

00579



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

5

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LA REACCION DE ALQUILACION DE
ISOBUTANO CON BUTENOS EN PRESENCIA DE
TRIFLUORURO DE BORO COMO CATALIZADOR

292836

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERIA
QUIMICA (PROCESOS)

P R E S E N T A :

OSCAR HERNANDEZ MELENDEZ



MEXICO, D.F.

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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE ALQUILACIÓN DE ISOBUTANO CON
BUTENOS EN PRESENCIA DE TRIFLUORURO DE BORO COMO
CATALIZADOR**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN INGENIERÍA
QUÍMICA (PROCESOS)**

P R E S E N T A :

OSCAR HERNÁNDEZ MELÉNDEZ

México, D.F.

2001

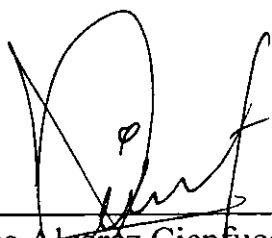
Jurado Asignado:

Presidente: Dr. Martín G. Hernández Luna.
Vocal: Dr. Luis Miguel Rodríguez Otal.
Secretario: Dr. Rafael Herrera Nájera.
1er. suplente: Dra. Patricia Pérez Romo.
2do. suplente: Dr. Horacio González Rodríguez.

Sitio donde se desarrolló el tema:

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

Asesor del Tema:



Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos.

Sustentante:



I.Q. Oscar Hernández Meléndez

Agradecimientos:

A ti Dios, por darme la oportunidad de vivir cada día y poder disfrutar de la realización de esta investigación experimental que es un gran privilegio y causa una satisfacción incomparable en el "genio loco" de un químico. También por permitirme experimentar en las aulas de las caras y comentarios de los "chiquillos" al toparse con la "magia" que manifiesta la química.

Con admiración y respeto a mis padres. Sabiendo que jamás existirá una forma de agradecerles en esta vida de lucha y superación constante las ideas, esfuerzos y apoyo que me han inculcado y brindado.

A mi hermana. Deseando que sigan llegando hacia ti los éxitos frutos de tu esfuerzo y superación que día a día manifiestas.

A mi esposa y Mati, por todos los momentos que juntos compartimos. Ustedes le dan sentido a mi vida. Los adoro.

A mis amigos, todos hombres y mujeres de bien. Gracias por aceptarme como soy.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, mi querida alma mater.

Al "Doc" Jorge Alcaraz, por su gran calidad profesional y humana, nuevamente gracias por su confianza y ser más que mi tutor un gran amigo.

A todos mis compañeros del Laboratorio 223 por compartir sus conocimientos.

A los Profesores Martín Hernández Luna, Jorge Alcaraz, Rafael Herrera, Luis Miguel Rodríguez, Patricia Pérez y Horacio González por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis. Gracias por sus comentarios.

Con admiración y respeto a mis profesores Enrique Bazúa, Enrique Chavez, Jorge Ramirez, Horacio González, Javier Audry, Celestino Montiel, Manuel Vázquez.

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca brindada para la realización de este trabajo.

ÍNDICE GENERAL

<i>Introducción.</i>	1
<i>Objetivos.</i>	4
 <i>Capítulo 1. Panorama Global.</i>	
1.1. Importancia del proceso de alquilación de isobutano con butenos.	5
1.2. Química de la reacción de alquilación.	7
1.3. Termodinámica de la reacción de alquilación.	9
 <i>Capítulo 2. Alquilación de isoparafinas.</i>	
2.1. El trifluoruro de boro (BF ₃) como fase activa.	11
2.2. Catalizadores ácidos sólidos empleados en la alquilación de isoparafinas a nivel laboratorio.	13
2.2.1. Zeolitas.	14
2.2.2. Resinas de intercambio iónico.	
15	
Amberlyst	15
Nafión.	16
2.2.3. Óxidos metálicos modificados.	20
2.2.4. Superácidos a partir de óxidos metálicos modificados.	21
2.3. Catalizadores ácidos sólidos empleados en la alquilación de isoparafinas a nivel de planta piloto.	22
 <i>Capítulo 3. Desarrollo experimental.</i>	
3.1. Descripción del sistema de reacción.	23
3.2. Reactivos.	24
3.3. Método analítico para la determinación de reactivos y productos.	25
3.3.1. Selección de la columna cromatográfica.	26
3.3.2. Determinación de las condiciones de análisis.	27
3.3.3. Determinación del volumen de inyección.	28
3.3.4. Determinación cualitativa y cuantitativa de reactivos y productos.	28
 <i>Capítulo 4. Resultados y análisis de alquilación con BF₃.</i>	
4.1. Efecto de las variables en el proceso de alquilación.	33
4.2. Presentación de resultados.	33
4.3. Resultados de la actividad catalítica del BF ₃ como catalizador.	35
Condiciones de operación para la reacción con BF ₃ como catalizador.	35
4.3.1. Efecto de la masa.	36
4.3.2. Análisis de resultados.	38
4.3.3. Variación de la relación isoparafina/olefina y presión.	41

4.3.4. Variación de la presión con N ₂ .	41
4.3.5. Análisis de resultados.	42
4.3.6. Análisis de resultados.	43
4.3.7. Variación de la temperatura y masa. Reacción en fase líquida.	45
4.3.8. Análisis de resultados.	46
4.3.9. Variación de la masa. Reacción en fase gas.	47
4.3.10. Comparación de la selectividad del BF ₃ hacia trimetilpentanos para fases líquida y gas.	48
<i>Capítulo 5. Resultados y análisis de alquilación con sólidos ácidos.</i>	
5.1. Actividad catalítica de los catalizadores sólidos.	50
Resinas de intercambio iónico.	51
Preparación del catalizador <i>In Situ</i> .	51
5.1.1. Catalizador A. BF ₃ / Amberlyst-15.	53
5.1.2. Análisis de resultados.	56
5.1.3. Catalizador B. BF ₃ / Amberlyst-15 con BF ₃ evacuado.	58
5.1.4. Análisis de resultados.	60
<i>Capítulo 6. Análisis termodinámico y pruebas de caracterización.</i>	
6.1. Efecto de la temperatura sobre el equilibrio químico.	74
6.2. Aspectos termodinámicos de la reacción de alquilación.	75
6.3. Sistema de reacción considerado.	77
6.4. Pruebas de caracterización para los catalizadores sólidos.	80
<i>Capítulo 7. Esquema de reacción para la alquilación y conclusiones.</i>	83
7.1. Esquema de reacción para el proceso de alquilación.	94
7.2. Selectividad de los catalizadores principales para el proceso de alquilación.	95
7.3. Análisis de parámetros cinéticos.	98
<i>Conclusiones.</i>	101
<i>Bibliografía.</i>	103
Apéndice Capítulo 3.	
Apéndice Capítulo 4.	
Apéndice Capítulo 5.	
Anexo I. Resultados de alquilación con sólidos ácidos diversos.	
Anexo II. Espectros de los catalizadores sólidos.	

INTRODUCCIÓN

La alquilación de isobutano con butenos (olefinas ligeras) juega un papel clave en la elaboración de gasolina de alto número de octano. El producto del proceso de alquilación se denomina alquilado, contribuye con un 10 a 15% de la gasolina terminada. El alquilado es un ingrediente particularmente valioso, ya que tiene un número de octano alto (típicamente 90-94), una presión de vapor baja, no contiene olefinas, aromáticos, azufre, y no contribuye a la formación de ozono; además, muestra una estabilidad excelente ya que tiene un calor de combustión elevado. Dentro de un motor de combustión interna produce una relación de compresión más alta, lo cual se refleja en un incremento de kilómetros/litro, además de producir una combustión limpia. Ofrece una cantidad mayor de gasolina por volumen de petróleo crudo. Estas propiedades hacen del alquilado un ingrediente clave para las gasolinas reformuladas requeridas en México (NOM-086-ECOL-1994) desde 1994, así como en Estados Unidos desde 1990 por la Agencia de Protección Ambiental Estadounidense.

El proceso de alquilación se ha operado comercialmente desde los años cuarenta utilizando como catalizadores al ácido fluorhídrico (HF) y ácido sulfúrico (H₂SO₄), pero debido a la preocupación creciente por el cuidado del medio ambiente, su uso se está restringiendo debido a los riesgos y seguridad de sus instalaciones.

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

La alquilación con catalizadores ácidos sólidos tiene ventajas potenciales en la seguridad de sus unidades y en el cuidado del medio ambiente, con respecto a la alquilación homogénea ácida-líquida convencional. Esto es especialmente cierto para el proceso de alquilación con HF, aunque, las licencias con la tecnología de este tipo de catalizador cada vez invierten mayores recursos para hacer más seguras sus plantas de alquilación, lo cual hace más sofisticada, complicada y costosa la operación de este tipo de instalaciones.

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

Este tipo de barreras suelen ser:

- * Rápida desactivación del catalizador.
- * Regeneración del catalizador.
- * Diseño del reactor.

Ventajas:

- * Fácil separación del producto del catalizador sólido.
- * Impacto ecológico bajo.

La producción de alquilado a nivel mundial es de 1.15 millones de barriles/día y se espera crecer rápidamente a partir del año 2000 con una demanda de 10 a 15%.

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

Existen al menos cuatro sistemas catalíticos heterogéneos para la alquilación de isobutano con butenos que son desarrollados en etapa de planta piloto. Este tipo de procesos requieren de un catalizador sólido con una fuerza ácida adecuada y una distribución homogénea de sus sitios ácidos para promover la alquilación del isobutano, en lugar de favorecer reacciones secundarias. El problema mayor de estos sistemas catalíticos heterogéneos es la rápida desactivación de los sitios ácidos, ocasionados por intermediarios de reacción y subproductos.

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

OBJETIVOS

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

Los objetivos de este trabajo experimental son:

- Implementación y validación de un método analítico cualitativo y cuantitativo por cromatografía de gases en columna capilar para muestras de alquilado.

- Realizar pruebas de actividad catalítica hacia la alquilación de isobutano con butenos, empleando BF_3 como fase activa.

- Realizar pruebas preliminares de la alquilación de isobutano con butenos, sobre sólidos ácidos preparados en el laboratorio.

CAPÍTULO 1.

PANORAMA GLOBAL.

1.1. IMPORTANCIA DEL PROCESO DE ALQUILACIÓN DE ISOBUTANO CON BUTENOS.

La reformulación de gasolina implica, como una primera aproximación, la reducción en el contenido total de gasolina disponible, así como una reducción en el índice de octano. Como puede verse en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Especificaciones para las gasolinas reformuladas en Estados Unidos¹.

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

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

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

* Nivel promedio de azufre en California: 339 ppm.

** Denota un parámetro regulado.

De forma similar, la reducción en la concentración de aromáticos en las gasolinas reformuladas, requieren un componente sustituto de éstos. El alquilado parece ser muy atractivo para ayudar a ajustar el volumen de la gasolina reformulada, además tiene un excelente número de octano (MON y RON) y una baja PVR, tabla 1.2.

Tabla 1.2. Propiedades principales de un alquilado de refinería típico².

PROPIEDAD	CATALIZADOR H ₂ SO ₄		CATALIZADOR HF	
Alquilación de 1-Buteno	RON 98-99	MON 94-95	RON 94-95	MON 91-92
Alquilación de 2-Buteno	RON 98-99	MON 94-95	RON 97-98	MON 93-94
Alquilación de Isobuteno	RON 90-91	MON 88-89	RON 94-95	MON 90-91
Alquilación de Propileno	RON 89-92	MON 88-90	RON 91-93	MON 89-91
Presión de Vapor de Reid	5 - 9 psi		4.3 - 6 psi	

Aunque se espera un incremento a nivel mundial en la capacidad de un proceso que reúna estas características, el proceso de alquilación puede estar muy cerca o lejos de serlo, ya que enfrenta una etapa crítica, debido a los riesgos (corrosión y emisiones)^{3,4} que representa el uso de los catalizadores líquidos convencionales, tabla 1.3.

Tabla 1.3. Condiciones típicas para unidades industriales de alquilación que producen gasolina a partir de gases de petróleo⁵.

Catalizador	Temperatura (°C)	Tiempo de contacto	Rendimiento*	Consumo del catalizador	Seguridad del catalizador
H ₂ SO ₄ conc	0-10	15-30 min	145-155	20-60 lb/barril alq.	Corrosivo
HF conc.	37	10 min	150-160	0.3 lb/barril alq.	Tóxico volátil.

* Volumen de alquilado /100 vol. de olefina cargada (exceso de isobutano).

El contacto entre las dos fases líquidas es una variable importante (sistema homogéneo); se ha publicado⁶ la existencia de un “período de inducción” durante el cual la olefina reacciona exclusivamente para originar la “fase del catalizador”. El consumo de éste es elevado.

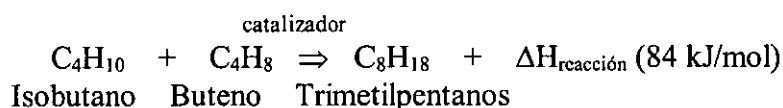
Debido a estos problemas, el proceso de alquilación se ve en la imperiosa necesidad de cambiar estos líquidos peligrosos por nuevos catalizadores ácidos. Entre otros tipos de catalizadores homogéneos se encuentran el AlCl₃, BF₃-HF o ácidos sólidos como el BF₃-RF[†], a altas temperaturas (200-330°C) y presión (10-200 atm), y SiO₂-Al₂O₃ y Al₂O₃-KHF₂.

† Se refiere a un fluoruro fuente de carbonios.

1.2. QUÍMICA DE LA REACCIÓN DE ALQUILACIÓN.

La reacción primaria del proceso de alquilación involucra la adición directa de una isoparafina (isobutano) a una olefina ligera (propileno, butenos o pentenos). El producto deseado es una isoparafina de peso molecular más grande que tiene la característica de tener un grado de ramificación más elevado que el de los reactivos.

En general, para los butenos se puede escribir:

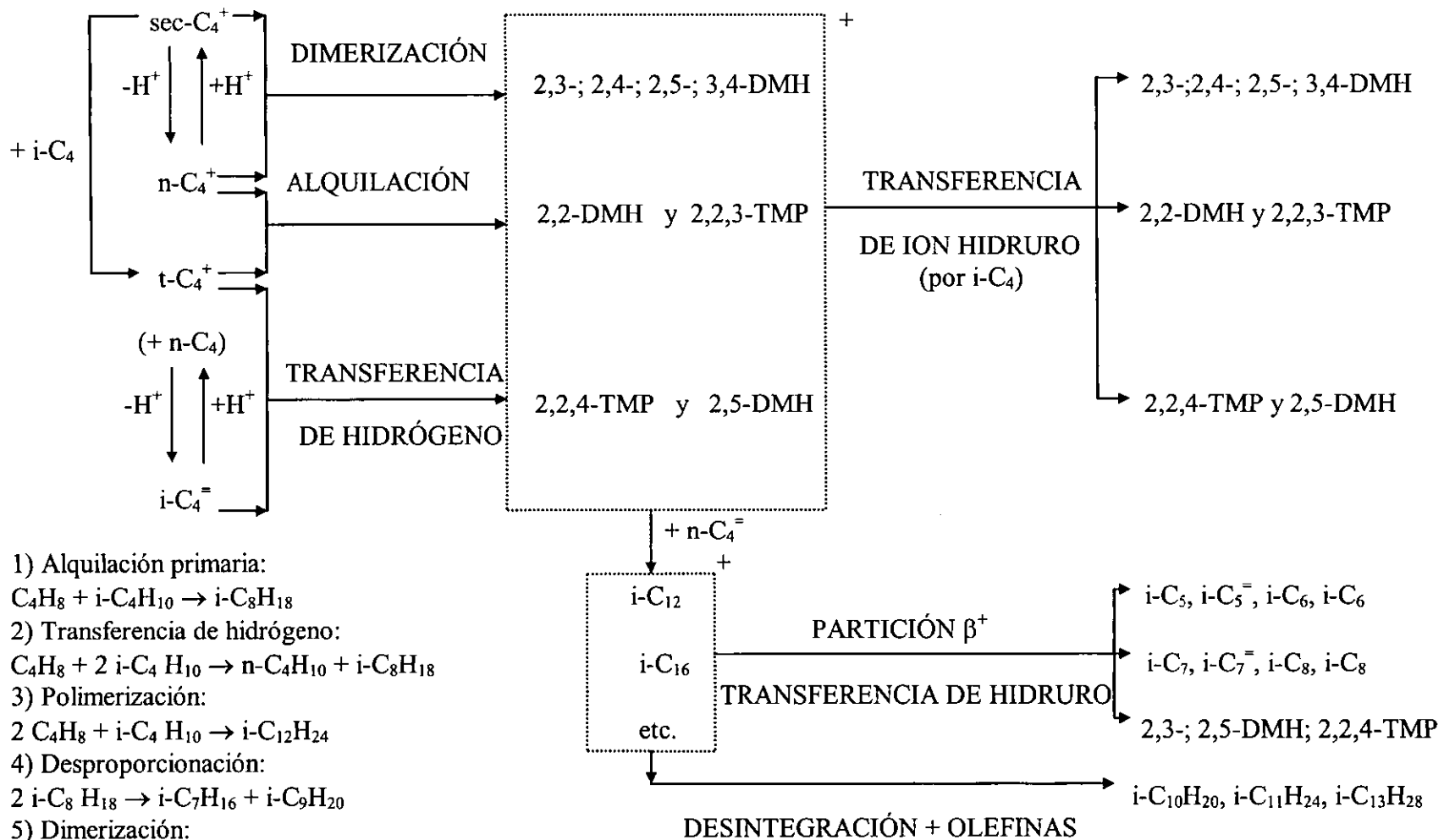


Si esta reacción primaria fuera la única que tomara lugar en el reactor, los isómeros del alquilado producido tendrían un número de octano (RON) cercano a 100. Desafortunadamente se llevan a cabo varias reacciones secundarias, que producen una cantidad amplia de compuestos que tienden a reducir el número de octano a un valor cercano a 96.

Difícilmente se pueden concebir estudios cinéticos de este tipo de reacciones, a causa de la cantidad de reacciones sucesivas y competitivas implicadas, por la dificultad de descubrir los productos de las diferentes reacciones.

Como puede observarse en datos experimentales reportados para la alquilación con H_2SO_4 y HF, fig. 1.4. y tabla 1.5., la presencia de estas reacciones secundarias no puede evitarse. En este trabajo se confirma con la predicción termodinámica realizada en el Cap. 6.

Fig. 1.4. EL PROCESO DE ALQUILACIÓN Y REACCIONES ASOCIADAS⁷



- 1) Alquilación primaria:
 $C_4H_8 + i-C_4H_{10} \rightarrow i-C_8H_{18}$
- 2) Transferencia de hidrógeno:
 $C_4H_8 + 2 i-C_4H_{10} \rightarrow n-C_4H_{10} + i-C_8H_{18}$
- 3) Polimerización:
 $2 C_4H_8 + i-C_4H_{10} \rightarrow i-C_{12}H_{24}$
- 4) Desproporciónación:
 $2 i-C_8H_{18} \rightarrow i-C_7H_{16} + i-C_9H_{20}$
- 5) Dimerización:
 $2 C_4H_8 + 2 i-C_4H_{10} \rightarrow i-C_8H_{18} + i-C_8H_{18} \text{ (DMH+TMP)}$
- 6) Desintegración:
 $2 C_4H_8 + i-C_4H_9^+ \rightarrow i-C_{12}H_{23}^+ \rightarrow C_7H_{14} + i-C_5H_{12}^+$

Tabla 1.5. Distribución típica de una alquilado con los catalizadores H₂SO₄ y HF⁸.

Componente	H ₂ SO ₄ (%vol)	HF (%vol)
Propano	0.05	-
Isobutano	0.04	0.13
n-Butano	0.92	4.87
Isopentano	8.76	5.10
2,3-Dimetilbutano	5.36	2.38
2-Metilpentano	1.29	0.91
3-Metilpentano	0.64	0.40
2,4-Dimetilpentano	3.62	1.95
2,2,3-Trimetilbutano	0.01	-
2,3-Dimetilpentano	2.15	1.31
2-Metilhexano	0.22	0.24
3-Metilhexano	0.14	0.12
2,2,4-Trimetilpentano	24.20	38.02
2,4-Dimetilhexano	2.89	4.19
2,5-Dimetilhexano	4.94	3.57
2,2,3-trimetilpentano	1.53	1.35
2,3,4-Trimetilpentano	13.15	9.63
2,3-Dimetilhexano	3.41	4.90
2,3,3-Trimetilpentano	11.47	8.14
3,4-Dimetilhexano	0.26	0.59
3-Metilheptano	0.23	0.19
2,2,5-Trimetilhexano	7.20	3.20
C ₉₊	6.9	8.5
RON	98-99	97-98
MON	94-95	93-94

1.3. TERMODINÁMICA DE LA REACCIÓN DE ALQUILACIÓN.

Una etapa importante del estudio de factibilidad de un proceso de transformación, es realizar un análisis termodinámico del sistema de reacción.

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



No obstante, esta reacción produce 12 isómeros C₈H₁₈ típicos.

Cuando la reacción de alquilación del isobutano con butenos se completa, ésta no se aproxima al equilibrio termodinámico. Si los isómeros $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ formados tuvieran una distribución cercana a la del equilibrio termodinámico, el producto final sería 20 puntos de octano menor que el obtenido realmente (cercano a 100). Este valor más bajo se debe a que en el equilibrio se favorecen isómeros menos ramificados⁹, por ejemplo los dimetilhexanos (DMH). Algo semejante ocurre para las demás olefinas, las cuales son otro tipo de fuente disponible en una refinería, y producen de manera semejante isómeros de alto número de octano, sin embargo no tan altos como en el caso de los butenos.

Se han reportado experimentos para diversos tipos de catalizadores sólidos en fase líquida a 80°C, en un reactor semicontínuo y con una relación isobutano/butenos =11, tabla 1.6.

Tabla 1.6. Distribución normalizada de trimetilpentanos (tmp) para la alquilación de isobutano con butenos después de 3 horas de reacción. Comparación con el equilibrio termodinámico¹⁰.

	2,3,4-tmp	2,3,3-tmp	2,2,4-tmp	2,2,3-tmp+2,5-dmhx
Nafión-H	29.2	16.2	32.9	20.8
Zeolita (CeY-98)	37.1	38.7	15.8	6.4
Termodinámica	23.9	23.3	38.4	11.1

En la tabla anterior es muy notorio observar como la presencia de un catalizador puede cambiar tan drásticamente la distribución del 2,2,3-tmp y 2,5-dimetilhexano. No así para los demás isómeros.

CAPÍTULO 2.

ALQUILACIÓN DE ISOPARAFINAS.

2.1. EL TRIFLUORURO DE BORO (BF_3) COMO FASE ACTIVA.

El trifluoruro de boro es un excelente catalizador ácido de Lewis para una gran cantidad de reacciones orgánicas, especialmente para la obtención de polímeros y productos del petróleo. Entre sus principales ventajas están su fácil manejo como gas y la ausencia de subproductos de alquitrán indeseables. Ya que además de ser una molécula electrofílica, es un excelente catalizador Friedel-Crafts y de muchos otros tipos de reacciones.

En la literatura se han reportado compuestos superácidos del tipo $\text{BF}_3 \cdot \text{HF}$ para catalizar reacciones de condensación. Se ha reportado asimismo la preparación del 1- o 2-naftol selectiva utilizando BF_3 , al igual que las reacciones de deshidratación. Se han llevado a cabo fluoraciones con HF utilizando BF_3 como catalizador¹¹.

Por lo general el BF_3 se utiliza como agente químico en la manufactura de complejos de fluoroboro, nitruros de boro y tricloruro de boro. En presencia de BF_3 , se pueden preparar ácidos carboxílicos y ésteres reaccionando CO con olefinas.

El BF_3 como catalizador se utiliza bajo una gran variedad de condiciones, ya sea como gas solo o en presencia de muchos tipos de promotores, así como sus compuestos de coordinación y aductos¹².

El átomo de boro del trifluoruro de boro se encuentra hibridizado en una configuración planar sp^2 , por lo que coordinativamente se encuentra insaturado, es decir, es un ácido de Lewis. Sus centros químicos permiten la adición de bases de Lewis formando aductos que presentan una configuración tetrahédrica sp^3 .

Se ha encontrado que las propiedades electrofílicas (fuerza ácida) de los trihaloboranos se incrementa en el orden $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3 < \text{BI}_3$.

Las propiedades físicas del BF_3 se enlistan en la tabla 2.1. La molécula tiene una estructura trigonal planar, en la cual el ángulo de F-B-F es de 120° y la distancia del enlace B-F es 0.1307 ± 0.0002 nm.

El BF_3 , ligeramente soluble en muchos disolventes orgánicos, incluyendo hidrocarburos saturados, hidrocarburos halogenados y compuestos aromáticos, fácilmente polimeriza compuestos insaturados tales como butenos, estireno o ésteres vinílicos, así como moléculas cíclicas como el tetrahidrofurano. Otras moléculas que contienen átomos donadores de electrones como el O, S, N, P, por ejemplo, alcoholes, ácidos, aminas, fosfinas y éteres, pueden ser disueltas en BF_3 para producir aductos solubles.

Tabla 2.1. Propiedades fisicoquímicas del trifluoruro de boro (BF_3)¹³

Propiedad	Valor
Peso molecular	67.8032
Punto de ebullición, °C	-99.9
Temperatura crítica, °C	-12.25±/0.03
Presión crítica, kPa	4984
Densidad del gas (CNPT), g/L	3.07666
Entalpía de formación, $\Delta H_{f298.15}$ kJ/mol	-1135.6
Frecuencias de absorción IR, cm^{-1}	
ν_1	888
ν_2	696.7
ν_3	1463.3
ν_4	480.7

En la literatura se encuentran disponibles otras constantes fisicoquímicas del trifluoruro de boro, tabla 2.2.

Tabla 2.2. Solubilidades del trifluoruro de boro¹⁴

BF ₃ , g	Solvente	Temperatura, °C	Producto
369.4	Agua, ^a 100 ^b	6	BF ₃ •H ₂ O HBF ₃ (OH)
2.06	Acido sulfúrico, conc, 100%	25	
	Acido nítrico ^a	20	HNO ₃ •2BF ₃
	Acido ortofosfórico ^a	25	H ₃ PO ₄ •BF ₃
2.18	Acido hidrofúrico, ^c	4.4	
	Acido hidrofúrico anhidro	24	Miscible

a) Se disuelve con reacción para formar complejos y otras especies.

b) Una dilución más grande resulta en una mezcla de H[BF₂(OH)₂], HBF₄ y H₃BO₃.

c) Solubilidad del BF₃ en HF líquido a 24, 49 y 90°C y por debajo de 6.8kPa.

Recientemente se ha reportado la formación de complejos de Van der Waals entre el BF₃ e hidrocarburos insaturados, se refiere al Etileno•BF₃ y Propileno•BF₃ mediante espectroscopía infrarroja, donde en efecto hay aparición de nuevas bandas de absorción¹⁶.

No obstante, no se ha reportado en la literatura que la reacción de alquilación de isobutano con butenos se lleve a cabo en presencia de BF₃ como catalizador, sino únicamente se ha estudiado la reacción en presencia de resinas de intercambio iónico modificadas con BF₃ o bien en presencia de resinas ácidas perfluoradas¹⁵. Por lo tanto, la intención de este trabajo es explorar el comportamiento de la fase activa BF₃ en la reacción de alquilación y hacer intentos posteriores para fijarla a un soporte, para dar a este nuevo material todas las ventajas que presentan los catalizadores ácidos sólidos.

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

La industria y la academia están trabajando fuertemente en la investigación y desarrollo de catalizadores ácidos sólidos desde hace más de 25 años, tabla 2.3. El mayor problema de estos sistemas es la rápida desactivación de los sitios ácidos, ocasionados por intermediarios de reacción y subproductos.

Tabla 2.3. Catalizadores ácidos sólidos evaluados en nivel laboratorio¹⁷.

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

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

2.2.1. ZEOLITAS¹⁸

Las zeolitas pueden ser consideradas como un derivado del SiO₂, y en general, se les conoce como silicoaluminatos.

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

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

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

2.2.2. RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO¹⁹

Amberlyst[§]

Su estructura se caracteriza por la presencia de grupos ácidos sulfonilo; quiere decir, copolímeros de estireno-divinilbenceno sulfónicos; además son comercialmente disponibles. Se refieren al Amberlyst-15, Amberlyst XN 1010, Amberlite IR-120H, etc.

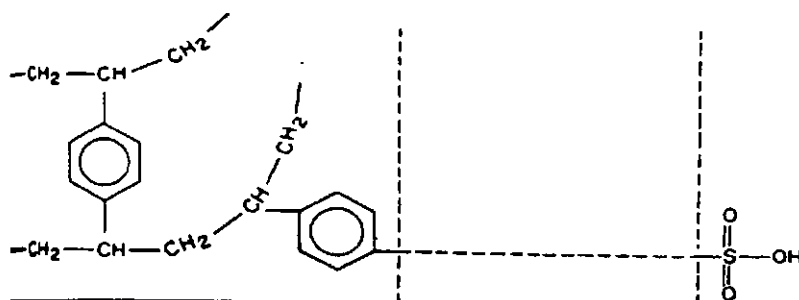


Fig. 2.4. Estructura de un grupo sulfonilo.

La acidez de este protón es del tipo Brønsted y se asocia a una deslocalización de la densidad electrónica hacia la parte sulfónica, fig. 2.4.

[§] Marca registrada de Rohm and Haas Company.

Las resinas más adecuadas para el proceso de alquilación, de acuerdo a sus propiedades, son las catiónicas macro-reticulares. Sin embargo, las resinas de intercambio iónico macro-reticulares no son efectivas para la alquilación del isobutano con olefinas, ya que tienen deficiencia para la transferencia del ion hidruro. Pero es posible incrementar la acidez de estas mediante la formación de un complejo entre los grupos ácidos de la resina y un ácido de Lewis como el BF_3 . También se sabe que el BF_3 por sí solo, sí puede presentar actividad catalítica hacia el proceso de alquilación, ya que el alqueno en presencia de BF_3 se polimeriza en forma importante.

Este catalizador demuestra ser mucho menos sensible al tipo de olefina C_4^- utilizada, que las unidades HF y H_2SO_4 , tabla 2.5.

Tabla 2.5. % Peso de Trimetilpentanos en C_5^{+20}

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

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

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

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

Sistema BF_3 /Amberlyst XN-1010.

Nafión**

Este catalizador es una resina de intercambio iónico perfluorada. La acidez proviene del hidrógeno del grupo sulfónico perfluorado, fig. 2.6. La función de acidez de Hammett para este catalizador se encuentra entre -11 y -15. La capacidad de intercambio de esta resina se encuentra en el intervalo de 0.55-1.05 meq/g.

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

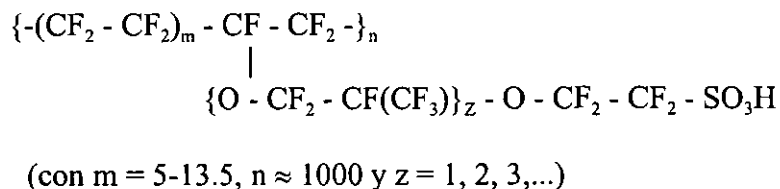


Fig. 2.6. Estructura típica del Nafión²¹.

Se han reportado experimentos en fase líquida a 80°C y en un reactor semicontínuo. Se alimentó 2-buteno hasta alcanzar la relación I/O = 10:1. La velocidad de agitación fue 1200 r.p.m., tabla 2.7. Nafión-H presenta una alta actividad hacia la reacción de alquilación del isobutano con butenos, pero se presenta una pérdida rápida en la selectividad hacia la formación de trimetilpentanos ocasionado por la desactivación del catalizador.

Tabla 2.7. Distribución normalizada de trimetilpentanos (tmp) para la alquilación de isobutano con butenos después de 3 horas de reacción. Comparación con una zeolita²¹.

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

En investigaciones recientes se han llevado a cabo experimentos para introducir los grupos CF₃ o CF₂ dentro de la funcionalidad aromática para incrementar la actividad catalítica y estabilidad de estas resinas. Esto puede conseguirse mediante el uso de los métodos de Te(CF₃)₂. Para las resinas aciladas se utiliza preferentemente el SF₄, fig. 2.8.

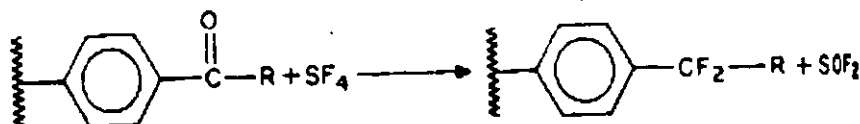


Fig. 2.8 Estructura resultante de la fluoración de una resina acilada²².

No obstante, la mejora del comportamiento catalítico se ha encontrado ser solamente moderado y el costo de la síntesis de esta resina ha sido demasiado alto como para una aplicación industrial.

Se sugiere un intento posterior en el cual el incremento de la actividad catalítica y estabilidad de la resina es sólo posible si la acidez y naturaleza química de los grupos sulfónicos ácidos es modificada de manera más directa, de modo que la acidez resultante es comparable al ácido trifluorometanosulfónico o super-ácidos. Uno de los métodos más atractivos que se han desarrollado en esta área es la reacción de las resinas macroporosas de poliestireno sulfonado con fluor elemental, fig. 2.9.

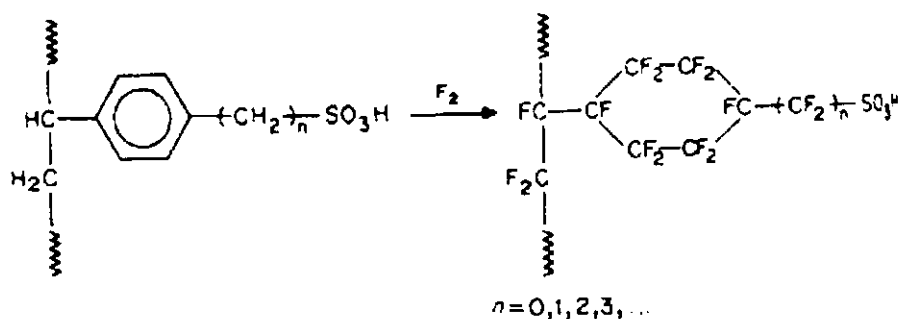


Fig. 2.9. Estructura resultante de la fluoración de un grupo sulfónico de una resina²².

Se ha encontrado que el producto presenta buena estabilidad térmica, y la actividad catalítica y estructura química como era de esperarse, mejoraron.

Recientemente se estudió la fluoración a temperaturas de -50°C y la rapidez de fluoración se ha mantenido baja para conseguir la óptima perfluoración de la resina. Sin embargo el tratamiento rápido con F_2 a temperatura ambiente ha mostrado mejorar la modificación de los grupos ácidos de la macrofase. Para este proceso se prefieren resinas ácidas entrecruzadas de alta área superficial.

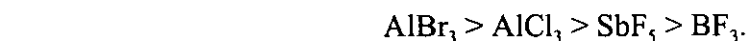
La actividad catalítica de estas resinas en reacciones no polares como la alquilación de benceno ha sido substancialmente incrementada. Este tratamiento rápido de las resinas ácidas con fluor elemental a temperatura ambiente podría ser aplicado en gran escala, así como ha sido aplicado en la fluoración industrial de polietileno para obtener combustibles.

La mayor acidez y reactividad de un ácido soportado puede esperarse al combinar un ácido de Lewis y un ácido protónico sobre una resina de poliestireno. Hay numerosos reportes en la literatura referentes a su síntesis, estructura y actividad catalítica de estos super-ácidos poliméricos. La síntesis es alcanzada a altas temperaturas mediante la transferencia del ácido de Lewis en una corriente de nitrógeno aplicado al polímero poroso. También se han reportado algunas preparaciones en fase líquida, como en el caso en que es incorporado Al^{3+} principalmente mediante intercambio iónico. La estructura del catalizador resultante depende fuertemente de las condiciones en las cuales se llevó a cabo y no siempre es reproducible. A partir de las investigaciones de la isomerización del n-butano²³ mediante resinas ácidas modificadas con AlCl_3 se llegó a las siguientes conclusiones:

i) durante la preparación del catalizador se formó HCl . La relación molar Cl/Al es cercana a 1.5. Si el HCl está presente en la alimentación gaseosa, la relación molar Cl/Al en el producto final aumenta a 2.6.

ii) las resinas catiónicas tratadas con Na^+ y posterior impregnación AlCl_3 ($\text{Cl}/\text{Al} = 2.9$) son catalíticamente inactivas. Cuando las resinas se intercambian con el catión Al^{3+} la actividad catalítica mejora ligeramente. Esto significa que para lograr una alta actividad catalítica para las resinas ácidas tratadas con AlCl_3 se logra partiendo de una resina ácida en la forma SO_2Cl .

iii) Al incrementar el área superficial de la resina ácida aumentó la actividad catalítica del polímero superácido. El área superficial se redujo cuando se adicionó el AlCl_3 . Las resinas ácidas pueden ser modificadas con otros ácidos de Lewis por ejemplo AsF_5 , BBr_3 , SbF_5 , BF_3 , AlBr_3 . La resina ácida tratada con AlBr_3 mostró por mucho la actividad catalítica más alta en la isomerización del n-butano ($2.7 \times 10^{-4} \text{ mmol g}^{-1}\text{min}^{-1}$ a 60°C). La actividad catalítica de los ácidos de Lewis reaccionados decreció en el orden:



Respecto al uso industrial de estas resinas como catalizadores de alta fuerza ácida, es importante enfatizar que la reacción principal del proceso de alquilación está acompañada de un gran número de reacciones simultáneas y se ha observado la lenta y continua desactivación de estos catalizadores. Mientras que en el caso de los catalizadores zeolíticos los residuos de alquitrán pueden ser quemados, por lo tanto, se deberán desarrollar métodos alternativos de regeneración para los polímeros orgánicos superácidos para lograr una aplicación industrial.

Se puede suponer que tanto las resinas comerciales de poliestireno sulfonadas, no uniformemente sulfonadas, aciladas, halogenadas, fluoradas y parcialmente intercambiadas iónicamente en forma cocatalítica, serán aplicadas como catalizadores industriales en el futuro.

2.2.3. ÓXIDOS METÁLICOS MODIFICADOS²⁴

El desarrollo de estos catalizadores consiste en modificar catalizadores sólidos (que funcionan como soporte) con otros compuestos (ácidos de Brønsted: HF , H_2SO_4 , HSO_3F , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, etc. Y también ácidos de Lewis: BF_3 , SbF_5 , TaF_5 , etc.).

La actividad, tabla 2.10, selectividad y desactivación de los catalizadores $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ y $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$, se estudia en función de la fuente de sulfatación, es decir, ácido

sulfúrico y sulfato de amonio; concentración de la fuente de sulfatación, y la temperatura óptima de calcinación para generar la máxima acidez.

Algunos investigadores consideran a las zirconias sulfatadas como superácidos, debido a que en algunas muestras se ha obtenido la acidez de Hammett más fuerte ($H_0 < -16.04$). Pero la naturaleza de la acidez y estructura de sus sitios ácidos todavía no han sido claramente establecidas.

Tabla 2.10. Composición de alquilados de isobutano con 2-butenos en fase líquida²⁵.

Catalizador	H ₂ SO ₄	HF	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂
Temperatura de reacción °C	10	-	3	3
Relación molar i-C ₄ /2-C ₄ ⁻	7.2	-	15.0	15.0
%peso i-C ₅	2.2	0.3	24.0	7.3
C ₈ s	88.1	93.2	52.7	74.5

2.2.4. SUPERÁCIDOS A PARTIR DE ÓXIDOS METÁLICOS MODIFICADOS²⁶

Un ácido que posee una acidez de Hammett $H_0 < -12$, que corresponde a la fuerza ácida del H₂SO₄ 100%, se conoce como superácido. Este tipo de acidez se obtiene al mezclar un ácido de Brønsted que contiene fluoruro (HF, HSO₃F, CF₃SO₃H, etc.) y un ácido de Lewis fluorado (BF₃, SbF₅, TaF₅, etc.).

En la década de los ochenta se ha estudiado la síntesis de catalizadores superácidos con una fuerza ácida mayor a $H_0 < -16.04$ sobre la superficie de los óxidos de Fe, Ti, Zr, Hf, Sn, Si, y Al; mediante la formación de un fuerte enlace coordinado con un material sulfatado.

Recientemente se han sintetizado otro tipo de superácidos, los cuales no contienen materiales sulfatados, éstos consisten de óxidos metálicos y un soporte: WO₃/ZrO₂, MoO₃/ZrO₂, B₂O₃/ZrO₂, WO₃/SnO₂, WO₃/TiO₂, WO₃/Fe₂O₃, y otras sustancias modificadas. También se sintetizan superácidos a partir de la adición de sales de Pt, Ir, Rh, Ru, Os, Pd, Fe, y Mn a las zirconias sulfatadas en forma de gel, seguido por un proceso de calcinación. Cada

material muestra sus propias características. Se espera que estas sustancias sean sometidas a un intenso estudio, y aplicarse al proceso de alquilación de isobutano con butenos, el cual demanda de una acidez fuerte.

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

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

Algunos procesos de alquilación catalizados por ácidos sólidos se encuentran en etapa de planta piloto. Se espera que en un período de 5 años se cuente con una tecnología que permita su aplicación comercial, tabla 2.11.

Tabla 2.11. Procesos de alquilación catalizados por sólidos en etapa de planta piloto^{27, 28}.

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

CAPÍTULO 3.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Uno de los objetivos de este trabajo es realizar pruebas de actividad catalítica hacia la alquilación de isobutano con butenos utilizando BF_3 y diferentes catalizadores sintetizados en el laboratorio. En este capítulo se describirá el desarrollo experimental para este tipo de pruebas.

3.1. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN.

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

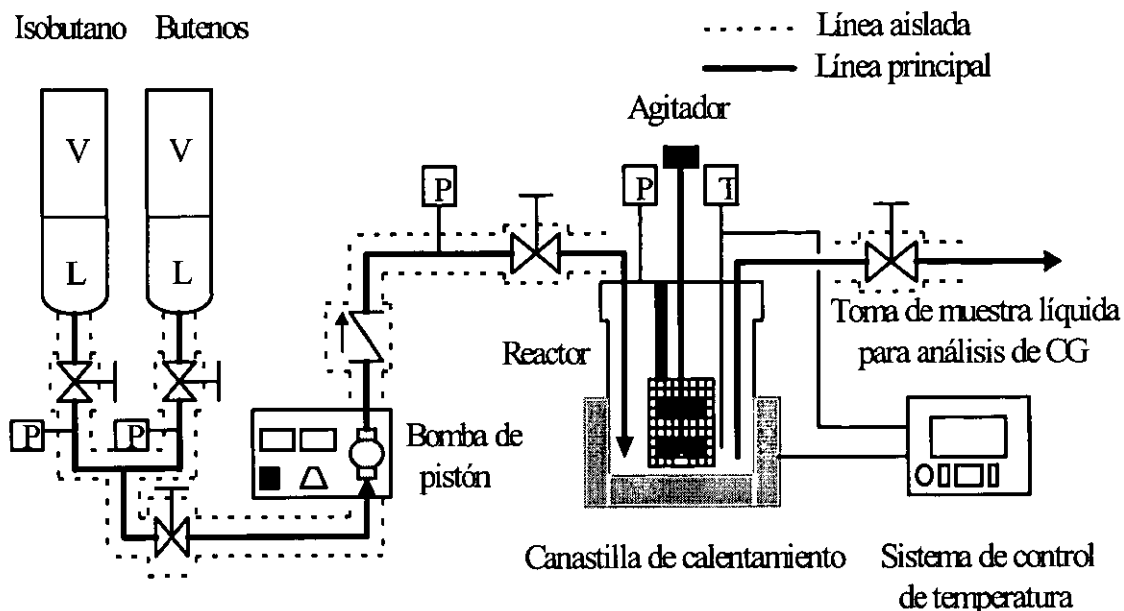
El sistema de agitación del reactor consta de un motor eléctrico y dos propelas colocadas en distintas posiciones, para tener una agitación óptima. La velocidad de agitación utilizada en todos los experimentos realizados fue de 1800 r.p.m.

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

Este tipo de reactor puede ser operado en forma intermitente o semicontinua. En ambos casos primero se alimentan el catalizador y el isobutano líquido. Posteriormente se alimentan los butenos en fase líquida en lote o en forma semicontinua durante toda la reacción, fig. 3.1.

Desde el punto de vista de la reacción de alquilación, se prefiere mantener relaciones grandes de isoparafina/olefina durante toda la reacción, para evitar reacciones secundarias.

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



3.2. REACTIVOS.

Los reactivos empleados en esta experimentación son el isobutano y una mezcla de butenos, tabla 3.2.

El isobutano es la isoparafina más utilizada para el proceso de alquilación a nivel industrial, pero es un gas a temperatura ambiente y presión atmosférica. Su manejo en el sistema de reacción es un tanto complicado. Para mantenerlo en fase líquida, como en los procesos convencionales, se recurre al empleo de un gas inerte a una presión de 100 a 500 psig. También se recurre a un sistema de enfriamiento a presión atmosférica para su condensación por debajo de -13°C . Los butenos son las olefinas que producen el alquilado de mayor calidad. Su manejo en el sistema no permite realizar reacciones de alquilación semicontinua a presiones muy altas, ya que el isobutano dentro del reactor tiene una presión de

vapor alta y dificulta la entrada de olefina. Este problema se puede solucionar utilizando un compresor.

Los butenos (cis y trans) son gases a temperatura ambiente y presión atmosférica. Para su condensación se recurre a un sistema de enfriamiento por debajo de -2°C . Para todos los experimentos se empleó un sistema de condensación por enfriamiento con CO_2 .

Tabla 3.2. Características de los reactivos empleados en todos los experimentos.

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

3.3. MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE REACTIVOS Y PRODUCTOS.

Para la determinación analítica del consumo de reactivos y la aparición de productos durante la reacción, se empleó un cromatógrafo de gases con una columna capilar, tabla 3.3. En la industria del petróleo, es común que se utilice la técnica de cromatografía de gases para analizar muestras de hidrocarburos, tales como: gas natural, cortes de destilación del petróleo, gasolinas de reformado, corrientes de alquilación e isomerización, etc.

Tabla 3.3 Características generales del cromatógrafo de gases

Marca	Varian
Modelo	Star 4300 CX
Detector	Ionización de flama (FID)
Tipo de horno	Temperatura programable
Inyección de muestra	- Puerto de inyección con jeringa (fase líquida) - Válvula equipada con lazo de 250 μl (fase gas)
Interfase	Conexión directa a una computadora
Programa Star 4.5	Adquisición y análisis de datos cromatográficos

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

3.3.1. SELECCIÓN DE LA COLUMNA CROMATOGRÁFICA.

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

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

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

Se seleccionó una columna capilar con fase estacionaria de un polímero depositado químicamente como recubrimiento interno; esta fase tiene la característica de ser no polar, con el propósito de que exista una óptima retención y separación de los hidrocarburos, los cuales tienen propiedades no polares, fig. 3.4.

Fig. 3.4 Características de la columna cromatográfica.

Columna Cromatográfica	
Marca	Supelco
Modelo	Petrocol DH [§]
Fase	Dimetil-polisiloxano
Longitud	100 m
Diámetro interno	0.25 mm
Espesor de película	0.5 μ m

[§] Marca registrada de Supelco Company

3.3.2. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE ANÁLISIS.

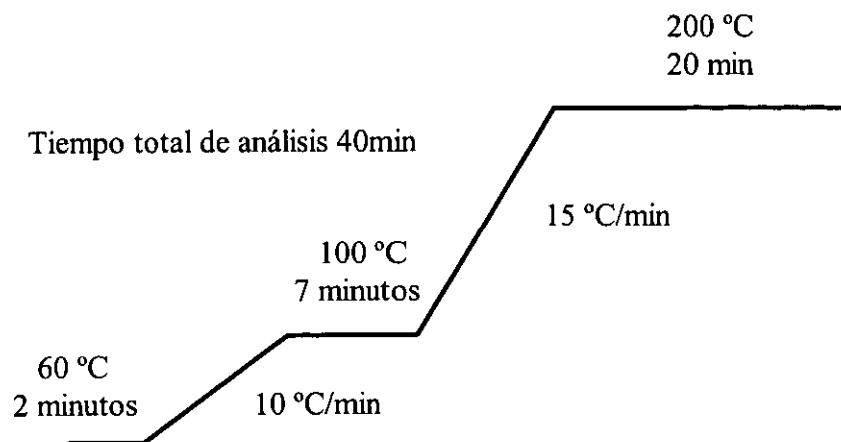
Para determinar las condiciones de operación del cromatógrafo de gases se consideró la información publicada en normas y artículos especializados²⁹.

Las variables que se controlan frecuentemente son: relación de "split", volumen de inyección, programa de temperatura para el horno, temperatura del inyector y detector para nuestro experimento, tablas 3.5. y 3.6.

Tabla 3.5 Condiciones de operación del cromatógrafo de gases

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

Tabla 3.6 Programa de temperatura para el horno



3.3.3. DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN DE INYECCIÓN.

Para la determinación del volumen de inyección se consideraron; que los tiempos de retención de los picos para cada volumen de inyección fueran reproducibles y que los efectos de “coleo” y “frenteo” se minimizaran. El volumen de alquilado inyectado que cumplió con estas características fue de 1 μ l. Para evitar pérdidas de componentes por evaporación, la microjeringa se enfrió por medio de CO₂ antes de tomar el volumen de inyección.

