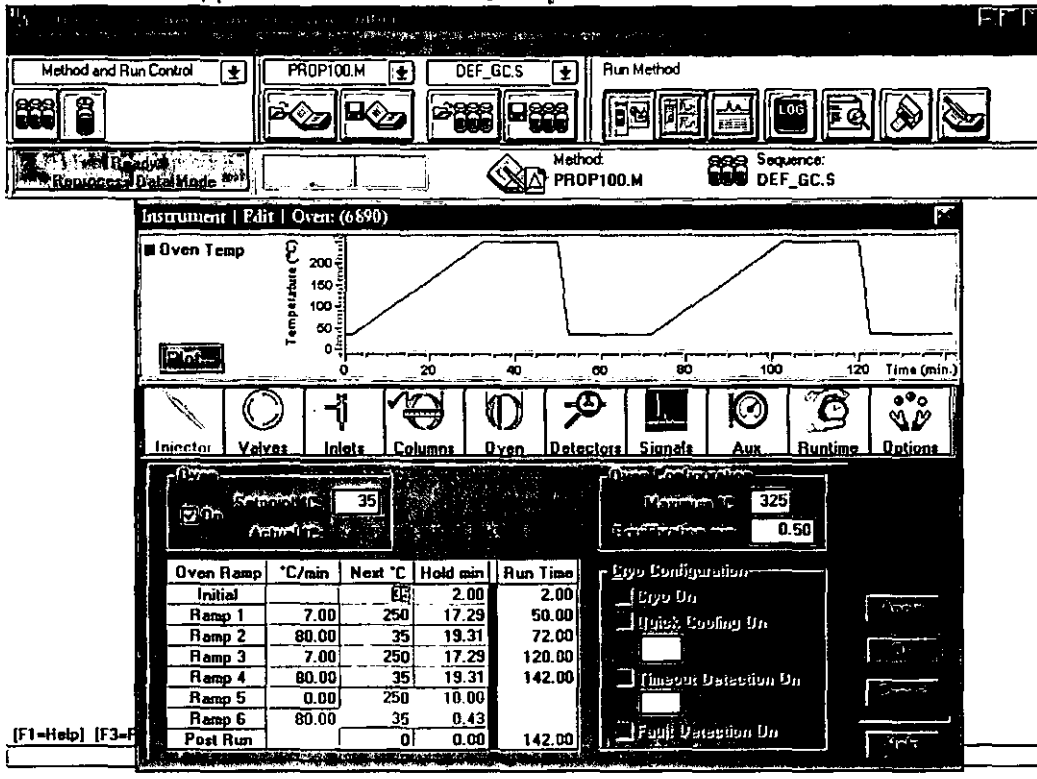
Columna SUPELCO de 100 metros



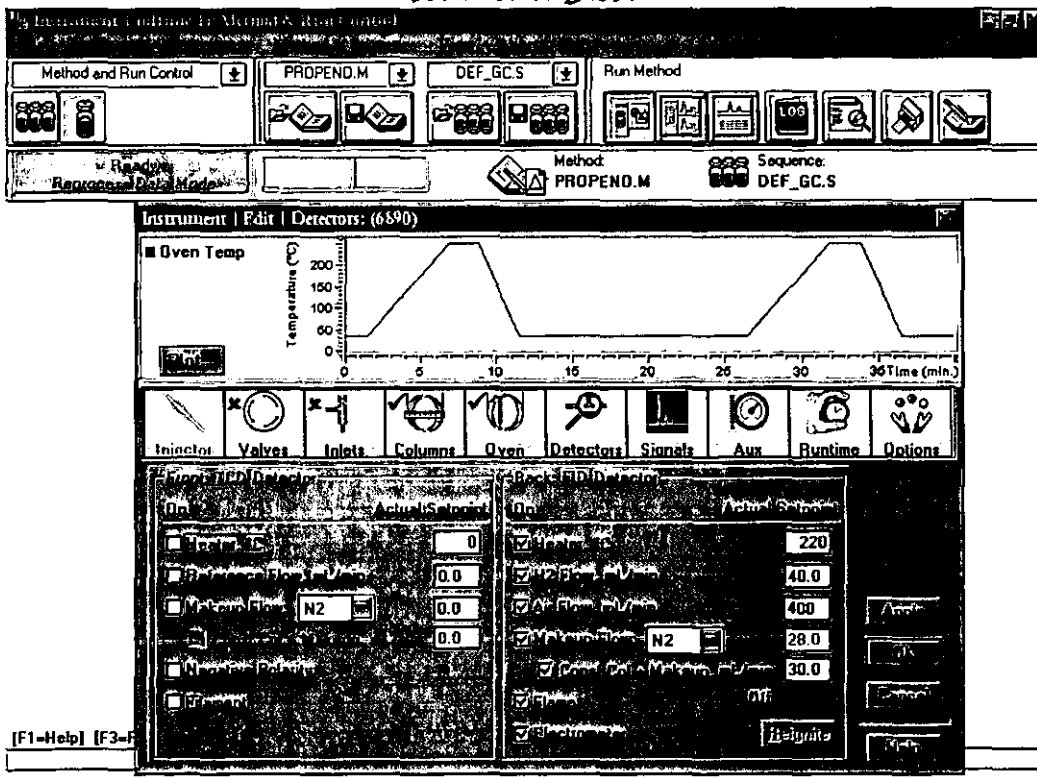
Horno con la Columna HP-5 de 30 metros



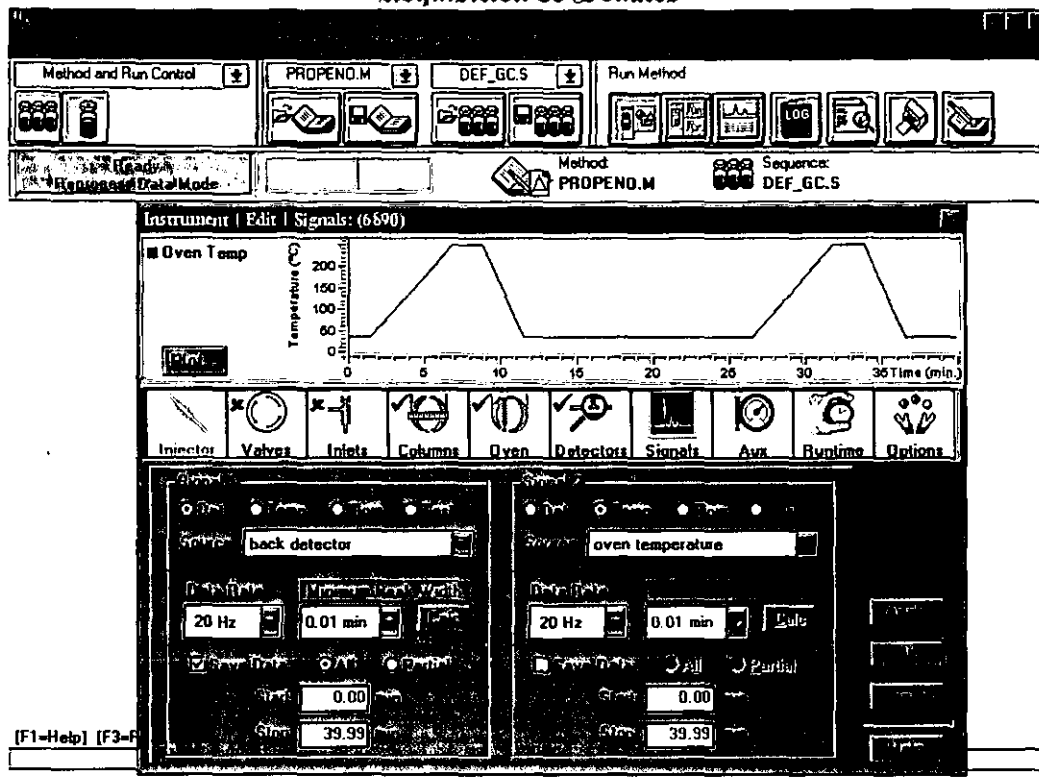
Horno con la columna SUPLECO de 100 metros



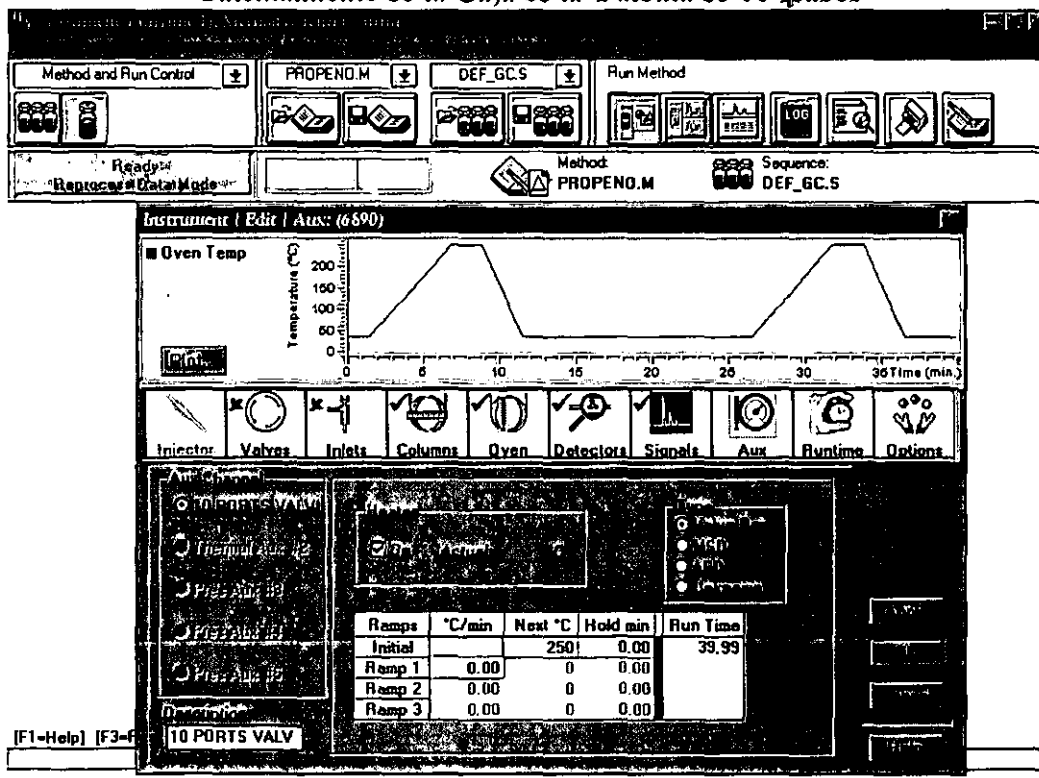
Detector de FID



Adquisición de Señales



Calentamiento de la Caja de la Válvula de 10 Pasos



Control para Accionar la Válvula de Inyección

Method and Run Control | PROPENO.M | DEF_GC.S | Run Method

Ready | Replaces Data Mode | Method: PROPENO.M | Sequence: DEF_GC.S

Instrument | Edit | Runtime: (6890)

Oven Temp

Temperature (°C)

Time (min.)