3.3.4. DETERMINACIÓN CUALITATIVA Y CUANTITATIVA DE REACTIVOS Y PRODUCTOS.

Entre los métodos que existen para realizar un análisis cuantitativo de la mezcla de reacción, está aquel en el que es indispensable elaborar curvas de calibración para cada uno de los reactivos y para los productos. Sin embargo, esto resultaría poco práctico ya que el número de componentes a cuantificar en nuestra mezcla de reacción es de 60, para ello, en este laboratorio se tiene implementado un método P.I.A.N.O.³⁰

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

Este cromatógrafo está acoplado a una computadora, la cual registra la señal del detector y la traduce en una función de área. Estos datos son tomados por el programa P.I.A.N.O. y mediante el cálculo de los índices de retención de Kovats para condiciones no isotérmicas se normalizaron los tiempos de retención por una relación entre el tiempo de retención del componente dado, con el tiempo de retención de la parafina inmediata superior e

inferior, con respecto al número de carbonos de la cadena lineal en dicho compuesto, esta relación se presenta en la siguiente ecuación.

$$IR_{NI} = 100C + 100[t_R - t_C / t_{C+1} - t_C]$$

Donde:

IR_{NI} : Índice de Retención de Kovats en condiciones no isotérmicas.

C : Número de carbonos de la cadena lineal del componente X.

t_R : Tiempo de retención ajustado del componente X.

t_C : Tiempo de retención ajustado de la n-parafina inmediata inferior al componente X.

t_{C+1} : Tiempo de retención ajustado de la n-parafina inmediata superior al componente X.

La ventaja de emplear estos índices de retención, es que se puede determinar donde aparecen los compuestos en el cromatograma, con respecto a los alcanos de cadenas lineales (n-parafinas) inyectados en la muestra. Es común que en inyecciones sucesivas, el tiempo de retención de los componentes en la mezcla, varíen como consecuencia de inyecciones imprecisas. El empleo del índice de retención minimiza dicho efecto, debido a que la relación que se guarda de un componente con las n-parafinas de referencia se conserva, esto es porque dichas parafinas sufren el mismo corrimiento. Es evidente la importancia de las n-parafinas dentro de la mezcla, ya que tienen la función de ser puntos de referencia para determinar el índice de retención; y en el caso de no encontrarse en la mezcla problema original, es necesario adicionarlas como estándar interno.

Los índices de retención calculados en esta forma para una mezcla problema adicionando las n-parafinas correspondientes, se relacionaron con una base de datos preestablecida de un estándar certificado obtenida de la misma forma, y se llevó a cabo la identificación de los compuestos. Sin embargo, el tiempo requerido para el análisis de una mezcla estándar bajo las condiciones del método P.I.A.N.O. o de cualquier otro proveedor, es sumamente largo para la rapidez que requiere el seguimiento de la reacción de alquilación,

además de que las muestras se evaporan con el tiempo. Esto quiere decir que el primer paso fue analizar la muestra certificada bajo las condiciones P.I.A.N.O. para identificar cualitativa y cuantitativamente los compuestos en la mezcla y generar un patrón cromatográfico. Finalmente se elaboró una huella fiel del estándar pero en condiciones más rápidas de análisis, para lo que se modificaron las condiciones del cromatógrafo, tabla 3.6 y fig. 3.7.

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

- Con base en los tiempos de retención, se comparan los compuestos que se producen en la reacción con los de un estándar; mediante factores de respuesta teóricos y la respuesta en área de estos compuestos, son traducidos en fracción masa para cada compuesto detectado.

Es decir:

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

El factor de respuesta considera la sensibilidad del detector. Este método utiliza un número adimensional denominado Factor de respuesta, que se emplea para corregir el área reportada por el registrador, y así, obtener la concentración del componente en cuestión.

Este factor depende del tipo de muestra y del detector con los que se esté trabajando; para el caso de un detector F.I.D. y muestras de hidrocarburos, el factor de respuesta sólo es función del número de átomos de carbono y de hidrógeno que contiene la molécula del compuesto detectado. Para determinar su valor, se puede hacer de manera experimental y teórica. Para la forma teórica, se debe referir el valor a un hidrocarburo; generalmente se toma como referencia la respuesta del detector para el metano o el n-heptano, y se emplea la siguiente ecuación:

$$FR = [(C C_N + H H_N)K / C_N] / C$$

Donde:

C: es el peso del carbono.

C_N: es el número de carbonos que contiene la molécula.

H: es el peso atómico del hidrógeno.

H_N: es el número de hidrógenos que contiene la molécula.

K: es una constante que es 0.83905, si los factores de respuesta son referidos al n-heptano.

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

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

Fig. 3.7. Cromatograma de la Base de datos para el análisis de muestras de alquilado.

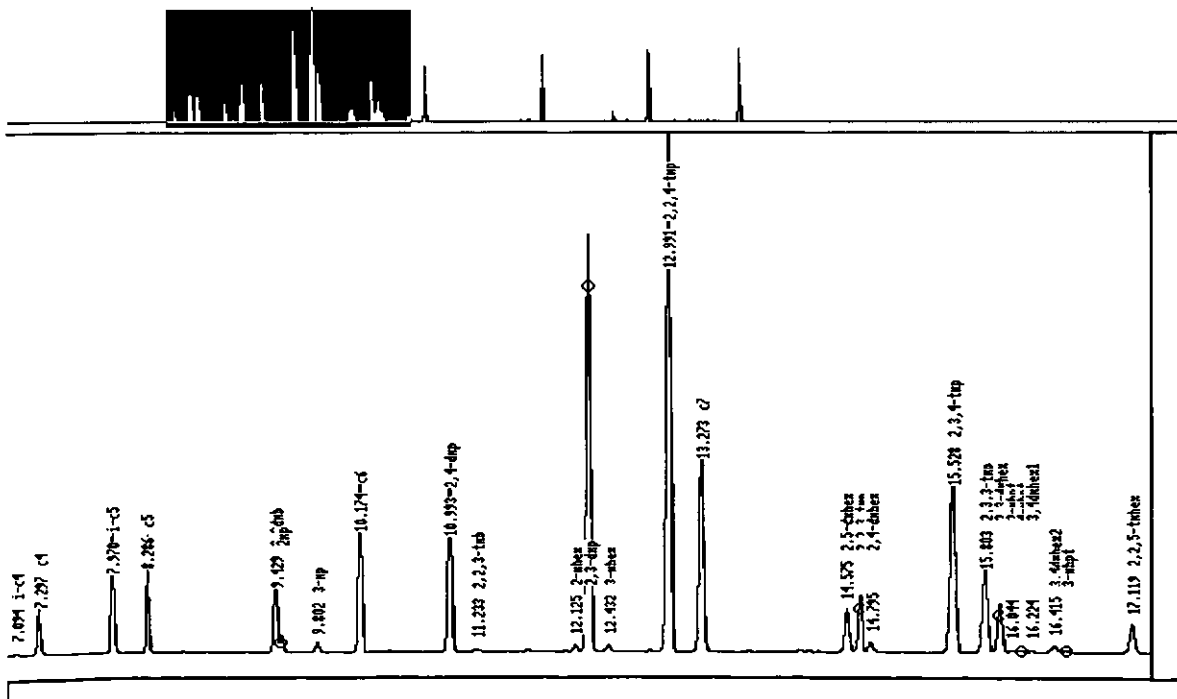


Tabla 3.8. Base de datos para el análisis de muestras de alquilado típico.

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

A la tabla 3.8. se adicionaron las *n*-parafinas C₅-C₇ para utilizar sus índices de retención como referencia, ya que un alquilado típico de refinería no contiene estas *n*-parafinas.

Los cálculos de fracción masa y fracción molar se calcularon para todos los compuestos producidos en la reacción, incluyendo los compuestos pesados (residuo). En el apéndice 3 de este trabajo se detalla el cálculo de las propiedades de una muestra típica de alquilado con las ecuaciones correspondientes y de esta forma dar validez al método analítico.

CAPÍTULO 4.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL BF_3 EN LA REACCIÓN DE ALQUILACIÓN DE ISOBUTANO CON BUTENOS.

Ya que el objetivo de este trabajo es realizar pruebas de actividad catalítica hacia la reacción de alquilación de isobutano con butenos mediante BF_3 como fase activa, así como con diferentes sólidos que sean un soporte para éste. A continuación se presenta el procedimiento para la preparación del sistema reaccionante y los resultados para estas pruebas empleando BF_3 .

4.1. EFECTO DE LAS VARIABLES EN EL PROCESO DE ALQUILACIÓN.

La temperatura de reacción es uno de los parámetros más importantes, ya que impacta tanto en la calidad del alquilado producto principal como en la polimerización de la olefina y otras reacciones secundarias³¹.

Para su determinación, se realizaron diversos experimentos en reactor intermitente, empleando diferentes relaciones de isoparafina/olefina. El objetivo de este punto es explorar la temperatura a la que la relación isoparafina/olefina sugerida presente la más alta actividad y selectividad hacia los trimetilpentanos, así como el efecto del tiempo de reacción en el proceso.

4.2. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS.

Para los estudios de la reacción de alquilación en presencia de BF_3 solo, se presentan y comparan los resultados del efecto de la masa a diferentes temperaturas, así como el efecto de la relación isoparafina/olefina, presión, tiempo de residencia y conversión de olefina; se separó el efecto de la reacción en fase líquida y en fase gas. Todas las pruebas se realizaron en reactor intermitente.

Para los catalizadores sólidos impregnados con BF_3 , se comparan los resultados de la relación isoparafina/olefina, temperatura, tiempo de residencia y conversión de olefina. Las pruebas de alquilación para estos sólidos se realizaron en reactor intermitente.

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

Temperatura de reacción: -20 a 40°C .

Relación isoparafina/olefina (i/o): 1 a 12.5.

Tiempo de contacto: 5 a 60 min.

El análisis detallado de los hidrocarburos (ADH) permite complementar el análisis cuantitativo para cada prueba.

Es importante notar que las siguientes pruebas reportan la fracción mol de todos los compuestos obtenidos por familias o grupos, trimetilpentanos (TMP) que son los compuestos de interés, pero sin descuidar que se producen compuestos dimetilhexanos y metilheptanos (DMH_MHPT), ligeros C_3 - C_7 ($\text{C}_3/\text{C}_5/\text{C}_6/\text{C}_7$), *n*-butano (nC_4) y compuestos pesados o residuo C_{9+} (C_{9+}) ya que se deben incluir en el balance de materia y en los resultados de conversión. Los reactivos no son graficados sólo el alquilado, es decir, los grupos de compuestos anteriores. La fracción molar reportada del análisis detallado de hidrocarburos es normalizada.

En gráficas al final de este trabajo se reporta el consumo de olefina para todos los experimentos realizados.

4.3. RESULTADOS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL BF_3 COMO CATALIZADOR.

El criterio de partida es buscar un catalizador nuevo para el proceso de alquilación que tenga propiedades ácidas muy semejantes a las del H_2SO_4 o HF, pero que éstas se encuentren disponibles en un soporte, con las respectivas ventajas que en seguridad y manejo presentan los catalizadores sólidos. En la década de los ochenta se ha estudiado la síntesis de catalizadores que reúnan estas características, en donde este tipo de propiedades se obtienen al mezclar un ácido de Lewis y un ácido de Brønsted. Es decir, esto nos llevó de manera natural a pensar en un sistema conformado por el BF_3 (acidez Lewis) y una resina ácida, (acidez Brønsted) que a su vez funciona como un soporte.

Ya que el BF_3 es activo en la polimerización de olefinas y que es altamente electrofílico, lo cual significa que tiene las características para formar carbocationes, se espera que pueda ser activo en la reacción de alquilación. Por consiguiente, si lo ponemos en contacto con una resina ácida, (o bien un intento por aumentar las propiedades ácidas de una resina catiónica mediante un ácido de Lewis) se tratará de separar el efecto del BF_3 solo y la resina + BF_3 . Por lo tanto la primera etapa de este trabajo se enfoca al estudio de la actividad catalítica del sistema con BF_3 solo.

CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LA REACCIÓN CON BF_3 .

El reactor puede operar a un 80% del volumen nominal (300 ml). Se decidió trabajar con un volumen máximo de reacción de 240 ml durante cada reacción. Estos criterios son el punto de partida que nos llevan a determinar la cantidad de reactivos y BF_3 típicos:

62.4 g de isobutano, 12.5 g de olefina, 4.8 g de BF_3 .

4.3.1. CATALIZADOR BF_3 , EFECTO DE LA MASA DE CATALIZADOR.

Para conseguir este propósito se realizaron 14 pruebas a tres temperaturas diferentes: 0, 22 y 40°C variando la cantidad de BF_3 para cada una. La finalidad de este punto es observar cual es el efecto que tiene la cantidad de BF_3 sobre la actividad y consumo de olefina.

Exp28	Temperatura 0 °C, i/o 10.67, Presión 20 psig, Masa de BF_3 0.6 g
Exp27	Temperatura 0 °C, i/o 9.7, Presión 26 psig, Masa de BF_3 0.9 g
Exp26	Temperatura 0 °C, i/o 9.27, Presión 32 psig, Masa de BF_3 1.5 g
Exp32	Temperatura 0 °C, i/o 10.0, Presión 38 psig, Masa de BF_3 1.9 g
Exp25	Temperatura 22 °C, i/o 9.93, Presión 37 psig, Masa de BF_3 0.3 g
Exp24	Temperatura 22 °C, i/o 10.26, Presión 40 psig, Masa de BF_3 0.4 g
Exp33	Temperatura 22 °C, i/o 11.54, Presión 50 psig, Masa de BF_3 1 g
Exp23	Temperatura 22 °C, i/o 12.3, Presión 45 psig, Masa de BF_3 1.3 g
Exp30	Temperatura 40 °C, i/o 11.0, Presión 68 psig, Masa de BF_3 0.2 g
Exp31	Temperatura 40 °C, i/o 11.07, Presión 66 psig, Masa de BF_3 0.4 g
Exp29	Temperatura 40 °C, i/o 10.13, Presión 65 psig, Masa de BF_3 1.2 g
Exp45	Temperatura 40 °C, i/o 11.8, Presión 90 psig, Masa de BF_3 1.8 g
Exp37	Temperatura 40 °C, i/o 10.55, Presión 95 psig, Masa de BF_3 2.4 g
Exp44	Temperatura 40 °C, i/o 11.5, Presión 95 psig, Masa de BF_3 2.7 g

Fig. 4.3.1.1. Gráfica de fracción mol contra la variación de masa de BF_3 , a 0°C a i/o ≈ 11. Experimentos 28, 27, 26 y 32.

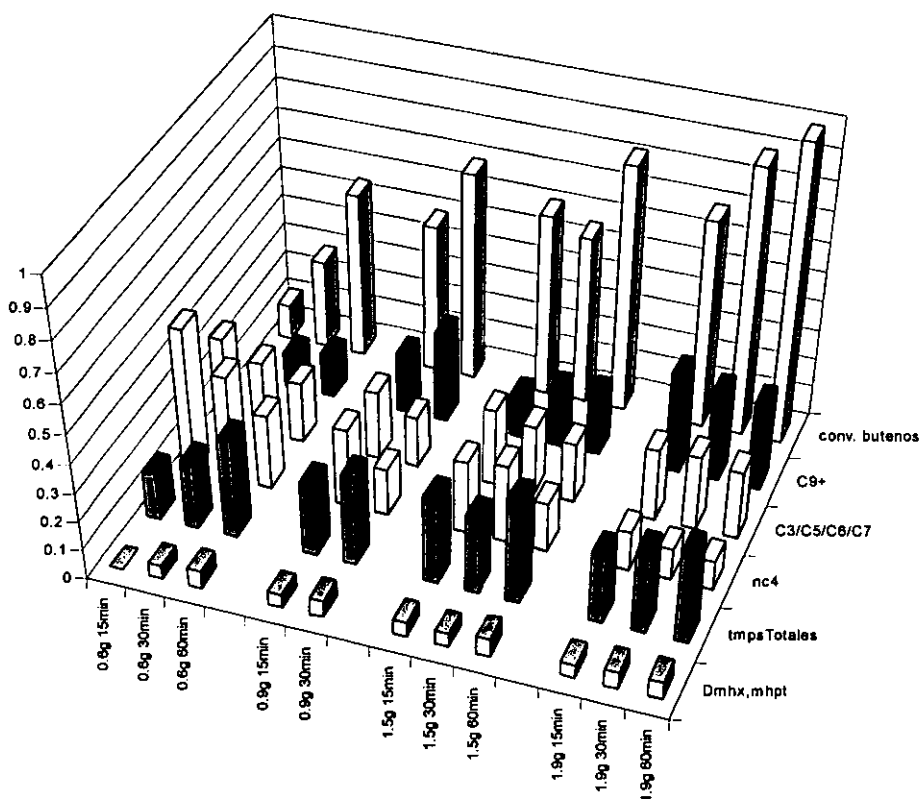


Fig. 4.3.1.2. Gráfica de fracción mol contra la variación de masa de BF_3 a $22^\circ C$ a $i/o \approx 1$. Experimentos 25, 24, 33 y 23.

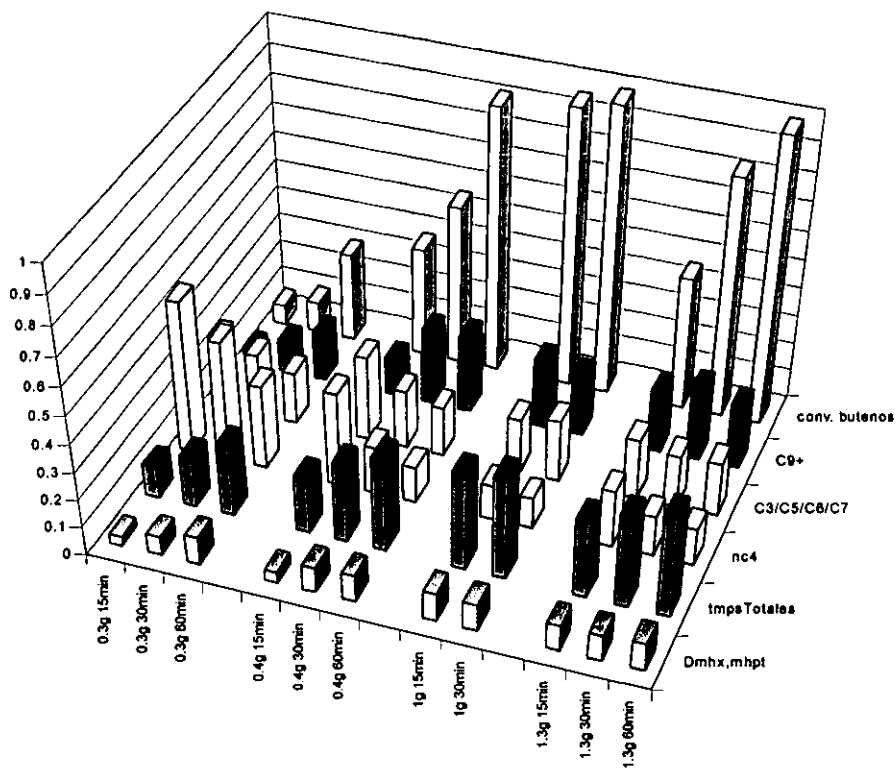
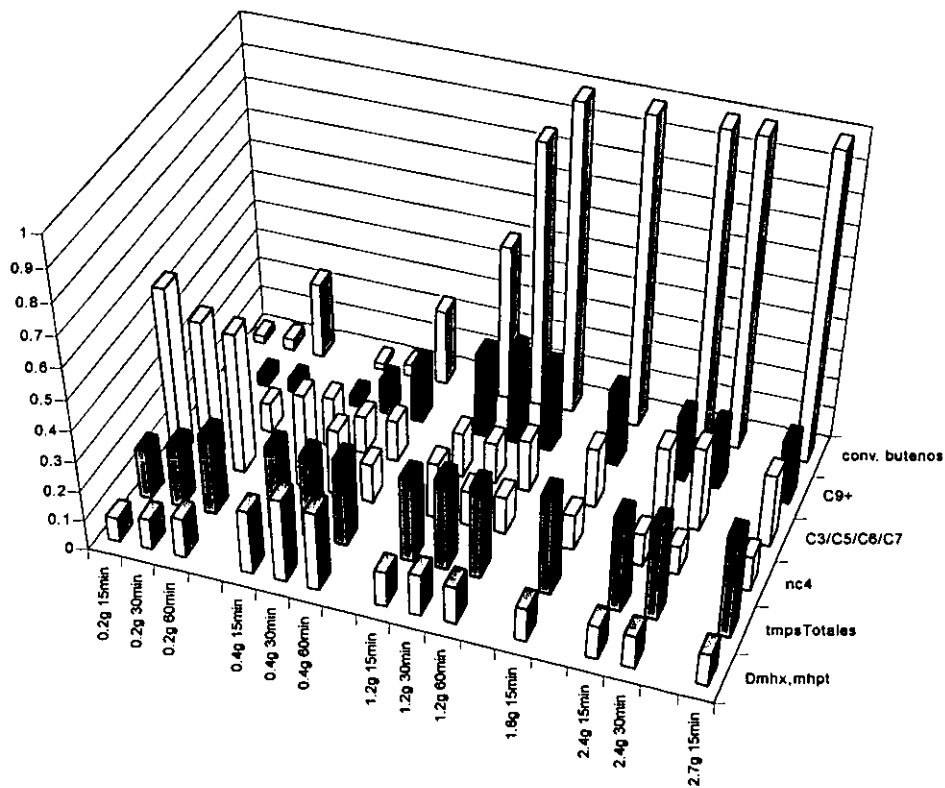


Fig. 4.3.1.3. Gráfica de fracción mol contra la variación de masa de BF_3 a $40^\circ C$ a $i/o \approx 1$. Experimentos 30, 31, 29, 45, 37 y 44



Para generar la tabla 4.3.2. se recurrió al cálculo de la distribución de las fracciones mol de las fases líquida y gas para el BF₃ en cada experimento mediante el programa EQFASES.

Podemos observar cierta tendencia creciente en la formación de TMP a 0°C, lo cual se asocia posiblemente con la medida en que el BF₃ de la fase líquida disminuye y el de la fase gas permanece casi constante. Sin embargo, para las temperaturas de 22 y 40°C la generación de trimetilpentanos aumenta en la medida que lo hacen ambas fracciones mol de BF₃ de las fases líquida y gas. Además puede verse que para estas dos últimas temperaturas es indispensable la presencia del BF₃ en ambas fases.

Ahora estudiaremos el efecto de la variante isoparafina/olefina, masa de catalizador y la presión a temperatura constante igual a 22°C y 15 minutos de tiempo de reacción ya que la reacción transcurre muy rápidamente.

4.3.3. VARIACIÓN DE RELACIÓN Isoparafina/Olefina (i/o) Y PRESIÓN PARA CATALIZADOR BF_3 .

Anteriormente se trabajó con una $i/o \approx 11$, ahora se mueve este parámetro a $i/o \approx 6$ y $22^\circ C$ para observar el efecto. También se varió la cantidad de BF_3 y la presión del sistema.

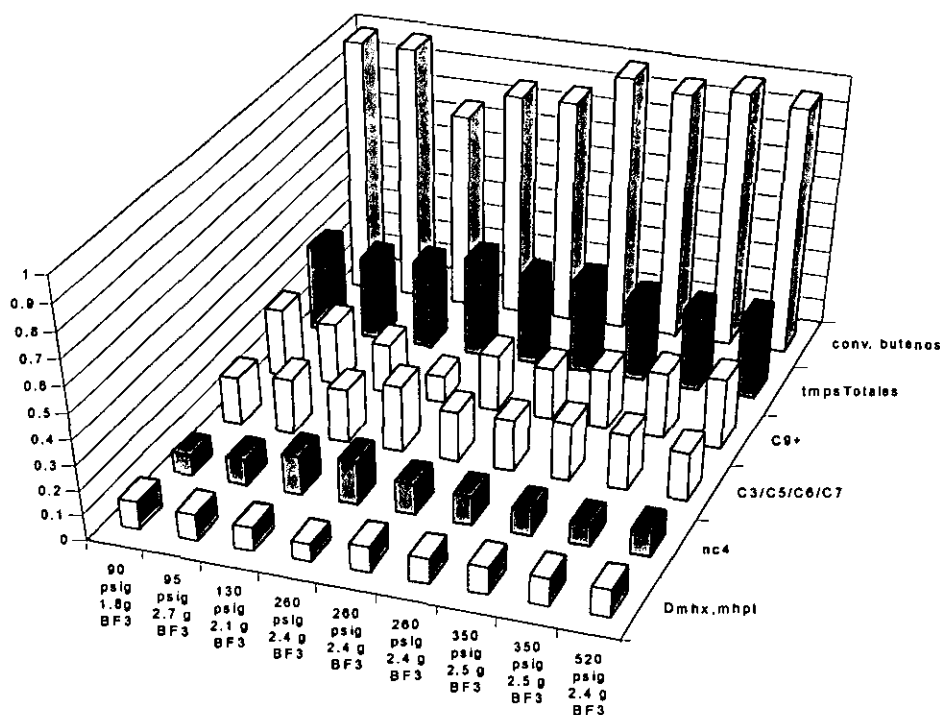
Exp36	Temperatura $22^\circ C$, i/o 6.28, Presión 46 psig, Masa de BF_3 1.2 g
Exp35	Temperatura $22^\circ C$, i/o 6.19, Presión 290 psig + N_2 , Masa de BF_3 1.3 g
Exp34	Temperatura $22^\circ C$, i/o 5.3, Presión 85 psig + N_2 , Masa de BF_3 1.8 g

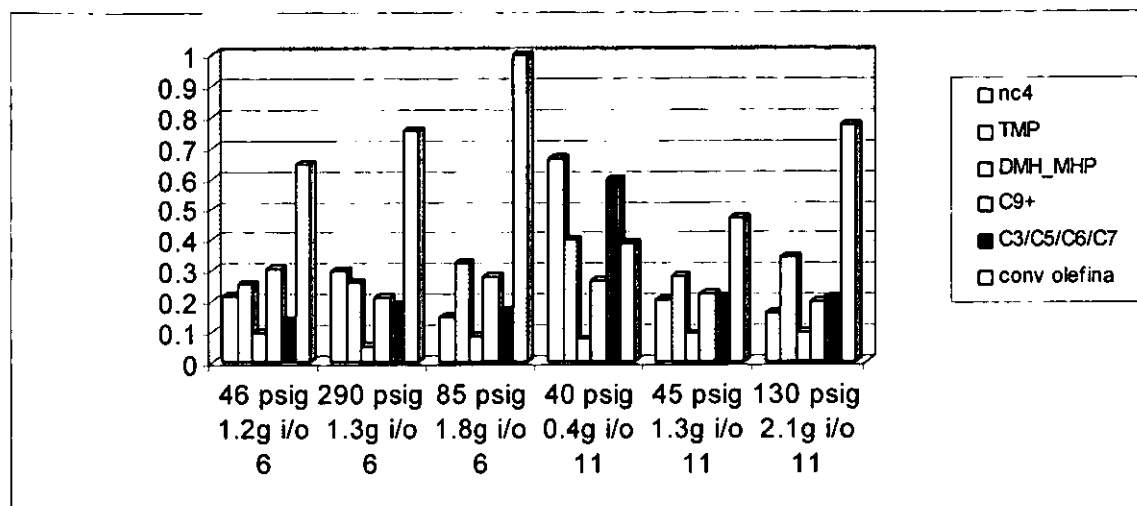
4.3.4. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN CON N_2 PARA EL CATALIZADOR BF_3 .

Nuestro sistema de reacción se somete solo a incrementos de presión con un inerte para poner de manifiesto y asegurar la cantidad de BF_3 en la fase líquida a la más alta temperatura.

Exp45	Temperatura $40^\circ C$, i/o 11.8, Presión 90 psig, Masa de BF_3 1.8 g
Exp44	Temperatura $40^\circ C$, i/o 11.5, Presión 95 psig, Masa de BF_3 2.7 g
Exp41	Temperatura $40^\circ C$, i/o 8.9, Presión 130 psig + N_2 , Masa de BF_3 2.1 g
Exp39	Temperatura $40^\circ C$, i/o 11.12, Presión 260 psig + N_2 , Masa de BF_3 2.4 g
Exp42	Temperatura $40^\circ C$, i/o 12.13, Presión 350 psig + N_2 , Masa de BF_3 2.5 g
Exp43	Temperatura $40^\circ C$, i/o 11.64, Presión 520 psig + N_2 , Masa de BF_3 2.4 g

Fig. 4.3.4.1. Gráfica de fracción mol contra variación de presión a $40^\circ C$, $i/o \approx$ constante. Experimentos 45, 44, 41, 39, 42, 43.



4.3.5. ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA LA VARIACIÓN DE I/O, PRESIÓN Y MASA DE BF_3 .Fig. 4.3.5.1. Variación de la relación i/o, Presión y masa de BF_3 a 22°C , para un tiempo 15 min. Experimentos 36, 35, 34, 24, 23 y 41.

El gráfico 4.3.5.1. nos ha dado la senda para entender mejor nuestro sistema reaccionante con BF_3 , se puede concluir que al aumentar la masa de catalizador, este tiene un impacto mayor en el consumo de olefina que la presión, y que el consumo de olefina es mayor para un sistema que presenta una relación i/o menor, en este caso la de 6, debido a que una mayor generación de C_9^+ implica una necesidad más grande de moléculas de olefina. Ya que para una i/o de 11 hay menos olefina y por lo tanto se pueden generar más TMP.

Además, tal parece que el reactor al presurizarlo más con el inerte N_2 , va poniendo poco a poco el BF_3 en el seno líquido de la reacción, por lo tanto a presiones intermedias se sospecha que la reacción de alquilación se lleva a cabo preferentemente en la fase vapor, tabla 4.3.5. Sostenido también por el hecho de que la masa de BF_3 presente en el reactor tiene un mayor impacto en el consumo de olefina que la presión.

Esto quiere decir que nuestro reactor en realidad es un reactor de dos fases.

Tabla 4.3.5. Fracción mol de TMP contra la fracción mol de BF₃ para las fases líquida y gas.

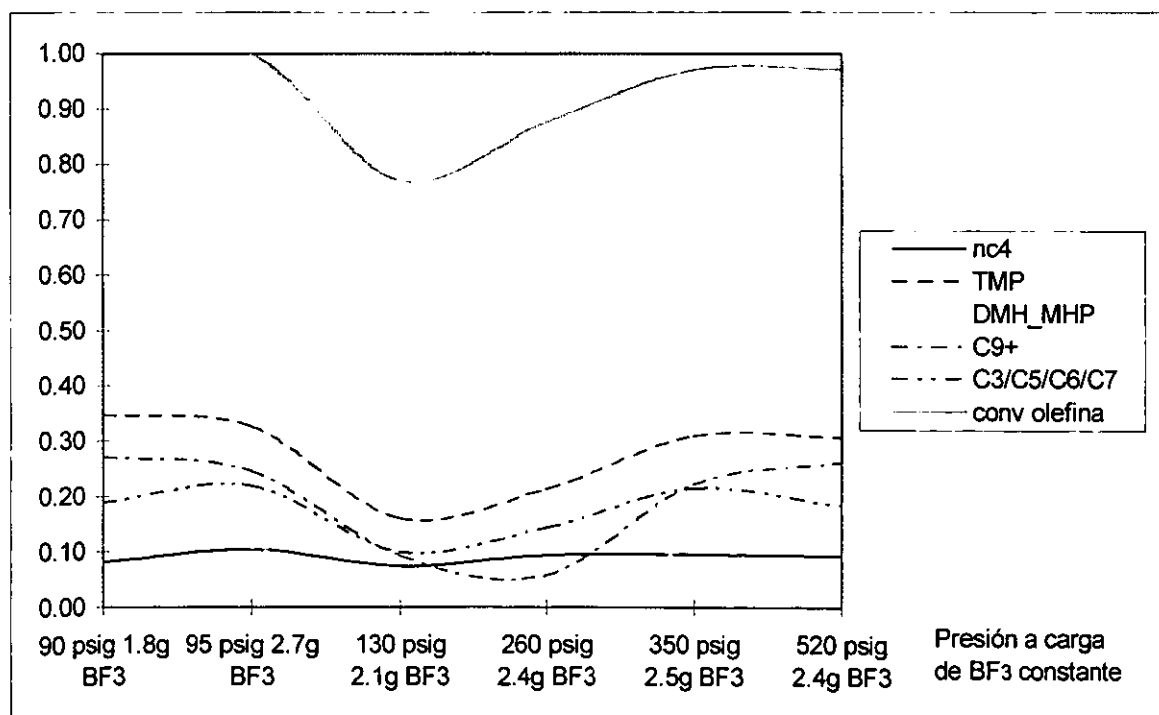
	TMPs	xBF ₃	yBF ₃
exp24 T=22°C P=40psig 0.4gBF ₃	0.24040204	0.00011376	0.003044
exp36 T=22°C P=46psig 1.2gBF ₃	0.25079644	0.00023445	0.004477
exp23 T=22°C P=45psig 1.3gBF ₃	0.27705187	0.00021473	0.008541
exp35 T=22°C P+N ₂ =290psig 1.3gBF ₃	0.30106208	0.00052003	0.005531
exp34 T=22°C P+N ₂ =85psig 1.8gBF ₃	0.32026830	0.00072308	0.007698
exp41 T=22°C P+N ₂ =130psig 2.1gBF ₃	0.33966747	0.00072646	0.018652

Al finalizar esta parte no se sabe la cantidad de BF₃ que está actuando en nuestro sistema líquido y la cantidad de BF₃ presente en la fase líquida y en la fase vapor.

Para poder averiguarlo se pasó a la siguiente etapa. Someter nuestro sistema de reacción a incrementos de presión con un inerte para poner de manifiesto y asegurar la cantidad de BF₃ en la fase líquida.

4.3.6. ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA LA VARIACIÓN DE LA PRESIÓN CON N₂.

Fig. 4.3.6.1. Gráfica de fracción mol. Efecto de presión del N₂ en la reacción con BF₃ para 15 min.



Con la gráfica 4.3.6.1. podemos dar una mejor explicación a lo que ocurre en nuestro sistema reaccionante, para una masa semejante de BF_3 , el trabajar a presiones por encima de 350 psig asegura la cantidad de BF_3 en la fase líquida. Ya que se observó que a 40°C la rapidez de conversión de olefina era la misma al aumentar la presión hasta 350 psig para un mismo tiempo de reacción, masa de catalizador y relación isoparafina/olefina.

Se tienen conversiones de olefina cercanas al 100% en 15 minutos de reacción y la selectividad hacia trimetilpentanos es alta con respecto a los otros productos.

Sin embargo, al trabajar a presiones bajas, se consume la olefina en su totalidad y los trimetilpentanos siguen siendo el producto principal.

Tabla 4.3.6. Fracción mol de TMP contra la fracción mol de BF_3 para las fases líquida y gas.

	TMPs	x BF_3	y BF_3
exp43 T= 40°C P+N $_2$ =520psig 2.4g BF_3	0.32297393	0.00062676	0.00229118
exp44 T= 40°C P=95psig 2.7 g BF_3	0.32551715	0.00064785	0.00171216
exp42 T= 40°C P+N $_2$ =350psig 2.5g BF_3	0.32776266	0.00063491	0.00298071
exp45 T= 40°C P=90psig 1.8g BF_3	0.33779517	0.00013357	0.00024858
exp41 T= 40°C P+N $_2$ =130psig 2.1g BF_3	0.33966747	0.00072646	0.01865206
exp39 T= 40°C P+N $_2$ =260psig 2.4g BF_3	0.39057251	0.00073841	0.00910680

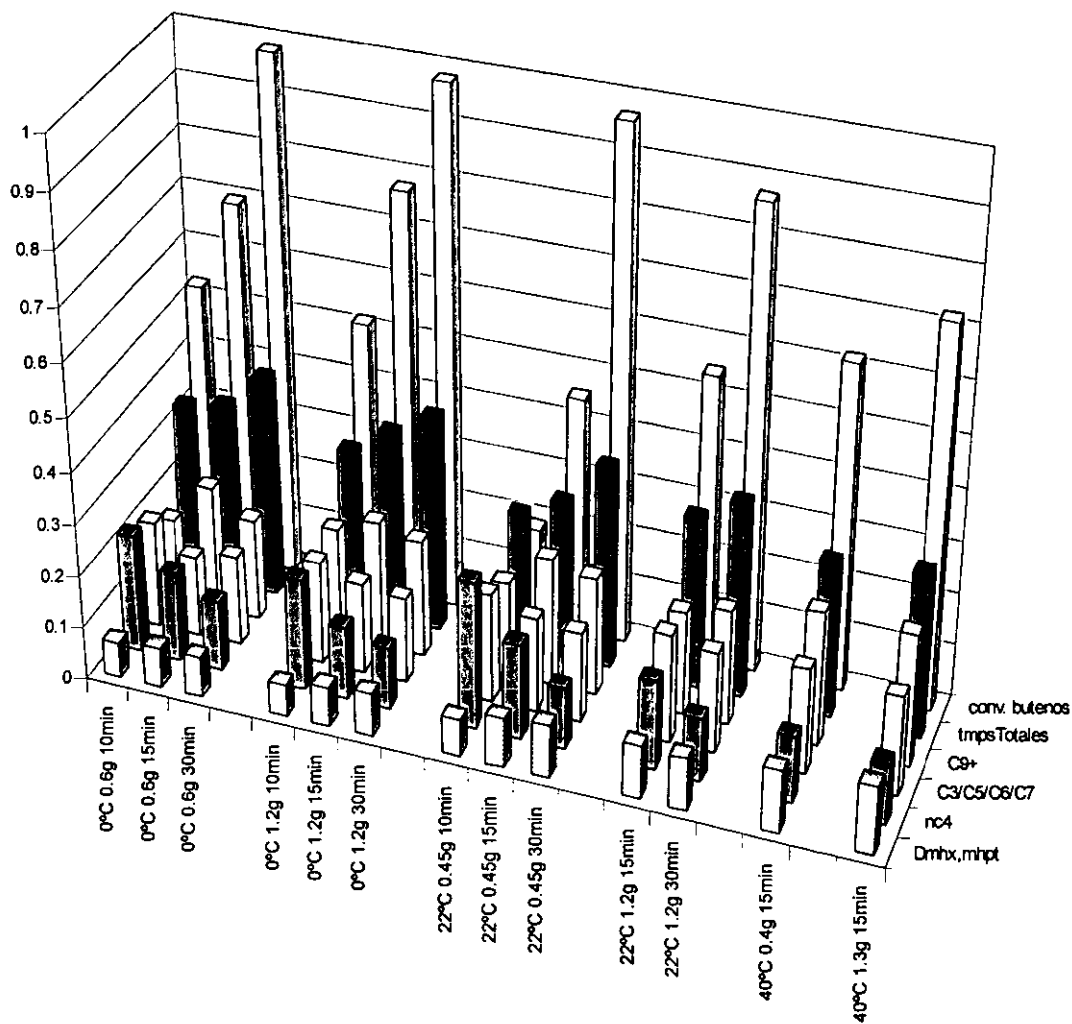
Surge la hipótesis de que *la reacción se lleva a cabo en dos fases, en el líquido y en el gas*. Y que el aplicar nitrógeno para aumentar la presión del sistema implica disminuir la cantidad de BF_3 en la fase gas, lo cual hace disminuir la actividad, el consumo de olefina y la producción de alquilado, tabla 4.3.6. Para comprobar esta hipótesis se llevaron a cabo los experimentos en los que se llevan a cabo preponderantemente fase líquida y fase gas.

4.3.7. VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA Y MASA DE BF₃. REACCIÓN EN FASE LÍQUIDA.

Al observar la gráfica 4.3.4.1, se establece la hipótesis de una reacción en dos fases. Para comprobarla se llevaron a cabo experimentos por arriba de 350 psig. que nos permitieron asegurar la fase líquida preponderantemente. Se muestran los resultados a varias temperaturas.

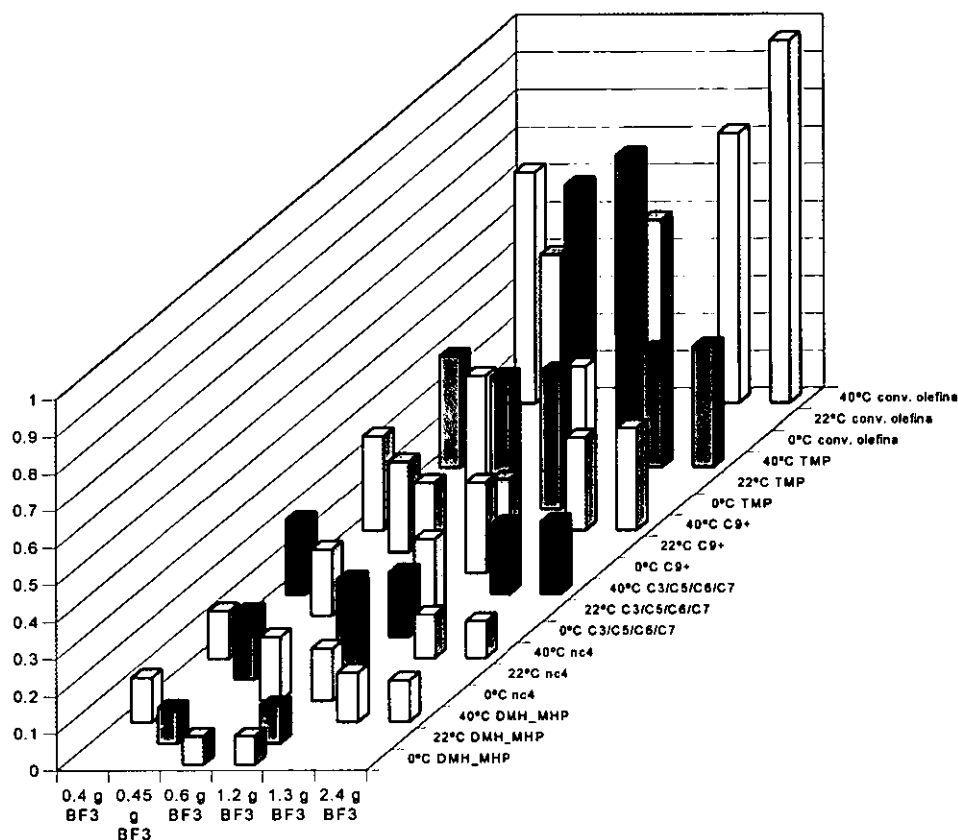
Fig. 4.3.7. Condiciones Experimentales. Reactor intermitente.	
Exp54	Temperatura 0 °C, i/o 11.53, Presión 400 psig + N ₂ , Masa de BF ₃ 0.6 g
Exp55	Temperatura 0 °C, i/o 11.31, Presión 400 psig + N ₂ , Masa de BF ₃ 1.2 g
Exp50	Temperatura 22 °C, i/o 11.0, Presión 400 psig + N ₂ , Masa de BF ₃ 0.45 g
Exp49	Temperatura 22 °C, i/o 11.79, Presión 390 psig + N ₂ , Masa de BF ₃ 1.2 g
Exp48	Temperatura 40 °C, i/o 12.45, Presión 430 psig + N ₂ , Masa de BF ₃ 0.4 g
Exp47	Temperatura 40 °C, i/o 12.96, Presión 430 psig + N ₂ , Masa de BF ₃ 1.3 g

Fig. 4.3.7.1. Gráfica de fracción mol contra la temperatura y masa de catalizador a presión constante. Experimentos 54, 55, 50, 49, 48 y 47.



4.3.8. ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA LA VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA Y MASA DE BF₃.
REACCIÓN EN FASE LÍQUIDA.

Fig. 4.3.8.1. Efecto de la masa de catalizador BF₃ y la temperatura en la selectividad para la alquilación de isobutano con butenos en fase líquida preponderantemente. i/o=11, 400 psig, 15 minutos reacción.



El gráfico 4.3.8.1. es muy interesante ya que independientemente de la temperatura, al aumentar la masa de catalizador aumenta la actividad hacia la alquilación. La mejor temperatura para este proceso es 0°C, seguido de 22°C y 40°C. Nuevamente es un problema de solubilidad del BF₃, tabla 4.3.8, sin embargo ya las distribuciones de los productos son similares, aunque el equilibrio de fases nos dice que aún en un sistema sometido a presión con nitrógeno, no deja de existir la fase gas, la cual aumenta su proporción de forma similar que lo hace la fase líquida, y lo cual se refleja en un ligero incremento en la selectividad hacia TMP.

Tabla 4.3.8. Fracción mol de TMP contra la fracción mol de BF₃ para las fases líquida y gas.

	TMPs	xBF ₃	YBF ₃
exp48 T=40°C P+N2=430psig 0.4gBF ₃	0.29869046	0.00871215	0.02348750
exp50 T=22°C P+N2=400psig 0.45gBF ₃	0.30267452	0.00885731	0.02733050
exp49 T=22°C P+N2=390psig 1.2gBF ₃	0.32680067	0.00276264	0.00853594
exp47 T=40°C P+N2=430psig 1.3gBF ₃	0.32703561	0.00328206	0.00867246
exp54 T=0°C P+N2=400psig 0.6gBF ₃	0.35615434	0.00397881	0.00741238
exp55 T=0°C P+N2=400psig 1.2gBF ₃	0.37018581	0.00791176	0.01474540

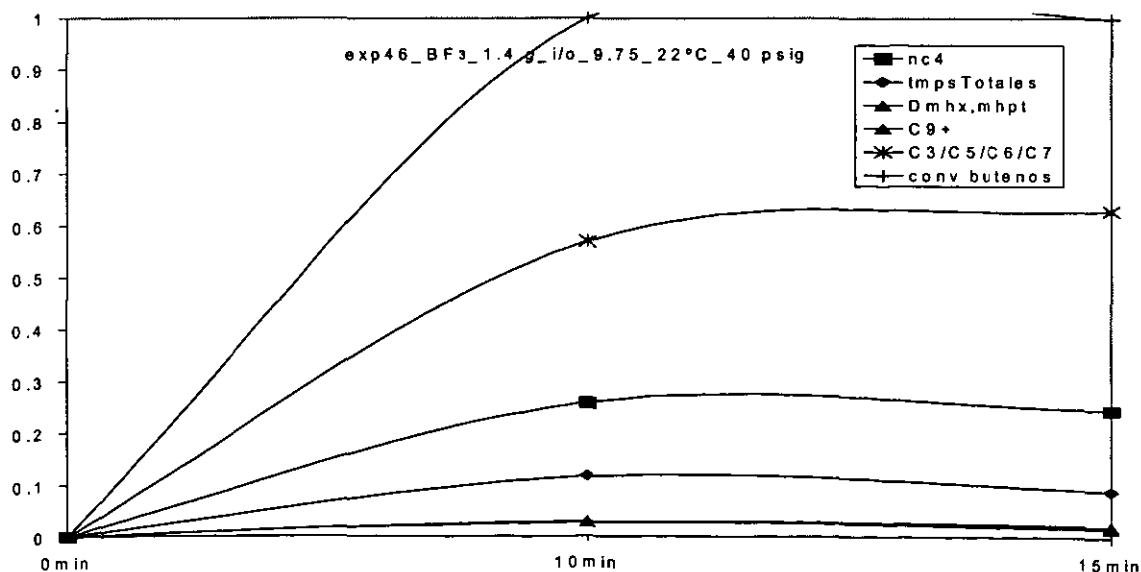
4.3.9. VARIACIÓN DE LA MASA DE BF₃ . REACCIÓN EN FASE GAS.

De acuerdo con la gráfica 4.3.4.1, se llevaron a cabo experimentos por abajo de 90 psig. que nos permitieron asegurar la fase gas preponderantemente. Para conseguirlo se preparó una bala con una mezcla isoparafina/olefina de 12.6, de la cual se alimentó con un pulso el contenido sólo de la fase gas directamente hacia el reactor por diferencia de presión. En este punto, se varió la masa de catalizador para estudiar el efecto producido sobre la calidad del alquilado y consumo de olefina.

Tabla 4.3.9. Condiciones Experimentales. Reactor intermitente.

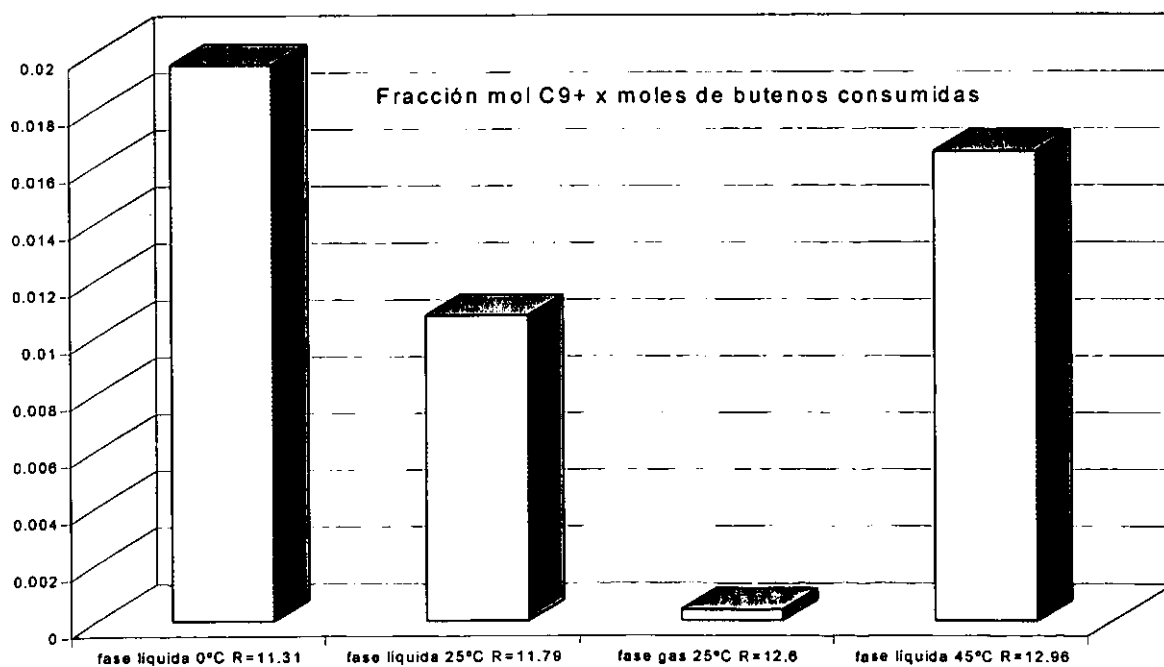
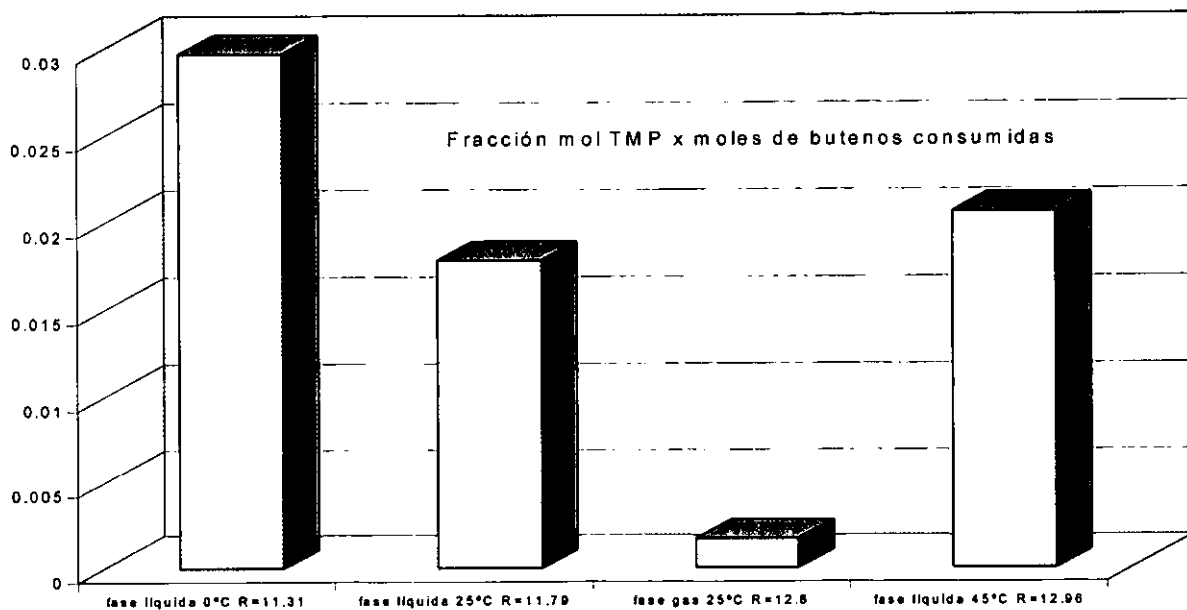
Exp51	Temperatura 22 °C, i/o 12.60, Presión 40 psig, Masa de BF ₃ 0.2 g
Exp53	Temperatura 22 °C, i/o 12.60, Presión 40 psig, Masa de BF ₃ 0.6 g
Exp52	Temperatura 22 °C, i/o 12.60, Presión 40 psig, Masa de BF ₃ 1.3 g
Exp46	Temperatura 22 °C, i/o 12.60, Presión 40 psig, Masa de BF ₃ 1.4 g

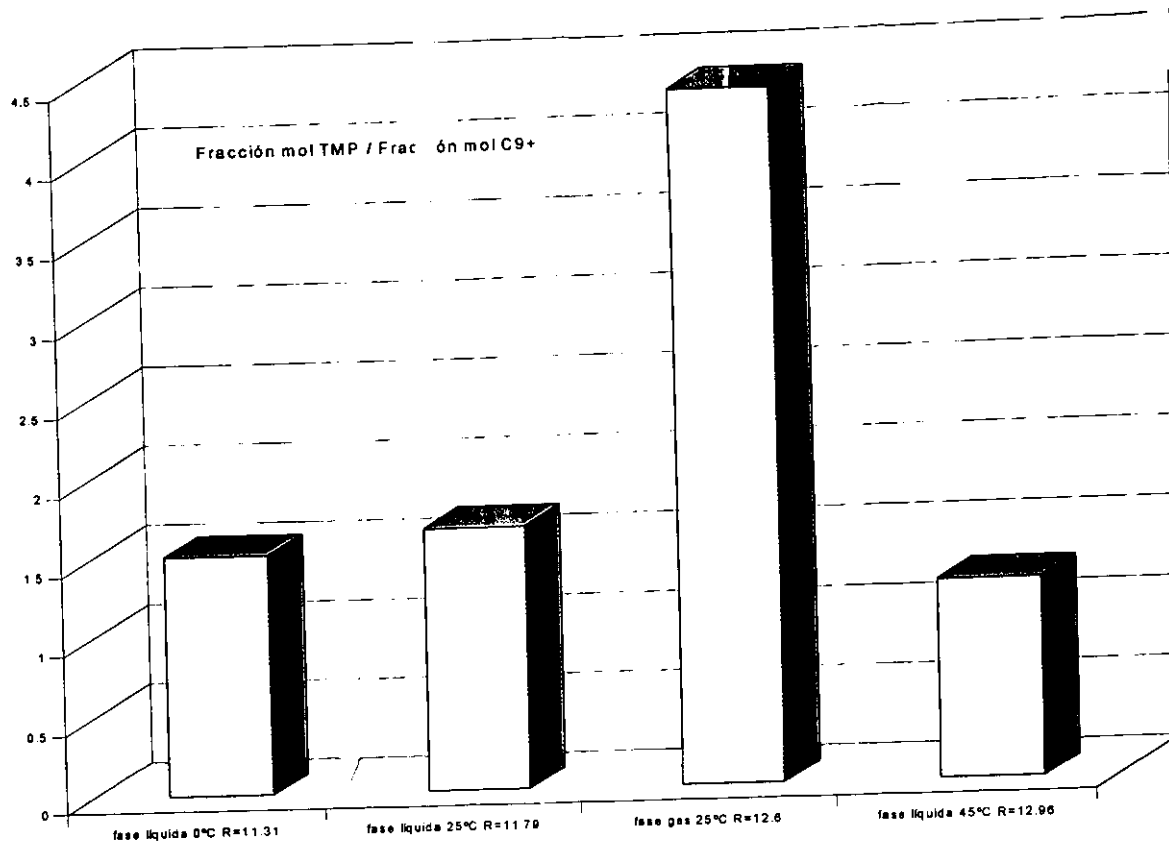
Fig. 4.3.9.1. Gráfica típica de fracción mol contra tiempo de operación para la reacción en fase gas.



4.3.10. COMPARACIÓN DE LA SELECTIVIDAD DEL BF_3 HACIA TRIMETILPENTANOS PARA FASES LÍQUIDA Y GAS

Fig. 4.3.10.1. Comparación de la selectividad del BF_3 hacia trimetilpentanos y C_9+ para las fases líquida y gas respectivamente.





De la gráfica 4.3.10.1 se concluye que a 0, 22 y 40°C y menos de 350 psig, se tiene una reacción en fase líquida y en fase gas. La reacción en fase gas es más rápida que en fase líquida, a pesar de que los reactivos y el catalizador se hallan más concentrados en la fase líquida.

Todo esto nos permite concluir la exploración de este sistema reaccionante, en donde el BF_3 en fase gas es mucho más activo y selectivo que el de la fase líquida.

CAPÍTULO 5.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS SÓLIDOS ÁCIDOS EN LA REACCIÓN DE ALQUILACIÓN DE ISOBUTANO CON BUTENOS.

5.1. RESULTADOS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES SÓLIDOS.

Uno de los catalizadores que presentó mayor actividad catalítica hacia las reacciones de alquilación fueron las resinas de intercambio iónico Amberlyst modificadas con BF_3 . En esta sección se describe el procedimiento y preparación del catalizador.

Un aspecto que debe tomarse en cuenta es que las reacciones de alquilación no se llevan a cabo con las resinas solas, aunque el BF_3 si es activo por si solo. Es indispensable la adición de BF_3 para aumentar las propiedades ácidas de las resinas y para llegar a la formación de un ácido sólido “modificado” que posea acidez Lewis y Brønsted.

Para estos catalizadores, se trabajó con una relación típica de equivalentes BF_3 /resina ≥ 2 , a este catalizador le llamaremos *Catalizador A*. Se cuenta con una variante para estos catalizadores, en donde se evacua el BF_3 , es decir, sólo se modifica la resina ácida con el BF_3 que se logra “sujetar” sobre el sólido, la intención es incorporarle el BF_3 al sólido. A este catalizador le llamaremos *Catalizador B*.

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

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

62.4 g de isobutano.

12.5 g de olefina.

22.5 g de resina

4.8 g de BF_3 para saturar la resina

RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO.

En investigaciones anteriores en este laboratorio^{32, 33} se probaron las resinas de intercambio iónico Amberlyst-15 y Amberlyst-XN-1010 modificadas con BF_3 para determinar cual es la mejor en el proceso de alquilación. El sistema BF_3 /Amberlyst-15 presentó mayor actividad hacia la alquilación de isopentano con propileno, en comparación con el sistema BF_3 /Amberlyst-XN-1010, posiblemente debido a que los poros donde se encuentran los sitios activos eran más grandes y accesibles para el Amberlyst-15. En la tabla 5.1. se pueden observar algunas de sus propiedades.

Tabla 5.1. Propiedades fisicoquímicas de las resinas seleccionadas.

Resina	Amberlyst-15	Amberlyst-XN-1010	Amberlyst-131	Amberlyst-A-26	Amberlite-IRA-401
Estructura	Estireno-DVB	Estireno-DVB	Estireno-DVB	Estireno-DVB	Estireno-DVB
Funcionalidad	RSO_3H	RSO_3H	RSO_3H	N_4	N_4
Concentración de ion hidrógeno meq/g	4.9	3.3	4.8	4.1-4.4	3-4
%Porosidad	32	47	-	27	-
Diámetro del poro A	200-600	40-50	-	400-700	-
Máxima temperatura °C	150	≈150	250	60-90	100
Área superficial m^2/g	40-50	550-600	< 0.1	25-30	< 0.1

Ahora estudiaremos la actividad de estas resinas modificándolas con BF_3 para probarlas en la reacción de alquilación de isobutano con butenos.

PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR IN SITU

Las resinas son pretratadas de la siguiente forma:

Lavado con metanol, lavado con agua destilada, intercambio con una solución de NaOH al 4%, lavado con agua destilada, intercambio con H₂SO₄ al 15%, y lavado con agua destilada hasta quedar libre del ácido. Secada a 100°C y 100 mmHg durante 12 horas.

Para preparar el sistema de reacción, se alimenta en primer lugar la resina y el isobutano, posteriormente se adiciona el BF₃ (gas) para la modificación de la resina, por un *primer método de impregnación in situ* llamado *Catalizador A*.

En este punto se evacua el BF₃ adicionado *in situ* para contar con un *segundo método de impregnación*, la resina evacuando el BF₃ que permanece en la fase gas sin disolverse en la fase líquida, a este le llamaremos *Catalizador B*.

Más adelante en la sección de análisis de resultados se nombra al catalizador BF₃ solo como *Catalizador C*.

Después se alimentó la olefina en lote en fase líquida para ambos tipos de catalizadores y comenzar la reacción.

Para estos catalizadores se realizaron pruebas en reactor intermitente para evaluar el efecto de la temperatura, la relación de reactivos isobutano/butenos (i/o) y el tiempo de residencia en la actividad y selectividad hacia los trimetilpentanos de la reacción de alquilación.

5.1.1. CATALIZADOR A. BF_3 / AMBERLYST-15.

Tabla 5.1.1. Condiciones Experimentales. Reactor intermitente.	
p14	Temperatura -20 °C, i/o 0.93, Presión 5 psig, 21 g resina, 4.0 g BF_3 , R/ BF_3 5.25
p25	Temperatura -20 °C, i/o 5.2, Presión 5 psig, 21 g resina, 4.1 g BF_3 , R/ BF_3 5.12
p17	Temperatura 0 °C, i/o 2.75, Presión 18 psig, 21 g resina, 4.0 g BF_3 , R/ BF_3 5.25
p23	Temperatura 0 °C, i/o 5.7, Presión 25 psig, 21 g resina, 4.0 g BF_3 , R/ BF_3 5.25
p28	Temperatura 0 °C, i/o 9.14, Presión 30 psig, 21 g resina, 5.0 g BF_3 , R/ BF_3 4.2
p18	Temperatura 0 °C, i/o $\rightarrow\infty$, Presión 15 psig, 21 g resina, 4.2 g BF_3 , R/ BF_3 5.0
p22	Temperatura 22 °C, i/o 2.9, Presión 36 psig, 21 g resina, 4.0 g BF_3 , R/ BF_3 5.25
P16	Temperatura 22 °C, i/o 4.16, Presión 37 psig, 21 g resina, 4.5 g BF_3 , R/ BF_3 4.7
p24	Temperatura 22 °C, i/o 6.4, Presión 40 psig, 21 g resina, 5.0 g BF_3 , R/ BF_3 4.20
p26	Temperatura 22 °C, i/o 12.5, Presión 40 psig, 21 g resina, 4.1 g BF_3 , R/ BF_3 5.12

Fig. 5.1.1.1. Gráfica de fracción mol contra la relación i/o y el tiempo a -20°C. Experimentos 14 y 25

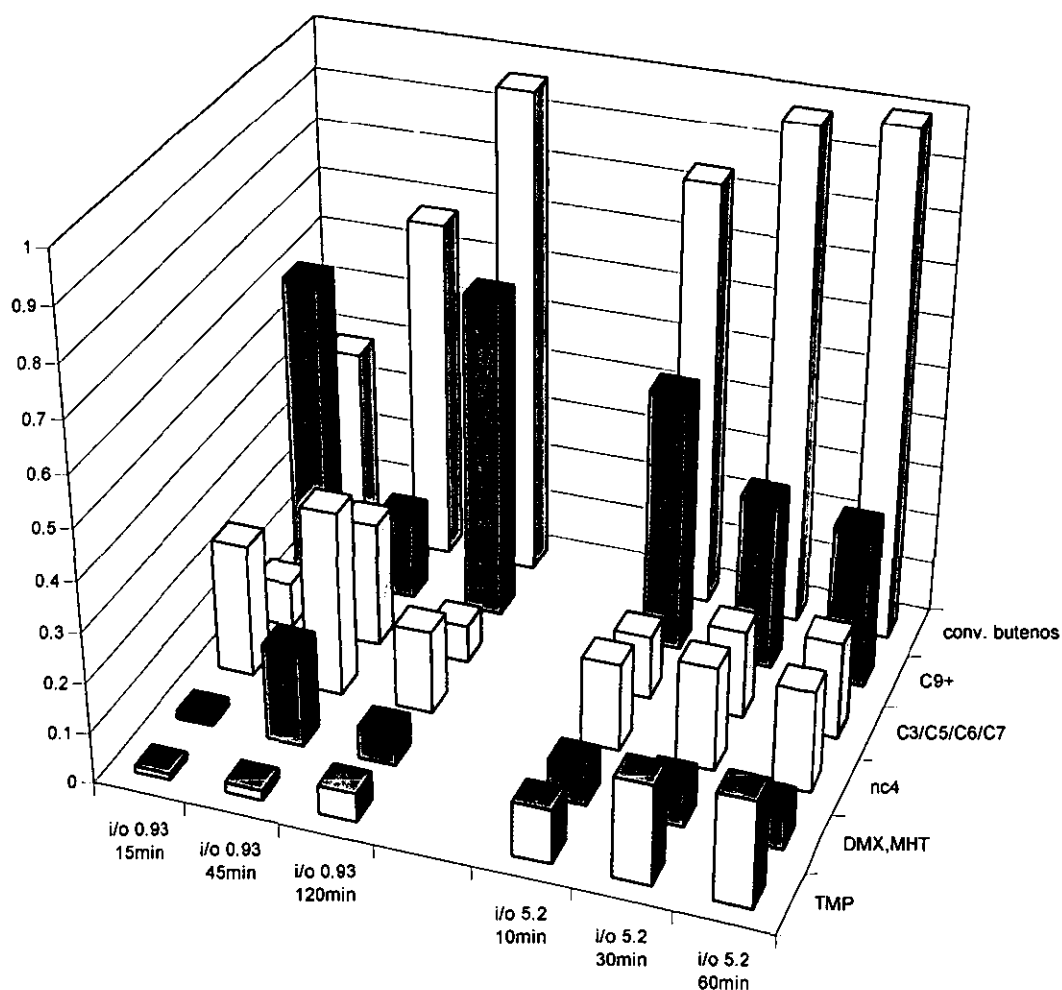


Fig. 5.1.1.2. Gráfica de fracción mol contra la relación i/o y el tiempo a 0°C. Experimentos 17, 23, 28 y 18.

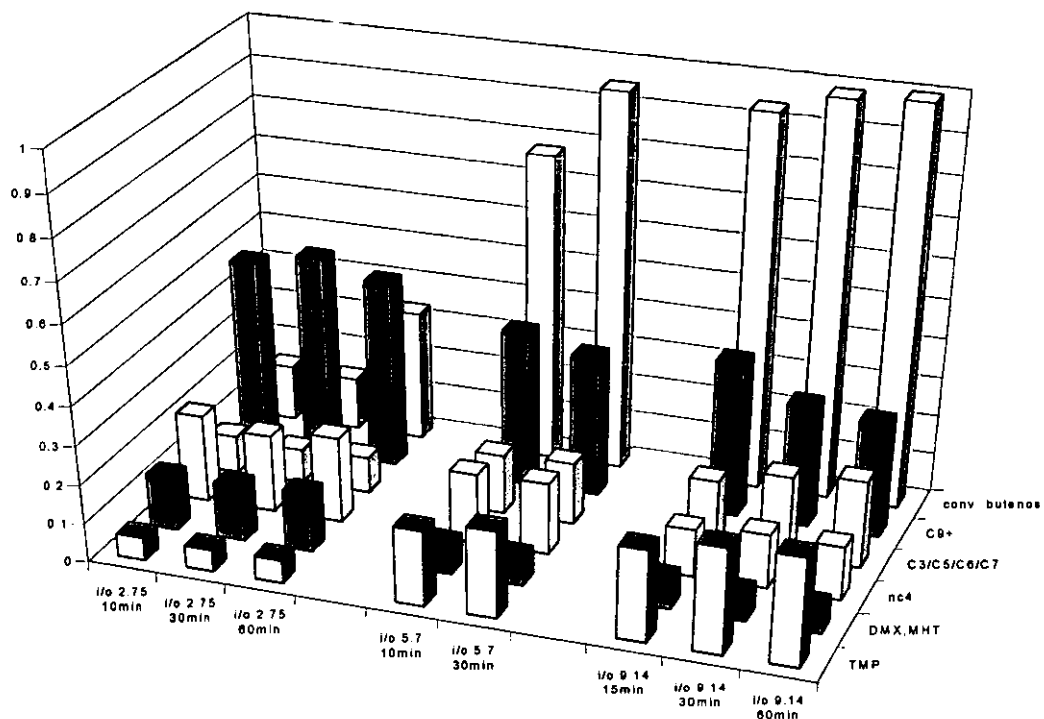


Fig. 5.1.1.3. Gráfica de fracción mol contra la relación i/o y el tiempo a 22°C. Experimentos 22, 16, 24 y 26.

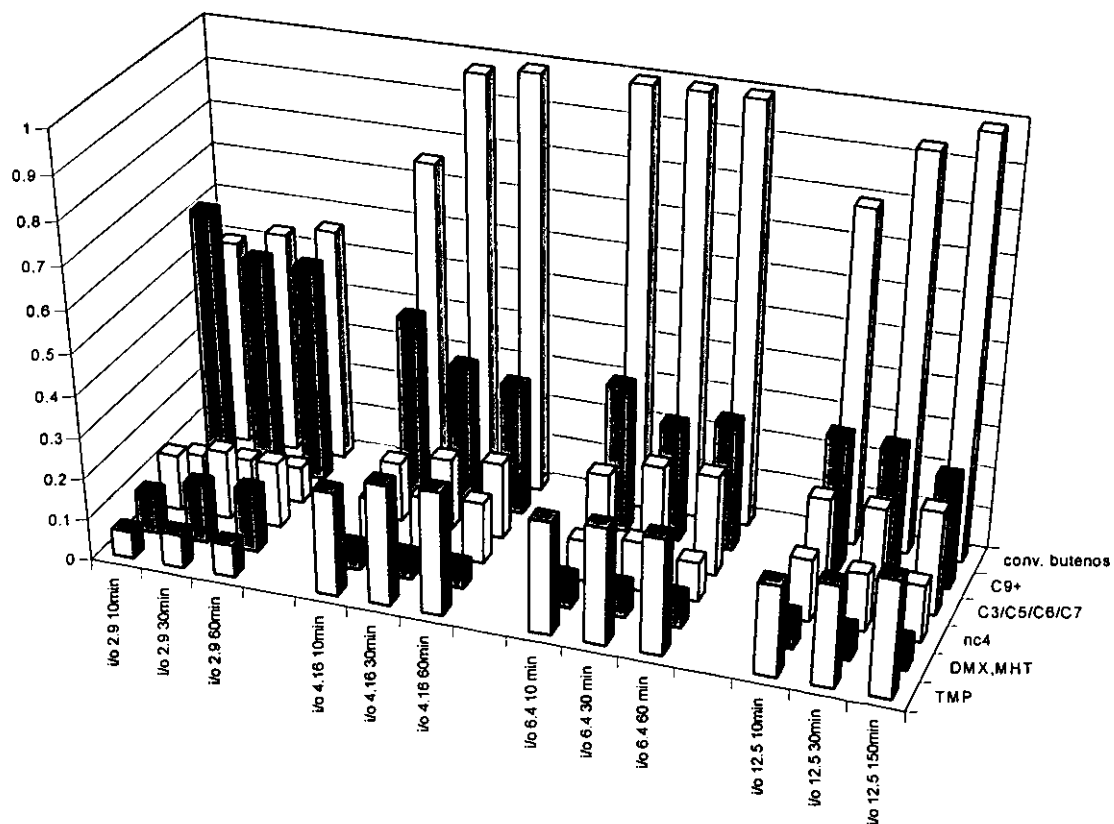
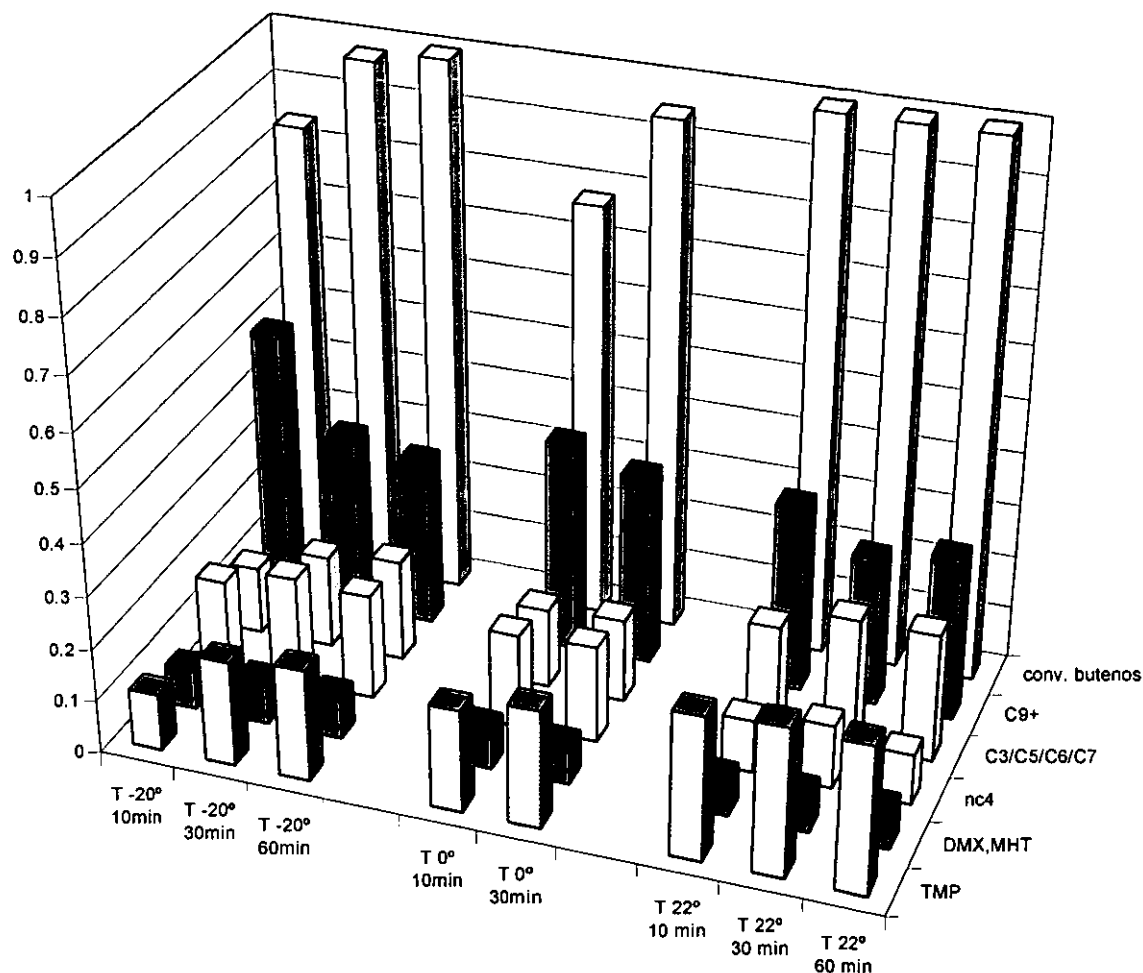


Fig. 5.1.1.4. Gráfica de fracción mol contra la temperatura a una $i/o \approx 1$ constante.



Al trabajar con este *Catalizador A* podemos observar que si se opera el reactor con una relación i/o baja, tendremos un muy alto consumo de olefina pero con la desventaja de una alta generación de C_9^+ y una baja de trimetilpentanos, cuando en realidad lo que se desea es lo contrario. Para lograrlo basta solo con aumentar la relación i/o a un valor mayor de 10 y mantener la temperatura en 22°C , aunque el consumo de olefina no será tan rápido, pero la selectividad hacia trimetilpentanos mejora apreciablemente. Es decir, el sistema es muy sensible a la relación de reactivos isobutano/butenos (i/o) y la temperatura del reactor.

5.1.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA EL CATALIZADOR A. $\text{BF}_3/\text{AMBERLYST-15}$.

Fig. 5.1.2.1. Gráfica de fracción mol a -20°C y 10 min. contra la relación isoparafina/olefina.

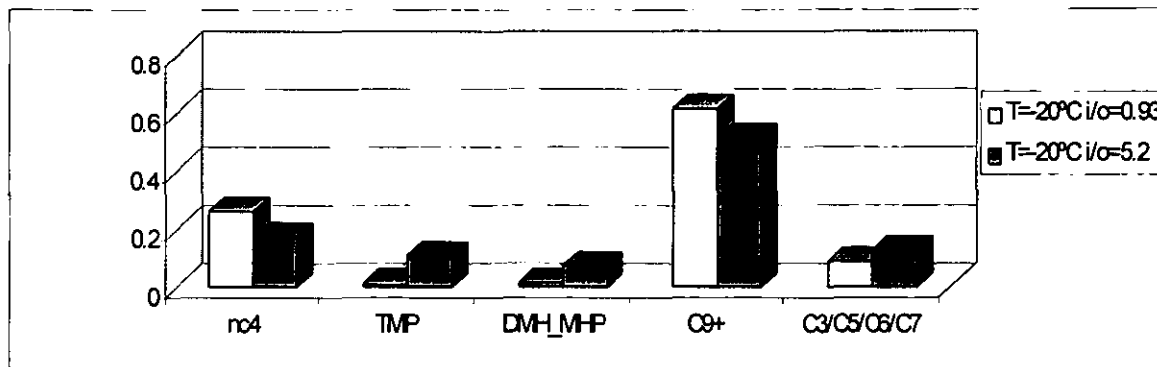


Fig. 5.1.2.2. Gráfica de fracción mol a 0°C y 10 min. contra la relación isoparafina/olefina.

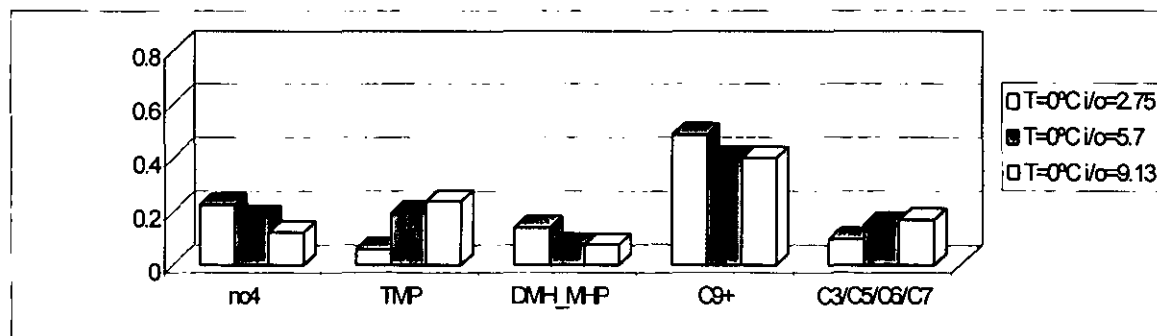
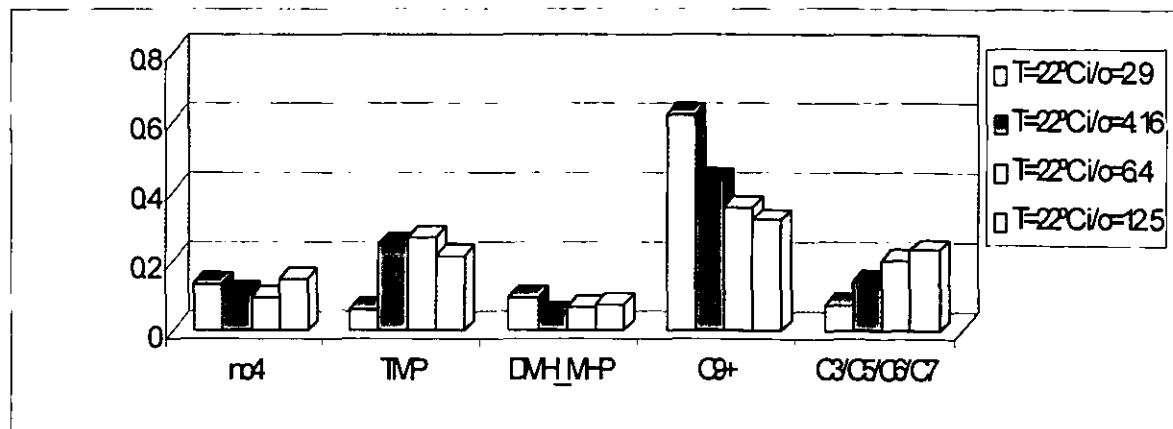
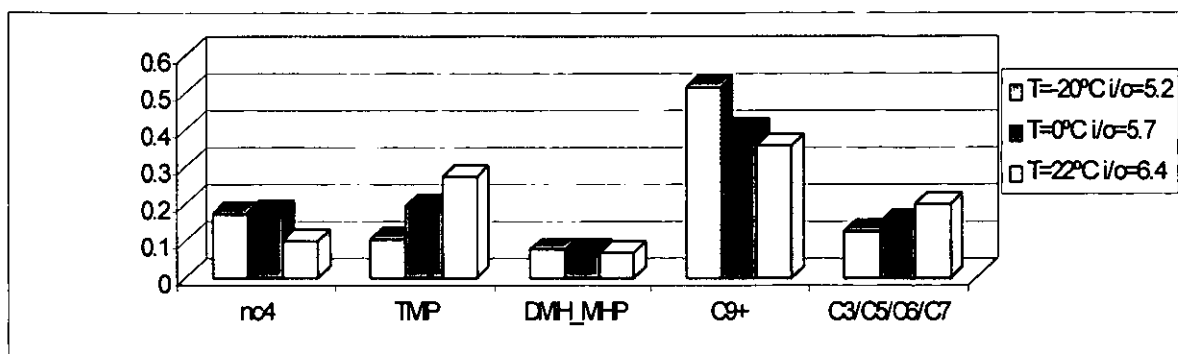


Fig. 5.1.2.3. Gráfica de fracción mol a 22°C y 10 min. contra la relación isoparafina/olefina.



Como regla general se puede constatar que dentro del intervalo de temperaturas estudiadas, al aumentar la relación isoparafina/olefina (i/o) existe una mejora en la formación de trimetilpentanos y una disminución en compuestos pesados C₉₊.

Fig. 5.1.2.4. Gráfica de fracción mol a 10 min. contra la relación i/o y temperatura.



Sin embargo, si comparamos tres temperaturas diferentes a una relación i/o \cong constante, gráfica 5.1.2.4. Podemos decir que no tiene caso trabajar a -20°C y 0°C, ya que sus propiedades son inferiores a las obtenidas en la temperatura de 22°C donde se observa la más alta selectividad hacia trimetilpentanos y una baja hacia compuestos pesados C₉₊.

Estas pruebas han demostrado hasta ahora que se puede trabajar en cualquier temperatura dentro del rango estudiado, pero de preferencia a temperatura ambiente. También mantener altas relaciones de isoparafina/olefina en el reactor, producen mayores cantidades de trimetilpentanos independientemente de la temperatura.

5.1.3. CATALIZADOR B. BF₃ / AMBERLYST-15 CON BF₃ EVACUADO.

Tabla 5.1.3. Condiciones Experimentales. Reactor intermitente.	
p12	Temperatura -20 °C, i/o 10.89, Presión 5 psig, 21 g resina, BF ₃ evacuado
p10	Temperatura 0 °C, i/o 11.89, Presión 20 psig, 21 g resina, BF ₃ evacuado
p1	Temperatura 22 °C, i/o 2.49, Presión 40 psig, 21 g resina, BF ₃ evacuado
p3	Temperatura 22 °C, i/o 3.80, Presión 40 psig, 21 g resina, BF ₃ evacuado
p5	Temperatura 22 °C, i/o 6.20, Presión 40 psig, 21 g resina, BF ₃ evacuado
p2	Temperatura 22 °C, i/o 8.0, Presión 40 psig, 21 g resina, BF ₃ evacuado
p6	Temperatura 22 °C, i/o 9.76, Presión 40 psig, 21 g resina, BF ₃ evacuado
p4	Temperatura 22 °C, i/o 11.57, Presión 40 psig, 21 g resina, BF ₃ evacuado
p9	Temperatura 22 °C, i/o 14.28, Presión 40 psig, 21 g resina, BF ₃ evacuado
p11	Temperatura 45 °C, i/o 13.18, Presión 80 psig, 21 g resina, BF ₃ evacuado
p8	Temperatura 22 °C, i/o 14.23, Presión 45 psig, 2.0 g BF ₃ solo

Fig. 5.1.3.1. Gráfica de fracción mol contra tiempo de residencia y relación i/o a 22°C. Experimentos 1, 3, 5, 2, 6, 4 y 9.

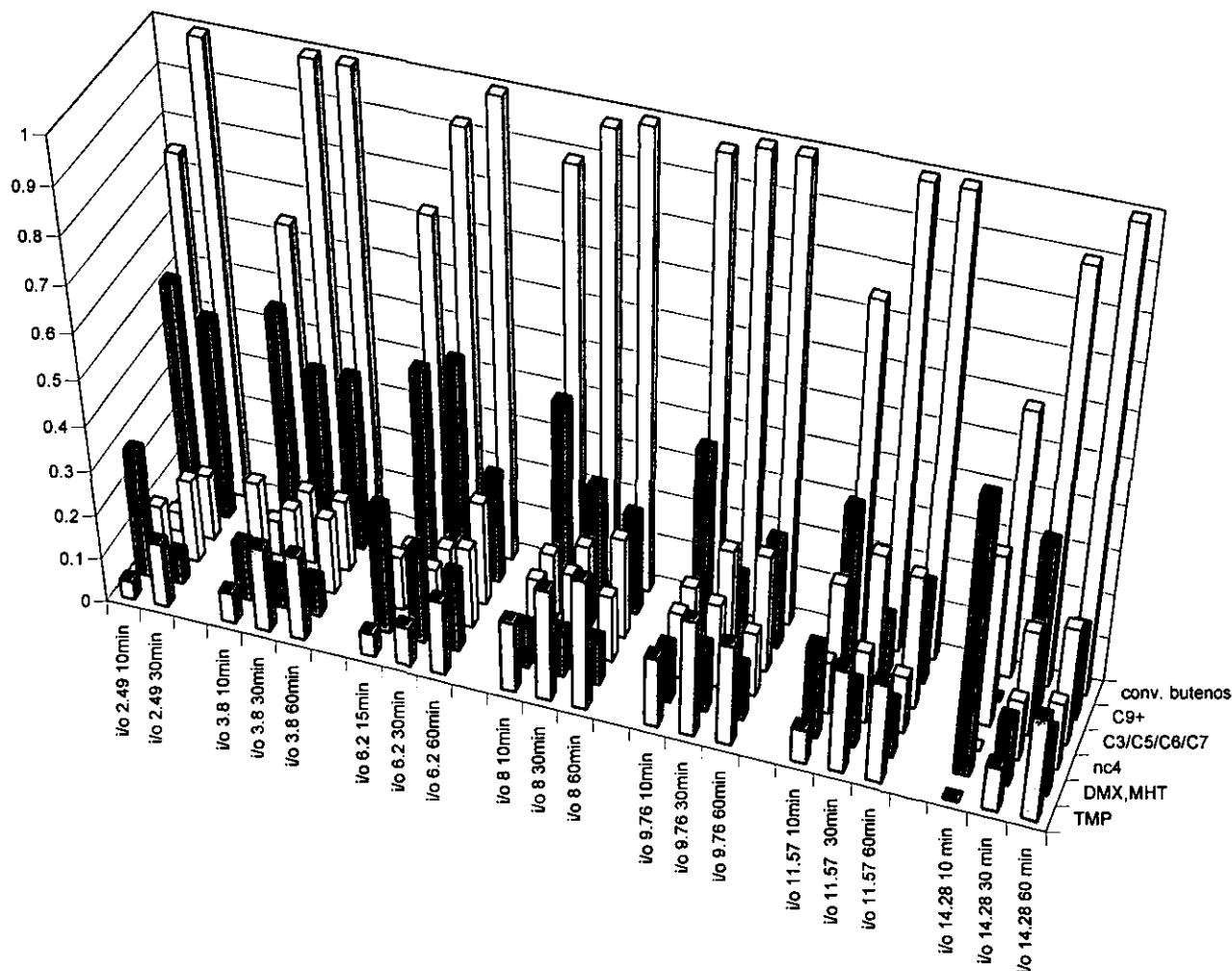
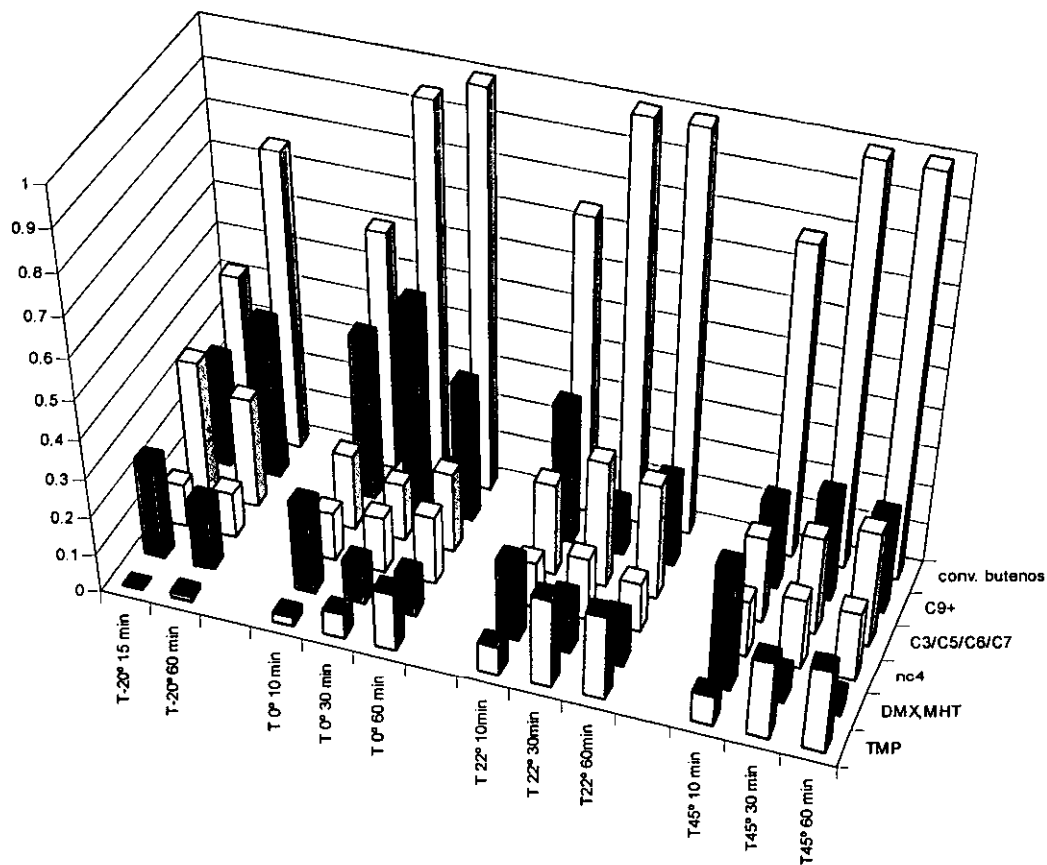


Fig. 5.1.3.2. Gráfica de fracción mol contra la temperatura y tiempo de residencia a $I/O \approx 11.5$. Experimentos 12, 10, 4 y 11.



Como regla general, el comportamiento observado para el *Catalizador B* indica que en la medida que la relación isoparafina/olefina aumenta, existe una supresión en la formación de compuestos C_9^+ y un aumento en la generación de trimetilpentanos, a pesar de que los últimos requieren una mayor cantidad de tiempo para producir cantidades similares a las que se tienen cuando existe una baja relación i/o en el reactor donde a su vez se producen una gran cantidad de compuestos C_9^+ y esto no es deseable. Es decir, para obtener trimetilpentanos con este *Catalizador B*, se necesita operar el reactor con una relación $i/o \geq 12$ e invertir una doble cantidad de tiempo. Se puede observar que los compuestos C_9^+ se desintegran conforme transcurre el tiempo así como los dimetilhexanos, por lo que es de esperarse que estas dos familias jueguen un papel muy importante como intermediarios en reacciones secundarias.

5.1.4. ANÁLISIS DE RESULTADOS CATALIZADOR B. $\text{BF}_3/\text{AMBERLYST-15}$. BF_3 EVACUADO.

Fig. 5.1.4.1. Efecto de la relación i/o a 22°C y 30min. Catalizador B, Amberlyst-15 / BF_3 evacuado.

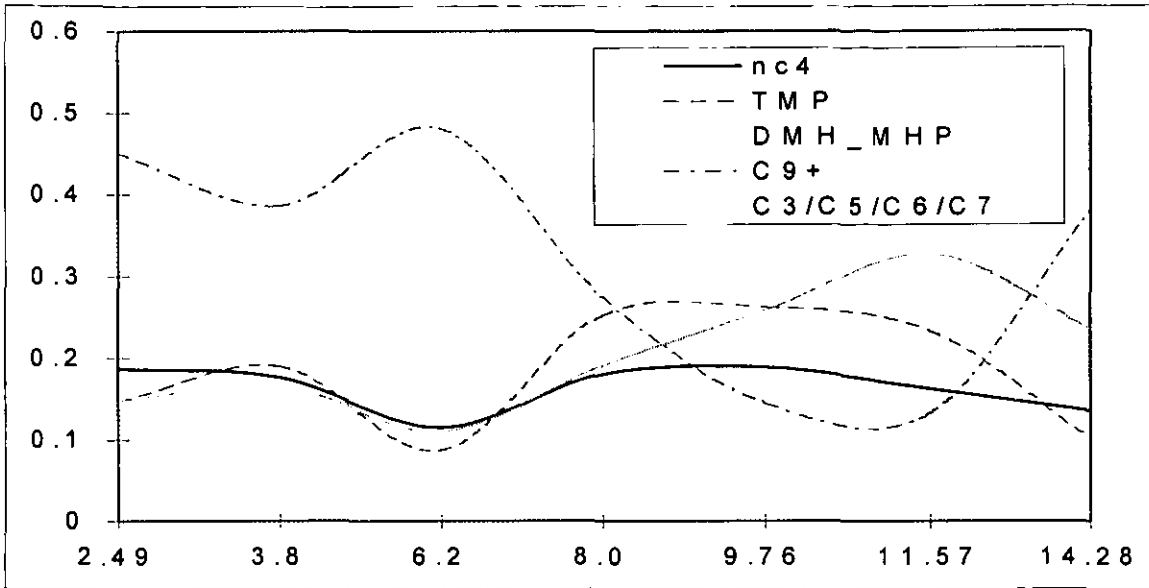


Fig. 5.1.4.2. Efecto de la temperatura en la relación i/o=11.5 y 30 min. Catalizador B.

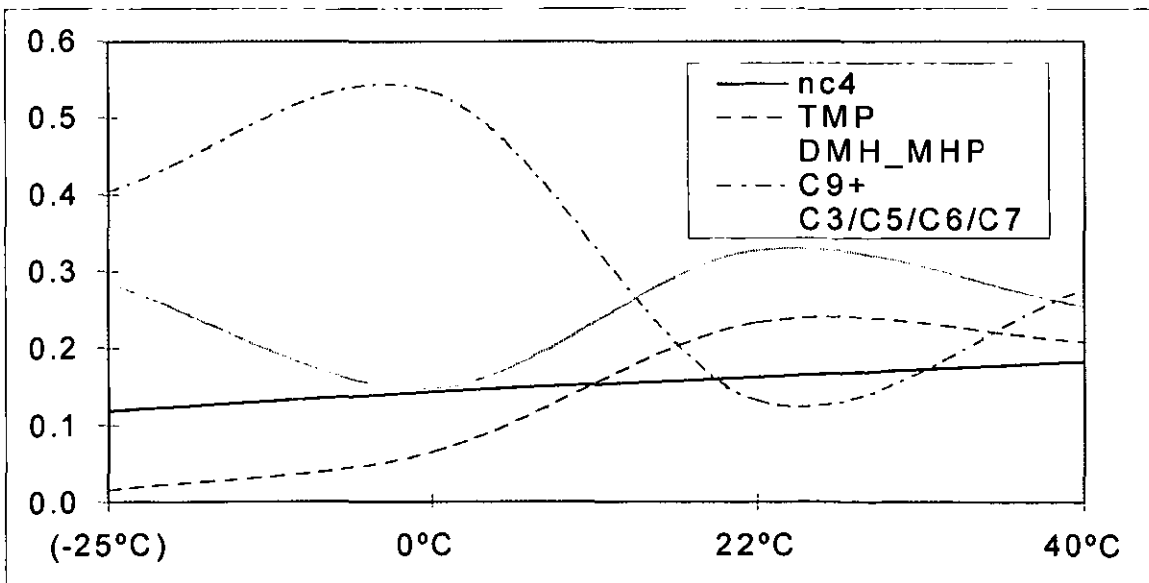
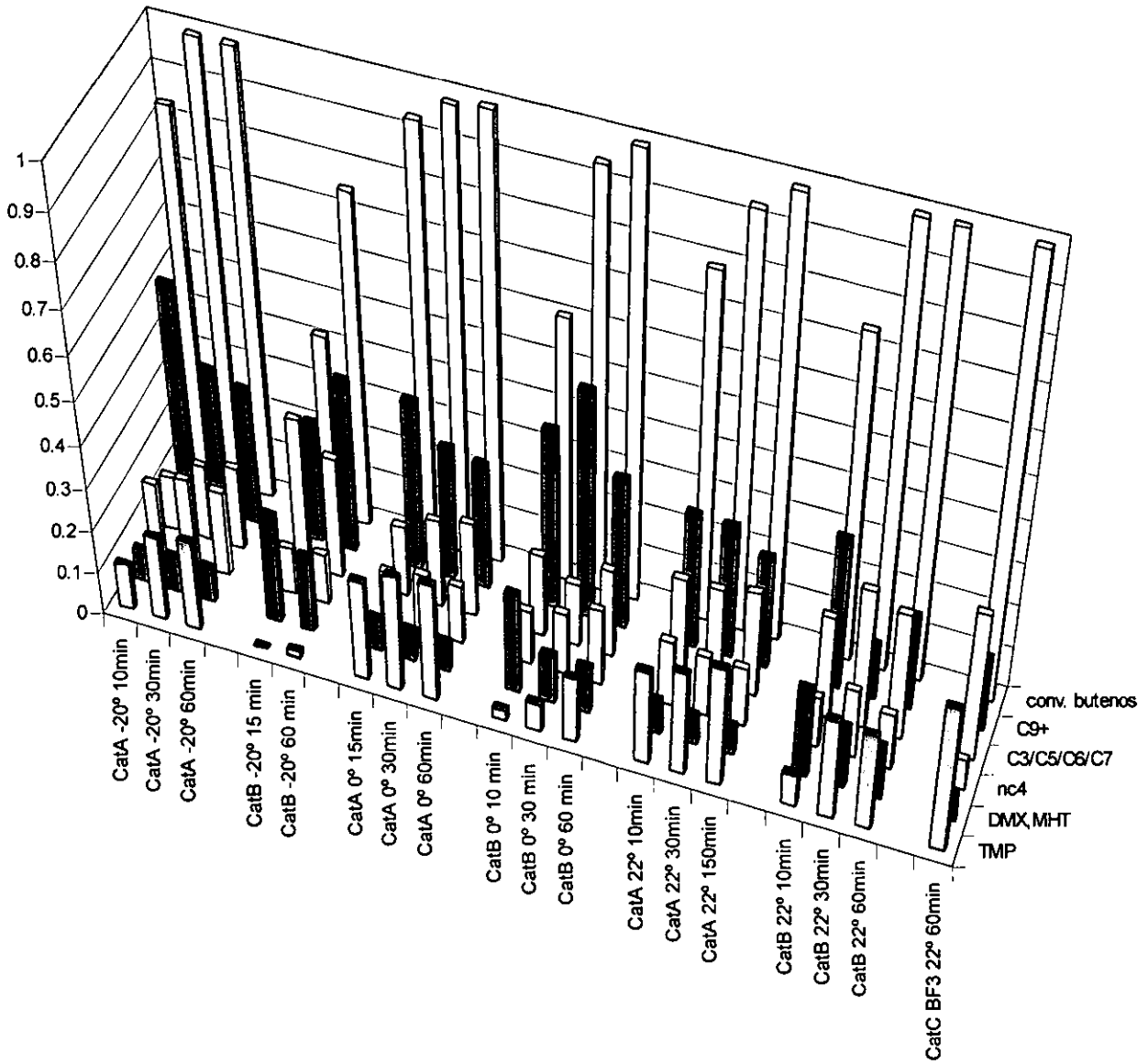


Fig. 5.1.4.3. Gráfica de fracción mol contra el tiempo y la temperatura, catalizadores A, B y C.