Injector | Valves | Inlets | Columns | Oven | Detectors | Signals | Aux | Runtime | Options

Time (min.)	Valve	Direction
0.00	1	Dn
0.00	Valva	On

[F1=Help] [F3=...]

Eventos de Integración

Instrument 1 (offline 1): Data Analysis PROPENO.M, No Data File loaded

No Signals Loaded

Manual Events | Events: RID1BISpecific

Time	Integration Events	Value
Initial	Slope Sensitivity	10
Initial	Peak Width	0.02
Initial	Area Reject	1
Initial	Height Reject	0.5
Initial	Shoulders	OFF
0.000	Integration	ON
10.000	Integration	ON

[F1=Help] [F3=Recall] [F5=StartRun] [F6=StartSeqRun] [F8=Stop] [F11=NextWindow]

Apéndice B. Estudio Termodinámico.

B Para generar un modelo termodinámico que permita predecir los datos experimentales, es necesario tomar en cuenta el esquema de reacción, figuras 75 y 76. A partir de simplificar éste esquema de reacción se toman los compuestos más representativos, uno por cada familia de compuestos. El esquema de reacción simplificado queda de la siguiente forma:

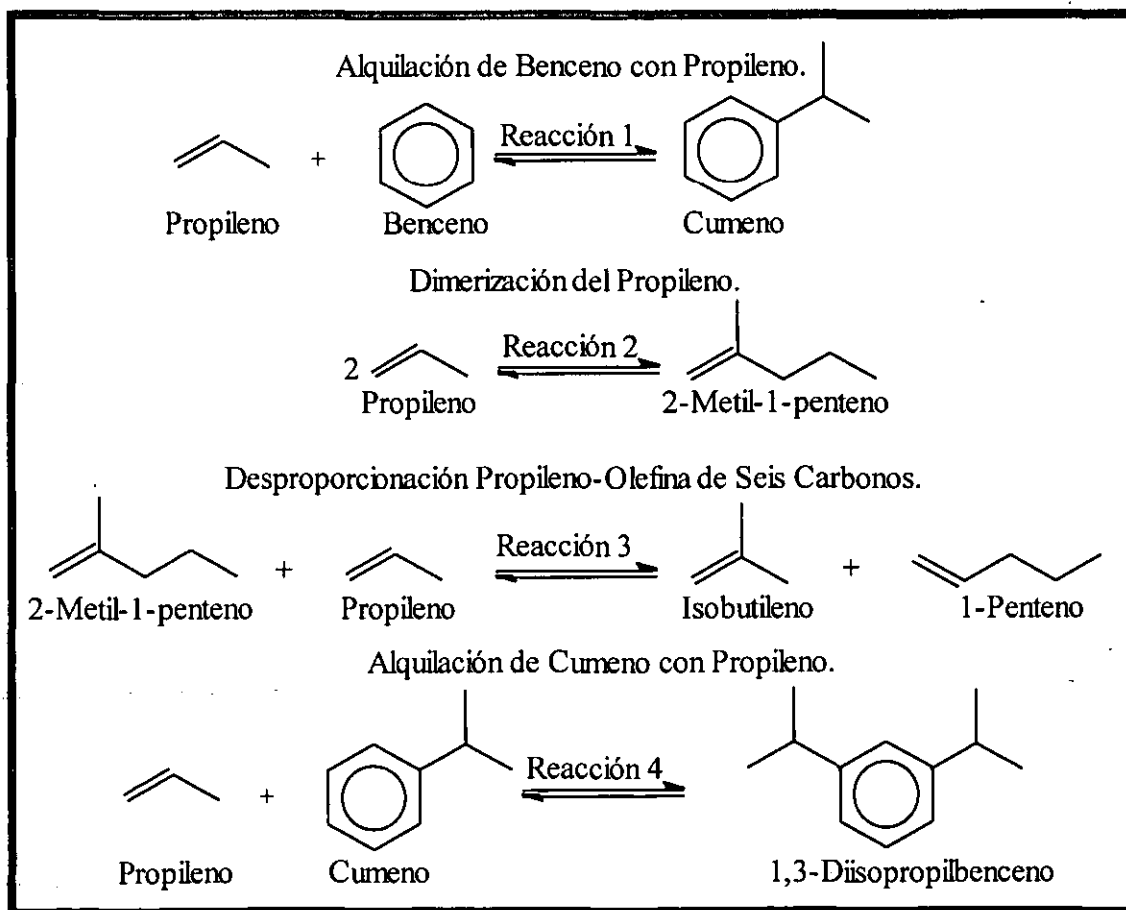


Figura 143. Esquema de reacción simplificado usado en el cálculo de las constantes de equilibrio termodinámicas.

Para calcular las constantes de equilibrio son necesarias algunas propiedades termodinámicas de los compuestos que se toman en cuenta en el esquema de reacción simplificado. Estas propiedades se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 49. Propiedades termodinámicas de algunos productos de la propilación de benceno.