En esta gráfica es muy importante resaltar lo bien que se observa el desempeño del *Catalizador B* a 22°C y 30 minutos, ya que transcurridos los primeros 10 minutos los productos C₉⁺ que generó pudieron desintegrarse y originar una alta cantidad de c3, c5, c6, c7.

Fig. 5.1.4.4. Fracción mol contra el tiempo de residencia para la producción de TMP.

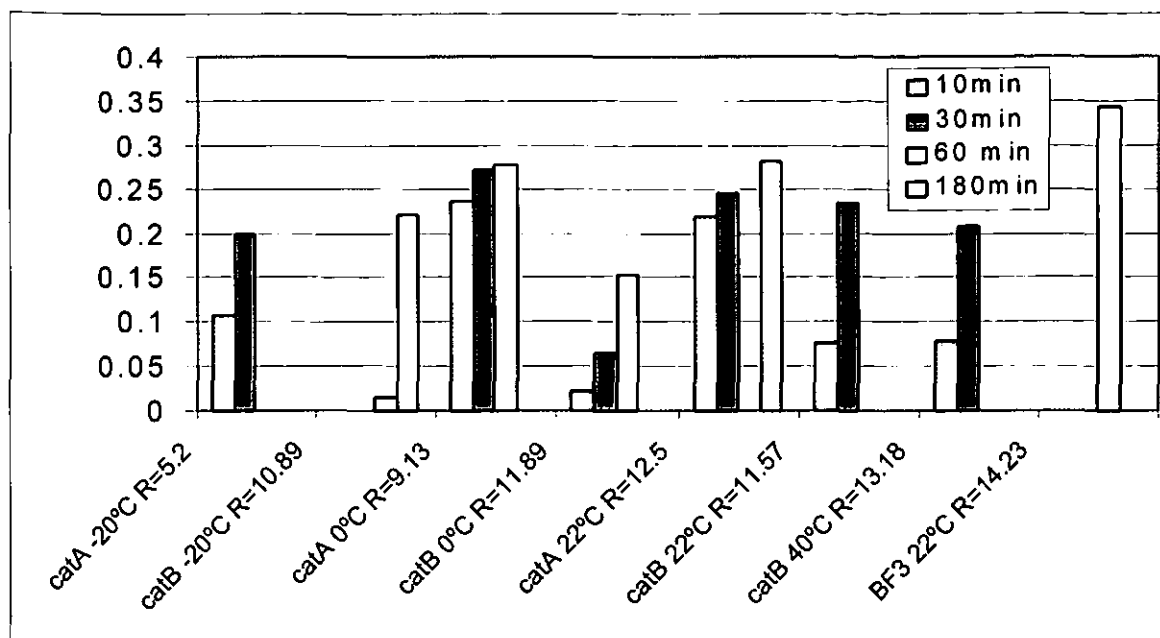
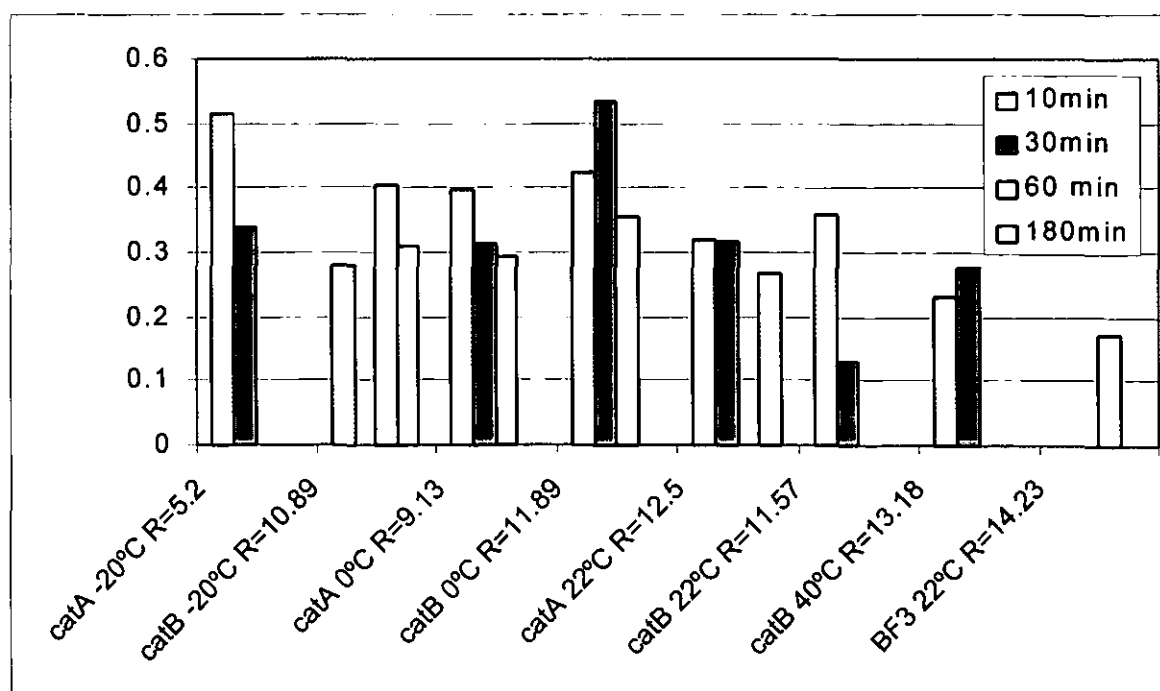


Fig. 5.1.4.5. Fracción mol contra el tiempo de residencia para la producción de C₉₊.

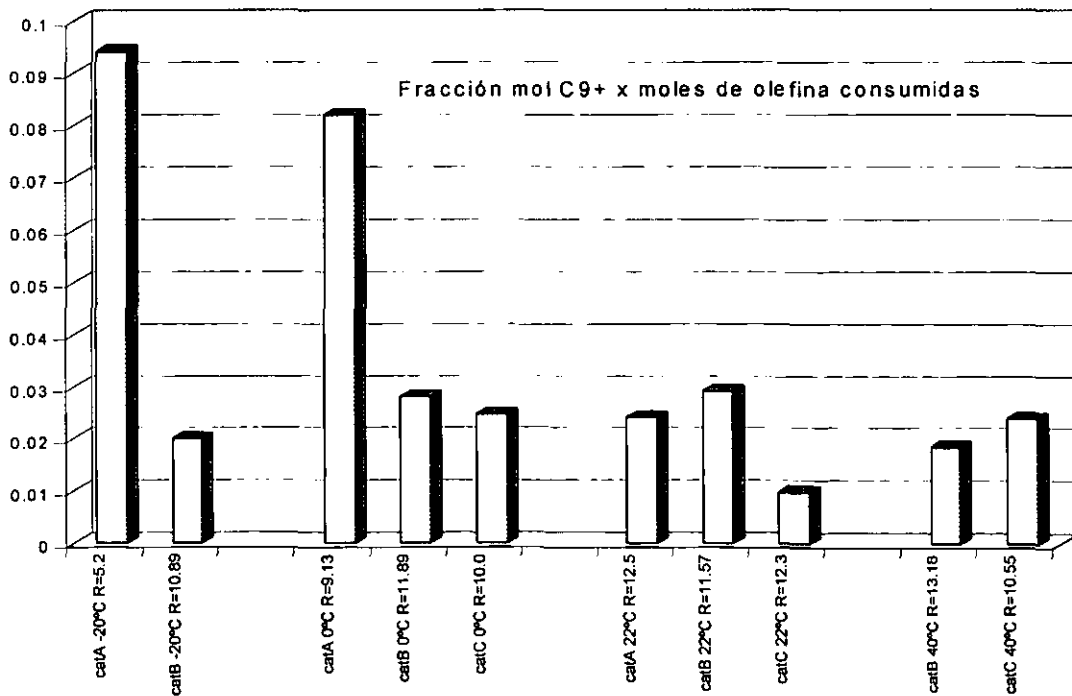
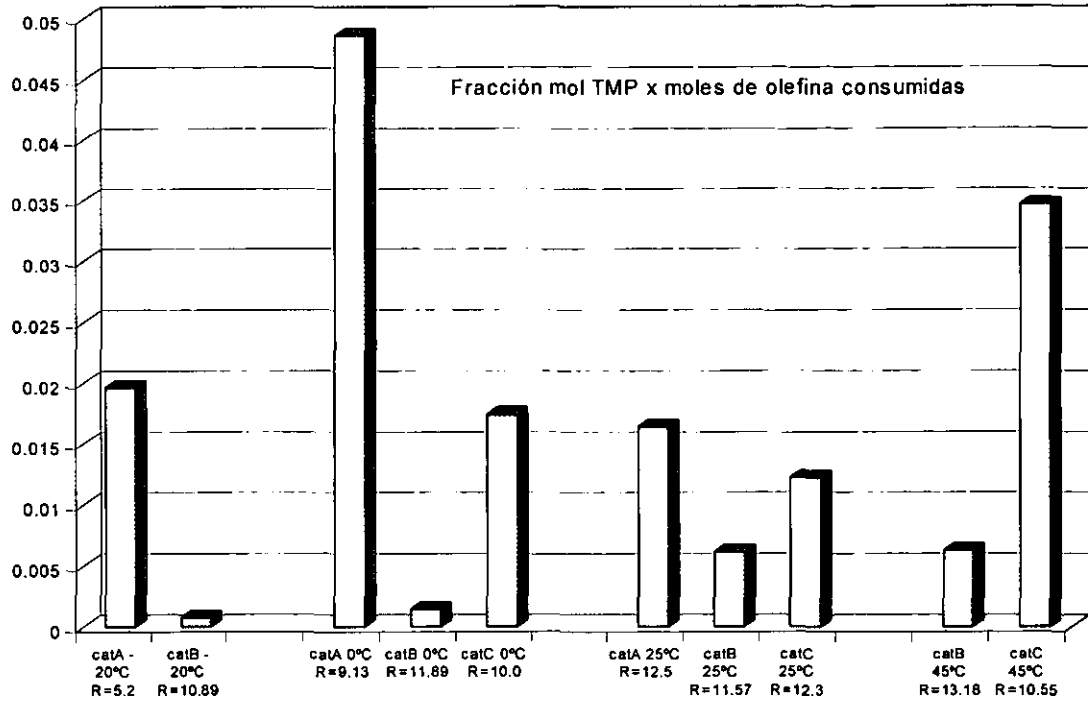


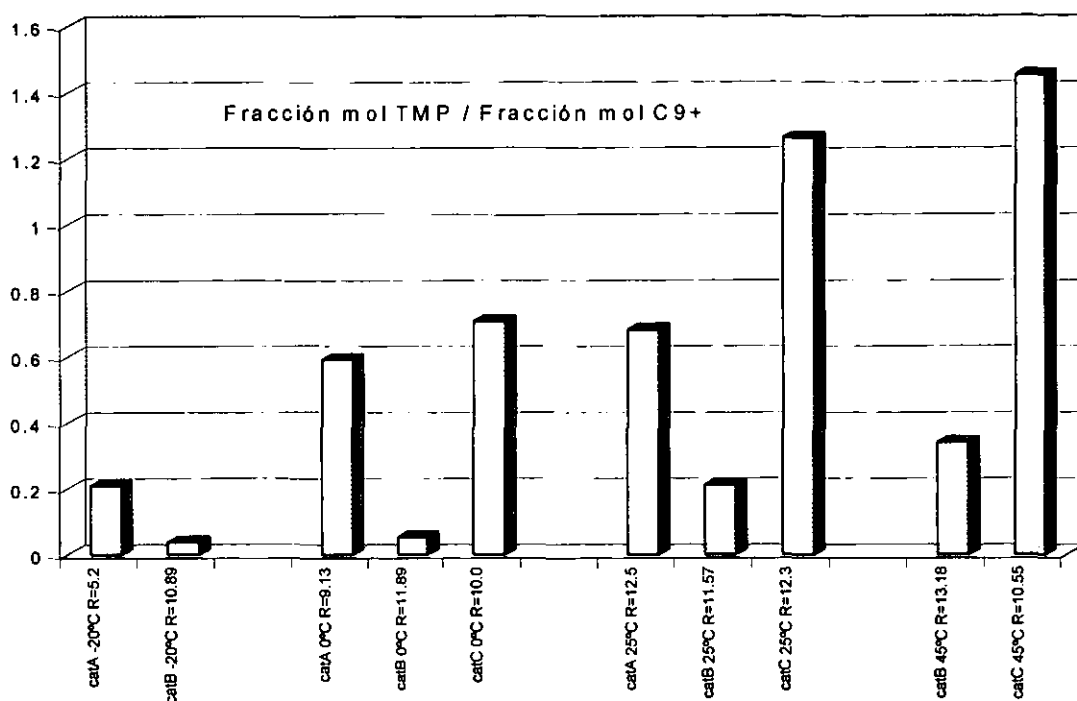
En efecto, la resina Amberlyst-15 está ayudando a inmovilizar al BF_3 en el sólido, pero no sabemos si las resinas sirven solo para “sujetar” de alguna manera el BF_3 o aumentan realmente su actividad catalítica, o bien, si es más activo el BF_3 solo o en conjunto con la resina ácida. De acuerdo con los resultados, la resina es un buen soporte para inmovilizar al BF_3 en sus poros, sin embargo, como la reacción es en fase líquida, la difusión no es fácil. No sabemos si las resinas ácidas producen algún subproducto debido a problemas de difusión.

Surge la necesidad de hacer un balance de materia para averiguar si en efecto ocurre esto. Si logramos cerrar un balance de materia para cada tiempo de muestreo con respecto a las moles iniciales, entonces es probable que no halla problemas de difusión importantes, pero aún así hay reacciones que pueden producir compuestos no cuantificados. Esta duda la contestaremos más adelante cuando propongamos una estequiometría de reacción y lo comprobemos con un balance de materia.

Mientras tanto, con las gráficas anteriores ya podemos afirmar de manera importante que el BF_3 es aún más activo por sí solo, que cuando se pone en contacto con una resina Amberlyst-15 ácida. Es decir, la resina porosa funciona bien como soporte, pero produce más compuestos pesados (C_9+) que el BF_3 sólo, o al menos en las etapas iniciales del proceso, ya que observamos que los compuestos pesados tienden a romperse, pero en el transcurso tiende a desactivarse el catalizador. Esto puede dar origen a problemas de difusión de reactivos y productos en los poros de la resina, debido a la alta oligomerización de la olefina que genera posibles taponeamientos. Esto es confirmado al haber sido analizado por cromatografía de gases un aceite muy ligero extraído de los poros de la resina con un disolvente y que está constituido de varios compuestos de alto peso molecular principalmente C_{12} a C_{16} .

Fig. 5.1.4.6. Comparación del BF₃ solo con el sistema Amberlyst15/BF₃ en condiciones similares.



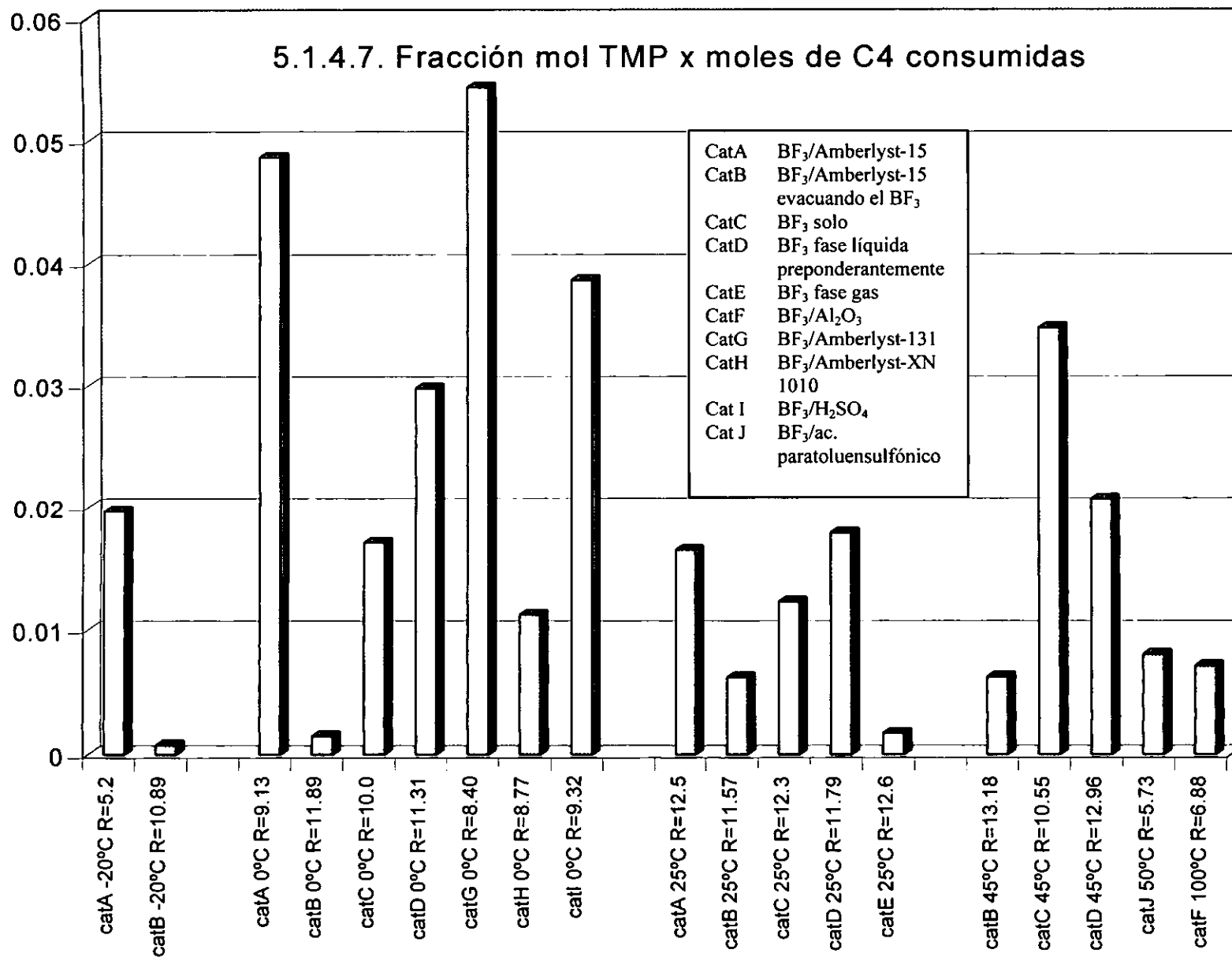


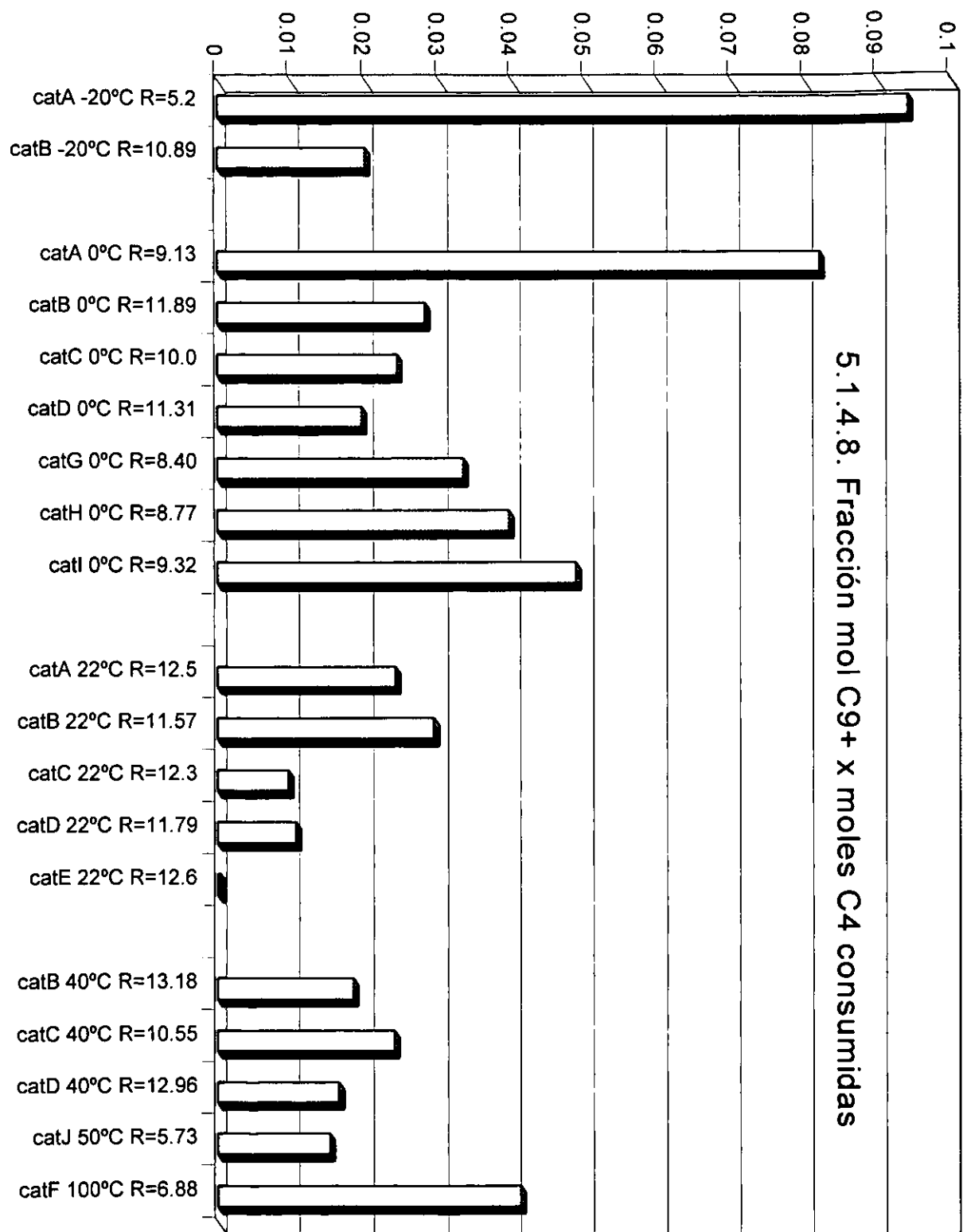
Después de observar las gráficas 5.1.4.6. anteriores el mejor catalizador de los tres: A-15/BF₃, A-15/BF₃ evacuado y BF₃ solo, bajo condiciones similares de reacción, es el BF₃ solo, a una temperatura de 22°C o preferentemente 40°C, ya que presenta la actividad más alta consumiendo la olefina en menos de 15 minutos, así como la más alta selectividad hacia la generación de TMP y una baja hacia los C₉₊.

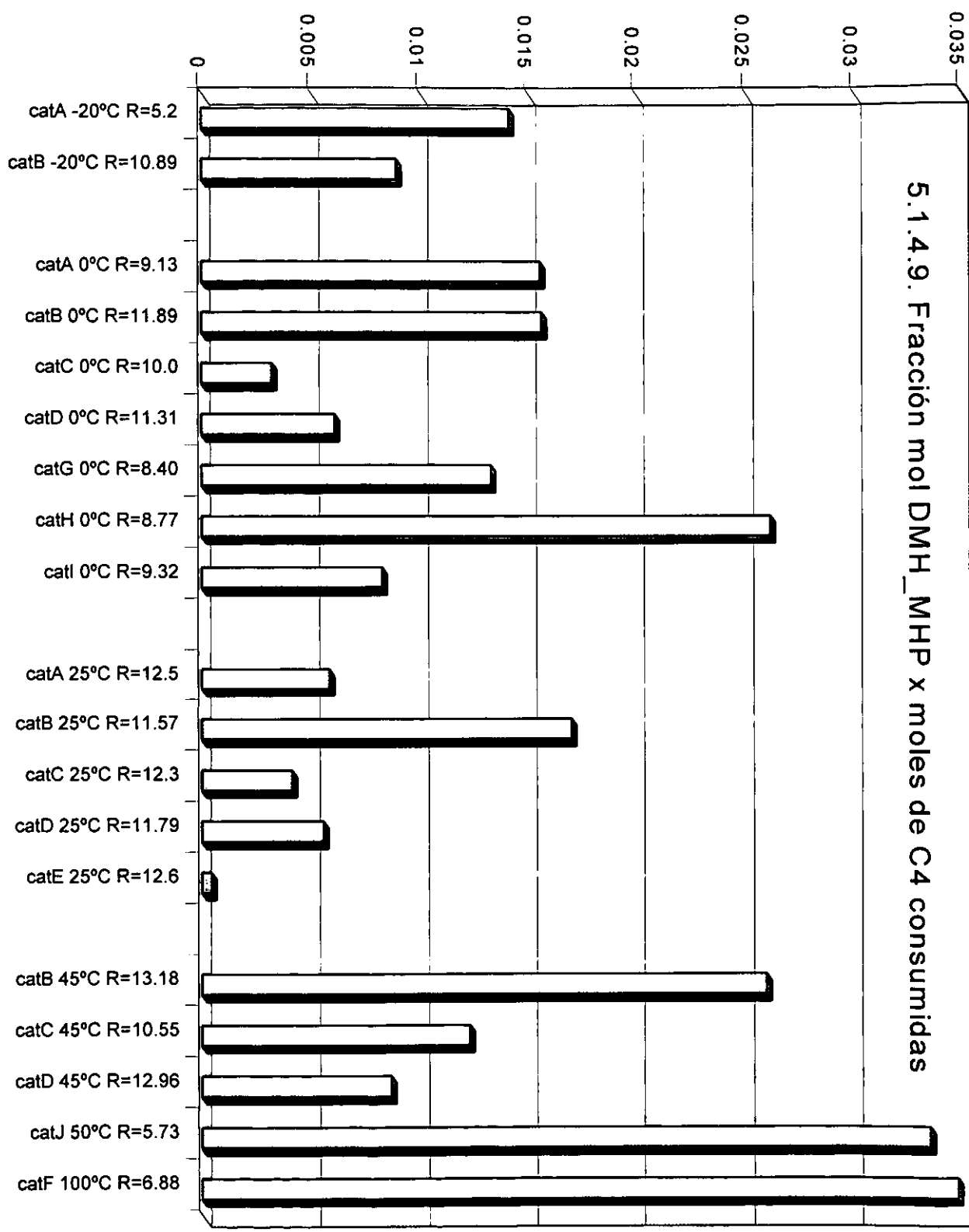
En el anexo 1 de este trabajo se mencionan varios intentos para “inmovilizar” el BF₃ a una serie de soportes entre los que se encuentran las resinas ácidas Amberlyst-131, Amberlite IR-120, las resinas catiónicas Amberlyst A-26, Amberlite-IRA-401 y γ -alumina. Se describen los métodos de preparación de los catalizadores ácidos sólidos, así como sus resultados de actividad catalítica. También se muestran diversos catalizadores homogéneos modificados con BF₃, así como su actividad catalítica.

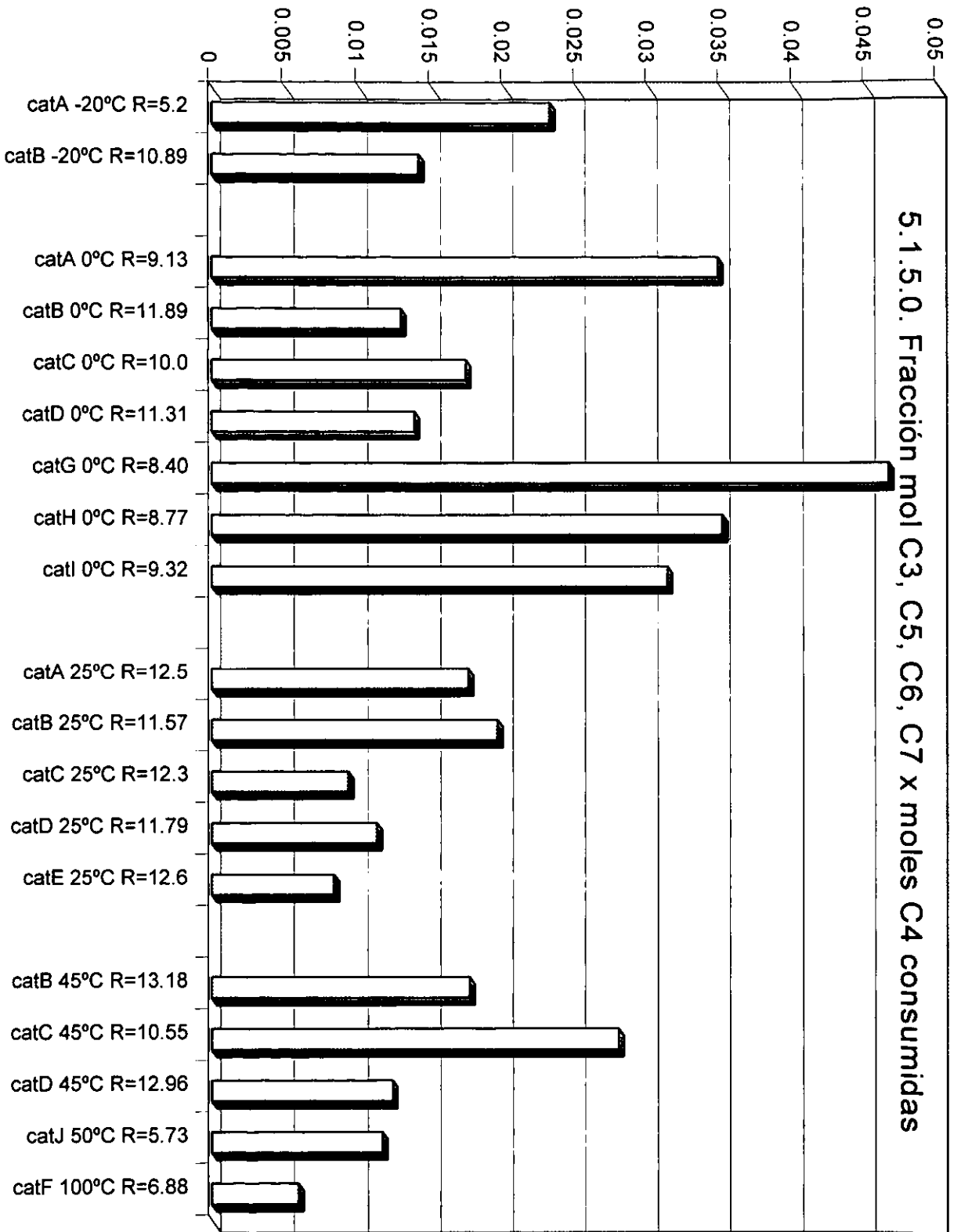
Cabe notar que la mayor parte de estos catalizadores diversos mostraron una muy baja o nula actividad catalítica para la alquilación en fase líquida del isobutano con butenos, con excepción de los sistemas Amberlyst A-26 con BF_3 calcinado momentáneamente a 400°C , Amberlyst-131 con Nafión al 5 % y γ -alúmina con BF_3 disuelto en metanol. Estos catalizadores pueden ser sujetos a intensos estudios posteriores para mejorar sus propiedades ácidas y asociarlos con sus resultados de actividad catalítica.

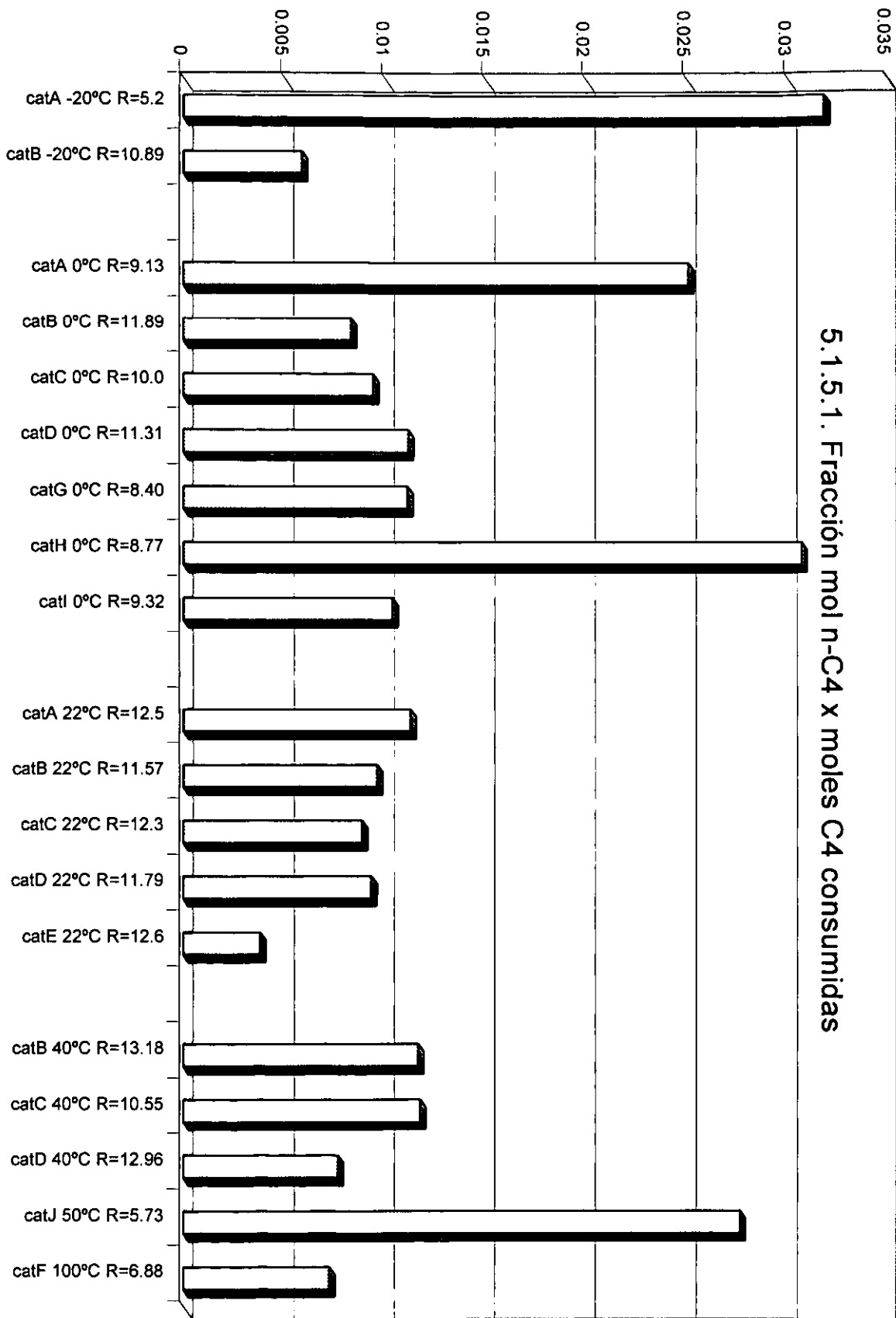
Al finalizar esta sección se muestran cinco gráficos 5.1.4.7. a 5.1.5.1. con los productos típicos observados para los catalizadores más activos. El BF_3 en fase gas fue el catalizador más activo y selectivo (Cat E), seguido del mismo en fase líquida (Cat D), así como en dos fases (Cat C) y finalmente el BF_3 /Amberlyst-131 (Cat G).

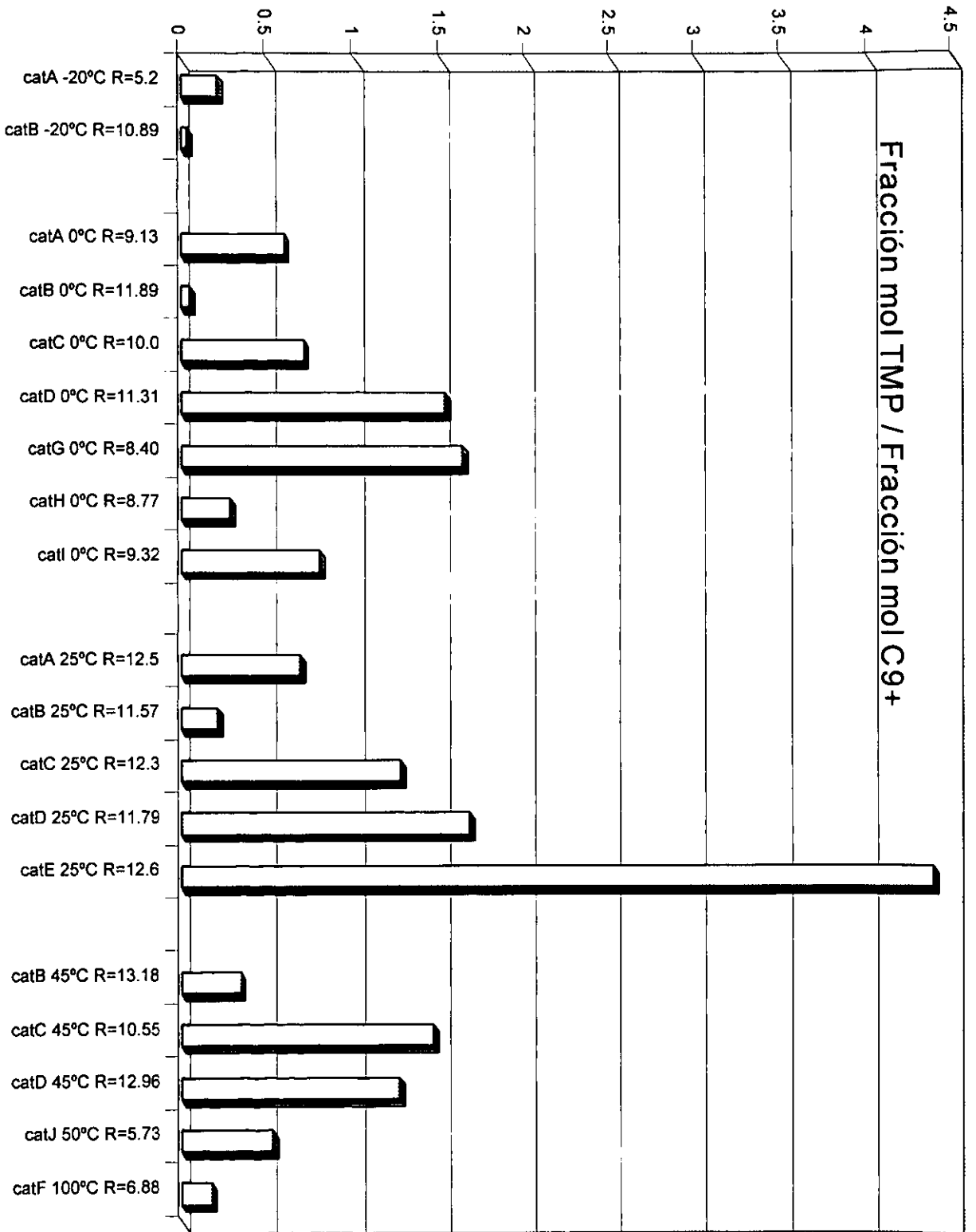












CAPÍTULO 6.

ANÁLISIS TERMODINÁMICO Y PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN.

En esta sección se analizan desde el punto de vista termodinámico los resultados experimentales para los catalizadores sólidos preparados en el laboratorio.

6.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL EQUILIBRIO QUÍMICO.

Puesto que la temperatura del estado estándar es la de la mezcla al equilibrio, los cambios en las propiedades estándar de reacción, como ΔG^0 y ΔH^0 , varían con la temperatura de equilibrio. La relación directa de ΔG^0 con la constante de equilibrio químico es mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = -\ln K$$

El efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio y, en consecuencia, sobre el rendimiento en el equilibrio está dado por la siguiente ecuación:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Mediante estas ecuaciones se realizó el cálculo de las constantes de equilibrio químico en función de la temperatura para el proceso de alquilación en fase líquida, figura 6.1.

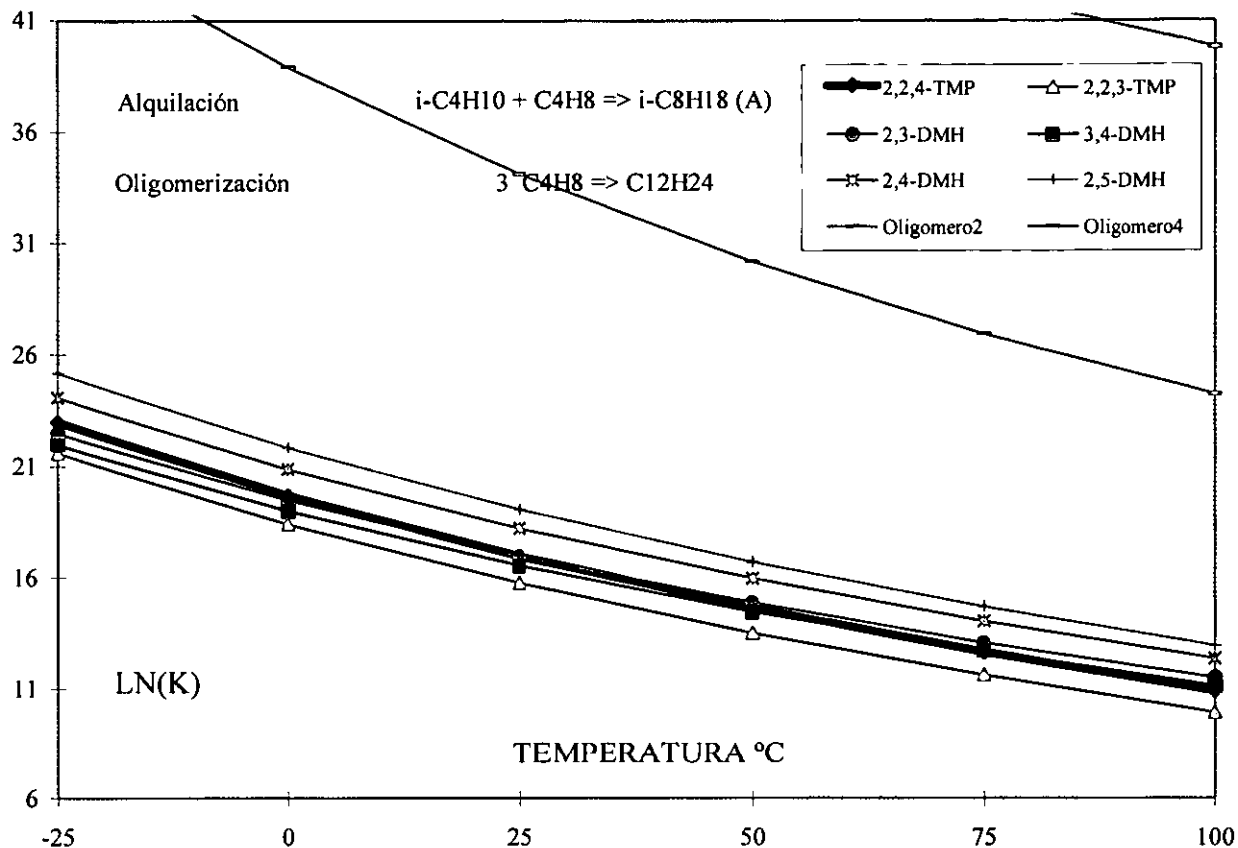


Fig. 6.1. Constante de equilibrio químico en función de la temperatura

La figura 6.1 muestra el efecto de la temperatura de reacción sobre la constante de equilibrio químico, donde se observa que la termodinámica predice una mayor factibilidad hacia los compuestos dimetihexanos y metilheptanos, no así para los trimetilpentanos.

6.2. ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA REACCIÓN DEALQUILACIÓN.

Para una reacción que tiene lugar en la fase líquida, la ecuación que relaciona la constante de equilibrio químico K con las actividades es:

$$K = \prod (\hat{a}_i)^{\nu_i}$$

El estado estándar más común para los líquidos es el que corresponde al líquido puro a la temperatura del sistema y a 1 bar. Entonces las actividades están dadas por:

$$\hat{a}_i = f_i^m / f_i^0$$

donde f_i^0 es la fugacidad del líquido i puro a la temperatura del sistema y a un bar. Si definimos al coeficiente de actividad mediante la ecuación:

$$f_i^m = \gamma_i x_i f_i$$

donde f_i es la fugacidad del líquido puro i a la temperatura y a la presión de la mezcla en equilibrio. La actividad se expresa como

$$\hat{a}_i = \gamma_i x_i f_i / f_i^0 = \gamma_i x_i (f_i / f_i^0)$$

Dado que las fugacidades de los líquidos son funciones débiles de la presión, la relación (f_i / f_i^0) con frecuencia se toma igual a la unidad; sin embargo, se le puede evaluar rápidamente mediante la ecuación,

$$d \ln f_i = V_i / RT \, dP \quad (T \text{ constante})$$

De esta forma la ecuación general queda escrita de la siguiente manera:

$$K = [\prod (\gamma_i x_i)^{v_i}] \exp [(P-1) / RT \sum (v_i V_i)]$$

Para presiones moderadas, el término exponencial tiene un valor próximo a la unidad y puede omitirse. En este caso,

$$K = \prod (\gamma_i x_i)^{v_i}$$

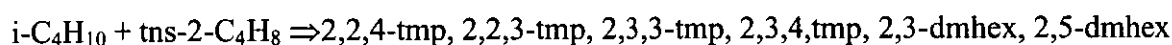
y sólo queda el problema de determinar los coeficientes de actividad. En principio, puede aplicarse una ecuación como la de Wilson (principio de composición local) siempre y cuando se disponga de las interacciones binarias entre todos los compuestos involucrados en el

sistema de reacción, o el método estadístico UNIFAC (contribución de grupos) que particularmente cuenta con una gran lista de parejas de interacción³⁴.

Las composiciones se encuentran mediante la ecuación $K = \prod (\gamma_i x_i)^{\nu_i}$ donde sólo requerimos de las constantes de equilibrio K para cada reacción y expresiones de los coeficientes de actividad en función de la composición a varias temperaturas. El problema para hallar las composiciones al equilibrio se facilita bastante con la ayuda de un programa iterativo en una computadora. Utilizamos MATHCAD.

6.3. SISTEMA DE REACCIÓN CONSIDERADO.

Dada la complejidad del método iterativo, el sistema de reacción considerado sólo fue la reacción primaria global para obtener la composición al equilibrio de los 6 isómeros principales en fase líquida, esto es:



Balance de materia:

$$1) N_{i\text{-C}_4\text{H}_{10}} = N_{0\ i\text{-C}_4\text{H}_{10}} - \epsilon_1 - \epsilon_2 - \epsilon_3 - \epsilon_4 - \epsilon_5 - \epsilon_6; \quad 2) N_{\text{C}_4\text{H}_8} = N_{0\ \text{C}_4\text{H}_8} - \epsilon_1 - \epsilon_2 - \epsilon_3 - \epsilon_4 - \epsilon_5 - \epsilon_6$$

$$3) N_{2,2,4\text{-tmp}} = \epsilon_1; N_{2,2,3\text{-tmp}} = \epsilon_2; N_{2,3,3\text{-tmp}} = \epsilon_3; N_{2,3,4\text{-tmp}} = \epsilon_4; N_{2,3\text{-dmhex}} = \epsilon_5; N_{2,5\text{-dmhex}} = \epsilon_6;$$

$$N_T = N_{0\ i\text{-C}_4\text{H}_{10}} + N_{0\ \text{C}_4\text{H}_8} - \epsilon_1 - \epsilon_2 - \epsilon_3 - \epsilon_4 - \epsilon_5 - \epsilon_6; \quad 4) X_i = N_i / N_T$$

$$5) K_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}} = (\hat{a}_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}) / (\hat{a}_{i\text{-C}_4\text{H}_{10}})(\hat{a}_{\text{C}_4\text{H}_8}) = (X_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}} \gamma_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}) / (X_{i\text{-C}_4\text{H}_{10}} \gamma_{i\text{-C}_4\text{H}_{10}})(X_{\text{C}_4\text{H}_8} \gamma_{\text{C}_4\text{H}_8})$$

donde 6) $\gamma_i = \gamma_i(x_i, T)$ para cada paso.

De esta forma se dispone de 6 ecuaciones independientes con 6 incógnitas: $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4, \epsilon_5, \epsilon_6$

que son los avances de la reacción. Todo lo demás ya ha sido especificado.

Para comparar los resultados teóricos, tablas 6.2 y 6.3, con los experimentales, se prepararon los *Catalizadores A*: p25, p23, p16, p24, p28, p24 y p26. La actividad catalítica se probó en un reactor intermitente en fase líquida.

Tabla 6.2. Aspectos termodinámicos: reacción de alquilación con BF₃/Amberlyst-15.

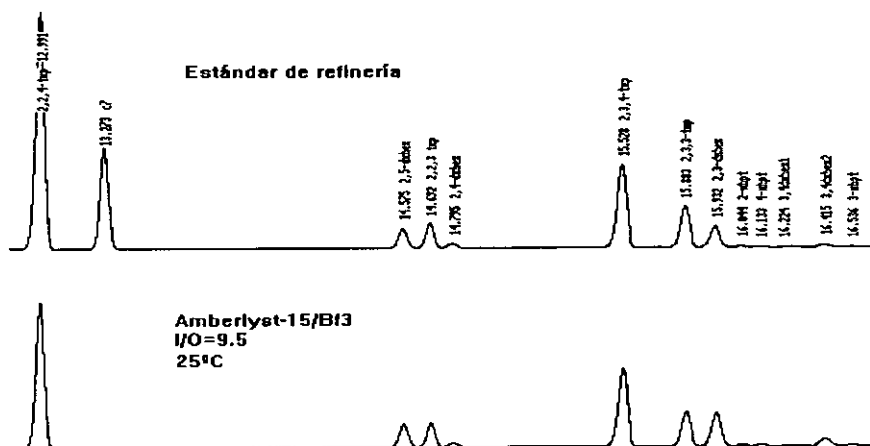
Relación I/O	Temperatura °C	2,2,4-TMP		Conversión Isobutano		Conversión Butenos	
		Exp. %mol	E.Q. %mol	Exp.	E. Q.	Exp.	E.Q.
5.2	-20	25.55	17.1823	4.32	19.97	100	99.85
5.7	0	32.26	17.1443	3.99	19.96	100	99.82
5.28	22	39.03	17.0823	6.74	19.95	100	99.79
9.13	0	36.05	17.1506	4.79	9.82	100	99.91
9.45	22	39.98	17.1046	5.81	11.09	100	99.89

Tabla 6.3. Aspectos termodinámicos: distribución por componente con BF₃/Amberlyst-15.

Componente	I/O=5.2 T=-20°C		I/O=5.7 T=0°C		I/O=5.3 T=22°C		I/O=9.1 T=0°C		I/O=9.5 T=22°C	
	Exp.	E.Q.	Exp.	E.Q.	Exp.	E.Q.	Exp.	E.Q.	Exp.	E.Q.
	2,2,4-tmp	25.55	17.18	32.26	17.14	39.03	17.08	36.06	17.15	39.98
2,2,3-tmp	3.85	16.09	3.69	15.98	6.78	15.85	4.94	15.96	6.96	15.85
2,3,4-tmp	36.17	15.54	33.14	15.43	25.89	15.32	30.35	15.42	24.99	15.29
2,3,3-tmp	16.36	16.01	15.63	15.92	11.29	15.82	13.38	15.90	11.02	15.80
2,3-dmhx	15.74	16.57	13.72	16.72	11.10	16.90	11.89	16.73	10.58	16.91
2,5-dmhx	2.33	18.59	1.56	18.79	5.90	19.03	3.38	18.83	6.46	19.05

Estos resultados coinciden con los productos de los procesos industriales (H₂SO₄, HF fig. 6.4), es decir, con la presencia de un catalizador se puede obtener una proporción mayor de 2,2,4-tmp (EXP.) que la que predice el equilibrio termodinámico (E.Q.), esto sólo puede conseguirse bajo determinadas condiciones aún lejos del equilibrio químico (selectividad de la catálisis) y es la zona donde debemos trabajar.

Para este catalizador, se puede trabajar a 22°C como puede verse en la tabla 6.3. Mantener altas relaciones de isoparafina/olefina producen mayores cantidades de trimetilpentanos, casi independientemente de la temperatura. En la fig. 6.4 se observa un cromatograma típico.

Fig. 6.4. Cromatograma típico vs referencia, el catalizador $\text{BF}_3/\text{A-15}$ es selectivo.

Es muy probable que la reacción de alquilación no progrese selectivamente hacia trimetilpentanos, debido a que se favorecerá la formación de oligómeros en lugar de TMPs como lo predicen las constantes de equilibrio químico.

Cabe notar que aunque el reactor batch presentó conversiones muy altas de olefina, se encuentra limitado por el equilibrio químico, ya que en este se favorecerán oligómeros y además se necesitan retirar los productos obtenidos para evitar reacciones laterales indeseables, ya que el coeficiente estequiométrico global es muy grande.

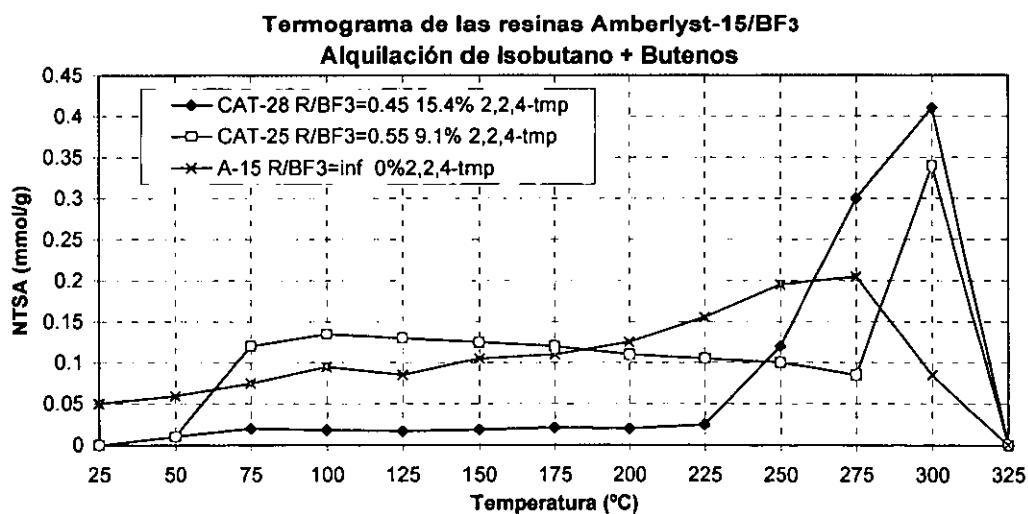
Al observar las tres reacciones principales se deduce que el reactor idóneo para optimizar esta reacción será aquél que mantenga una alta concentración de isobutano y una concentración muy baja de butenos para evitar que se oligomerice la olefina, se refiere a un reactor semicontínuo o contínuo.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

6.4. PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN PARA LOS CATALIZADORES SÓLIDOS.

Se hicieron análisis de caracterización de acidez para los catalizadores A y B mediante TPD³⁵. En la figura 6.7. se observa claramente una diferencia entre los termogramas y es la temperatura de desorción del amoniaco cuando se registra el valor de NTSA más grande para cada muestra. Denota seguramente la diferencia entre los sitios ácidos responsables de la reacción y selectividad.

Fig. 6.7. Termogramas para el catalizador $\text{BF}_3/\text{Amberlyst-15}$. NTSA contra temperatura de desorción del amoniaco.



Lo que podemos afirmar al observar la fig. 6.7. es que la resina se modifica notablemente al adicionar BF_3 y alrededor de 300°C observamos una desorción importante de amoniaco en la zona de acidez media a fuerte.

Después de elaborar pruebas de desorción de amoniaco por temperatura programada para observar la distribución del número total de sitios ácidos, procedimos a realizar pruebas

de caracterización espectroscópicas, nos referimos a la espectroscopía infrarroja, que nos permitió observar la modificación de la resina a nivel estructural. Al final de este trabajo podemos observar los ocho espectros referentes:

Catalizador A.		Temperatura reacción	Resina/BF ₃
1) Exp A15	Amberlyst-15		
2) Exp 25	BF ₃ /Amberlyst-15	-20°C	5.12
3) Exp 28	BF ₃ /Amberlyst-15	0°C	4.2
4) Exp 26	BF ₃ /Amberlyst-15	22°C	5.12
Catalizador B.		Temperatura reacción	Resina/BF ₃
5) Exp 7	Amberlyst-15		
6) Exp 12	BF ₃ /Amberlyst-15	-20°C	evacuado
7) Exp 6	BF ₃ /Amberlyst-15	22°C	evacuado
8) Exp 4	BF ₃ /Amberlyst-15	22°C	evacuado
9) Exp 11	BF ₃ /Amberlyst-15	40°C	evacuado
Catalizador G.		Temperatura reacción	Resina/BF ₃
10) E3A131R	Amberlyst-131		
11) E3A131P	BF ₃ /Amberlyst-131	22°C	6.5

Las pruebas de infrarrojo para el *Catalizador A*, mostraron que en efecto hay una modificación estructural parcial de la resina, ya que se intensificaron las bandas de absorción 1035 y 1124 cm⁻¹ que corresponden a la fuerte vibración S-O, pero sobre todo la aparición de la banda 1083.7 cm⁻¹ correspondiente a la fuerte vibración C-F³⁶. Otras disminuyeron su intensidad. Los patrones de estos espectros son muy similares, lo que significa que la temperatura de impregnación de la resina no es fundamental en la modificación por este *método A*. Si buscamos bandas de absorción cercanas o desplazadas a las del BF₃ solo, 888, 696.7, 1463.3 y 480.7 cm⁻¹, no las podemos encontrar con certeza, por lo que es posible que la resina no haya adsorbido coordinativamente el BF₃ en sus poros y superficie. Una explicación

para esto, puede ser que durante la preparación de la resina para caracterizarla, se somete a un vacío y aquí se pudo perder el BF_3 inserto en los poros.

Por lo que respecta a las pruebas de infrarrojo del *Catalizador B*, las resinas mostraron una modificación estructural más intensa con respecto a las mismas bandas que el *Catalizador A*, 1035.8, 1083.7 y 1124.55 cm^{-1} ; además de que ninguna otra disminuyó su intensidad. Los patrones de estos espectros son muy similares a los del *Catalizador A*, sin embargo, no hay bandas desplazadas o las mismas que el BF_3 solo, por lo que es posible que la resina no haya adsorbido fuertemente el BF_3 de forma coordinada con la resina.

Finalmente se muestra el espectro del *Catalizador G*, donde la resina se modifica bastante, sin embargo, no hay aparición ni corrimiento de bandas cercanas a las del BF_3 , por lo que la actividad de este catalizador será muy baja cuando no tenga la presencia del BF_3 *in situ*.

Se realizaron pruebas de fluorescencia para un *Catalizador A*, para detectar los compuestos boro y flúor, sin embargo, no se pudieron observar estos elementos en la resina, por lo que su modificación no es tan estable. Estos espectros también se observan en el apéndice de este trabajo.

Finalmente se hicieron pruebas de desorción de piridina por temperatura programada para una resina Amberlyst-15/ BF_3 , lo cual pone de manifiesto que sí hay una modificación en las propiedades ácidas de esta, ya que hay un cambio en la relación de sitios ácidos Lewis y Brønsted con respecto a una resina sola.

Conforme aumenta la temperatura de desorción, se observa una pérdida importante de la acidez total. Esto puede deberse a que estas resinas se desintegran a 150°C y la otra a que la formación de los complejos resina- BF_3 no es muy estable a temperaturas elevadas. Sin embargo, en nuestro sistema reaccionante se mantienen temperaturas lo suficientemente bajas para obtener los beneficios de la formación de este tipo de complejos.

CAPÍTULO 7.

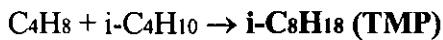
ESQUEMA DE REACCIÓN DE LA ALQUILACIÓN DE ISOBUTANO CON BUTENOS.

Tomando en cuenta el conjunto de los resultados experimentales obtenidos a lo largo de este trabajo, en particular, observando la variación de las fracciones mol de los principales productos en función del tiempo se propone el siguiente esquema de reacciones.

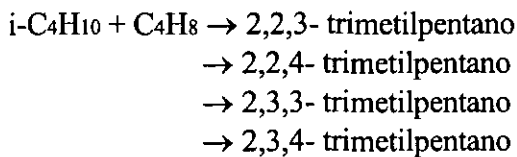
1) Alquilación primaria:

La reacción primaria del proceso de alquilación involucra la adición directa de una isoparafina (isobutano) a una olefina ligera (butenos), el producto deseado (trimetilpentanos) es una isoparafina de peso molecular más grande que tiene la característica de tener un grado de ramificación más elevado que el de los reactivos.

Balance de moles:



$$\begin{aligned} n_{C_4}^0 - n_{C_4} &= n_{2,2,3\text{-tmp}} + n_{2,2,4\text{-tmp}} + n_{2,3,3\text{-tmp}} + n_{2,3,4\text{-tmp}} \\ n_{C_4}^0 - n_{C_4} &= n_{\text{tmp totales}} \end{aligned}$$



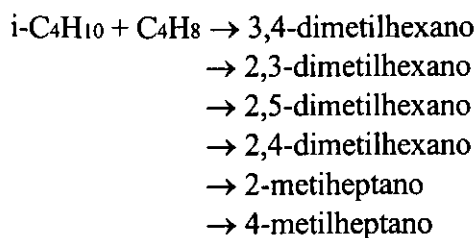
2) Dimerización:

Esta reacción involucra a dos moléculas de olefina que reaccionan entre sí para generar olefinas $C_8^=$ que posteriormente sufren una transferencia de hidrógeno y dan como resultado dimetilhexanos y metilheptanos. La reacción global es la siguiente.

Balance de moles:

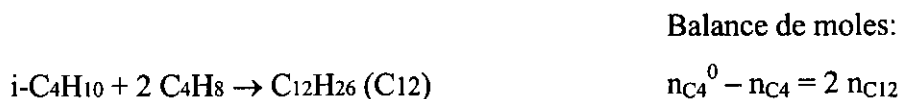


$$\begin{aligned} n_{C_4}^0 - n_{C_4} &= n_{3,4\text{-dmhex}} + n_{2,3\text{-dmhex}} + n_{2,5\text{-dmhex}} + n_{2,4\text{-dmhex}} \\ &\quad + n_{2\text{-mhpt}} + n_{4\text{-mhpt}} \\ n_{C_4}^0 - n_{C_4} &= n_{\text{dmhex totales}} \end{aligned}$$



3) Oligomerización:

Esta reacción involucra a dos moléculas de olefina que reaccionan con una de isoparafina para generar una olefina de mayor peso molecular. Esta reacción es indeseable porque consume las olefinas de la reacción de alquilación.



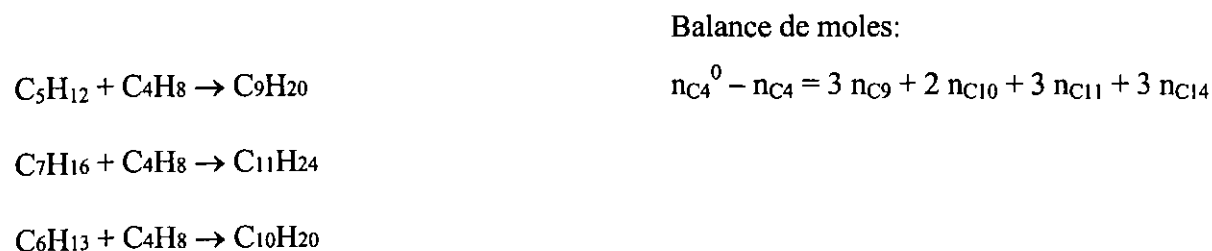
4) Desintegración:

Esta reacción produce tres isoparafinas más pequeñas. Una de ellas saturada y las otras dos con un doble enlace.



5) Alquilación secundaria:

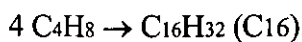
Los carbocationes de cadenas largas (C_{12}^+ , C_{16}^+) son susceptibles a reacciones de desproporción o rompimiento, mediante las cuales se forman fragmentos de varios pesos moleculares. Estos fragmentos también pueden sufrir una posterior alquilación.



5) Polimerización:

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

Balance de moles:



$$n_{C_4}^0 - n_{C_4} = 4 n_{C_{16}}$$

Mediante las ecuaciones anteriores llegamos a la expresión que nos permite obtener el consumo de olefina en función del número de moles:

$$n_{C_4}^0 - n_{C_4} = n_{2,2,3-tmp} + n_{2,2,4-tmp} + n_{2,3,3-tmp} + n_{2,3,4-tmp} + n_{3,4-dmhex} + n_{2,3-dmhex} + n_{2,5-dmhex} + n_{2,4-dmhex} + n_{2-mhpt} + n_{4-mhpt} + 2 n_{C_5} + n_{C_6} + 3 n_{C_9} + 2 n_{C_{10}} + 3 n_{C_{11}} + 2 n_{C_{12}} + 3 n_{C_{14}} + 4 n_{C_{16}}$$

Lo que nos lleva a los siguientes coeficientes estequiométricos para cada especie:

nc4	0
TmpsTotales	1
Dmhx,mhpt	1
C3	0
C5	2
C6	1
C7	0
C9	3
C10	2
C11	3
C12	2
C14	3
C16	4

Para que nuestro esquema de reacción sea el adecuado, aproximadamente para cada punto de muestreo se debe cumplir:

$$R = [\text{moles } C_4H_8, \text{ a } t = 0 - \text{moles } C_4H_8, \text{ a } t = t] / \text{moles}[C_5 + C_6 + C_8 + C_9 + C_{10} + C_{11} + C_{12} + C_{14} + C_{16}, \text{ a } t = t] \cong 1$$

Secuencia de cálculo para elaborar el balance de materia para cada experimento.

$$R = [\text{moles iniciales } C_4H_8 - \text{moles totales } (X \text{ mol } C_4H_8 \text{ a tiempo } t)] / \text{moles totales } [ce.tmp * (X \text{ mol } tmp \text{ a tiempo } t) + ce.dmhx * (X \text{ mol } dmhx \text{ a tiempo } t) + ce.C_5 * (X \text{ mol } C_5 \text{ a tiempo } t) + ce.C_6 * (X \text{ mol } C_6 \text{ a tiempo } t) + ce.C_9 * (X \text{ mol } C_9 \text{ a tiempo } t) + ce.C_{10} * (X \text{ mol } C_{10} \text{ a tiempo } t) + ce.C_{11} * (X \text{ mol } C_{11} \text{ a tiempo } t) + ce.C_{12} * (X \text{ mol } C_{12} \text{ a tiempo } t) + ce.C_{14} * (X \text{ mol } C_{14} \text{ a tiempo } t) + ce.C_{16} * (X \text{ mol } C_{16} \text{ a tiempo } t)].$$

Donde:

moles iniciales C_4H_8 = gramos iniciales de C_4H_8 cargados al reactor / peso molecular del C_4H_8 .

moles totales = moles iniciales de *i*- C_4H_{10} + moles de C_4H_8 .

Ce. = coeficiente estequiométrico de cada familia.

R = relación de moles de butenos consumidas entre moles de producto observadas.

X mol Ci a tiempo t = fracción molar de cada familia en cada intervalo de tiempo.

A continuación se presentan algunos balances de materia para diversos experimentos, en donde se muestran las moles iniciales para los butenos, el isobutano y las moles totales; la conversión de butenos para cada tiempo, la fracción molar por familia o átomo de carbono y la relación *R* de moles totales de olefina convertida en productos entre las moles totales de producto observado.

CATALIZADOR A. BF₃ / AMBERLYST-15.

Balance de materia P23.

Condiciones de operación: Temperatura 0 °C, Relación i/o 5.7, Presión 25 psig, Masa de resina 21 g., Masa de BF₃ 4.0 g., Relación resina/ BF₃ 5.25.

Carga al reactor: 0.203 moles de butenos, 1.115 moles de isobutano, 1.318 moles totales.

Familia de Hidrocarburos	Tiempo de reacción, minutos				
	0	10	20	30	60
n-C4	0	0.00946693	0.0092697	0.00916576	0.00853809
Tmps Totales	0	0.010232139	0.0109486	0.01110946	0.00805605
Dmhx, mhpt	0	0.004472701	0.00415978	0.00406389	0.0056844
C3	0	0.005168666	0.00491844	0.00486684	0.0045865
C5	0	0.001331976	0.00137791	0.00138651	0.00120192
C6	0	0.000902275	0.00095445	0.00096607	0.00085623
C7	0	0.000630518	0.00068949	0.00069973	0.00061022
C9	0	0.003796132	0.00371513	0.00348615	0.00278609
C10	0	0.003242386	0.00393132	0.00210279	0.00183353
C11	0	0.009400444	0.01045843	0.00801788	0.00789349
C12	0	0.002787287	0.0030248	0.00202582	0.00188704
C14	0	4.25941E-05	7.6565E-05	6.6625E-05	6.2185E-05
C16	0	0.003851628	0.00968361	0.00376217	0.00828327
Conversión de butenos	0	0.779022716	0.92516745	0.95106487	0.97129401
R, moles de butenos consumidas / moles de producto observado		1.154768423	1.05680744	1.57183579	1.42797839

Balance de materia P28.

Condiciones de operación: Temperatura 0 °C, Relación i/o 9.14, Presión 30 psig, Masa de resina 21 g., Masa de BF₃ 5.0 g., Relación resina/ BF₃ 4.2.

Carga al reactor: 0.219 moles de butenos, 1.934 moles de isobutano, 2.153 moles totales.

Familia de Hidrocarburos	Tiempo de reacción, minutos				
	0	15	30	60	180
n-C4	0	0.00727009	0.00804636	0.00613814	0.00662614
Tmps Totales	0	0.01409243	0.0158295	0.01252554	0.01598616
Dmhx, mhpt	0	0.00396109	0.00410829	0.00304325	0.0039371
C3	0	0.00510418	0.00597856	0.00449312	0.0048122
C5	0	0.002312	0.00287483	0.00273603	0.00356861
C6	0	0.00150328	0.00183191	0.00168501	0.00221314
C7	0	0.00116166	0.00134215	0.00115671	0.00154565
C9	0	0.00425724	0.00383166	0.00287268	0.00409408
C10	0	0.00357966	0.00322617	0.00300365	0.00175563
C11	0	0.01086034	0.00769489	0.00526082	0.0055992
C12	0	0.00280393	0.0021982	0.00144537	0.00174335
C14	0	0.00039478	0.00023708	0.00015308	0.00014583
C16	0	0.00496289	0.00281062	0.0017949	0.0013204
Conversión de butenos	0	0.94030939	0.98971005	1	0.99880181
R, moles de butenos consumidas / moles de producto observado		0.75950458	0.96789571	1.2987399	1.15395692

Balance de materia P22.

Condiciones de operación: Temperatura 22 °C, Relación i/o 2.9, Presión 36 psig, Masa de resina 21 g., Masa de BF₃ 4.0 g., Relación resina/ BF₃ 5.25.

Carga al reactor: 0.499 moles de butenos, 1.395 moles de isobutano, 1.894 moles totales.

Familia de hidrocarburos	0	Tiempo de reacción, minutos		
		30	60	180
n-C4	0	0.01207198	0.01206198	0.0127225
Tmps Totales	0	0.00457153	0.00602199	0.00606383
Dm _{hx} , mhpt	0	0.01181734	0.01148312	0.01237154
C3	0	0.00419637	0.00404126	0.00437869
C5	0	0.00023906	0.00025447	0.00022472
C6	0	0.00164722	0.0017035	0.00175967
C7	0	0.00070649	0.00105199	0.0009273
C9	0	0.00684714	0.00716187	0.00663467
C10	0	0.00362737	0.0036517	0.0035065
C11	0	0.007697	0.00824539	0.0075726
C12	0	0.004067	0.00432275	0.00408602
C14	0	0.00048952	0.00052091	0.00048414
C16	0	0.01749243	0.01851016	0.01711127
Conversión de butenos	0	0.53891942	0.56405249	0.59233144
R, moles de butenos consumidas / moles de producto observado		0.85001947	0.84003168	0.93560353

Balance de materia P16.

Condiciones de operación: Temperatura 22 °C, Relación i/o 4.16, Presión 37 psig, Masa de resina 21 g., Masa de BF₃ 4.5 g., Relación resina/ BF₃ 4.7.

Carga al reactor: 0.283 moles de butenos, 1.137 moles de isobutano, 1.421 moles totales.

Familia de Hidrocarburos	0	Tiempo de reacción, minutos		
		10	20	30
n-C4	0	0.01077041	0.01029679	0.00974481
Tmps Totales	0	0.02442599	0.02079286	0.02055093
Dm _{hx} , mhpt	0	0.00574346	0.00450918	0.00422757
C3	0	0.00425141	0.00394882	0.00357295
C5	0	0.00430763	0.00401971	0.00401427
C6	0	0.00322443	0.00279282	0.00281979
C7	0	0.00207506	0.00184015	0.00177143
C9	0	0.0062374	0.0046954	0.004207
C10	0	0.00325347	0.00230116	0.00177167
C11	0	0.01014396	0.00752802	0.00634957
C12	0	0.00252966	0.00177852	0.00133197
C14	0	0.00022917	0.00013768	0.00034386
C16	0	0.02082095	0.01508616	0.01036397
Conversión de butenos	0	0.75844407	0.94810303	0.97590014
R, moles de butenos consumidas / moles de producto observado		0.7157429	1.16665363	1.44986695

Balance de materia P26.

Condiciones de operación: Temperatura 22 °C, Relación i/o 12.5, Presión 40 psig, Masa de resina 21g., Masa de BF₃ 4.1g., Relación resina/BF₃ 5.12.
 Carga al reactor: 0.094 moles de butenos, 1.142 moles de isobutano, 1.237 moles totales.

Familia de Hidrocarburos	Tiempo de reacción, minutos				
	0	10	20	30	150
n-C4	0	0.00406272	0.00466792	0.00476695	0.00480745
Tmps Totales	0	0.00592163	0.00749786	0.00832541	0.00985079
Dmhx, mhpt	0	0.00209267	0.00229946	0.0023773	0.00269391
C3	0	0.00446752	0.0050828	0.00507173	0.00493282
C5	0	0.00084176	0.00111435	0.00125081	0.00173967
C6	0	0.00060117	0.00081046	0.00091746	0.00120513
C7	0	0.00040086	0.00060013	0.000664	0.00083233
C9	0	0.002248	0.00275934	0.00268133	0.00140196
C10	0	0.0006847	0.00126153	0.00080093	0.00138448
C11	0	0.00336674	0.00408094	0.00449828	0.00460757
C12	0	0.00138332	0.00115045	0.00153684	0.00111716
C14	0	0.00020668	0.00021838	0.00028613	0.00020171
C16	0	0.00181704	0.00137601	0.00224576	0.00149113
Conversión de butenos	0	0.79543946	0.89502981	0.93760996	0.99227703
R, moles de butenos consumidas / moles de producto observado		1.28265464	1.25685975	1.17357043	1.3276893

CATALIZADOR B. BF₃ / AMBERLYST-15 CON BF₃ EVACUADO.

Balance de materia P1.

Condiciones de operación: Temperatura 22 °C, Relación i/o 2.49, Presión 40 psig, Masa de resina 21 g., BF₃ evacuado.
 Carga al reactor: 0.424 moles de butenos, 1.020 moles de isobutano, 1.444 moles totales.

Familia de Hidrocarburos	Tiempo de reacción, minutos			
	0	5	10	30
n-C4	0	0.005882229	0.00866606	0.01128202
Tmps Totales	0	0.001663951	0.00140685	0.00630399
Dmhx, mhpt	0	0.022698003	0.0228008	0.0084887
C3	0	0.002346855	0.00241231	0.00269538
C5	0	0.000542592	0	0.00363533
C6	0	0	0.00039543	0.00147725
C7	0	0	0	0.00149494
C9	0	0.009535991	0.01050391	0.00338579
C10	0	0.003367572	0.00641578	0.00202451
C11	0	0.00517125	0.00821693	0.00904754
C12	0	0.009786049	0.01520224	0.01104366
C14	0	7.67961E-05	0.00011115	0.00039742
C16	0	7.27553E-05	0.00105261	0.002459
Conversión de butenos	0	0.350792357	0.75335776	1
R, moles de butenos consumidas / moles de producto observado		0.874797378	1.34413308	2.31114506

Balance de materia P4.

Condiciones de operación: Temperatura 22 °C, Relación i/o 11.57, Presión 40 psig, Masa de resina 21 g., BF₃ evacuado.

Carga al reactor: 0.109 moles de butenos, 1.215 moles de isobutano, 1.323 moles totales.

Familia de Hidrocarburos	Tiempo de reacción, minutos			
	0	5	30	60
n-C4	0	0.001579274	0.00286058	0.00295706
Tmps Totales	0	0.000495727	0.00856191	0.01020183
Dmhx, mhpt	0	0.003766796	0.00549391	0.00566574
C3	0	0.003561854	0.00287059	0.00297136
C5	0	0	0.00141077	0.00239104
C6	0	0	0.00117674	0.00177592
C7	0	0	0.00078722	0.00119401
C9	0	0.001673498	0.0021311	0.00355356
C10	0	0.000157296	0.00157138	0.00168232
C11	0	0.000896988	0.00544532	0.0042268
C12	0	0.00133744	0.00510058	0.00300785
C14	0	8.84476E-05	0.00049339	0.00032232
C16	0	0	0	0
Conversión de butenos	0	0.522764358	1	1
R, moles de butenos consumidas / moles de producto observado		2.294888355	1.15196447	1.15410843

CATALIZADOR C. BF₃ SOLO. EFECTO DE LA MASA DE CATALIZADOR.

Balance de materia Exp 24.

Condiciones de operación: Temperatura 22 °C, Relación i/o 10.26, Presión 40 psig, 0.4 g BF₃

Carga al reactor: 0.102 moles de butenos, 1.094 moles de isobutano, 1.196 moles totales.

Familia de Hidrocarburos	Tiempo de reacción, minutos			
	0	30	60	120
n-C4	0	0.00262544	0.00347183	0.00419219
Tmps Totales	0	0.00442325	0.00918362	0.01323559
Dmhx, mhpt	0	0.00139049	0.0026319	0.00445929
C3	0	0.003371	0.00330996	0.00332622
C5	0	0.00138261	0.00287256	0.00444566
C6	0	0.00111525	0.00214044	0.00320017
C7	0	0.00063201	0.00126984	0.00195321
C9	0	0.00226059	0.00382486	0.00430136
C10	0	0.00049189	0.00142028	0.00131592
C11	0	0.00322112	0.00577785	0.00677391
C12	0	0.00193511	0.00300791	0.00296894
C14	0	0.00113349	0.0019076	0.00173596
C16	0	0	0	0
Conversión de butenos	0	0.5622131	0.92532514	1
R, moles de butenos consumidas / moles de producto observado		1.0983632	0.96934449	0.86331747

VARIACIÓN DE RELACIÓN I/O Y PRESIÓN PARA CATALIZADOR C..

Balance de materia Exp 36.

Condiciones de operación: Temperatura 22 °C, Relación i/o 6.28, Presión 46 psig, 1.2 g BF₃
 Carga al reactor: 0.185 moles de butenos, 1.234 moles de isobutano, 1.309 moles totales.

Familia de Hidrocarburos	Tiempo de reacción, minutos			
	0	15	30	60
n-C4	0	0.00582367	0.00686377	0.00675473
Tmps Totales	0	0.00676109	0.01438986	0.01732621
Dmhx, mhpt	0	0.00263512	0.00480194	0.00503473
C3	0	0.00190062	0.0018183	0.00175384
C5	0	0.00239159	0.00550855	0.00960659
C6	0	0.00184189	0.00373773	0.00569295
C7	0	0.00108502	0.00244707	0.00399461
C9	0	0.00498884	0.00667935	0.00850572
C10	0	0.00141271	0.00367327	0.00424951
C11	0	0.00466914	0.01002706	0.00927579
C12	0	0.00625264	0.01119357	0.00517179
C14	0	0	0	0.0039171
C16	0	0	1	2
Conversión de butenos	0	0.64373509	1	1
R, moles de butenos consumidas / moles de producto observado		1.15476785	0.93842883	0.82967577

Balance de materia Exp34.

Condiciones de operación: Temperatura 22 °C, Relación i/o 5.3, Presión 85 psig + N₂, 1.8 g BF₃.
 Carga al reactor: 0.219 moles de butenos, 1.122 moles de isobutano, 1.341 moles totales.

Familia de Hidrocarburos	Tiempo de reacción, minutos			
	0	9	15	30
n-C4	0	0.00695836	0.00850306	0.00800455
Tmps Totales	0	0.00963883	0.0184924	0.02057109
Dmhx, mhpt	0	0.00287888	0.00516414	0.00600237
C3	0	0.00190193	0.0019694	0.00192255
C5	0	0.00366456	0.00811028	0.01272948
C6	0	0.00265469	0.00539414	0.00727288
C7	0	0.00528509	0.0118091	0.01470732
C9	0	0.0054054	0.00964246	0.0109344
C10	0	0.00105492	0.00396666	0.00334036
C11	0	0.00476736	0.01081938	0.0073202
C12	0	0.00577428	0.01176048	0.00713525
C14	0	0	0	0
C16	0	0	0	0
Conversión de butenos	0	0.896818	1	1
R, moles de butenos consumidas / moles de producto observado		1.66889459	0.89272791	0.91613011

VARIACIÓN DE LA PRESIÓN PARA CATALIZADOR C BF₃ SOLO.

Balance de materia Exp39.

Condiciones de operación: Temperatura 40 °C, Relación i/o 11.12, Presión 260 psig + N₂, 2.4 g BF₃. Carga al reactor: 0.105 moles de butenos, 1.129 moles de isobutano, 1.234 moles totales.

Familia de Hidrocarburos	Tiempo de reacción ,minutos		
	0	17	20
n-C4	0	0.00291969	0.00334457
Tmps Totales	0	0.00835408	0.01049967
Dmhx, mhpt	0	0.00370737	0.00456311
C3	0	0.00163538	0.00146358
C5	0	0.00375293	0.00507167
C6	0	0.00254295	0.00322311
C7	0	0.00143991	0.00182032
C9	0	0.00412126	0.00444642
C10	0	0.00083317	0.00100756
C11	0	0.00322756	0.00353202
C12	0	0.00165049	0.00184081
C14	0	0.00051694	0.00060519
C16	0	0	0
Conversión de butenos	0	0.8790758	1
R, moles de butenos consumidas / moles de producto observado		1.15109625	1.10421606

VARIACIÓN DE TEMPERATURA Y MASA DE BF₃. REACCIÓN FASE LÍQUIDA Y GAS.

Balance de materia Exp50.

Condiciones de operación: Temperatura 22 °C, Relación i/o 11.0, Presión 400 psig + N₂, 0.45 g BF₃. Carga al reactor: 0.107 moles de butenos, 1.136 moles de isobutano, 1.242 moles totales.

Familia de Hidrocarburos	Tiempo de reacción, minutos			
	0	10	15	30
n-C4	0	0.00230424	0.00266156	0.00314076
Tmps Totales	0	0.00216579	0.00444296	0.01037147
Dmhx, mhpt	0	0.00094843	0.00208184	0.00434107
C3	0	0.00192922	0.00196553	0.00157597
C5	0	0.00071567	0.00144878	0.00340756
C6	0	0.00039228	0.00115152	0.00252985
C7	0	0.00035111	0.00067053	0.00155063
C9	0	0.00073348	0.00233248	0.00384997
C10	0	0.00015802	0.00037502	0.00086783
C11	0	0.00102552	0.00243919	0.00435163
C12	0	0.00089786	0.001354	0.00184211
C14	0	0	0.00076665	0.00109193
C16	0	0	0	0
Conversión de butenos	0	0.18691011	0.45546935	0.96897477
R, moles de butenos consumidas / moles de producto observado		1.14636578	1.03363976	1.14277595

Balance de materia Exp52.

Condiciones de operación: Temperatura 22 °C, Relación i/o 12.6, Presión 40 psig + N₂, 1.3 g BF₃
 Carga al reactor: 0.008 moles de butenos, 0.1015 moles de isobutano, 0.1098 moles totales.

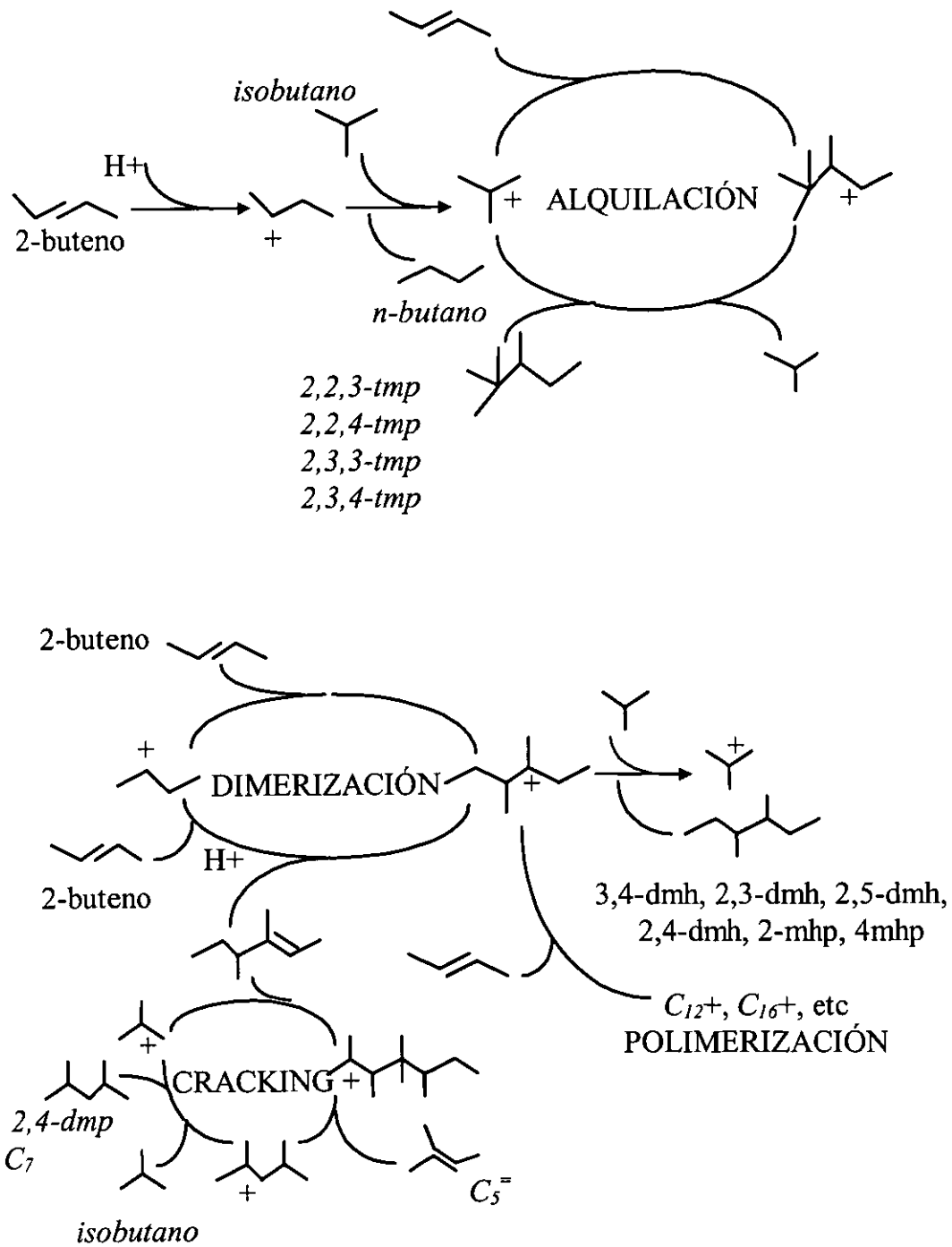
Familia de Hidrocarburos	Tiempo de reacción, minutos	
	0	5
n-C4	0	0.00301195
TmpsTotales	0	0.00955265
Dmhx,mhpt	0	0.00282559
C3	0	0.00216106
C5	0	0.01435558
C6	0	0.00825733
C7	0	0.00422259
C9	0	0.0032481
C10	0	0.00029334
C11	0	0
C12	0	0
C14	0	0
C16	0	0
Conversión de butenos	0	1
R, moles de butenos consumidas / moles de producto observado		0.93144318

En las tablas anteriores claramente percibimos que el esquema de reacción propuesto es aceptable y permite generalizar su validez para los catalizadores empleados bajo las condiciones de operación estudiadas. Podemos observar que para los experimentos llevados a cabo con el *Catalizador A*, los valores de *R* se ajustan a un valor cercano a 1 y notamos que conforme pasa el tiempo, esta relación aumenta ligeramente lo cual pudiera explicarse por la retención de productos de alto peso molecular en la resina que no podemos detectar en la fase de muestreo, de manera similar como sucede con el *Catalizador B* sobre todo cuando en éstos hay una baja relación *isoparafina/olefina*.

Para el *Catalizador C* bajo diversas condiciones, los valores de *R* se encuentran cerca de 1, aunque aumentan posiblemente por la ligera pérdida de olefina durante el muestreo, ya que el sistema ahora es homogéneo.

7.1. ESQUEMA DE REACCIÓN PARA EL PROCESO DE ALQUILACIÓN.

Una forma de representar este sistema complejo de reacciones es la siguiente.



7.2. SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES PRINCIPALES PARA EL PROCESO DE ALQUILACIÓN.

Con base en el esquema de reacción planteado y sabiendo que es válido bajo nuestras condiciones de operación, a continuación se presentan seis gráficos que incluyen la selectividad para los principales catalizadores estudiados.

Fig. 7.2.1. Catalizador A. 22 °C, i/o 12.5, 40 psig, 21 g resina, 4.1 g BF₃, R/ BF₃ 5.12.

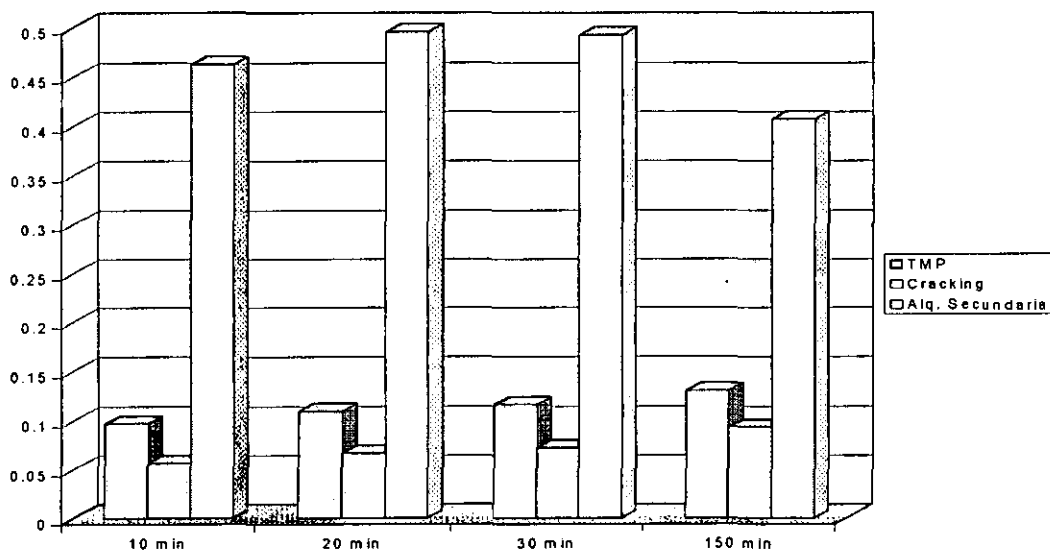


Fig. 7.2.2. Catalizador B. 22 °C, i/o 11.57, 40 psig, 21 g resina, BF₃ evacuado.

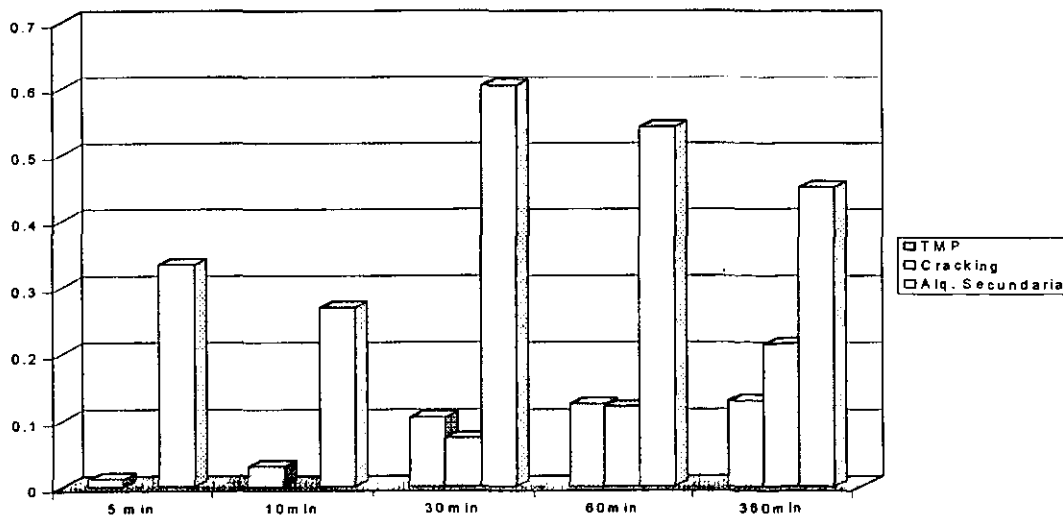


Fig. 7.2.3. Catalizador C. 22 °C, i/o 10.26, 40 psig, 0.4 g BF₃. (BF₃ condiciones normales).

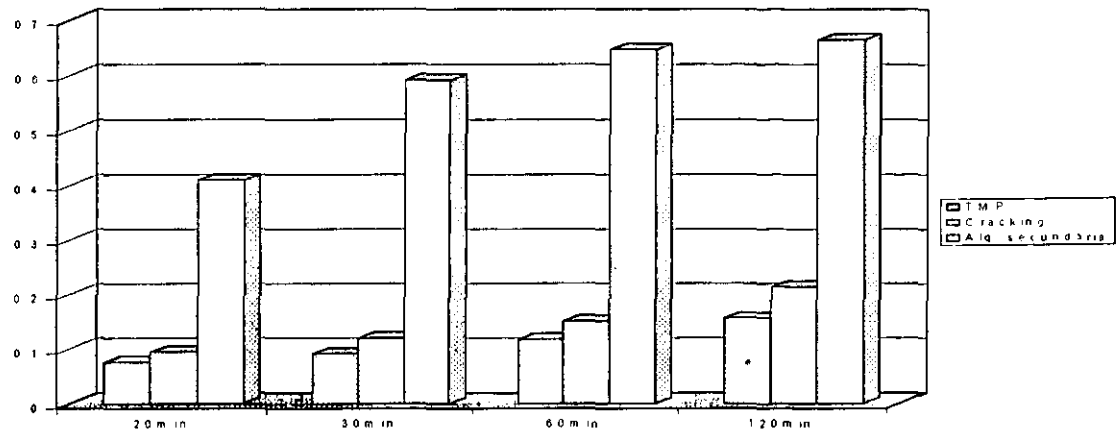


Fig. 7.2.4. Catalizador D. 22 °C, i/o 11.0, 400 psig + N₂, 0.45 g BF₃. (BF₃ fase líquida).

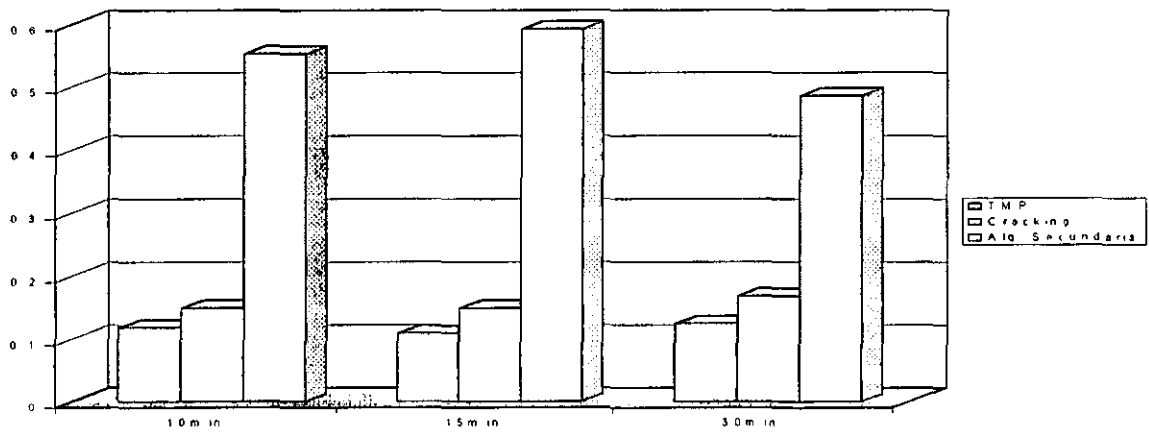


Fig. 7.2.5. Catalizador E. 22 °C, i/o 12.60, 40 psig, 1.3 g BF₃. (BF₃ fase gas).