COMPUESTOS	CpA	CpB	CpC	CpD	ΔH°	ΔG°
	cal / mol K				Kcal / mol	Kcal / mol
Propileno	42.081	0.8860	5.602E-02	-2.771E-05	4.88	14.99
Isobutileno	56.108	3.8340	6.698E-02	-2.607E-05	-4.04	13.88
1-Penteno	56.108	-0.7150	8.436E-02	-4.754E-05	-0.03	17.04
2-Metil-1-Penteno	56.108	4.3750	6.123E-02	-1.675E-05	-2.67	15.05
Benceno	56.108	0.1050	7.054E-02	-2.431E-05	-1.67	15.74
Cumeno	70.135	5.1930	9.290E-02	-4.794E-05	-6.92	17.87
1,3-Diisopropilbenceno	72.151	-2.2750	1.210E-01	-6.519E-05	-36.92	-3.54

Las ecuaciones que se emplean para calcular las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas son las siguientes:

$$\Delta G^\circ = \sum_{i=1}^{NC} (\nu_i \Delta G_i^\circ) \quad \Delta H^\circ = \sum_{i=1}^{NC} (\nu_i \Delta H_i^\circ)$$

$$\Delta a = \sum_{i=1}^{NC} (\nu_i CpA) \quad \Delta b = \sum_{i=1}^{NC} (\nu_i CpB) \quad \Delta c = \sum_{i=1}^{NC} (\nu_i CpC) \quad \Delta d = \sum_{i=1}^{NC} (\nu_i CpD)$$

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{R T^\circ} \quad W_1 = \ln K^\circ + \frac{\Delta H^\circ}{R T^\circ} \left(1 - \frac{T^\circ}{T} \right)$$

$$W_2 = \frac{\Delta a}{R} \left(1 - \frac{T^\circ}{T} - \ln \left(\frac{T}{T^\circ} \right) \right) \quad W_3 = \frac{\Delta b T^\circ}{2 R} \left(\frac{T}{T^\circ} + \frac{T^\circ}{T} - 2 \right)$$

$$W_4 = \frac{\Delta c (T^\circ)^2}{6 R} \left(\left(\frac{T}{T^\circ} \right)^2 + 2 \frac{T^\circ}{T} - 3 \right) \quad W_5 = \frac{\Delta d (T^\circ)^3}{12 R} \left(\left(\frac{T}{T^\circ} \right)^3 + 3 \frac{T^\circ}{T} - 4 \right)$$

$$K(T) = \exp^{[W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_5]} \quad \text{AB.1}$$

Donde C_pA , C_pB , C_pC y C_pD corresponde a las constantes para calcular la capacidad calorífica (cal / mol K), ΔH° y ΔG° son la entalpía y la energía libre de formación de cada compuesto (cal / mol K), $T^\circ = 298.2$ K temperatura de referencia, $R = 1.9872$ cal / mol K, ν_i es el coeficiente estequiométrico en la reacción respectiva del compuesto "i", desde 1 hasta el número de componentes (NC), positivo para productos y negativo para reactivos (esquema de reacción simplificado), K° constante de equilibrio de la reacción respectiva a la temperatura de referencia, $K_{(T)}$ la constante de equilibrio de la reacción respectiva a la temperatura T.

Por otro lado al equilibrio podemos expresar las moles de cada componente en función de la coordenada de reacción (ϵ_j):

Definimos las moles presentes de cada compuesto

$$Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = \frac{n^\circ_{\text{Propileno}}}{n^\circ_{\text{Benceno}}}$$

$$n_{\text{Propileno}} = n^\circ_{\text{Propileno}} - \epsilon_1 - 2\epsilon_2 - \epsilon_3 - \epsilon_4 \quad n_{\text{Benceno}} = n^\circ_{\text{Benceno}} - \epsilon_1$$

$$n_{\text{Cumeno}} = \epsilon_1 - \epsilon_4 \quad n_{1,3\text{-Diisopropilbenceno}} = \epsilon_4 \quad n_{2\text{-Metil-1-Penteno}} = \epsilon_2 - \epsilon_3$$

$$n_{\text{Isobutileno}} = \epsilon_3 \quad n_{1\text{-Penteno}} = \epsilon_3$$

las moles totales en el sistema

$$n_T = n^\circ_{\text{Propileno}} + n^\circ_{\text{Benceno}} - \epsilon_1 - \epsilon_2 - \epsilon_4$$

Se calcula la $K_{(T)}$ para cada reacción desde 300 °C hasta 425 °C para las cuatro reacciones propuestas a partir de la ecuación AB.1). Se sustituye en cada ecuación el valor de la $K_{(T)}$ y se iguala con la relación que expresa las moles de cada compuesto en términos de las coordenadas de reacción (ϵ_j).