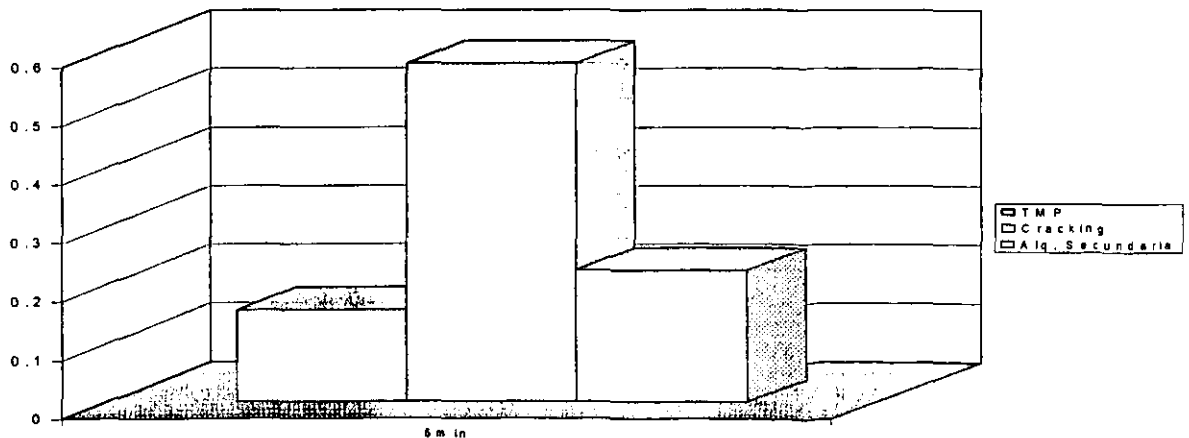
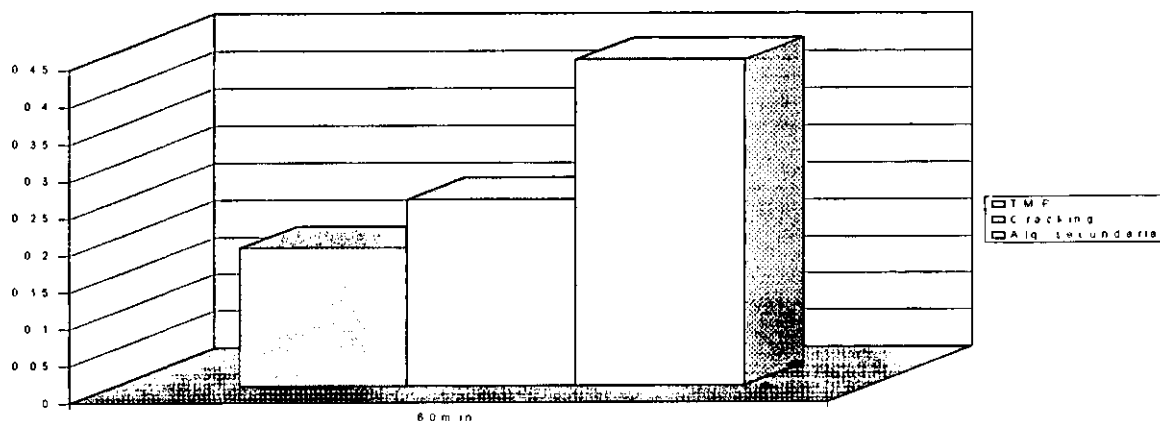


Fig. 7.2.6. Catalizador G. 0 °C, i/o 8.40, 20 psig, 21 g resina, 2.0 g BF₃.(BF₃ /A-131).



Las figuras 7.2.1. a 7.2.6. se generaron a partir de las selectividades para cada especie, las cuales se calcularon a partir de las siguientes expresiones.

$$\text{Selectividad TMP} = \frac{\text{moles totales} \bullet [1 \bullet (X \text{ mol tmp a tiempo } t)]}{[\text{moles iniciales } C_4H_8 - \text{moles totales} \bullet (X \text{ mol } C_4H_8 \text{ a tiempo } t)]}$$

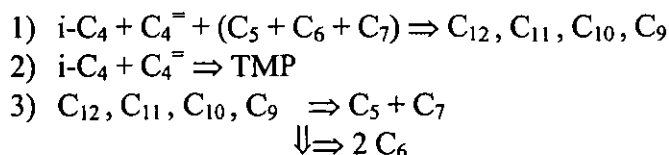
$$\text{Selectividad Cracking} = \frac{\text{moles totales} \bullet [2 \bullet (X \text{ mol } C_5 \text{ a tiempo } t) + 1 \bullet (X \text{ mol } C_6 \text{ a tiempo } t)]}{[\text{moles iniciales } C_4H_8 - \text{moles totales} \bullet (X \text{ mol } C_4H_8 \text{ a tiempo } t)]}$$

$$\text{Selectividad Alquilación secundaria} = \frac{\text{moles totales} \bullet [3 \bullet (X \text{ mol } C_9 \text{ a tiempo } t) + 2 \bullet (X \text{ mol } C_{10} \text{ a tiempo } t) + 3 \bullet (X \text{ mol } C_{11} \text{ a tiempo } t) + 2 \bullet (X \text{ mol } C_{12} \text{ a tiempo } t) + 3 \bullet (X \text{ mol } C_{14} \text{ a tiempo } t) + 4 \bullet (X \text{ mol } C_{16} \text{ a tiempo } t)]}{[\text{moles iniciales } C_4H_8 - \text{moles totales} \bullet (X \text{ mol } C_4H_8 \text{ a tiempo } t)]}$$

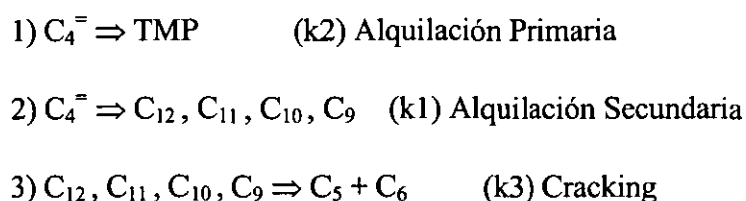
Esto nos permite concluir que el catalizador más selectivo para producir trimetilpentanos es el BF₃ en fase gas, así como para producir productos de cracking. Seguido por los catalizadores G, A, el BF₃ en fase líquida y el Catalizador B cuyos valores son muy cercanos.

7.3. ANÁLISIS DE PARÁMETROS CINÉTICOS.

Una vez que contamos con un esquema general para la reacción de alquilación, y con la finalidad de poder hacer una comparación práctica entre catalizadores en términos cuantitativos, se establece un sistema cinético no formal. Es decir, sin pretender elaborar un modelo cinético riguroso, lo que se busca es solo contar con una herramienta que permita comparar en forma sistemática el comportamiento de los catalizadores estudiados.



Dado que el isobutano (i-C₄) siempre estuvo en exceso, las expresiones de rapidez de reacción que involucran un solo reactivo (C₄[̄]) pueden escribirse.



$$dC_{C4H8} / dt = - k_1 C_{C4H8} - k_2 C_{C4H8}$$

$$dC_{C12, C11, C10, C9} / dt = k_1 C_{C4H8} - k_3 C_{C12, C11, C10, C9}$$

$$dC_{C5, C6} / dt = k_3 C_{C12, C11, C10, C9}$$

$$dC_{TMP} / dt = k_2 C_{C4H8}^2$$

Empleando el método integral llegamos a las siguientes tres expresiones algebraicas para determinar los parámetros k₁, k₂ y k₃ en función del tiempo.

$$C_{C4H8} = C_{C4H8}^0 \cdot \exp -(k_1+k_2) t$$

$$C_{C12, C11, C10, C9} = k_1 C_{C4H8}^0 / [k_3 - (k_1+k_2)] * [\exp -(k_1+k_2)t - \exp -k_3 t]$$

$$C_{TMP} = - k_2 C_{C4H8}^0 / [2(k_1+k_2)] * [\exp -(2 k_1+2 k_2)t - 1]$$

Procedimiento de cálculo.

$$\text{Concentración inicial de isobutano} = (\text{mol } C_4H_{10}) / [(g \text{ } C_4H_{10} / \rho_{C_4H_{10}}) \times (g \text{ } C_4H_8 / \rho_{C_4H_8}) / 1000].$$

$$\text{Concentración inicial de butenos} = (\text{mol } C_4H_8) / [(g \text{ } C_4H_{10} / \rho_{C_4H_{10}}) \times (g \text{ } C_4H_8 / \rho_{C_4H_8}) / 1000].$$

$$\text{Conc. TMP} = (\text{mol}_0 \text{ } C_4H_8 + \text{mol}_0 \text{ } C_4H_{10}) * X_{\text{mol tmp}} * [(g \text{ } C_4H_{10} / \rho_{C_4H_{10}}) \times (g \text{ } C_4H_8 / \rho_{C_4H_8}) / 1000].$$

$$\text{Conc. } C_i = (\text{mol}_0 \text{ } C_4H_8 + \text{mol}_0 \text{ } C_4H_{10}) * X_{\text{mol } C_i} * [(g \text{ } C_4H_{10} / \rho_{C_4H_{10}}) \times (g \text{ } C_4H_8 / \rho_{C_4H_8}) / 1000].$$

Este algoritmo genera las concentraciones para el Catalizador D (BF₃ fase líquida), tabla 7.3.1.

Tabla 7.3.1. Concentraciones en mol/litro para el Catalizador D.

conc. mol/ lt	0 min	10min	15min	30min
Isobutano	8.8592	8.9241	9.0434	9.2912
Butenos	0.8343	0.4928	0.3740	0.0555
tmpsTotales		0.0210	0.0431	0.1005
C5		0.0069	0.0140	0.0330
C6		0.0038	0.0112	0.0245
C7		0.0034	0.0065	0.0150
C9		0.0071	0.0226	0.0373
C10		0.0015	0.0036	0.0084
C11		0.0099	0.0236	0.0422
C12		0.0087	0.0131	0.0179

A partir de las reacciones y de las expresiones algebraicas propuestas, se reportan los parámetros cinéticos a 22°C para los catalizadores A (BF₃ /A-15), B (BF₃ /A-15 con BF₃ evacuado), C (BF₃ condiciones normales), D (BF₃ fase líquida) y E (BF₃ fase gas).

Tabla 7.3.2. Constantes cinéticas para el Catalizador A a 22°C en función del tiempo.

	10 min	20 min	30 min	150 min
k1	0.1141	0.0752	0.0571	0.0172
k2	0.0478	0.0390	0.0364	0.0153
k3	0.3535	0.9231	0.9060	0.9627

Tabla 7.3.3. Constantes cinéticas para el Catalizador B a 22°C en función del tiempo.

	5 min	10 min	30 min
k1	0.1507	0.1442	0.1043
k2	0.0037	0.0110	0.0511
k3	1.5575	0.9501	0.0594

Tabla 7.3.4. Constantes cinéticas para el Catalizador C a 22°C en función del tiempo.

	7 min	20 min	30 min	120 min
k1	0.0580	0.0279	0.0255	0.0135
k2	0.0027	0.0031	0.0051	0.0114
k3	3.1859	0.9405	0.9109	0.9184

Tabla 7.3.5. Constantes cinéticas para el Catalizador D a 22°C en función del tiempo.

	10 min	15 min	30 min
k1	0.0468	0.0445	0.0595
k2	0.0058	0.0089	0.0307
k3	0.8974	0.9265	0.9052

Tabla 7.3.6. Constantes cinéticas para el Catalizador E a 22°C en función del tiempo.

	5 min
k1	0.4000
k2	0.7119
k3	0.5228

Tabla 7.3.7. Valores promedio de las constantes cinéticas a 22°C para los catalizadores ácidos.

	Catalizador A	Catalizador B	Catalizador C	Catalizador D	Catalizador E
k1	0.0659	0.1331	0.0312	0.0503	0.4001
k2	0.0346	0.0219	0.0037	0.0152	0.7119
k3	0.7863	0.8557	0.9233	0.9097	0.5229

De la tabla 7.3.7 ahora sí podemos concluir que el catalizador más activo por un orden de magnitud para producir trimetilpentanos (k_2) es el BF_3 en fase gas, así como alquilación secundaria (k_1). Seguido por los Catalizadores A y B, BF_3 en fase líquida D y en ambas fases C, cuyos valores son muy cercanos y que presentan una constante de rapidez de reacción k_3 alta hacia la generación de productos de cracking con respecto al Catalizador E. Lo que pone de manifiesto que el catalizador más activo para generar trimetilpentanos es el BF_3 en fase gas.

7.4. CONCLUSIONES

El catalizador BF_3 es muy activo en la reacción de alquilación del isobutano con butenos y se espera que este trabajo pueda ser una guía para la realización de análisis futuros más exhaustivos. En este trabajo se puso de manifiesto al BF_3 como una excelente fase activa para un próximo catalizador ácido para el proceso de alquilación.

Dentro de la exploración de este sistema reaccionante, el BF_3 presentó problemas de solubilidad, los cuales fueron resueltos disminuyendo la temperatura, aumentando la masa de catalizador o bien aumentando la presión. Esto se reflejó de inmediato en una mejor selectividad hacia trimetilpentanos y una menor hacia la alquilación secundaria C_9+ y llegar a la conclusión que bajo determinadas condiciones de reacción, el reactor opera como un reactor a dos fases. Para trabajar con un reactor en fase líquida preponderantemente, se necesita presurizarlo con inerte por arriba de 350 psig. Al trabajar a presiones bajas se tiende principalmente a una reacción en fase gas, en donde el BF_3 es mucho más activo y selectivo que el de la fase líquida y aún en ambas fases combinadas (BF_3 a baja presión). Esto pudo entenderse mucho mejor cuando calculamos las constantes cinéticas una vez que ya conocimos cual era el esquema general de reacción para este sistema. Y esto nos llevó de manera natural a afirmar que *el BF_3 en fase gas es mucho más activo que el de la fase líquida y presenta una constante de rapidez de reacción un orden de magnitud mayor hacia la generación de trimetilpentanos. Además, la presencia de una resina ácida sólida favorecerá la formación de oligómeros al menos en las etapas iniciales del proceso*, ya que se observa que los catalizadores A y B presentan constantes cinéticas altas para la partición de los mismos.

A continuación se presenta una tabla que incluye la *Selectividad* para los seis catalizadores principales estudiados con base en un balance estequiométrico.

	Catalizador A	Catalizador B	Catalizador C	Catalizador D	Catalizador E	Catalizador G
TMP	0.1129	0.0797	0.1095	0.1172	0.1551	0.1866
DMH	0.0341	0.0678	0.0343	0.0517	0.0459	0.0478
Cracking	0.0716	0.1353	0.1441	0.1555	0.5763	0.2529
Alquilación Secundaria	0.4642	0.4384	0.5783	0.5433	0.2228	0.4399

También cabe concluir que el catalizador $\text{BF}_3/\text{Amberlyst-131}$ presenta una alta selectividad hacia la formación de trimetilpentanos y una moderada selectividad hacia la formación de C_9^+ , pero presenta una muy alta selectividad hacia la formación de productos de cracking. Esto puede ser muy positivo, ya que la resina sí está participando en la reacción, debido a que es más selectiva que el Catalizador C, pero no así para los Catalizadores D y E.

Cabe notar que esta resina tiene la misma cantidad de miliequivalentes que una resina Amberlyst-15 pero con un área 225 veces menor, es decir, es no porosa. Esto da pie a concluir que la reacción de alquilación para ser selectiva hacia la formación de los productos deseados (trimetilpentanos) debe existir en el reactor una alta relación de isoparafina/olefina y si existe un sólido ácido, este posiblemente tendrá poca o nula porosidad y una alta acidez superficial Lewis y Brønsted para evitar la oligomerización de la olefina y taponeamiento de los poros de un sólido.

Además, se sugiere la conveniencia de continuar la búsqueda de un sistema catalítico conteniendo BF_3 soportado sobre un sólido no poroso y llevar a cabo la reacción en fase gas.

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

BIBLIOGRAFÍA

- 1) "Re-reformulating gasoline," *Hydrocarbon Processing*, December 1990, 15-19.
- 2) Refining 1996, *Hydrocarbon Processing*, November 1996, 63-91.
- 3) Scott. B., "Identify alkylation hazards," *Hydrocarbon Processing*, October 1992, 77-80.
- 4) "Alkylation safety major topic at Oil & Gas Journal seminar," *Oil & Gas journal*, 16 January 1995, 33-35.
- 5) Germain. J. E., *Catalytic Conversion of Hydrocarbons*, Academic Press Inc, 1969, 214.
- 6) Albright. L. F., Doshi. B., Ferman. M. A., Ewo. A., "Two-step alkylation of isobutane with C₄ olefins: Reaction of isobutane with initial reaction products," Cap. 7, *Industrial and Laboratory Alkylations*, Albright. L. F., and Goldsby A. R., June, 1977, 109-127.
- 7) Corma. A., Martínez. A., "Chemistry, catalysts, and processes for isoparaffin-olefin alkylation: actual situation and future trends," *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 35(4), 483-570 (1993).
- 8) Albrigh. L. F., "H₂SO₄, HF process compared, and new technologies revealed," *Oil & Gas Journal*, 26 November 1990, 77-77.
- 9) Meyers. R. A., *Handbook of petroleum refining processes*, Second ed, McGraw-Hill, 1996.
- 10) Rørvik. T., Dahl. I. M., Mostad. H. B., and Ellestad. O. H., "Nafion-H as catalyst for isobutane/2-butene alkylation compared with a cerium exchanged Y zeolite," *Catalysis Letters* 33 (1995) 127-134.
- 11) Keim. W., and Roper. M., in Gerhartz. W., ed., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A1, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985, 185.
- 12) Kirk. R. E., Othmer. D. F., *Encyclopedia of Chemical Technology*. Interscience Publishers.
- 13) Reid. R. C., Prausnitz. J. M., Poling. B. E., *The Properties of Gases & Liquids*, Fourth Edition, McGraw-Hill, 1987.
- 14) Walas. S. M., *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth-Heinemann, 1985.
- 15) Peralta. D., "Alquilación de isoparafinas con olefinas ligeras en presencia de catalizadores ácidos sólidos", U.N.A.M., Facultad de Química, México, 1997.

- 16) Herrebout. W. A., Van der Waals complexes between unsaturated hydrocarbons and boron trifluoride: an infrared and *ab initio* study of ethene•BF₃ and propene•BF₃. J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 10446-10454.
- 17) Benign, solid superacid catalyst., Hydrocarbon Processing, February 1996, 40.
- 18) Corma. A., "Zeolitas como catalizadores en petroquímica y refino," XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Segovia España 1992, vi-1-vi-21.
- 19) Pitochelli. A. R., "Ion exchange catalysis and matrix effects," Rohm and Haas Company, 1976, 1-19.
- 20) Huang. T. J., and Yurchak. S., "Isoparaffin-olefin alkylation over resin/boron trifluoride catalyst," Cap. 4, Industrial and Laboratory Alkylations, Albright. L. F., and Goldsby A. R., June, 1977, 75-88.
- 21) Rørvik. T., Dahl. I. M., Mostad. H. B., and Ellestad. O. H., "Nafion-H as catalyst for isobutane/2-butene alkylation compared with a cerium exchanged Y zeolite," Catalysis Letters 33 (1995) 127-134.
- 22) Albright. R. L., Jakovac. I. J., "Catalysis by Functionalized Porous Organic Polymers". Catalysis Supports and Supported Catalysts. 1980.
- 23) Magnotta. V. L., and Gates. B. C., "Superacid polymers: Paraffin isomerization and cracking in the presence of AlCl₃ -Sulfonic acid resin complexes," Journal of catalysis 46, 266-274 (1977).
- 24) Arata. K., "Preparation of superacids by metal oxides for reactions of butanes and pentanes," Applied Catalysis A: General 146 (1996) 3-32.
- 25) Corma. A., Martínez. A., Martínez. C., "The effect of sulfation conditions and activation temperature of sulfate-doped ZrO₂, TiO₂ and SnO₂ catalysts during isobutane/2-butene alkylation," Applied Catalysis A: General 144 (1996) 249-268.
- 26) Guo. C., Liao. S., Qian. Z., and Tanabe. K., "Alkylation of isobutane with butenes over solid acid catalysts," Applied Catalysis A: General 107 (1994) 239-248.
- 27) "Pilot plant tests alkylate solid catalyst process," Hydrocarbon Processing, February 1993, 40.
- 28) "Pilot plant results in on fixed-bed alkylation processes," Oil & Gas Journal, 1 April 1996, 69-71.
- 29) CANADIAN C.G.S.B.-3.0, No. 14.3-94, "Methods for Testing Petroleum and Associated Products", Canadian General Standards Board, Canada, 1994.
- 30) Mendoza. F., "Análisis P.I.A.N.O., desarrollo del método para el análisis de hidrocarburos". U.N.A.M., Facultad de Química, México, 1998, 19.

- 31) Li. K. W., Eckert. R. E., and Albright. L. F., "Alkylation of isobutane with light olefins using sulfuric acid," Operating variables affecting both chemical and physical phenomena, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, vol. 9, No. 3, 1970, 441-446.
- 32) Peralta. D., "Alquilación de isoparafinas con olefinas ligeras en presencia de catalizadores ácidos sólidos", U.N.A.M., Facultad de Química, México, 1997.
- 33) Hernández. O., "Alquilación de isobutano con butenos para la producción de gasolina de alto número de octano", U.N.A.M., Facultad de Química, México, 1998.
- 34) Sandler. S. I., *Chemical and Engineering Thermodynamics*, John Wiley, Second Ed. 1989.
- 35) Rosas. A., "Diseño y construcción de un equipo de desorción por temperatura programada (TPD) para la caracterización de catalizadores ácidos", U.N.A.M., Facultad de Química, México, 1997.
- 36) Ewing. G. W, *Instrumental Methods for Chemical Analysis*, McGraw-Hill, fourth Ed. 1979.

Apéndice Capítulo 3.

A continuación se detalla el cálculo de las propiedades de una muestra típica de alquilado con las ecuaciones correspondientes.

Title : Alquilado para análisis cualitativo

Run File : C:\STAR\MODULE16\MODULE16\3101111.RUN

Method File : c:\star\piano1.mth

Sample ID : alquilado industrial

Injection Date: 15-APR-99 8 3:52 PM Calculation Date: 15-APR-99 5:34 PM

Operator : Oscar Detector Type: ADCB (10 Volts)

Workstation: Bus Address : 16

Instrument : Varian Star #1 Sample Rate : 10.00 Hz

Channel : B = fid 11 Run Time : 50.002 min

***** Star Chromatography Workstation ***** Version 4.3 *****

Run Mode : Analysis

Peak Measurement: Peak Area

Calculation Type: Percent

Peak Name	Result	Area (counts)	Status Codes
i-c4	0.0095	257	
c4	0.7669	20837	
i-c5	2.1136	57427	
c5	2.0986	57017	
2,3-dmb	1.8078	49117	
2mp	0.1452	3946	
3-mp	0.1702	4623	
c6	3.4848	94680	
2,4-dmp	3.6587	99404	
2,2,3-tmb	0.0371	1008	
2-mhex	0.1336	3630	
2,3-dmp	9.7596	265163	
3-mhex	0.1154	3136	
2,2,4-tmp	13.725	372901	
c7	5.2418	142418	
2,5-dmhex	1.0639	28906	
2,2,3 tmp	1.4104	38319	
2,4-dmhex	0.2307	6269	
2,3,4-tmp	5.1676	140402	
2,3,3-tmp	2.5266	68646	
2,3-dmhex	1.2716	34548	
2-mhpt	0.0337	917	
4-mhpt	0.021	570	
3,4dmhex1	0.0075	203	
3,4dmhex2	0.1596	4335	
3-mhpt	0.0313	851	

COMPUESTO	Factor de Respuesta g/Área	Peso Molecular g/mol	PVR µg	RON+0	MON+0	Áreas	(Ft) x (C ₀) Masa (g)	Porcentaje Masa	(Ft) x (C ₀) /PM Mol (g-mol)	Porcentaje Mol	% Masa	% Mol	Propiedades RON+0	Propiedades MON+0	PVR
c2	1.0268	30.07	730.9	112.5	105	0	0	0.000%	0	0.000%					
c3	1.0268	44.097	191.7	112.5	105	0	0	0.000%	0	0.000%					
i-c4	1.0151	58.124	72.2	102.1	97	257	260.8807	0.010%	4.488347326	0.019%					
1-c4=	0.9799	56.108	65.9	90	85	0	0	0.000%	0	0.000%					
c4	1.0151	58.124	51.6	94	89.1	20837	21151.6387	0.780%	363.9054212	1.531%					
trans-2-buteno	0.9799	56.108	51.5	90	85	0	0	0.000%	0	0.000%					
cis-2-buteno	0.9799	56.108	47.5	90	85	0	0	0.000%	0	0.000%					
i-c5	1.008	72.151	20.4	93	89.7	57427	57886.416	2.135%	802.2954082	3.375%					
c5	1.008	72.151	15.6	61.8	63.2	57017	57473.136	2.119%	796.5674211	3.351%					
2,3-dmb	0.9799	86.178	7.4	104.3	94.2	49117	48129.7483	1.775%	558.4922869	2.350%	1.869%	2.561%	2.67	2.41	0.19
2mp	0.9799	86.178	6.8	73.4	73.5	3946	3866.6854	0.143%	44.86859059	0.189%	0.150%	0.206%	0.15	0.15	0.01
3-mp	0.9799	86.178	6.1	74.5	73.3	4623	4530.0777	0.167%	52.56652162	0.221%	0.176%	0.241%	0.18	0.18	0.01
c6	1.0034	86.178	5	24.8	26	94680	95001.912	3.503%	1102.391701	4.638%	3.689%	5.056%	1.25	1.31	0.25
2,4-dmp	1	100.205	3.3	83.1	83.8	99404	99404	3.666%	992.0063869	4.173%	3.860%	4.550%	3.78	3.81	0.15
2,2,3-tmb	1	100.205	3.4	112.1	101.3	1008	1008	0.037%	10.05937827	0.042%	0.039%	0.046%	0.05	0.05	0.00
2-mhex	1	100.205	2.8	42.4	46.4	3630	3630	0.134%	36.22573724	0.152%	0.141%	0.166%	0.07	0.08	0.00
2,3-dmp	1	100.205	2.4	91.1	88.5	265163	265163	9.778%	2646.205279	11.132%	10.297%	12.137%	11.06	10.74	0.29
3-mhex	1	100.205	2.1	52	55	3136	3136	0.116%	31.29584352	0.132%	0.122%	0.144%	0.07	0.08	0.00
2,2,4-tmp	0.9975	114.232	1.7	100	100	372901	371968.747	13.717%	3256.256981	13.699%	14.445%	14.935%	14.93	14.93	0.25
c7	1	100.205	1.7	0	0	142418	142418	5.252%	1421.266404	5.979%	5.531%	6.519%	0.00	0.00	0.11
2,5-dmhex	0.9975	114.232	1.1	55.5	55.7	28906	28833.735	1.063%	252.4138157	1.062%	1.120%	1.158%	0.64	0.64	0.01
2,2,3 tmp	0.9975	114.232	1.1	109.6	99.9	38319	38223.2025	1.410%	334.6102887	1.408%	1.484%	1.535%	1.68	1.53	0.02
2,4-dmhex	0.9975	114.232	1.1	65.2	69.9	6269	6253.3275	0.231%	54.74234453	0.230%	0.243%	0.251%	0.16	0.18	0.00
2,3,4-tmp	0.9975	114.232	1	102.7	95.9	140402	140050.995	5.164%	1226.022437	5.158%	5.439%	5.623%	5.77	5.39	0.06
2,3,3-tmp	0.9975	114.232	1	106.1	99.4	68646	68474.385	2.525%	599.4326021	2.522%	2.659%	2.749%	2.92	2.73	0.03
2,3-dmhex	0.9975	114.232	0.9	71.3	78.9	34548	34461.63	1.271%	301.6810526	1.269%	1.338%	1.384%	0.99	1.09	0.01
2-mhpt	0.9975	114.232	0.8	21.7	23.8	917	914.7075	0.034%	8.007454128	0.034%	0.036%	0.037%	0.01	0.01	0.00
4-mhpt	0.9799	114.232	0.8	28.9	46.2	570	558.543	0.021%	4.889549338	0.021%	0.022%	0.022%	0.01	0.01	0.00
3,4dmhex1	0.9799	114.232	0.7	76.3	81.7	203	198.9197	0.007%	1.741365817	0.007%	0.008%	0.008%	0.01	0.01	0.00
3,4dmhex2	0.9986	114.232	0.7	76.3	81.7	4335	4328.931	0.160%	37.89595735	0.159%	0.168%	0.174%	0.13	0.14	0.00
3-mhpt	0.9799	114.232	0.7	26.8	35	851	833.8949	0.031%	7.30001138	0.031%	0.032%	0.033%	0.01	0.01	0.00
2,2,5-tmhex	0.9975	128.259	0.6	91	88	20802	20749.995	0.765%	161.7819802	0.681%	0.806%	0.742%	0.68	0.65	0.00
2,2,4-tmhex	0.9799	128.259	***	70.5	83.5	232	227.3368	0.008%	1.772482243	0.007%	0.009%	0.008%	0.01	0.01	-2.27
c8	0.9975	114.232	***	0	0	200425	199923.937	7.372%	1750.157027	7.363%	7.764%	8.027%	0.00	0.00	
2,4,4-tmhex	0.9799	128.259	***	70.5	83.5	232	227.3368	0.008%	1.772482243	0.007%	0.009%	0.008%	0.01	0.01	
2,3,5-tmhex	0.9799	128.259	***	70.5	83.5	3511	3440.4289	0.127%	26.82407394	0.133%	0.134%	0.123%	0.09	0.10	
2,4-dmhp	0.9799	128.259	***	70.5	83.5	528	517.3872	0.019%	4.033925105	0.017%	0.020%	0.019%	0.01	0.02	
2,6-dmhp	0.9799	128.259	***	70.5	83.5	499	488.9701	0.018%	3.812364824	0.016%	0.019%	0.017%	0.01	0.01	
2,5-dmhp	0.9799	128.259	***	70.5	83.5	1400	1371.86	0.051%	10.69601354	0.045%	0.053%	0.049%	0.03	0.04	
2,3,4-tmhex	0.9799	128.259	***	70.5	83.5	218	213.6182	0.008%	1.665522108	0.007%	0.008%	0.008%	0.01	0.01	
2,3-dmhp	0.9955	128.259	***	70.5	83.5	820	816.31	0.030%	6.364543619	0.027%	0.032%	0.029%	0.02	0.02	
2-moct	1.0112	128.259	***	70.5	83.5	585	591.552	0.022%	4.612167567	0.019%	0.023%	0.021%	0.01	0.02	
isoAS1	0.9799	128.259	***	70.5	83.5	1114	1091.6086	0.040%	8.51097077	0.036%	0.042%	0.039%	0.03	0.03	
2,4,5-tmhex	0.9799	128.259	***	70.5	83.5	5499	5388.4701	0.199%	42.01241316	0.177%	0.209%	0.193%	0.14	0.16	
isoAS2	0.9799	128.259	***	70.5	83.5	1831	1794.1969	0.066%	13.9888577	0.059%	0.070%	0.064%	0.05	0.05	
tmhex1	0.9799	128.259	***	70.5	83.5	8776	8599.6024	0.317%	67.04872485	0.282%	0.334%	0.308%	0.22	0.26	

	0.0133	361
isoAS12	0.1607	4365
isoAS13	0.0773	2099
isoAS14	0.147	3993
	0.0494	1342
	0.0158	429
	0.0194	527
	0.0406	1104
isoAS15	0.2729	7414
	0.0313	852
isoAS16	0.117	3180
	0.0111	303
isoAS17	0.1227	3334
	0.0108	294
	0.0108	294
	0.0149	406
c11	11.0807	301056
isoAS18	0.0082	222
	0.0086	233
	0.0107	292
	0.0327	888
	0.0085	232
	0.0104	282
	0.0505	1372
	0.0275	747
	0.0089	242
	0.05	1357
	0.0092	250
c12	0.0135	366
	0.0122	332
	0.0184	500
	0.0075	204
	0.0112	303
c14	0.0091	248
	0.0304	826
-----	-----	-----
Totals:	99.9998	2716956

ALQUILACIÓN DE ISOPARAFINAS (Reporte por Componente y Familia)

Archivo	C:\STAR\MODULE16\MODULE163101111.RUN		Fecha del Análisis	15-APR-00
Catalizador	Estándar alquilado análisis cuantitativo + parafinas C5 -C14		Método de Análisis	c:\star\pianito.mth
Masa de la Resina	-	g	Masa Trifloruro Boro	-
Relación Resina/BF3	-		Temperatura	-
			Presión	-
Masa de Isoparafina	-	g	Masa de Olefina	-
Relación Isoparafina/Olefina	-		Tiempo de Reacción	-
Número de Picos Detectados	111		% Masa de Pesados Cromatógrafo	42.890%
% Área Desconocidos	1.120%		Peso Molecular Estimado de Desconocidos	213.70 g/gmol
% de Conversión de Olefina	-		% de Conversión de Isoparafina	-
# de Octano RON+0*	72.6		# de Octano MON+0*	69.6
Índice de Octano (MON+RON)/2*	71.1		Presión de Vapor de Reid (PVR)*	-0.85 psia

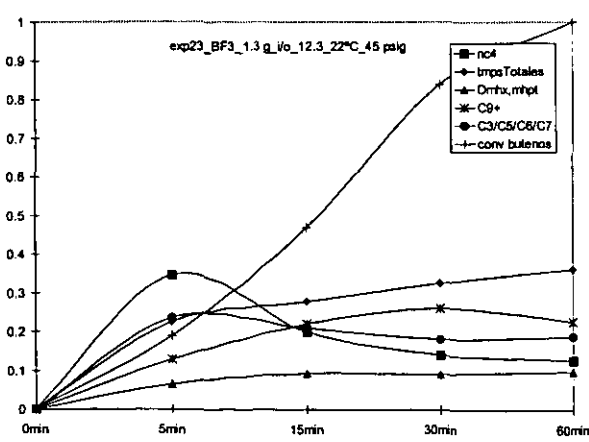
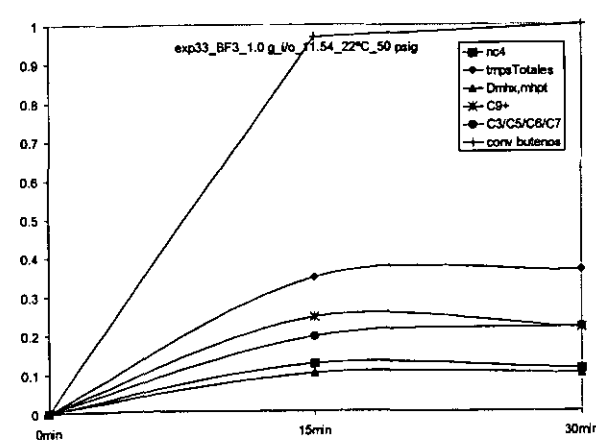
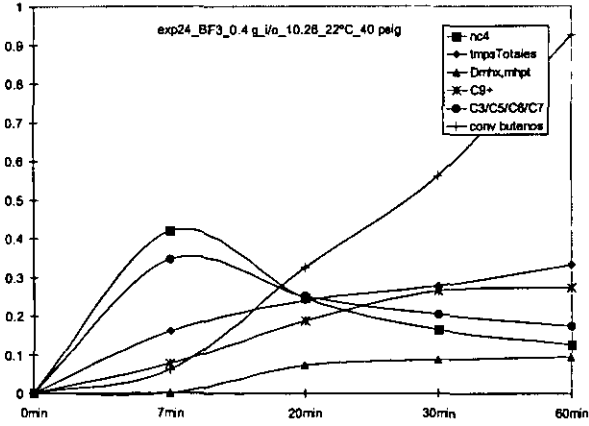
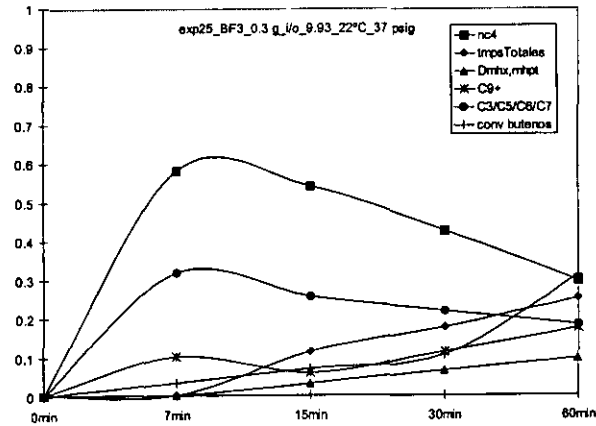
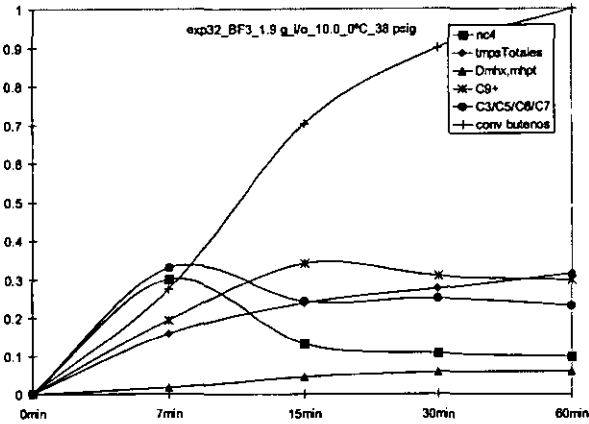
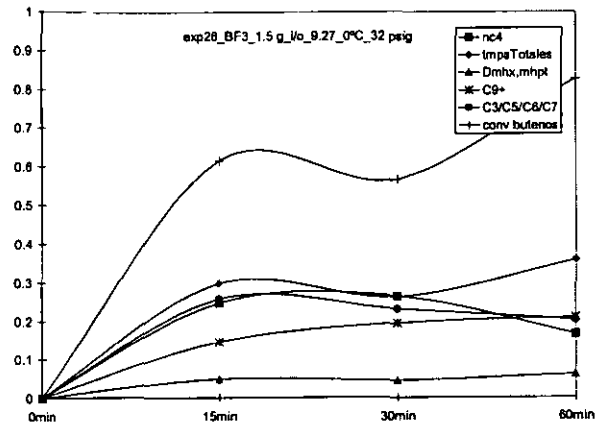
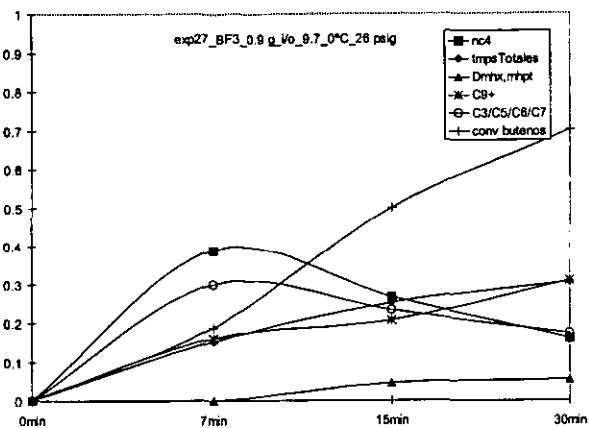
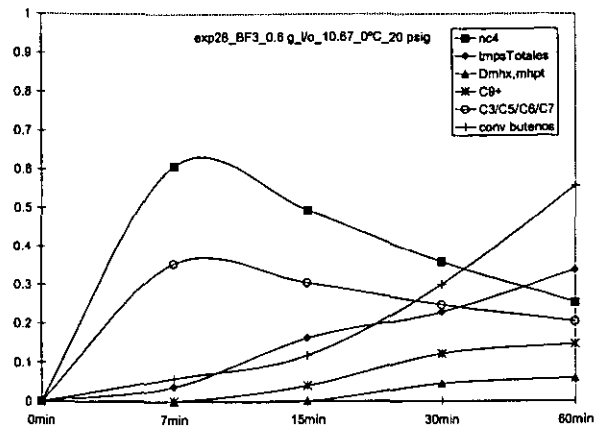
* Propiedades calculadas para el alquilado (excluyendo los compuestos desde etano hasta el pentano)

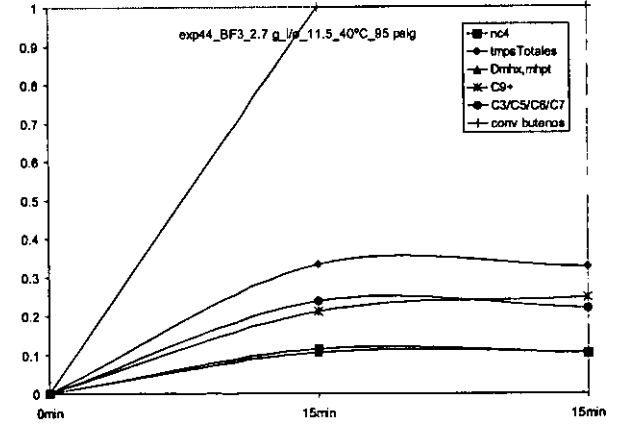
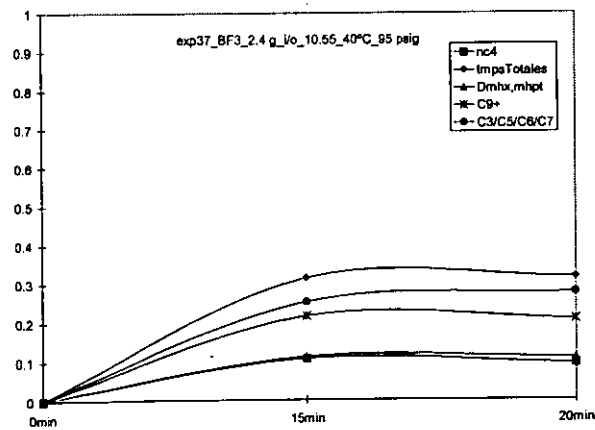
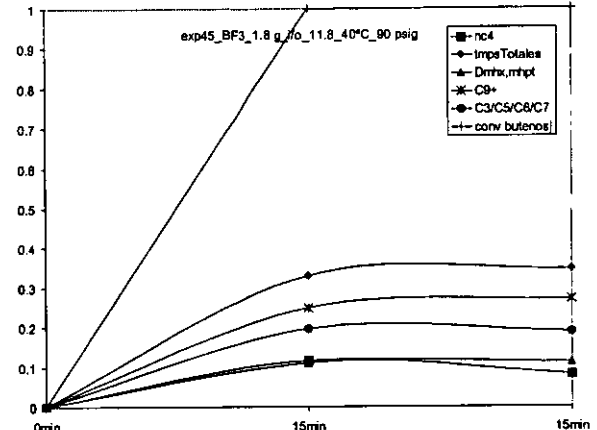
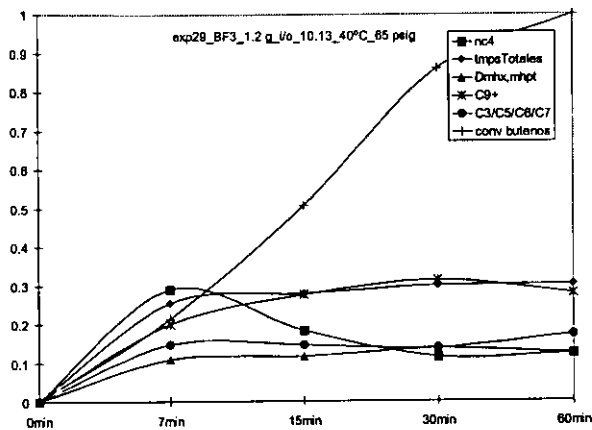
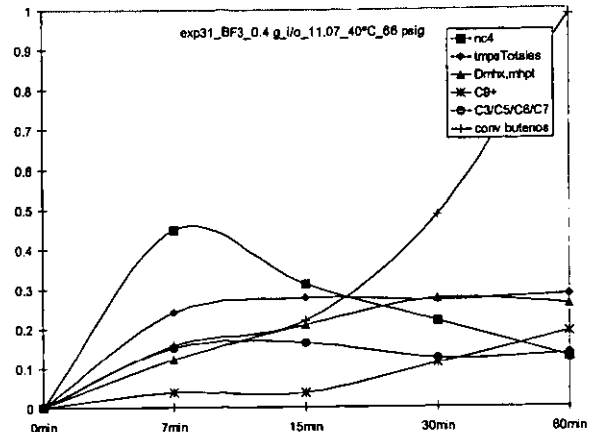
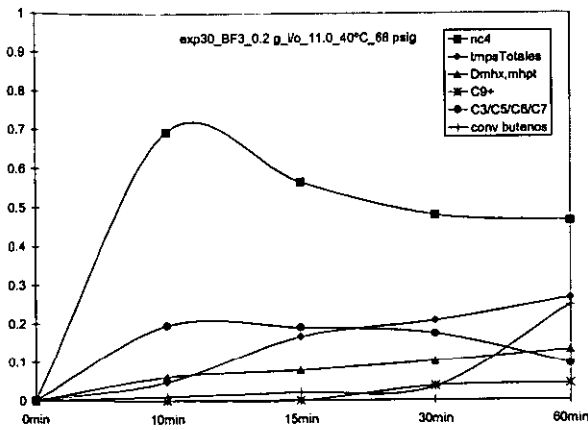
COMPUESTO	% MASA	% MOL	COMPUESTO	% MASA	% MOL
c2	0.000%	0.000%	2,3,5-tmhex	0.127%	0.113%
c3	0.000%	0.000%	2,4-dmhpt	0.019%	0.017%
i-c4	0.010%	0.019%	2,6-dmhpt	0.018%	0.016%
1-c4=	0.000%	0.000%	2,5-dmhpt	0.051%	0.045%
c4	0.780%	1.531%	2,3,4-tmhex	0.008%	0.007%
tns-2-buteno	0.000%	0.000%	2,3-dmhpt	0.030%	0.027%
cis-2-buteno	0.000%	0.000%	2-moct	0.022%	0.019%
i-c5	2.135%	3.375%	isoAS1	0.040%	0.036%
c5	2.119%	3.351%	2,4,5-tmhex	0.199%	0.177%
2,3dmb	1.775%	2.350%	isoAS2	0.066%	0.059%
2mp	0.143%	0.189%	tmhex1	0.317%	0.282%
3-mp	0.167%	0.221%	isoAS3	0.000%	0.000%
c6	3.503%	4.638%	c9	9.383%	8.346%
2,4-dmp	3.666%	4.173%	tmhex2	0.196%	0.157%
2,2,3-tmb	0.037%	0.042%	isoAS4	0.041%	0.033%
2-mhex	0.134%	0.152%	isoAS5	0.013%	0.010%
2,3-dmp	9.778%	11.132%	2,2-dmoct	0.152%	0.122%
3-mhex	0.116%	0.132%	isoAS6	0.039%	0.031%
2,2,4-tmp	13.717%	13.699%	isoAS7	0.016%	0.013%
c7	5.252%	5.979%	isoAS8	0.128%	0.103%
2,5-dmhex	1.063%	1.062%	isoAS9	1.165%	0.934%
2,2,3 tmp	1.410%	1.408%	isoAS10	0.312%	0.250%
2,4-dmhex	0.231%	0.230%	isoAS11	0.169%	0.124%
2,3,4-tmp	5.164%	5.158%	c10	10.886%	8.728%
2,3,3-tmp	2.525%	2.522%	isoAS12	0.158%	0.115%
2,3-dmhex	1.271%	1.269%	isoAS13	0.076%	0.055%
2-mhpt	0.034%	0.034%	isoAS14	0.144%	0.105%
4-mhpt	0.021%	0.021%	isoAS15	0.268%	0.196%
3,4dmhex1	0.007%	0.007%	isoAS16	0.115%	0.084%
3,4dmhex2	0.160%	0.159%	isoAS17	0.120%	0.081%
3-mhpt	0.031%	0.031%	c11	11.190%	8.167%
2,2,5-tmhex	0.765%	0.681%	isoAS18	0.008%	0.005%
2,2,4-tmhex	0.008%	0.007%	c12	0.014%	0.009%
c8	7.372%	7.363%	c14	0.009%	0.005%
2,4,4-tmhex	0.008%	0.007%	Desconocidos	1.099%	0.587%

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

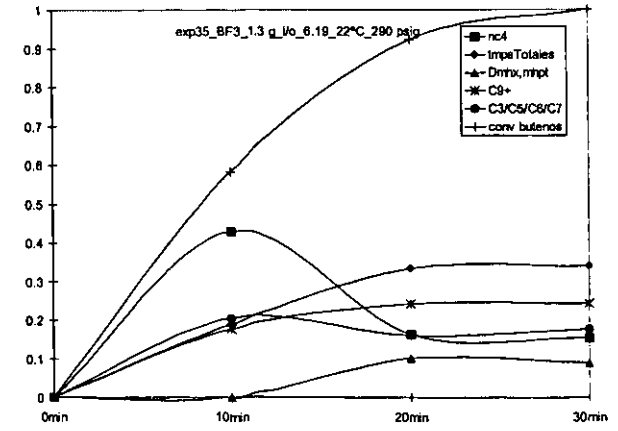
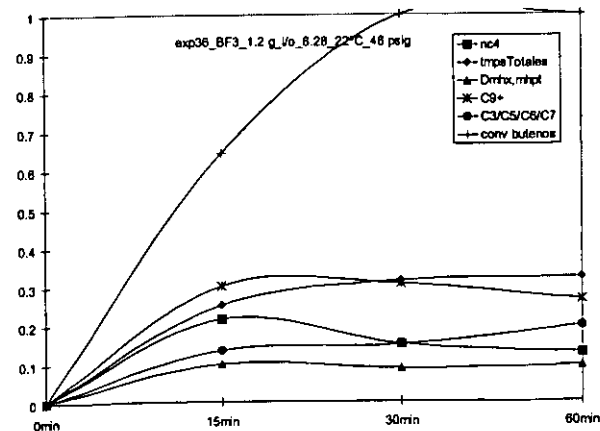
Familia	% Masa	% Mol
Parafinas	50.510%	48.117%
Isoparafinas	49.490%	51.883%
Aromáticos	***	***
Naftenos	***	***
Olefinas	0.000%	0.000%

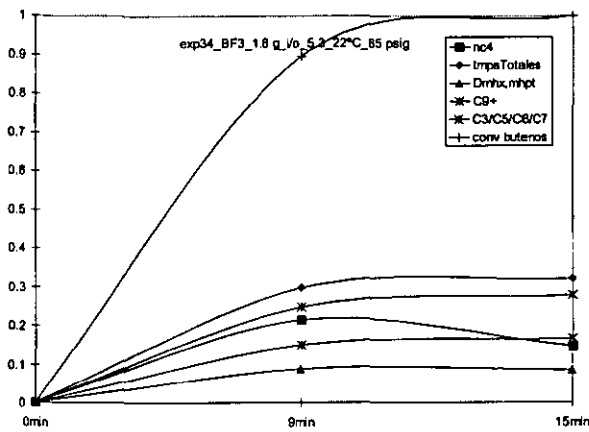
CATALIZADOR BF_3 . EFECTO DE LA MASA DE CATALIZADOR.
Gráficas de fracción mol contra tiempo de operación.