Las constantes de equilibrio para cada reacción

$$K_{(T)}^j = \prod_{i=1}^{NC} \left[\frac{P_i}{P^0} \right]^{v_i}$$

donde P_i = Presión parcial del componente "i" = $P y_i = P \frac{n_i}{n_T}$

$P^0 = 1 \text{ bar}$ = Presión de Referencia $j = 1 \dots 4$ Índice de la Reacción

Alquilación de Benceno

$$K_{(T)}^1 = \frac{n_T [n_{\text{Cumeno}}]}{P [n_{\text{Benceno}}] [n_{\text{Propileno}}]} = \frac{[n^{\circ}_{\text{Propileno}} + n^{\circ}_{\text{Benceno}} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_4] [\varepsilon_1 - \varepsilon_4]}{P [n^{\circ}_{\text{Benceno}} - \varepsilon_1] [n^{\circ}_{\text{Propileno}} - \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4]}$$

Dimerización del Propileno

$$K_{(T)}^2 = \frac{n_T [n_{2\text{-Metil-1-Penteno}}]}{P [n_{\text{Propileno}}]^2} = \frac{[n^{\circ}_{\text{Propileno}} + n^{\circ}_{\text{Benceno}} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_4] [\varepsilon_2 - \varepsilon_3]}{P [n^{\circ}_{\text{Propileno}} - \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4]^2}$$

Formación del Buteno y el Penteno

$$K_{(T)}^3 = \frac{[n_{\text{Isobutileno}}] [n_{1\text{-Penteno}}]}{[n_{2\text{-Metil-1-Penteno}}] [n_{\text{Propileno}}]} = \frac{[\varepsilon_3]^2}{[\varepsilon_2 - \varepsilon_3] [n^{\circ}_{\text{Propileno}} - \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4]}$$

Alquilación de Cumeno

$$K_{(T)}^4 = \frac{n_T [n_{1,3\text{-Diisopropilbenceno}}]}{P [n_{\text{Cumeno}}] [n_{\text{Propileno}}]} = \frac{[n^{\circ}_{\text{Propileno}} + n^{\circ}_{\text{Benceno}} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_4] [\varepsilon_4]}{P [\varepsilon_1 - \varepsilon_4] [n^{\circ}_{\text{Propileno}} - \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4]}$$

Lo que se tiene es un sistema de cuatro ecuaciones ($K_{(T)}^j$, $j = 1 \dots 4$) y de cuatro incógnitas (ε_j , $j = 1 \dots 4$), el cual se resuelve para cada temperatura a partir de un método de Newton [85]. Es importante recordar que estos valores de conversión al equilibrio dependen de la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}}$. A partir de estos datos es posible calcular la conversión de los reactivos al equilibrio para cada temperatura. En las siguientes figuras se comparan los resultados de los cálculos de conversión de reactivos al equilibrio con los resultados experimentales correspondientes a las pruebas con el catalizador ALF-1 a diferentes temperaturas, figuras 51, 52 y 53.

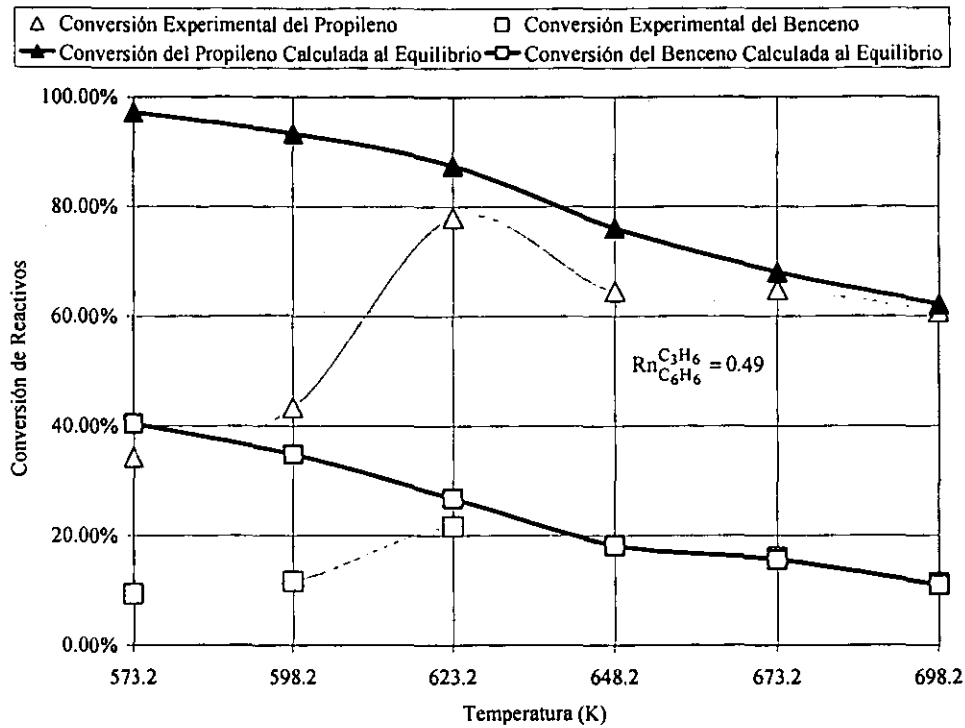


Figura 144. Comparación de los valores de conversión experimentales con ALF-1 contra los calculados al equilibrio a diferentes temperaturas. $Rn_{C_3H_6/C_6H_6} = 0.49$.

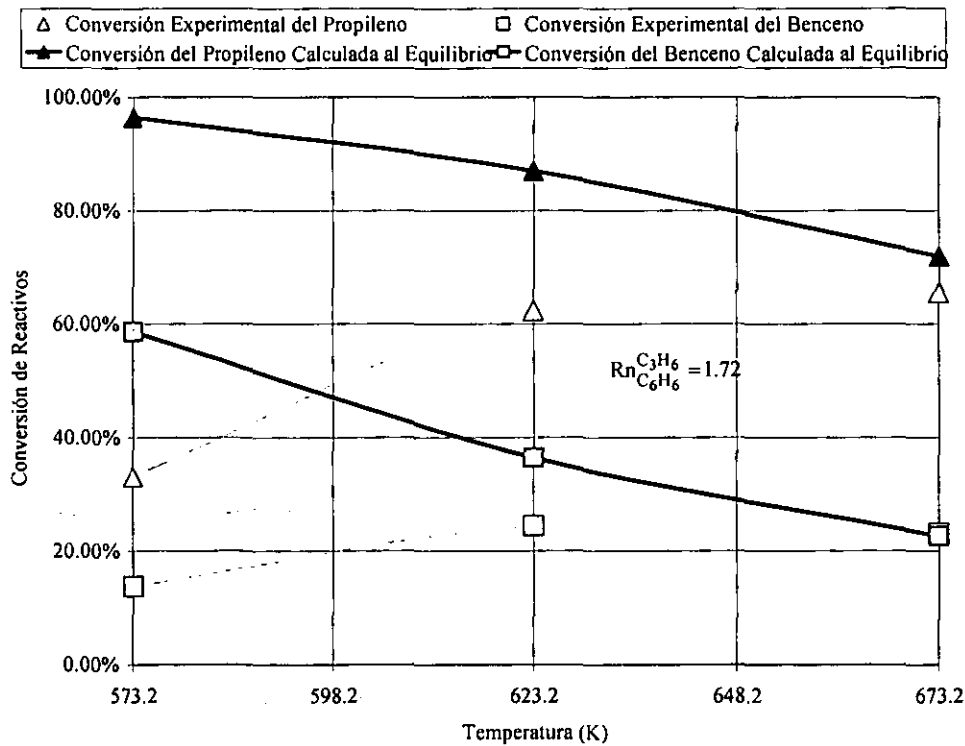


Figura 145. Comparación de los valores de conversión experimentales con ALF-1 contra los calculados al equilibrio a diferentes temperaturas. $Rn_{C_3H_6/C_6H_6} = 1.72$.

En la figura 144, para la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.49$ se observa como a partir de 623.2 K (350 °C) los valores de conversiones de reactivos se aproximan mucho a los calculados a partir de las constantes de equilibrio. De hecho esta gráfica sugiere que la existencia de un máximo de conversión visto experimentalmente a 623.2 K se debe a que las condiciones de operación están muy cercanas a las condiciones de equilibrio, por ello después de ésta temperatura disminuyen los valores de conversión del propileno y del benceno experimentales ya que corren paralelos a la curva de conversiones al equilibrio.

En la figura 145, para la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 1.72$ no es sino hasta los 673.2 K (400 °C) que los valores de las conversiones obtenidas experimentalmente se igualan con los valores calculados al equilibrio, aún así es posible apreciar que al acercarse una curva con la otra, la conversión experimental se ve frenada por el equilibrio.

Ahora bien, es claro que en ambas gráficas a temperaturas menores de 350 °C para la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 0.49$ y 400 °C para la relación $Rn_{\frac{C_3H_6}{C_6H_6}} = 1.72$ no es el equilibrio termodinámico el que limita la conversión de los reactivos, sino la actividad catalítica de la ALF-1, por ello a 573.2 K (300 °C) la conversión de benceno es muy baja comparada con la calculada al equilibrio además que debajo de esta temperatura no se convierte el benceno.

Apéndice C.

Cálculo del Calor Isostérico de Adsorción.



partir de una serie de isotermas de adsorción a diferentes temperaturas para una pareja adsorbato - adsorbente cualquiera, es posible calcular el calor de adsorción generado por ese proceso en un intervalo de temperaturas dado al aplicar de la ecuación de Clasius-Clapeyron [67]:

$$\frac{d[\ln(P)]}{d[1/T]} = \frac{-\Delta H_{\text{adsorción}}}{R} \quad \text{AC.1)}$$

Donde R es la constante de los gases, $\Delta H_{\text{adsorción}}$ es la entalpía de adsorción del gas en el sólido, P es la presión y T la temperatura. Como en las pruebas de quimisorción se mide a temperatura constante la presión que alcanza al equilibrio la adsorción de cierto gas sobre un sólido y como la presión está relacionada con el por ciento de cobertura de la superficie de interés, es necesario fijar esta variable para el cálculo del calor de adsorción, de ahí que al fijar el porcentaje de cobertura también se les llame a estas entalpías “calores isostéricos de adsorción” (Q_{st}) y se relacionan de la siguiente forma:

$$-\Delta H_{\text{adsorción}} = Q_{st} \quad \text{AC.2)}$$

Ahora bien si el calor isostérico de adsorción no depende de la temperatura, la ecuación AC.1) después de integrarse queda de la siguiente forma:

$$Q_{st} = R \left[\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right] \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad \text{AC.3)}$$

Donde T_1 y T_2 son las temperaturas que comprenden el intervalo (usualmente $T_2 > T_1$), P_1 y P_2 son las presiones medidas durante la prueba de quimisorción correspondientes a cada temperatura.

Si al graficar el $\ln (P)$ contra $(1/T)$ de una serie de resultados obtenidos por quimisorción a diferentes temperaturas, para un por ciento de cobertura fijo, se obtiene una línea recta, la pendiente de esta línea correspondería al calor isostérico de adsorción. Esto físicamente implica que los sitios ocupados por el gas son energéticamente equivalentes, esto es que son sitios químicamente similares. A éste método para calcular el Q_{st} se le conoce como el “método integral”.