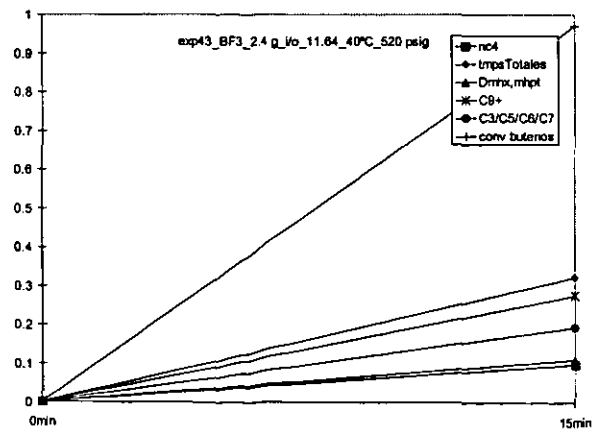
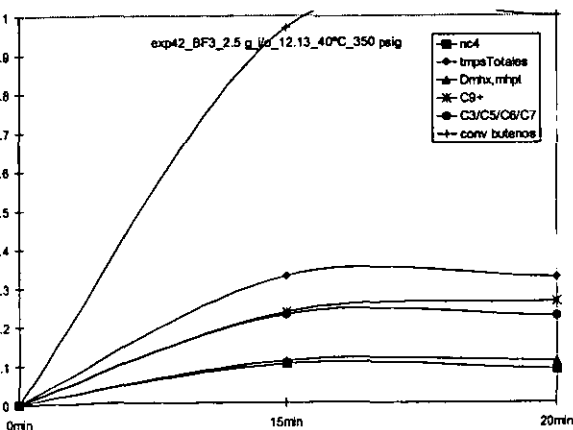
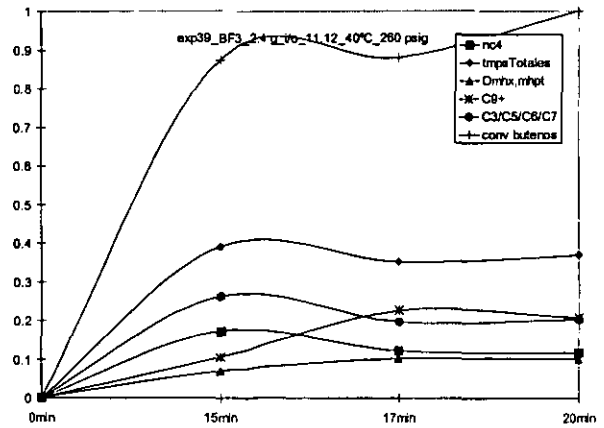
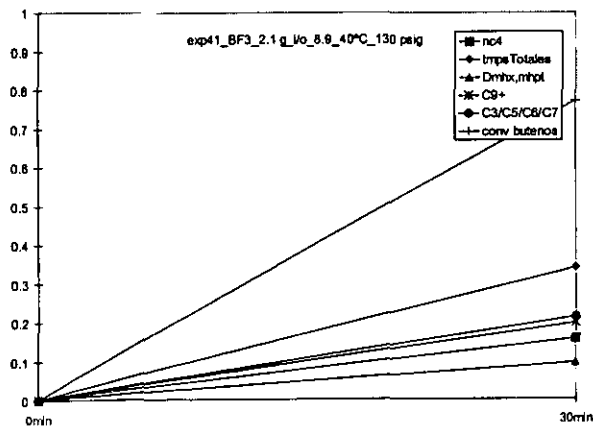
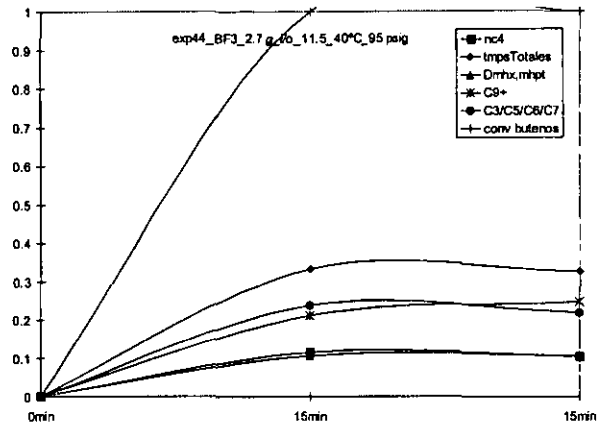
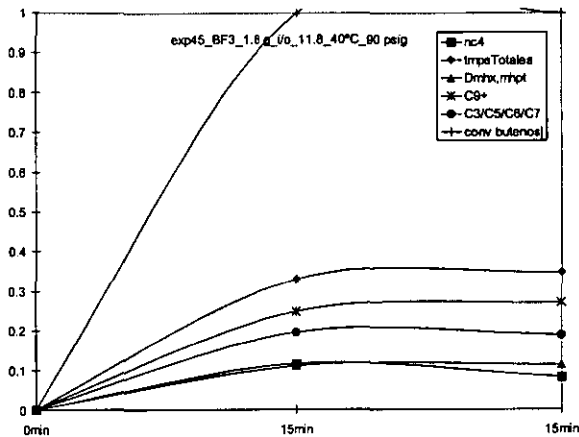


VARIACIÓN DE RELACIÓN I/O Y PRESIÓN PARA CATALIZADOR BF_3 .
Gráficas de fracción mol contra tiempo de operación.

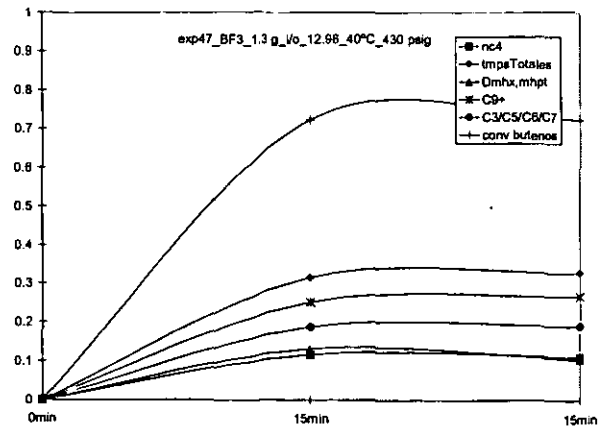
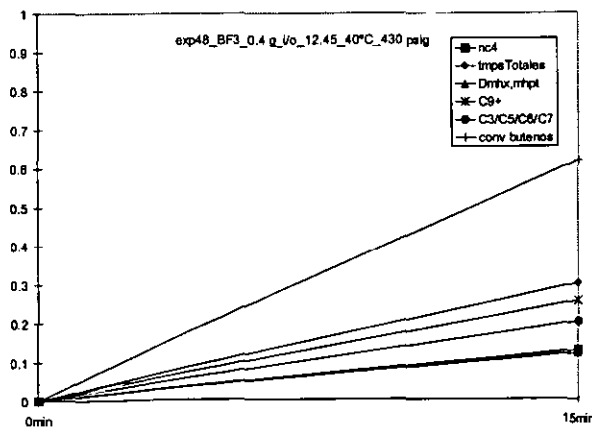
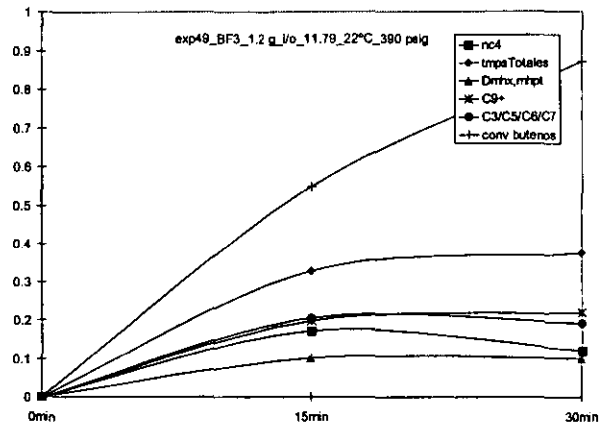
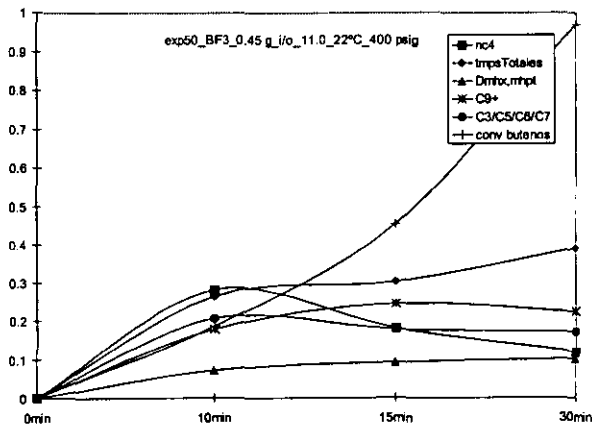
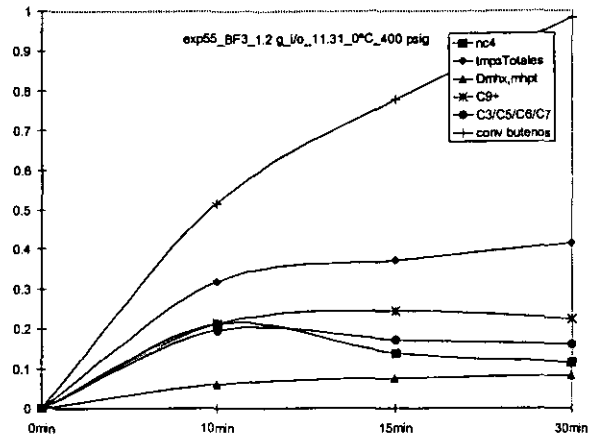
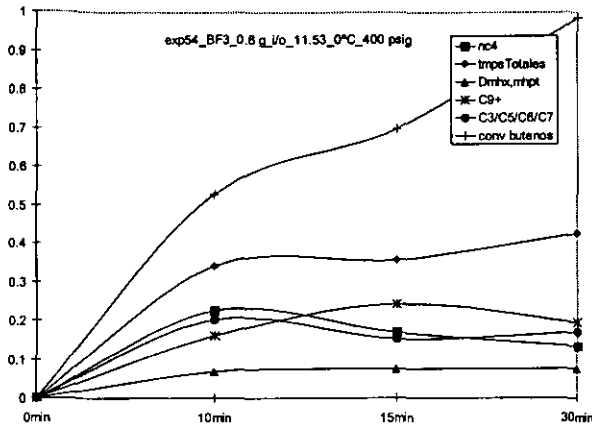




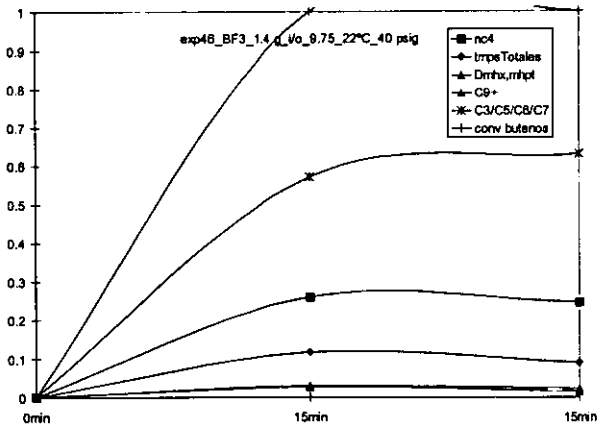
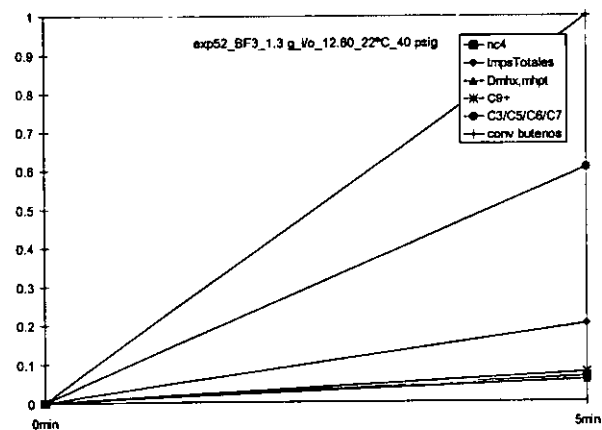
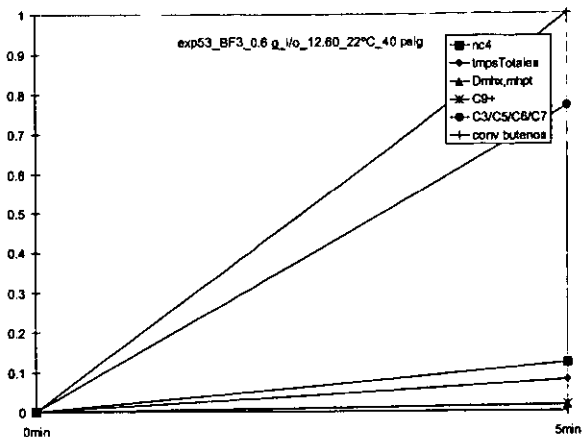
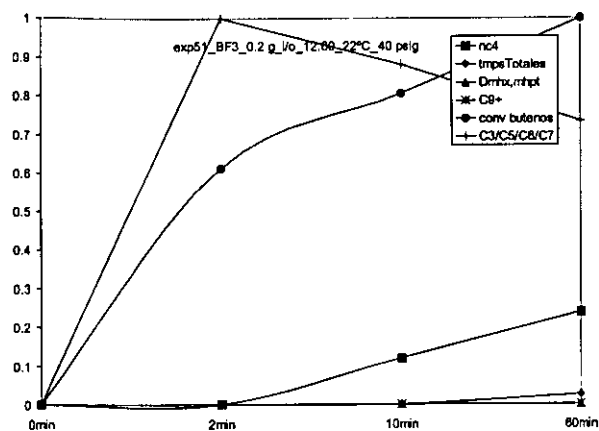
VARIACIÓN DE LA PRESIÓN PARA EL CATALIZADOR BF_3 .
Gráficas de fracción mol contra tiempo de operación.



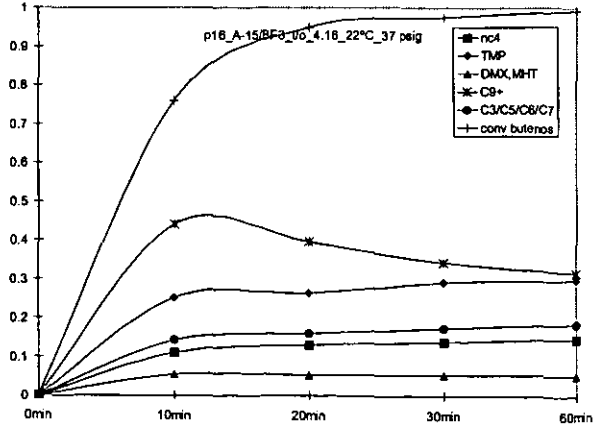
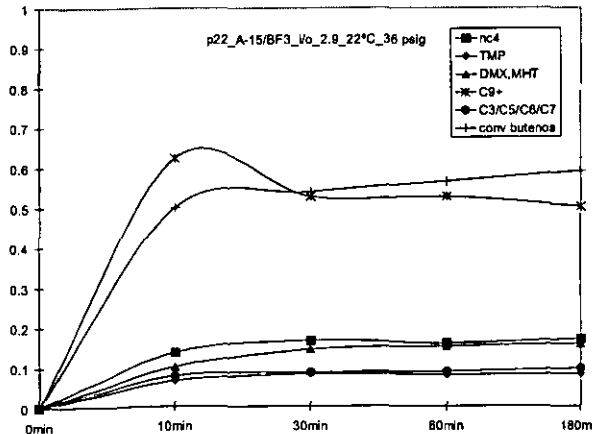
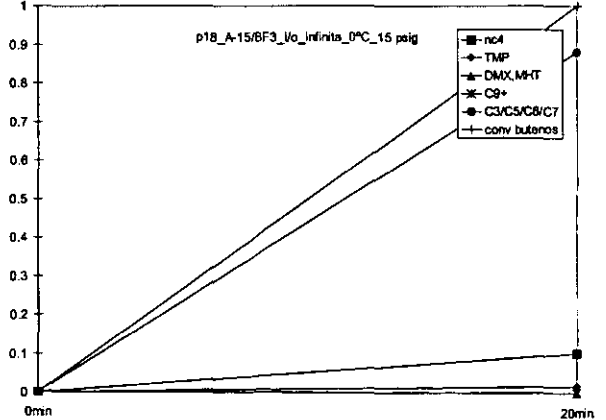
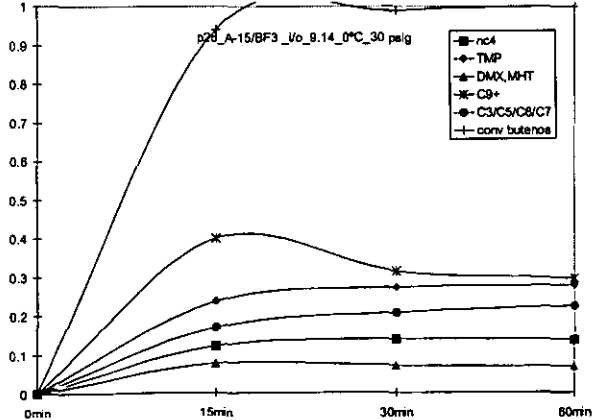
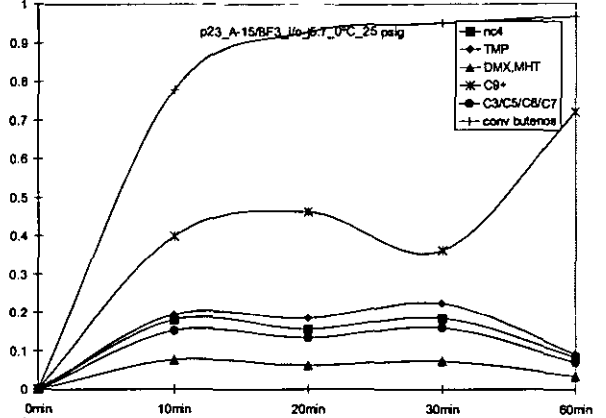
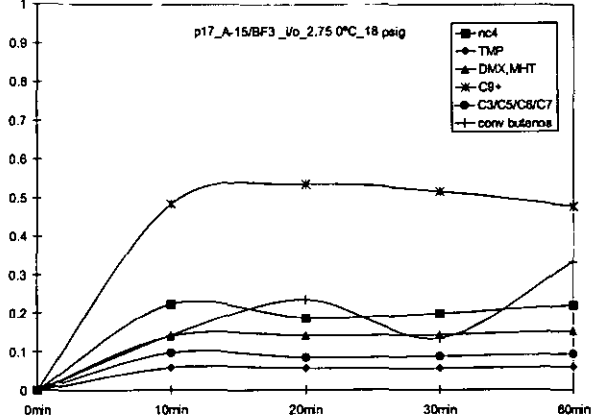
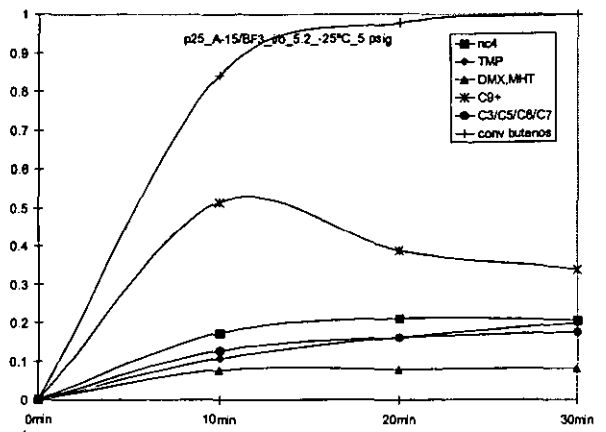
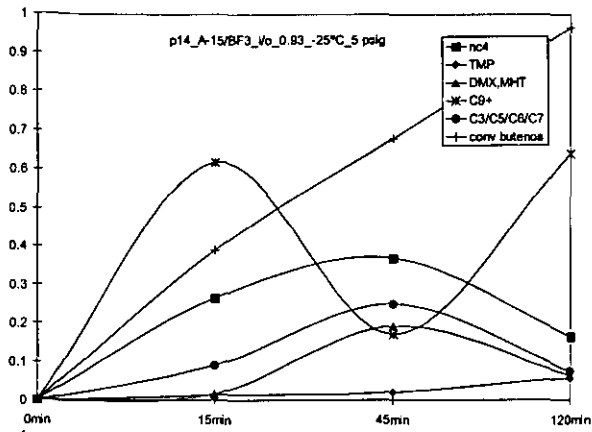
VARIACIÓN DE TEMPERATURA Y MASA DE BF_3 .REACCIÓN EN FASE LÍQUIDA.
Gráficas de fracción mol contra tiempo de operación.

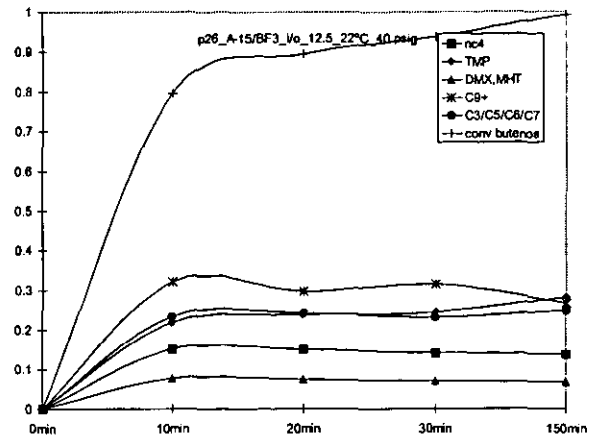
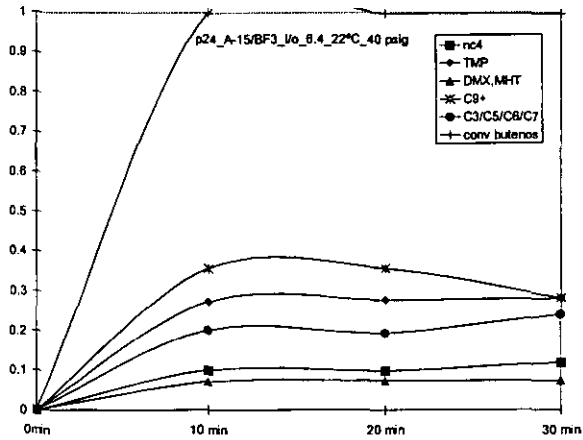


VARIACIÓN DE LA MASA DE BF_3 . REACCIÓN EN FASE GAS.
Gráficas de fracción mol contra tiempo de operación.

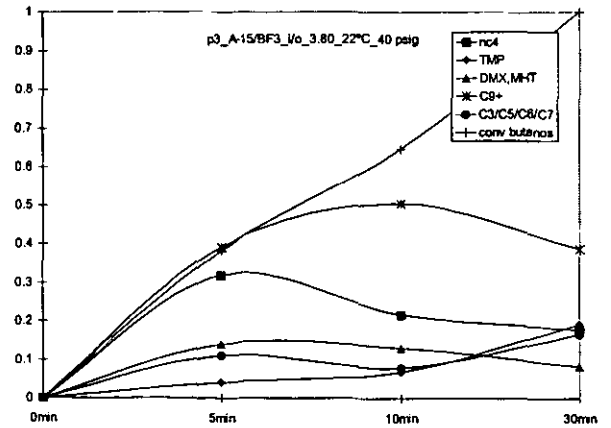
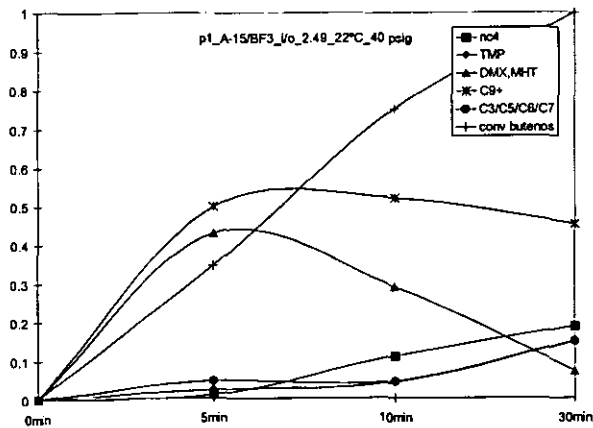
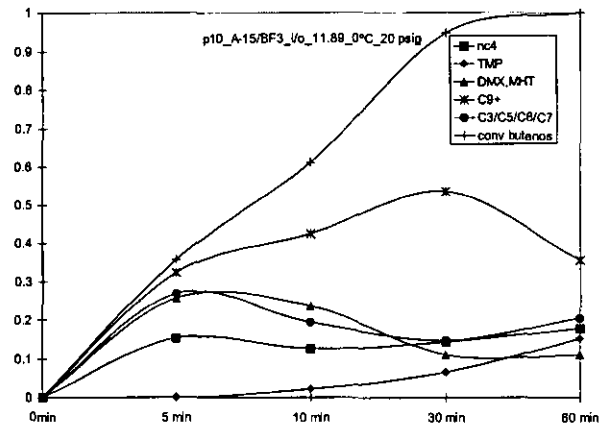
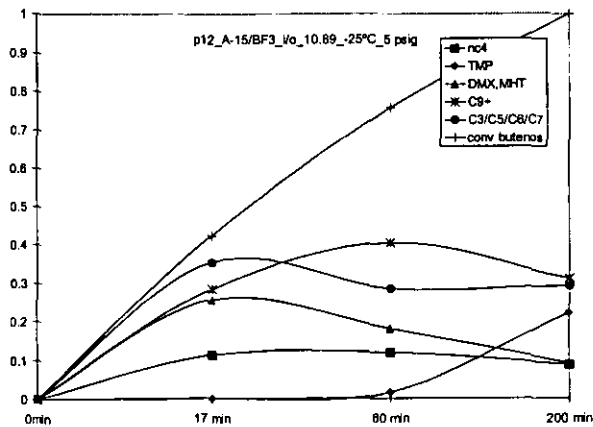


CATALIZADOR A. BF_3 / AMBERLYST-15.
Gráficas de fracción mol contra tiempo de operación.

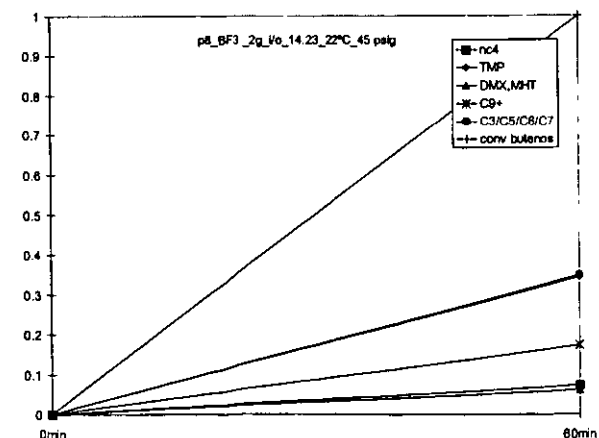
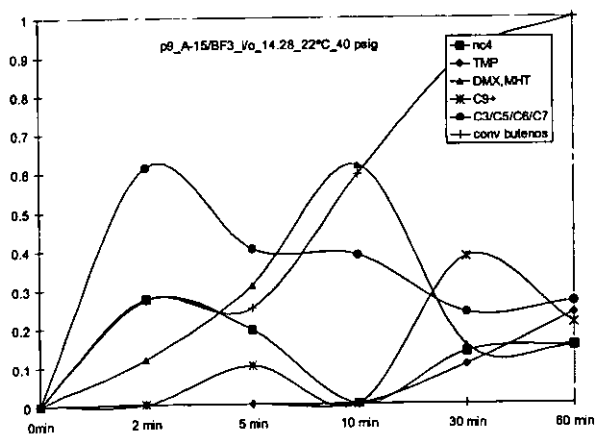
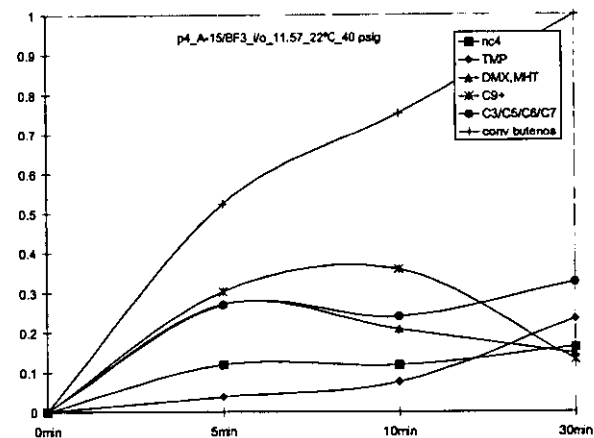
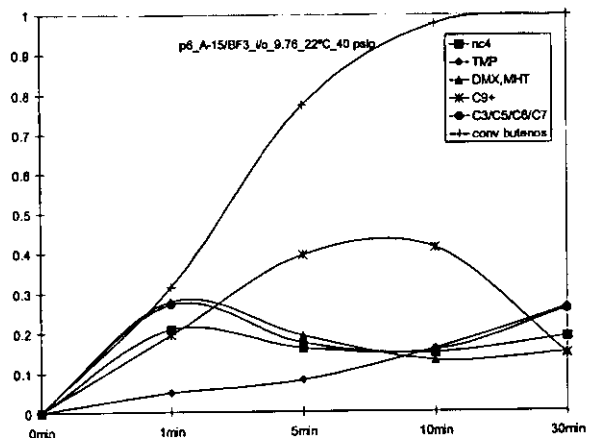
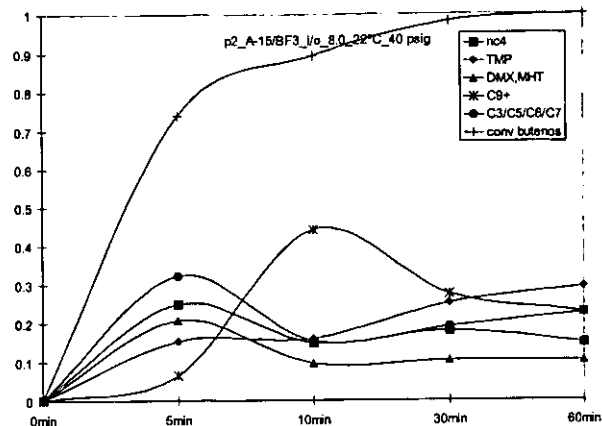
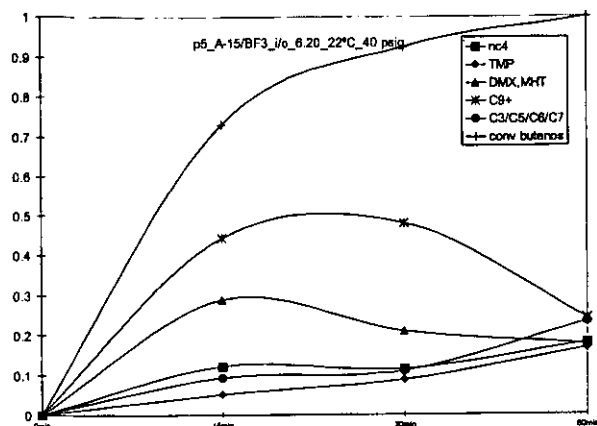




CATALIZADOR B. BF_3 / AMBERLYST-15 CON BF_3 EVACUADO.
Gráficas de fracción mol contra tiempo de operación.



Gráficas de fracción mol contra tiempo de operación.



CATALIZADORES DIVERSOS. INTENTOS POR INJERTAR EL BF_3 A UN SOPORTE.

Reactor intermitente.	Modo de preparación y Condiciones Experimentales
Exp p3	Se pesaron 21 g de resina A-131, se adicionaron 2 g de BF_3 a 0°C por el método de impregnación A, y se evacuó el BF_3 de la fase gas. $T = 0^\circ\text{C}$, $i/o = 8.4$, $P = 20$ psig, $tr = 60$ min.
Exp p6	Se impregnaron 18 g de resina A-131 con BF_3 a 100°C sin disolvente en el reactor y posterior evacuación del BF_3 gas. $T = 60^\circ\text{C}$, $i/o = 7.65$, $P = 100$ psig, $tr = 60$ min.
Exp p8	Se impregnaron 20 g de resina A-131 con BF_3 en acetona como disolvente y posterior secado a vacío por 1 día a 50°C . $T = 22, 40$ y 100°C , $i/o = 7.25$, $P = 230$ psig, $tr = 60$ min.
Exp p11	Se impregnaron 20 g de resina A-120 con BF_3 en metanol como disolvente y posterior secado a vacío por 1 día a 100°C . $T = 0, 22$ y 60°C , $i/o = 7.15$, $P = 100$ psig, $tr = 60$ min.
Exp p12	Se impregnaron 20 g de resina A-120 con BF_3 en acetona como disolvente y posterior secado a vacío por 1 día a 100°C . $T = 22$ y 60°C , $i/o = 5.12$, 100 psig, $tr = 60$ min.
Exp p13	Se impregnaron 15 g de resina A-26 en forma clorada con NH_4F en agua y posterior secado a vacío por 1 día a 90°C . $T = 22$ y 60°C , $i/o = 6.06$, 100 psig. $tr = 60$ min.
Exp p14	Se impregnaron 11.6 g de resina A-401 en forma clorada con NH_4F en agua y posterior secado a vacío por 1 día a 90°C . $T = 60^\circ\text{C}$, $i/o = 1.09$, 100 psig. $tr = 60$ min.
Exp p15	Se impregnaron 13.1 g de resina A-26 en forma clorada con BF_3 en metanol y posterior secado a vacío por 1 día a 90°C . $T = 22$ y 60°C , $i/o = 5.95$, 100 psig. $tr = 60$ min.
Exp p16	Se impregnaron 19.1 g de resina A-401 en forma clorada con BF_3 en metanol y posterior secado a vacío por 1 día a 90°C . $T = 60^\circ\text{C}$, $i/o = 5.95$, 100 psig. $tr = 60$ min.
Exp p17	Se impregnaron 20 g de γ -Alúmina con BF_3 en agua y posterior secado a vacío por 1 día a 100°C . $T = 80^\circ\text{C}$, $i/o = 2.56$, 200 psig. $tr = 30$ min.
Exp p18	Se impregnaron 20 g de γ -Alúmina con BF_3 en agua y posterior calcinado por 3 horas a 400°C . $T = 100^\circ\text{C}$, $i/o = 2.29$, 230 psig. $tr = 60$ min.
Exp p19	Se impregnaron 12.3 g de resina A-26 en forma hidroxilo con BF_3 en fase gas y posterior calcinado por 5 min. a 400°C . $T = 22^\circ\text{C}$, $i/o = 3.28$, 35 psig. $tr = 30$ min.
Exp p20	Se impregnaron 12.3 g de resina A-26 en forma hidroxilo con BF_3 en metanol y posterior secado a vacío por 1 día a 90°C . $T = 22$ y 60°C , $i/o = 3.47$, 100 psig. $tr = 30$ min.
Exp p21	Se impregnaron 16.8 g de resina A-401 en forma hidroxilo con BF_3 en metanol y posterior secado a vacío 1 día a 90°C . $T = 100^\circ\text{C}$, $i/o = 6.59$, 230 psig. $tr = 30$ min.
Exp p22	Se impregnaron 25.6 g de resina A-131 con una disolución de Nafión al 5 % en metanol y posterior secado a vacío a 50°C . $T = 100^\circ\text{C}$, $i/o = 3.86$, 230 psig. $tr = 60$ min.
Exp p56	Se impregnaron 30 g de γ -Alúmina con BF_3 disuelto en metanol y posterior calcinado por 3 horas a 450°C . $T = 40$ y 100°C , $i/o = 6.88$, 400 psig. $tr = 60$ min.

CATALIZADORES DIVERSOS. ACIDOS HOMOGÉNEOS + BF₃.

Reactor intermitente.	Modo de preparación y Condiciones Experimentales
Exp p4	Se adicionaron 4.8 g de H ₂ SO ₄ concentrado a la mezcla de reacción en la misma relación de equivalentes de 4 g de BF ₃ . T = 22 °C, i/o = 7.16, P = 35 psig, tr = 25 min.
Exp p7	Se adicionaron 4.4 g de ácido trifluorometanosulfónico a la mezcla de reacción en la misma relación de meq. De 4 g BF ₃ . T = 22 °C, i/o = 6.98, P = 35 psig, tr = 60 min.
Exp p9	Se adicionaron 4.8 g de H ₂ SO ₄ concentrado y 3.1 g de BF ₃ a la mezcla de reacción en proporción de meq. de 4 g de BF ₃ . T = 0 °C, i/o = 9.32, P = 20 psig, tr = 7 min.
Exp p10	Se adicionaron 6.2 g de ácido paratoluensulfónico y 1.2 g de BF ₃ a la mezcla de reacción en proporción de meq. de BF ₃ . T = 50 °C, i/o = 5.73, P = 90 psig, tr = 60min.

Resultados del Experimento p3

No. Carbono	% Masa	% Mol
C3	0.236%	0.310%
C4	99.163%	99.389%
C6	0.033%	0.023%
C8	0.473%	0.236%
C9+	0.102%	0.044%

Conversión de olefina 18.60 %

Resultados del Experimento p4

No. Carbono	% Masa	% Mol
C3	0.157%	0.207%
C4	99.843%	99.793%

Conversión de olefina 6.9 %

Resultados del Experimento p6

No. Carbono	% Masa	% Mol
C3	0.182%	0.239%
C4	99.818%	99.761%

Conversión de olefina 8.03 %

Resultados del Experimento p7

No. Carbono	% Masa	% Mol
C3	0.178%	0.235%
C4	99.485%	99.643%
C9+	0.252%	0.099%

Conversión de olefina 24.03 %

Resultados del experimento p8

No. Carbono	% Masa	% Mol
C3	0.122%	0.159%
C4	99.826%	99.806%
C6	0.052%	0.035%

Conversión de olefina 10.0 %

Resultados del experimento p9

No. Carbono	% Masa	% Mol
C3	0.176%	0.238%
C4	94.771%	97.270%
C5	0.283%	0.234%
C6	0.257%	0.178%
C7	0.177%	0.106%
C8	2.472%	1.260%
C9+	1.534%	0.622%

Conversión de olefina 100 %

Resultados del Experimento p10

No. Carbono	% Masa	% Mol
C3	0.067%	0.089%
C4	98.509%	99.271%
C6	0.052%	0.035%
C8	0.956%	0.484%
C9+	0.044%	0.020%

Conversión de olefina 39.93 %

Resultados del experimento p11

No Carbono	% Masa	% Mol
C3	0.200%	0.262%
C4	99.800%	99.738%

Conversión de olefina 8.13 %

Resultados del experimento p12

No. Carbono	% Masa	% Mol
C3	0.089%	0.117%
C4	99.892%	99.871%
C6	0.019%	0.012%

Conversión de olefina 6.48 %

Resultados del experimento p13

No. Carbono	% Masa	% Mol
C3	0.178%	0.233%
C4	99.822%	99.767%

Conversión de olefina 8.98 %

Resultados del experimento p14

No. Carbono	% Masa	% Mol
C3	0.126%	0.193%
C4	99.312%	99.298%

Conversión de olefina 6.23 %

Resultados del experimento p15

No. Carbono	% Masa	% Mol
C3	0.198%	0.259%
C4	99.802%	99.741%

Conversión de olefina 3.02 %

Resultados del experimento p16

No. Carbono	% Masa	% Mol
C3	0.093%	0.120%
C4	99.907%	99.880%

Conversión de olefina 2.98 %

Resultados del experimento p17

No. Carbono	% Masa	% Mol
C3	0.168%	0.218%
C4	99.832%	99.782%

Conversión de olefina 2.56 %

Resultados del experimento p18

No. Carbono	% Masa	% Mol
C3	0.081%	0.106%
C4	99.666%	99.766%
C6	0.034%	0.023%
C8	0.187%	0.093%
C9+	0.031%	0.014%

Conversión de olefina 7.56 %

Resultados del experimento p19

No Carbono	% Masa	% Mol
C3	0.172%	0.225%
C4	99.143%	99.430%
C6	0.215%	0.144%
C8	0.270%	0.132%
C9+	0.199%	0.069%

Conversión de olefina 12.45 %

Resultados del experimento p20

No Carbono	% Masa	% Mol
C3	0.104%	0.136%
C4	99.852%	99.835%
C6	0.044%	0.029%

Conversión de olefina 6.89 %

Resultados del Experimento p21

No. Carbono	% Masa	% Mol
C3	0.160%	0.210%
C4	99.840%	99.790%

Conversión de olefina 1.89 %

Resultados del experimento p22

No. Carbono	% Masa	% Mol
C3	0.143%	0.187%
C4	99.531%	99.661%
C6	0.035%	0.023%
C8	0.214%	0.103%
C9+	0.077%	0.025%

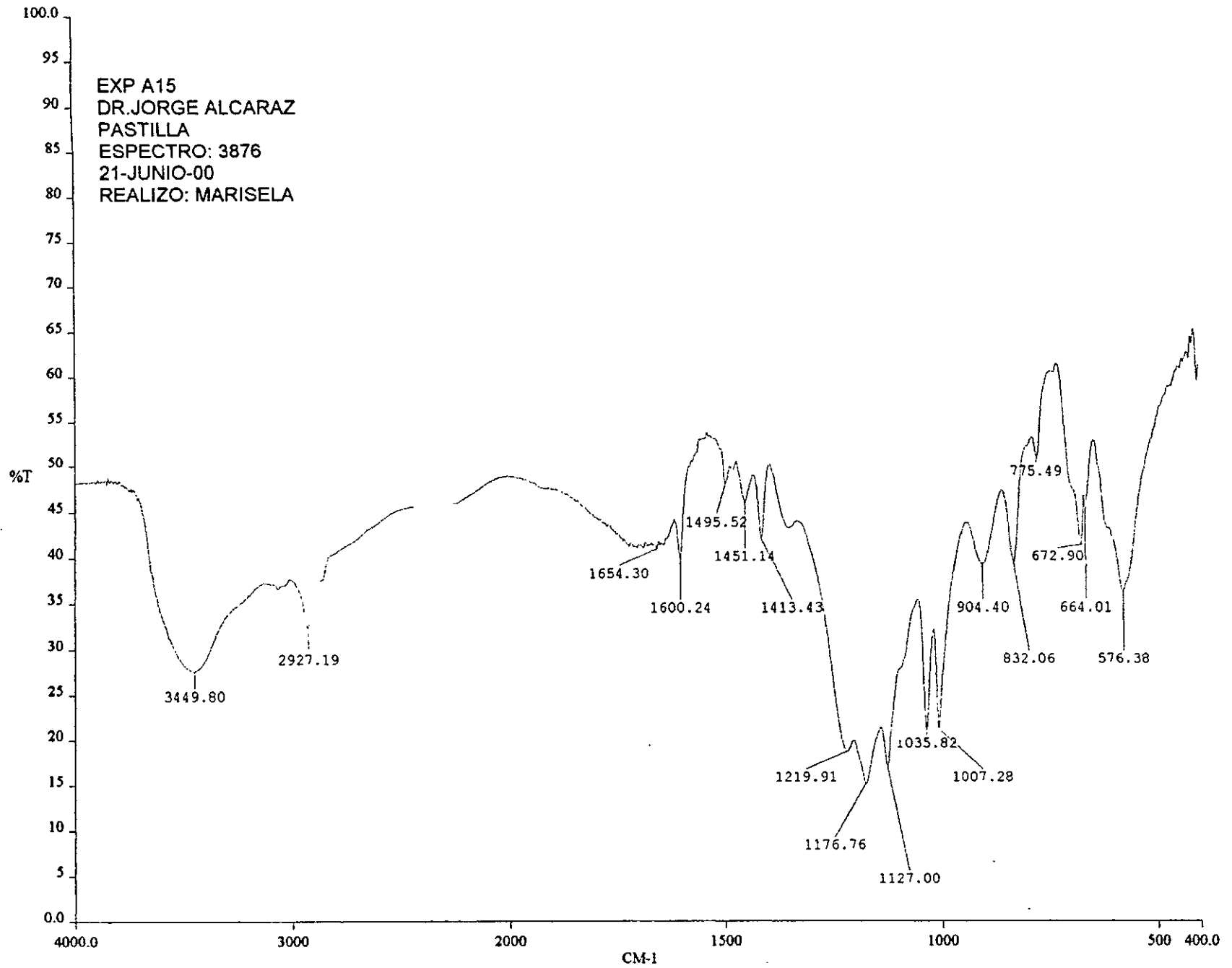
Conversión de olefina 10.89 %

Resultados del Experimento p56

No. Carbono	% Masa	% Mol
C3	0.184%	0.258%
C4	89.920%	95.528%
C5	0.069%	0.059%
C6	0.022%	0.016%
C7	0.065%	0.040%
C8	4.425%	2.353%
C9+	1.447%	0.631%
Desconocidos	3.866%	1.115%