Existe otra forma de calcular el Q_{st} y es sustituyendo directamente los datos de los intervalos de temperatura y sus correspondientes datos de presión en la ecuación AC.3), a este método se le conoce como el “método diferencial”. En general ambos métodos son consistentes y se obtienen con ellos el mismo valor de Q_{st} .

Sin embargo, si el sólido es un material heterogéneo en su superficie este mostrará en un intervalo de temperaturas, diferentes pendientes en la gráfica $\ln(P)$ contra $(1/T)$. Ahora bien si se separan estos subintervalos de temperatura, donde si se conserva la linealidad, se consideran como sitios energéticamente diferentes, por lo que se puede establecer cuantos tipos de sitios (zonas energéticas) existen en un catalizador y la resolución para identificarlas dependerá de que tan grande es el intervalo de temperaturas.

Si estos pasos se repiten para diferentes porcentajes de cobertura se puede generar una gráfica Q_{st} contra el porcentaje de cobertura (Θ_v) en la cual es posible distinguir también los diferentes tipos de sitios sobre un sólido.

En el caso de la adsorción con amoníaco es posible imaginar a la superficie heterogénea de un catalizador ácido como diferentes “reactivos” que van a reaccionar con el amoníaco y que cada “reactivo” tiene su propio calor de reacción (Q_{st}) como se muestra en la siguiente figura.

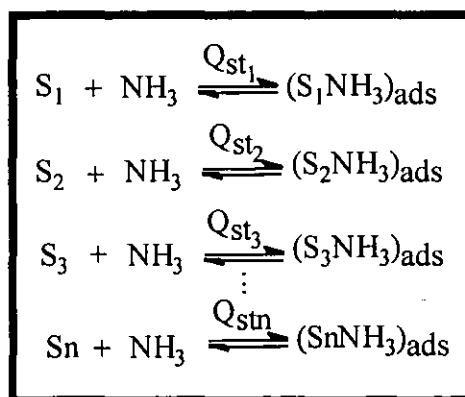


Figura 146. Esquema de adsorción de amoníaco sobre una superficie heterogénea.

Apéndice D. Modelos de las Estructuras de los Catalizadores.



odos los catalizadores que se probaron en este trabajo tienen en común su propiedad ácida que les permite en un momento dado llevar a cabo la reacción de propilación del benceno. Sin embargo estructuralmente son muy diferentes entre sí. Por ejemplo la zeolita natural tipo clinoptilolita es una estructura con un arreglo geométrico hexagonal, con acidez tipo Lewis principalmente, figura 147.

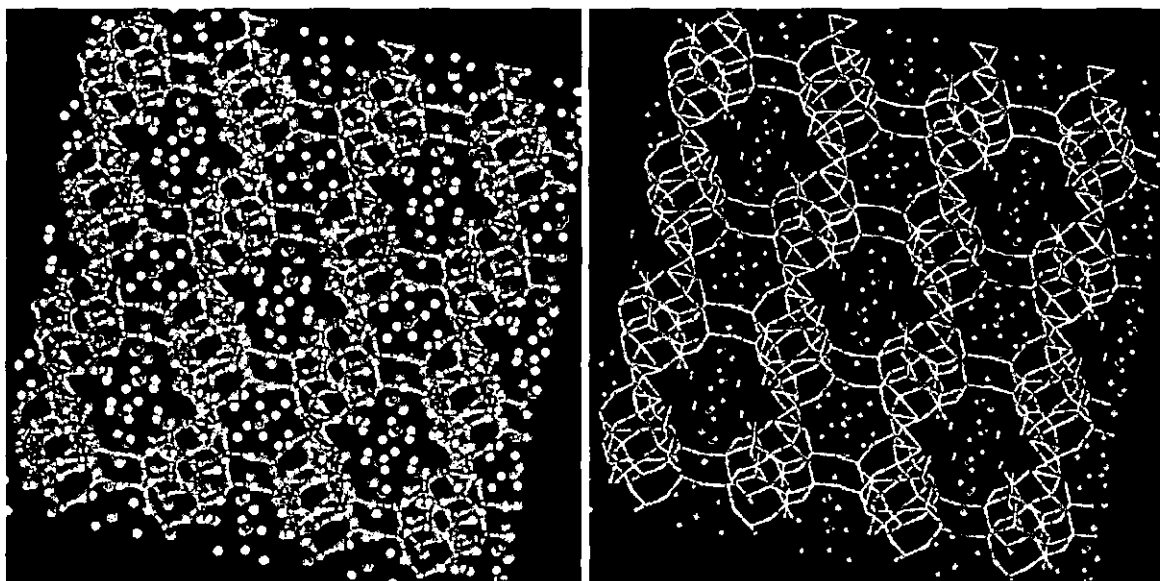


Figura 147. Representación de la zeolita natural clinoptilolita.
Rosa = Oxígeno, Gris = Sílice, Blanco = Hidrógeno, Morado = Sodio.

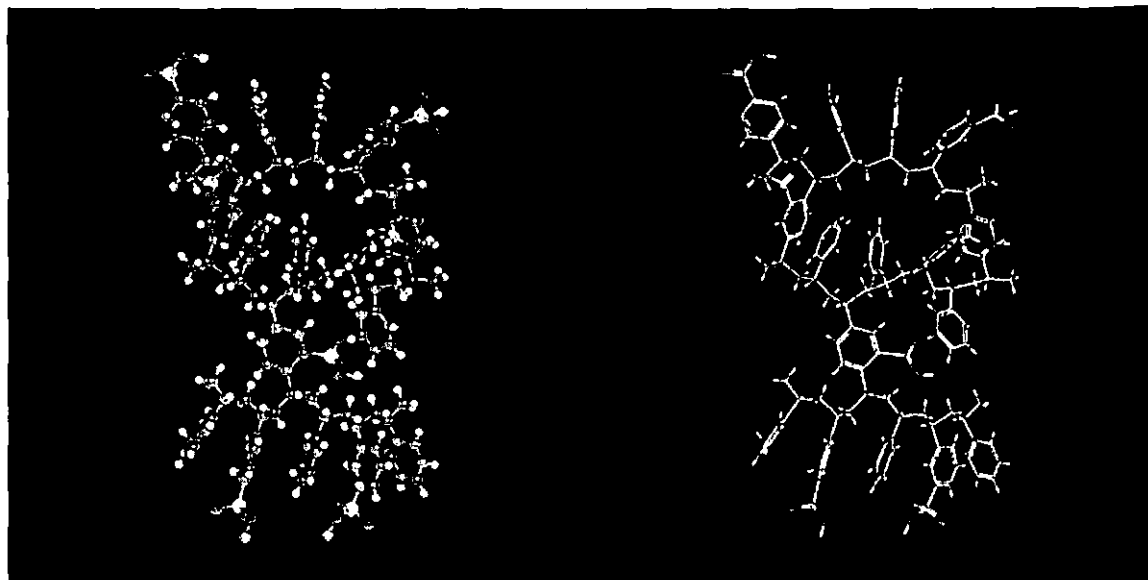


Figura 148. Representación de una resina sulfónica estireno-divinilbenceno.
Gris = Carbono, Amarillo = Azufre, Rojo = Oxígeno, Blanco = Hidrógeno del Polímero,
Azul = Protón del grupo sulfónico.

Las resinas Amberlyst-15, Amberlyst-131 y XN1010 comparten casi la misma estructura, figura 148, con excepción de la cantidad de grupos divinilbenceno presentes, porcentaje de entrecruzamiento, en ella se observa una estructura irregular que se tuerce al hacer crecer la cadena de estirenos y con las uniones de divinilbenceno.

El carácter ácido de la Nafión se lo da su grupo sulfónico, que es sin embargo diferente en fuerza ácida al de las resinas estireno-divinilbenceno, debido a que el flúor adyacente (de la estructura del polímero) sirve como un inductor de electrones, lo que hace que el protón de éste grupo se desprenda más fácilmente.

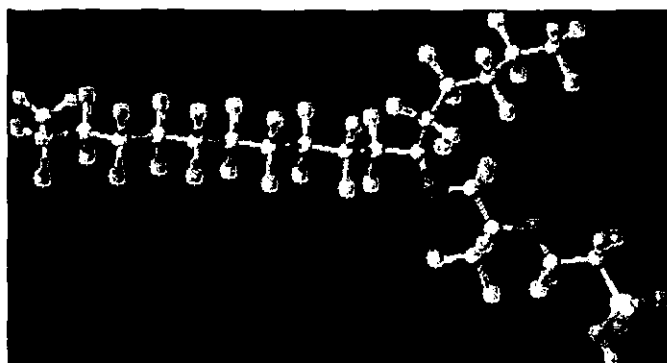


Figura 149. Estructura del monómero de la Nafión.
Gris = Carbono, Amarillo = Azufre, Rojo = Oxígeno, Blanco = Hidrógeno (Protón),
Verde = Flúor.

Por último las alúminas aunque contienen flúor la fuerza ácida que llegan a tener no es tan alta como la de la Nafión, debido a la baja cantidad presente de este elemento. Por otro lado, dado que el arreglo que tiene este material no llega a ser tan regular como el de la zeolita, pero no es amorfo como las resinas permite en su estructura que existan por ejemplo deficiencias de grupos OH- generando así sitios del tipo Lewis (marcado en la figura con una carga), además de que no necesariamente estos grupos tienen un flúor adyacente.

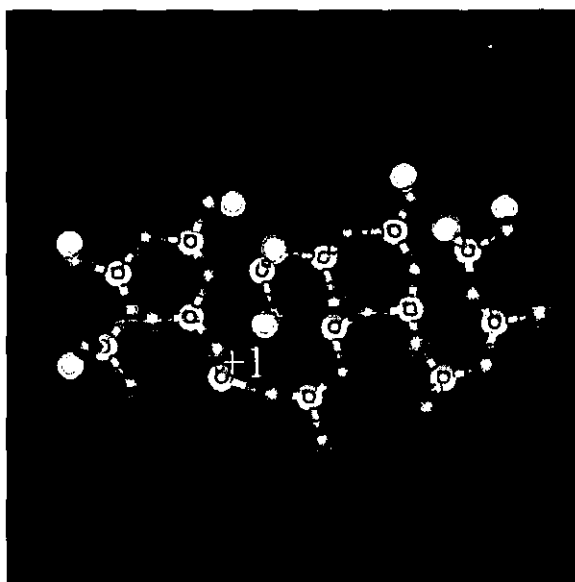


Figura 150. Estructura de una alúmina fluorada.
Gris = Aluminio, Rojo = Oxígeno, Blanco = Hidrógeno (Protones), Verde = Flúor.