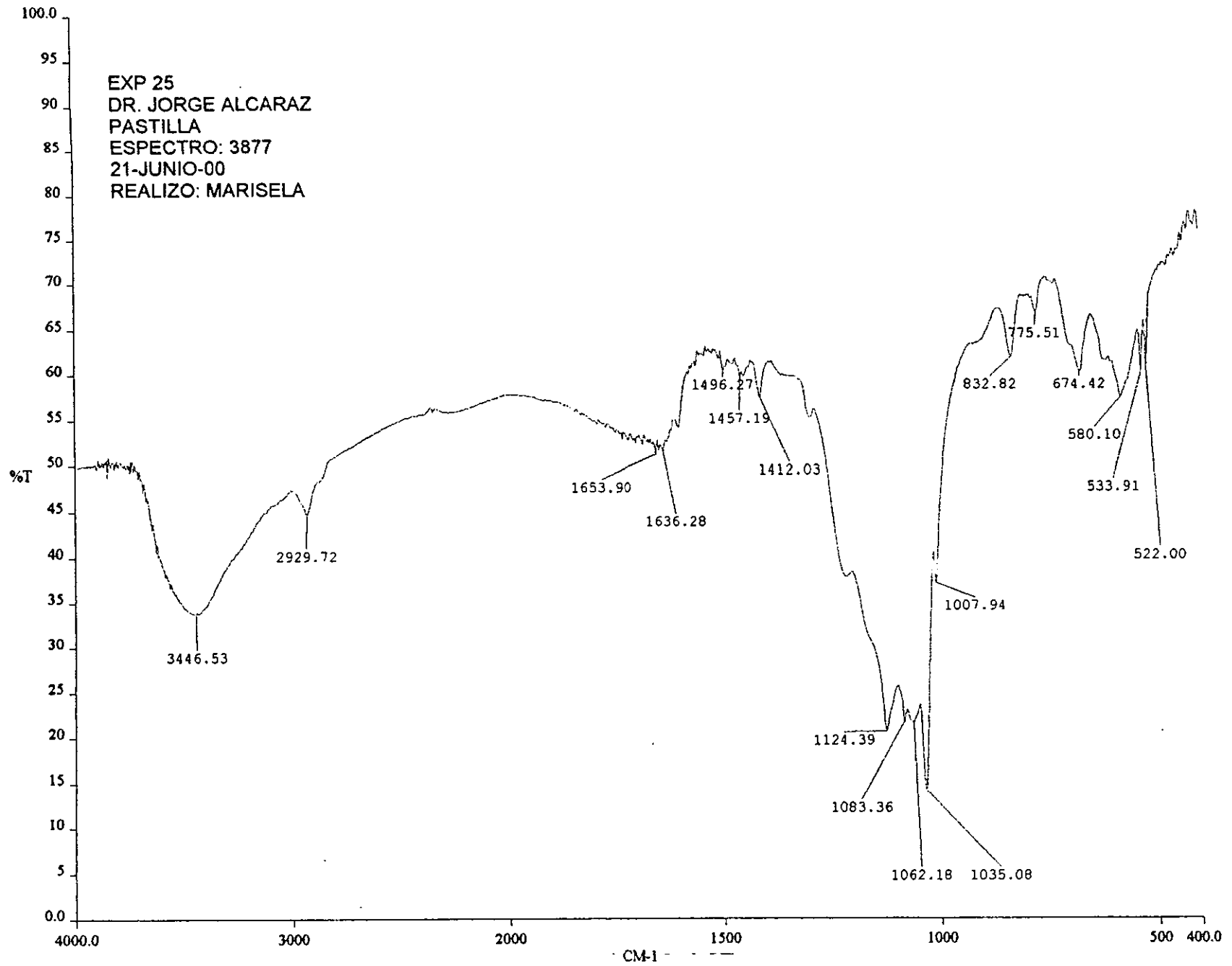
Conversión de olefina 57.43 %

EXP A15
DR. JORGE ALCARAZ
PASTILLA
ESPECTRO: 3876
21-JUNIO-00
REALIZO: MARISELA



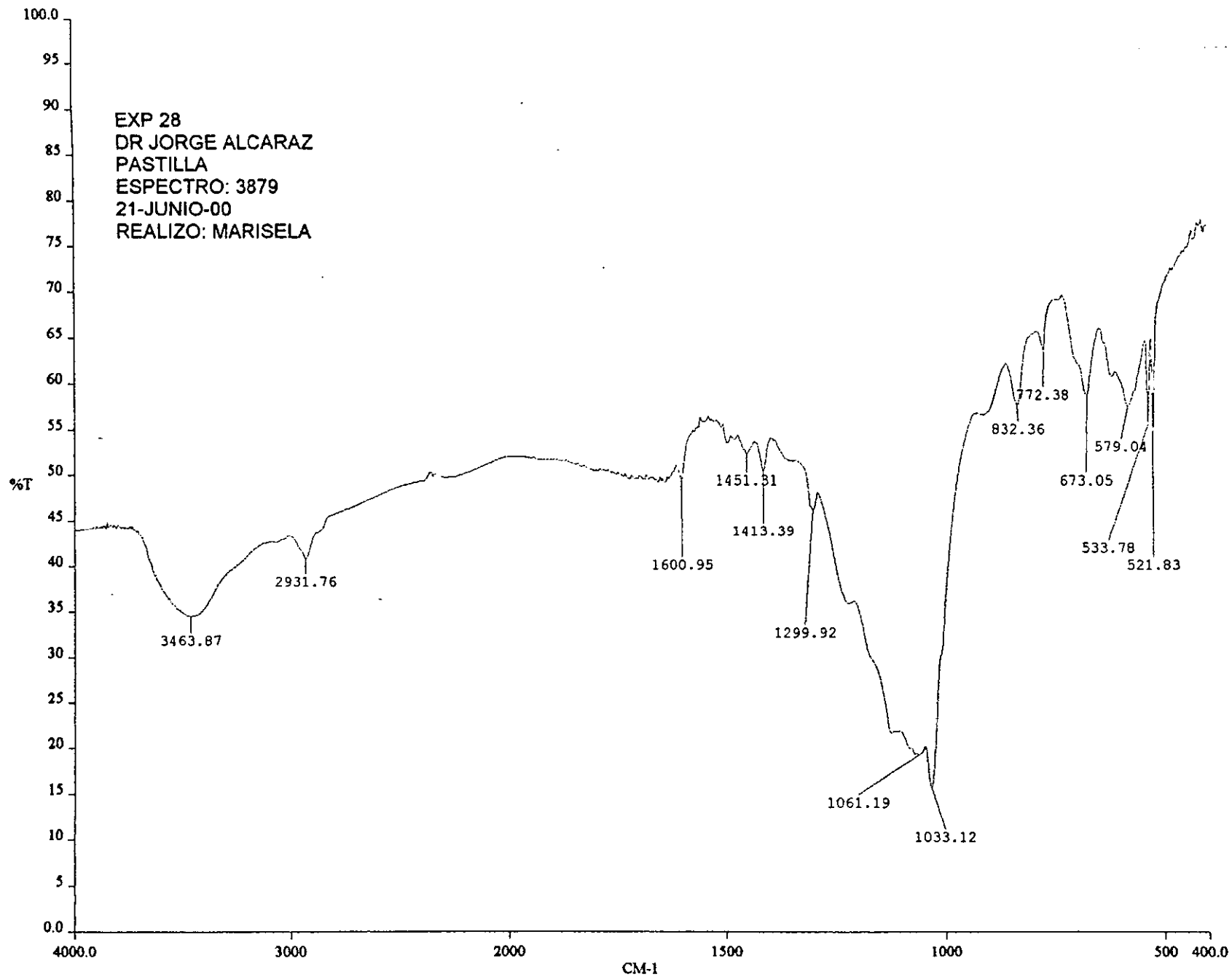
a:\exp-a15.asc

EXP 25
DR. JORGE ALCARAZ
PASTILLA
ESPECTRO: 3877
21-JUNIO-00
REALIZO: MARISELA

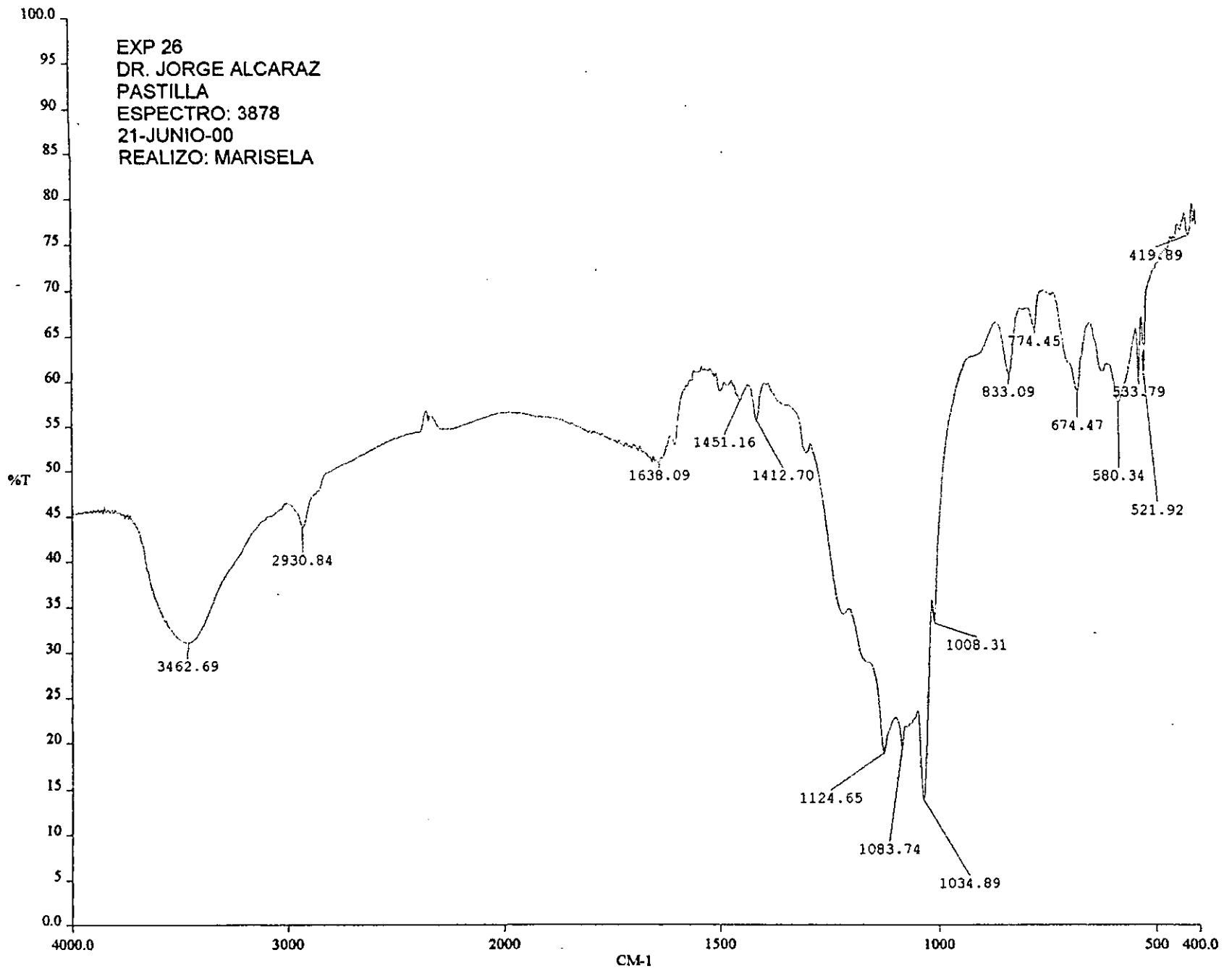


a:\exp-25.asc

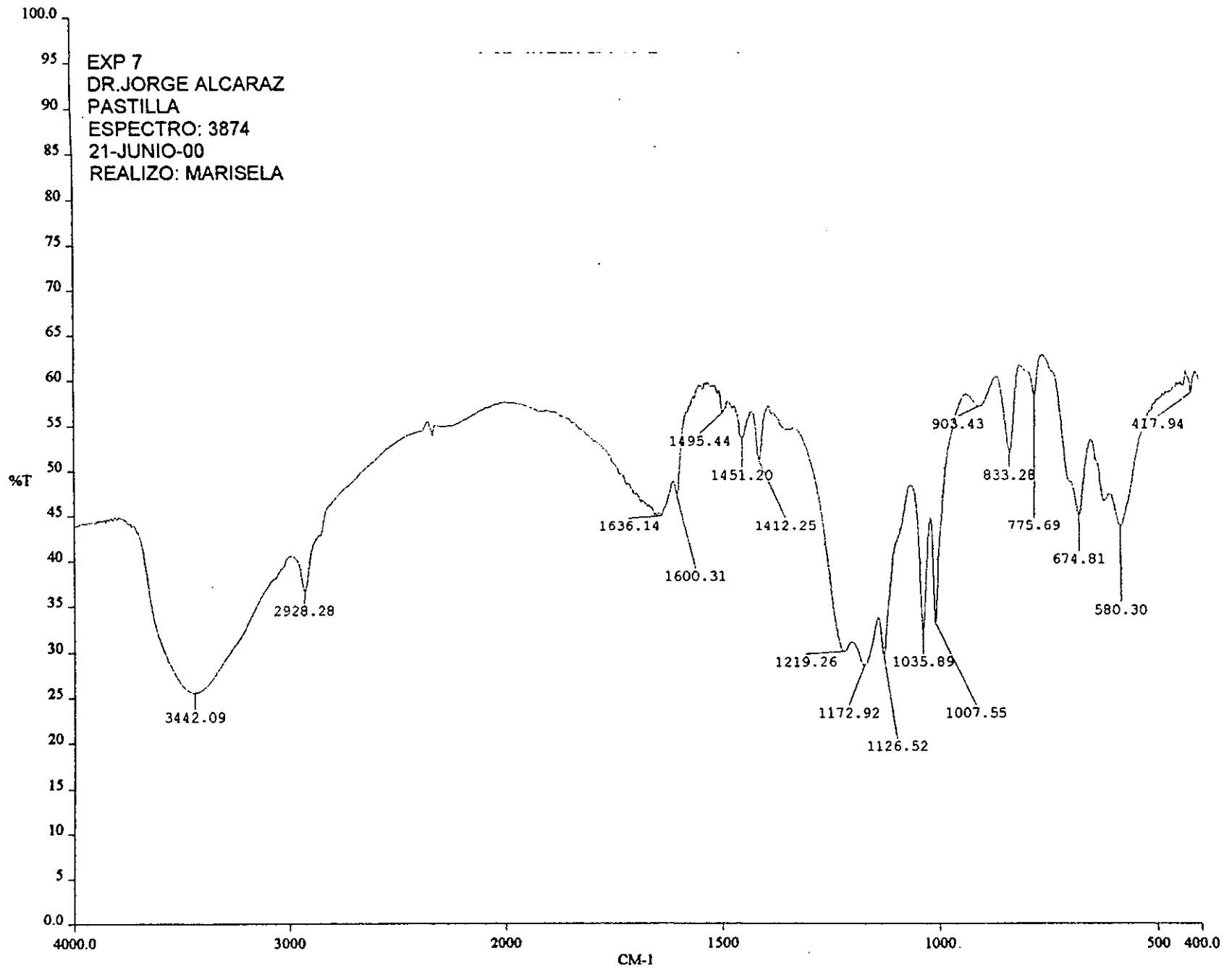
EXP 28
DR JORGE ALCARAZ
PASTILLA
ESPECTRO: 3879
21-JUNIO-00
REALIZO: MARISELA



EXP 26
DR. JORGE ALCARAZ
PASTILLA
ESPECTRO: 3878
21-JUNIO-00
REALIZO: MARISELA

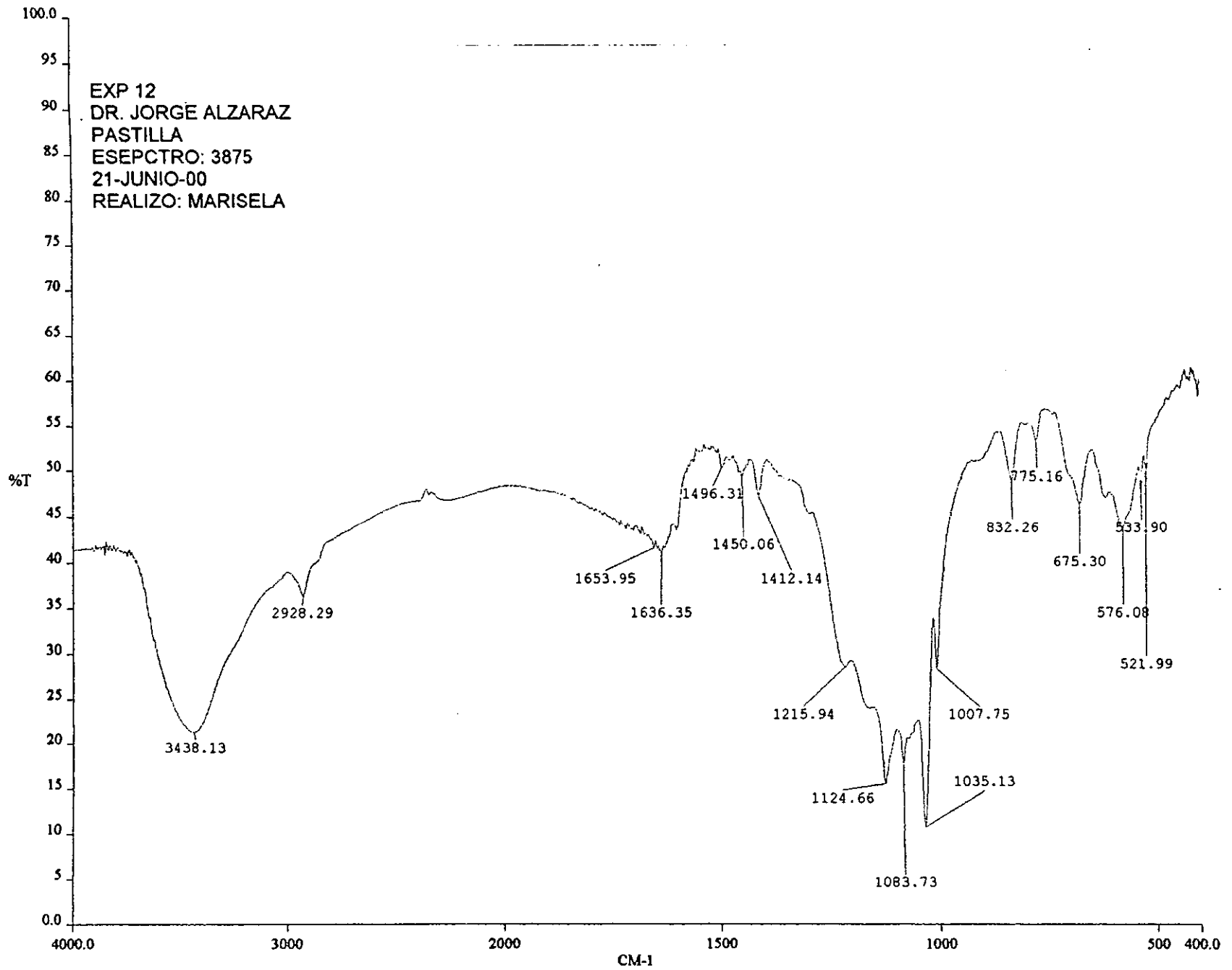


EXP 7
DR. JORGE ALCARAZ
PASTILLA
ESPECTRO: 3874
21-JUNIO-00
REALIZO: MARISELA



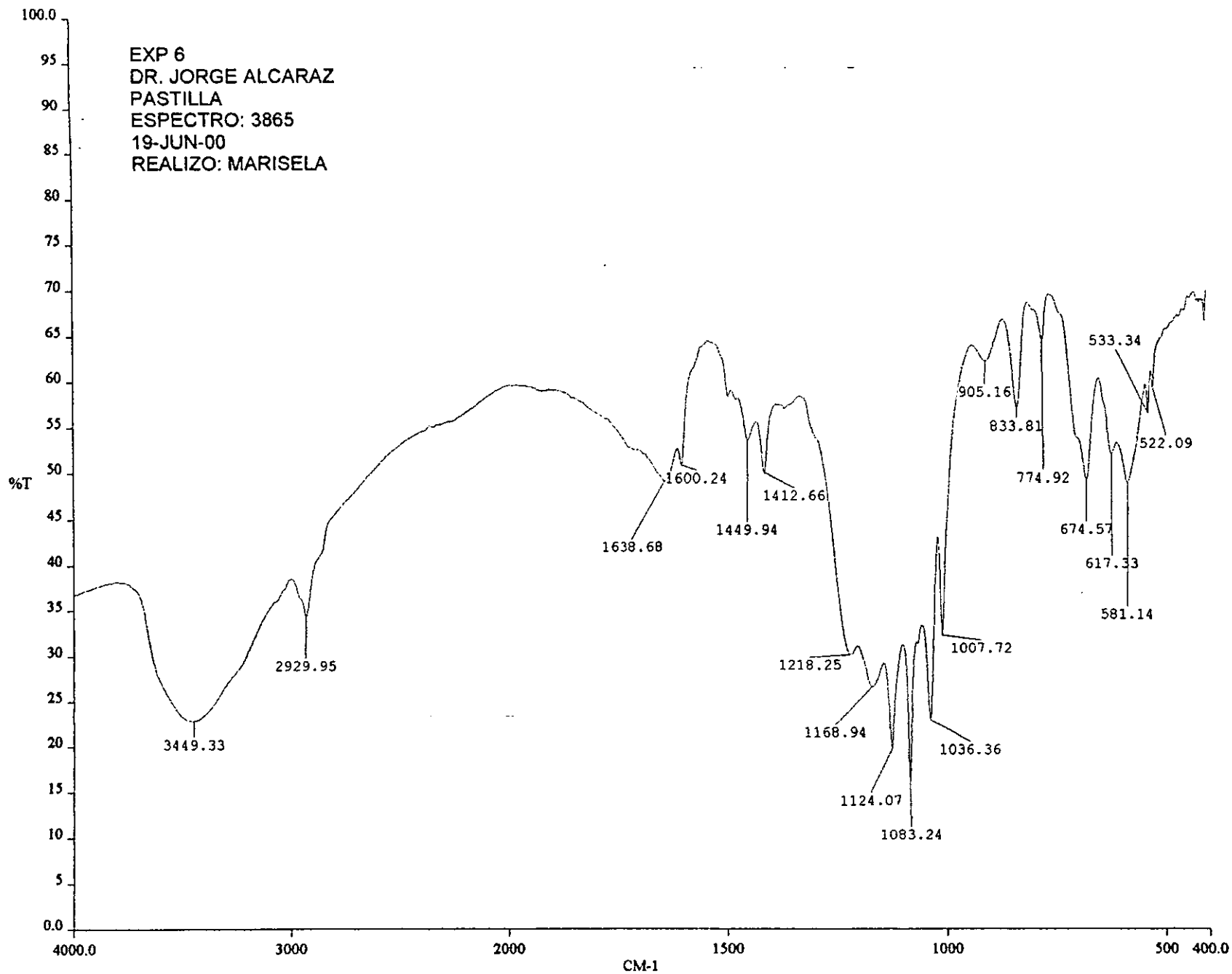
a:\exp-7.asc

EXP 12
DR. JORGE ALZARAZ
PASTILLA
ESEPCTRO: 3875
21-JUNIO-00
REALIZO: MARISELA

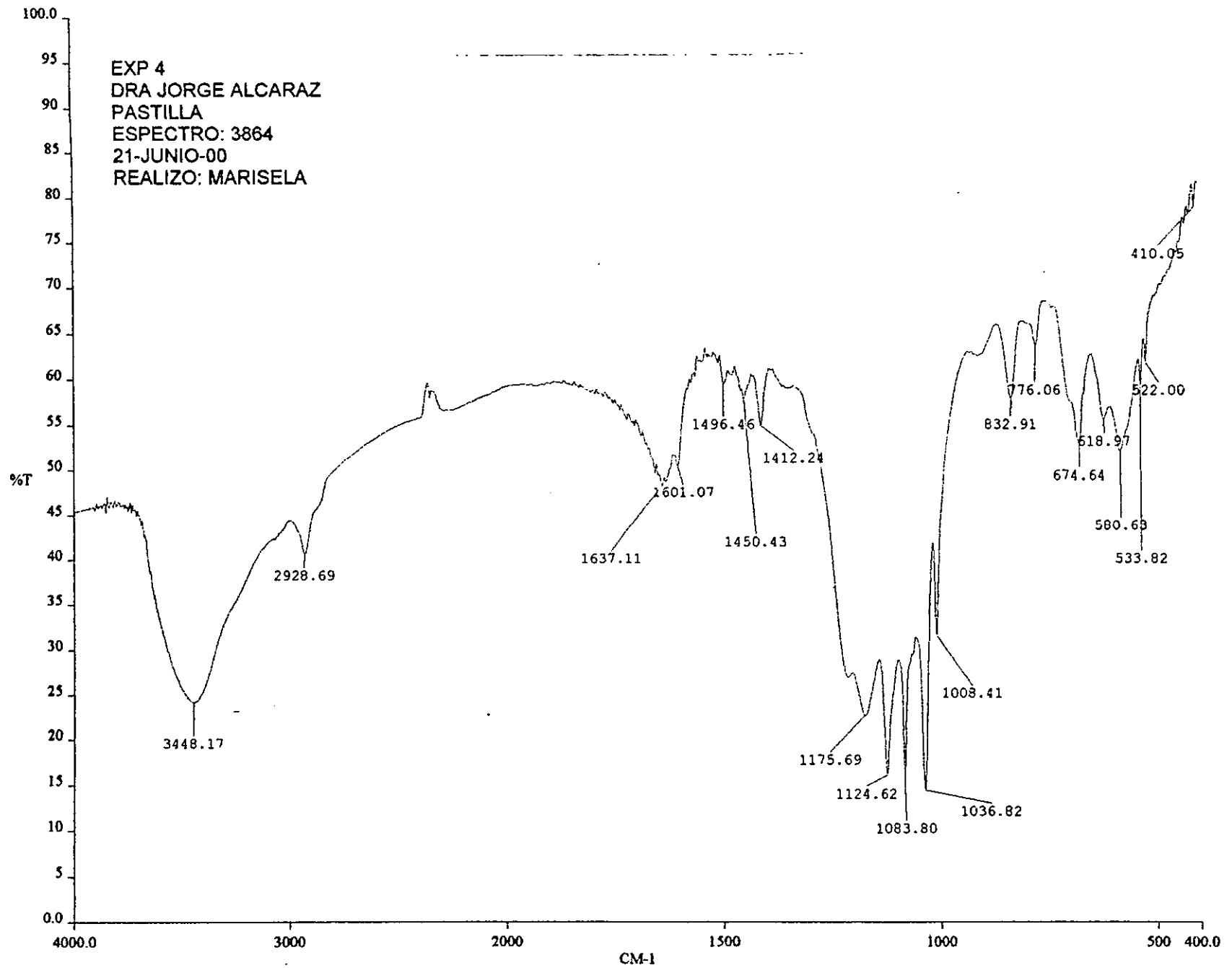


a:\exp-12.asc

EXP 6
DR. JORGE ALCARAZ
PASTILLA
ESPECTRO: 3865
19-JUN-00
REALIZO: MARISELA

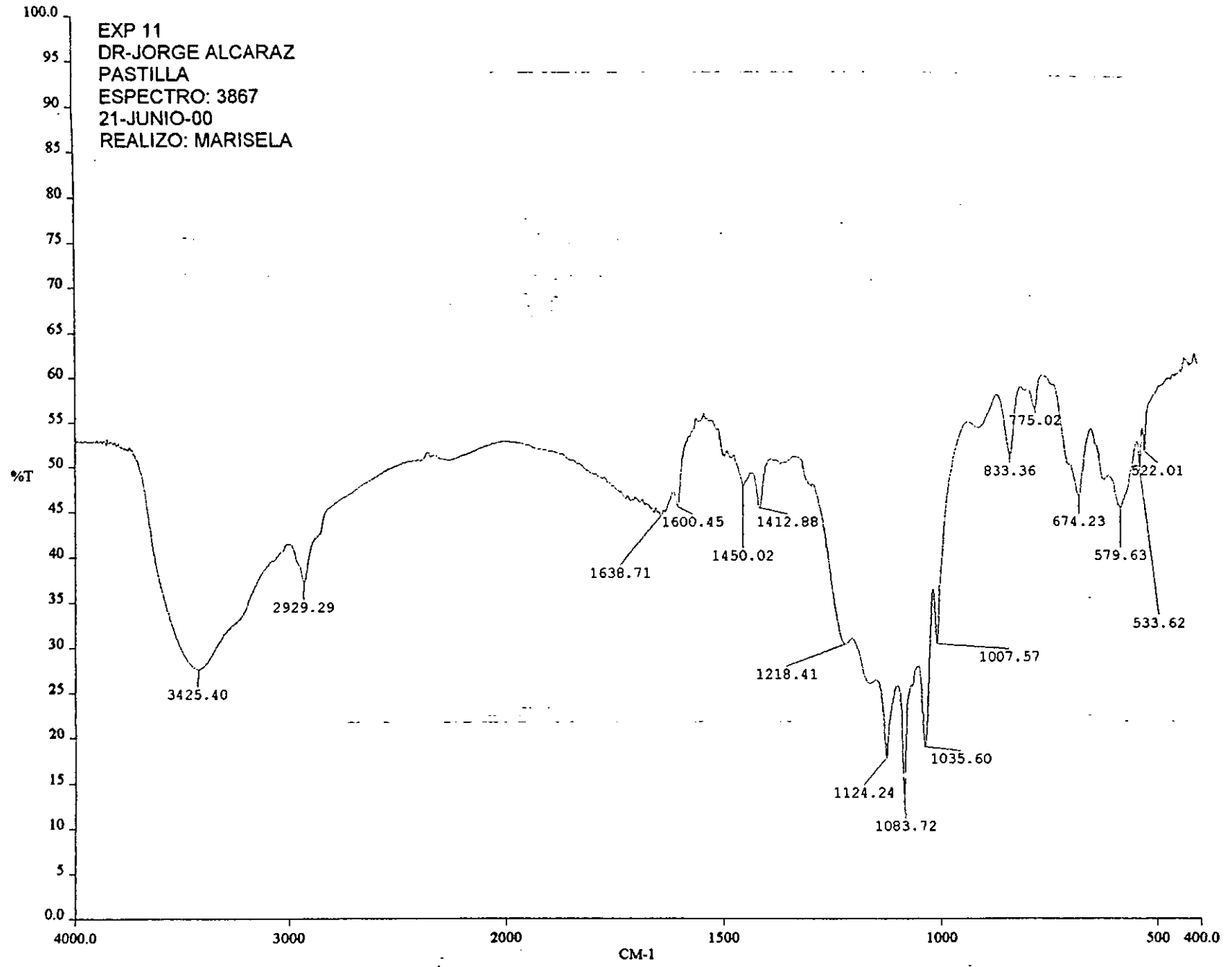


EXP 4
DRA JORGE ALCARAZ
PASTILLA
ESPECTRO: 3864
21-JUNIO-00
REALIZO: MARISELA

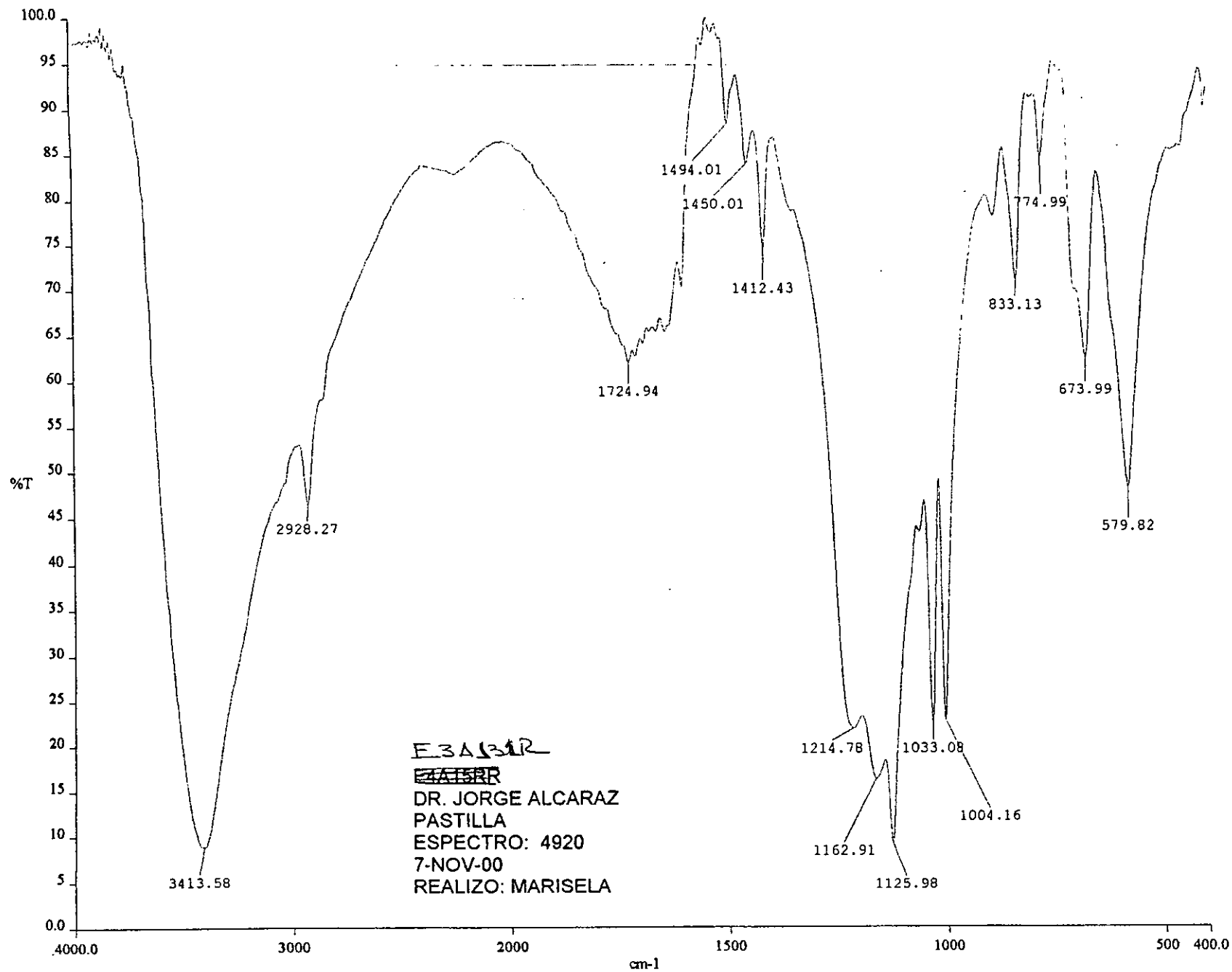


— a:\exp-4.asc

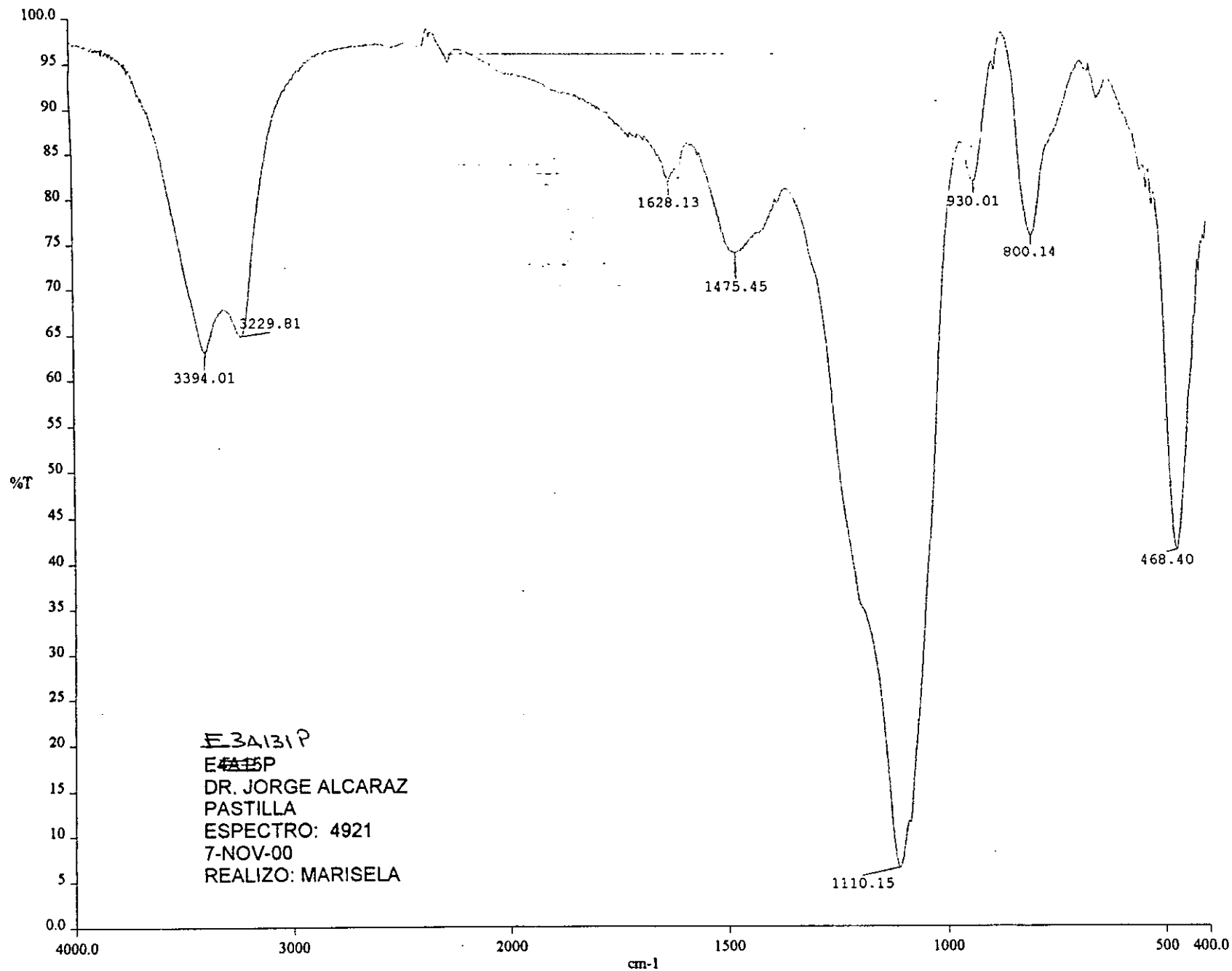
EXP 11
DR-JORGE ALCARAZ
PASTILLA
ESPECTRO: 3867
21-JUNIO-00
REALIZO: MARISELA



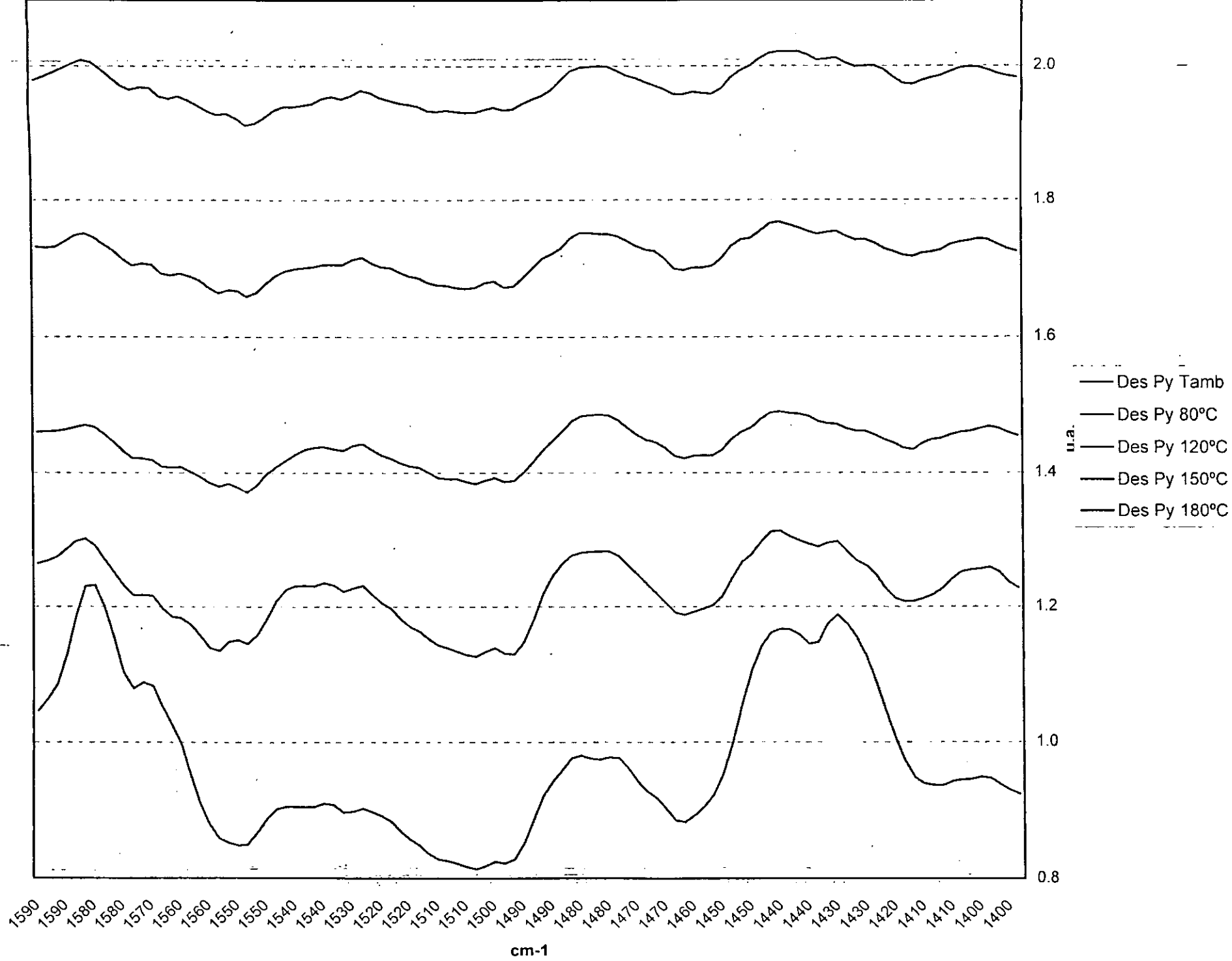
— a:\exp-11.asc



~~E3A131R~~
~~E3A131R~~
DR. JORGE ALCARAZ
PASTILLA
ESPECTRO: 4920
7-NOV-00
REALIZO: MARISELA



a:\spectra\4921.sp



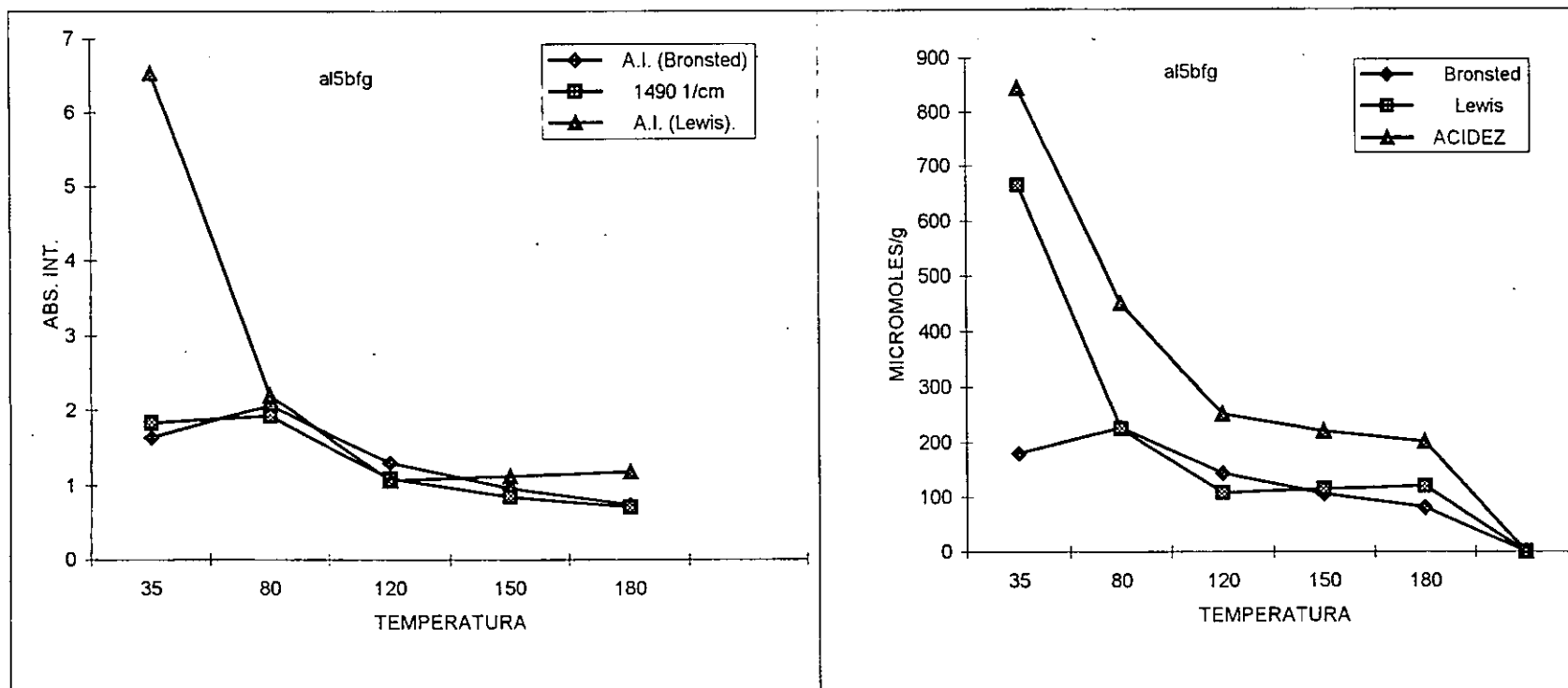
Characteristic Infrared Bands of Pyridine Chemisorbed on γ -Alumina and Their Interpretations

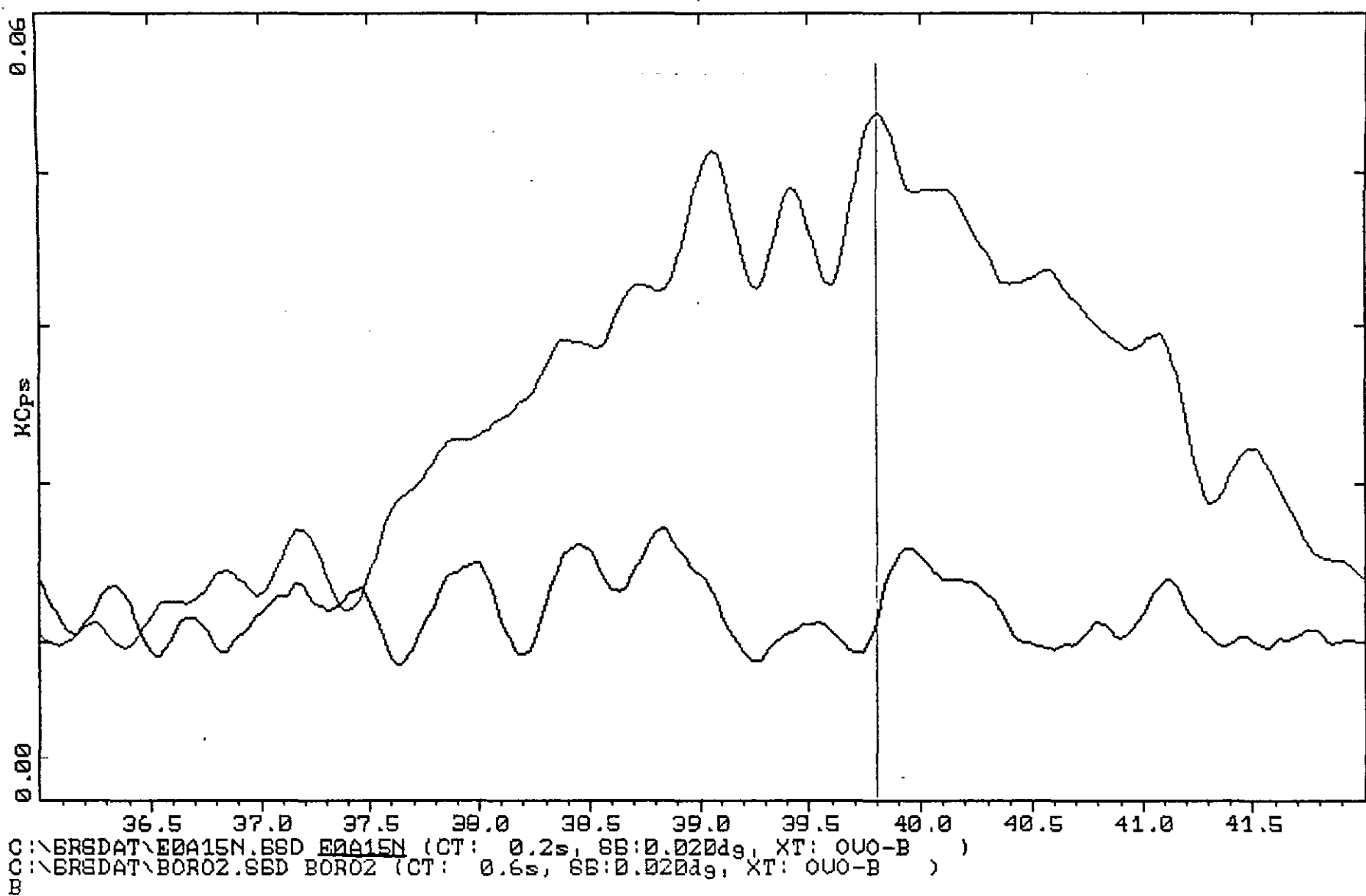
Band (cm^{-1})	Interpretation	Reference
1261	Possibly N=O vibration of pyridine N-oxide	(13)
1435	19b pyridine, gaseous, 20°C, (very strong)	This work
1438	19b pyridine, liquid, 20°C, (very strong)	This work
1445-1455	19b pyridine coordinately bonded to Lewis acid sites (LPy)	(7, 9, 12, 13), this work
1449	19b pyridine, gaseous, 20°C (very strong)	This work
1482	19a pyridine, liquid, 20°C (medium)	This work
1492	19a pyridine, gaseous, 20°C (weak)	This work
1493	19a pyridine coordinately bonded to Lewis acid sites (LPy)	(7, 12), this work
	19a pyridine bonded to Bronsted acid sites (BPy)	(7), this work
1540-1550	19b pyridine hydrogen bonded to quasi-Bronsted acid site (BPy)	(7, 8, 12), this work
1570	8b pyridine, gaseous and liquid, 20°C (medium)	This work
1578	8b pyridine coordinately bonded to Lewis acid sites (LPy)	(7, 12), this work
1580	Possibly N-H deformation mode of Py-H^+	(13)
1581	8a pyridine, liquid, 20°C (very strong)	This work
1586	8a pyridine, gaseous, 20°C (very strong)	This work
1590	8a pyridine hydrogen bonded to quasi-Bronsted acid sites (BPy)	(10, 11)
	8a pyridine coordinately bonded to octahedral aluminum Lewis acid sites (LPy)	(11), this work
1595	8a pyridine coordinately bonded to octahedral aluminum Lewis acid sites (calcination temperatures >650 K) (LPy)	(11), this work
1598	Pyridine, liquid, 20°C, combination mode (medium)	This work
~1615	8a pyridine, coordinately bonded to Lewis acid sites of lower strength (LPy), (11) assigned them to tetrahedral aluminum vacancies	(7, 9, 11, 12), this work

Band (cm^{-1})	Interpretation	Reference
~1620	8a pyridine coordinately bonded to Lewis acid sites of higher strength (LPy), (11) assigned them to tetrahedral aluminum vacancies	(7, 9, 11, 12), this work
1634	Possibly pyridone C=O mode	(8)
1639	8a Py-H^+ pyridinium cation (BPy)	(7, 8, 12), this work
2450	Possibly N-H stretching vibration of Py-H^+	(13)

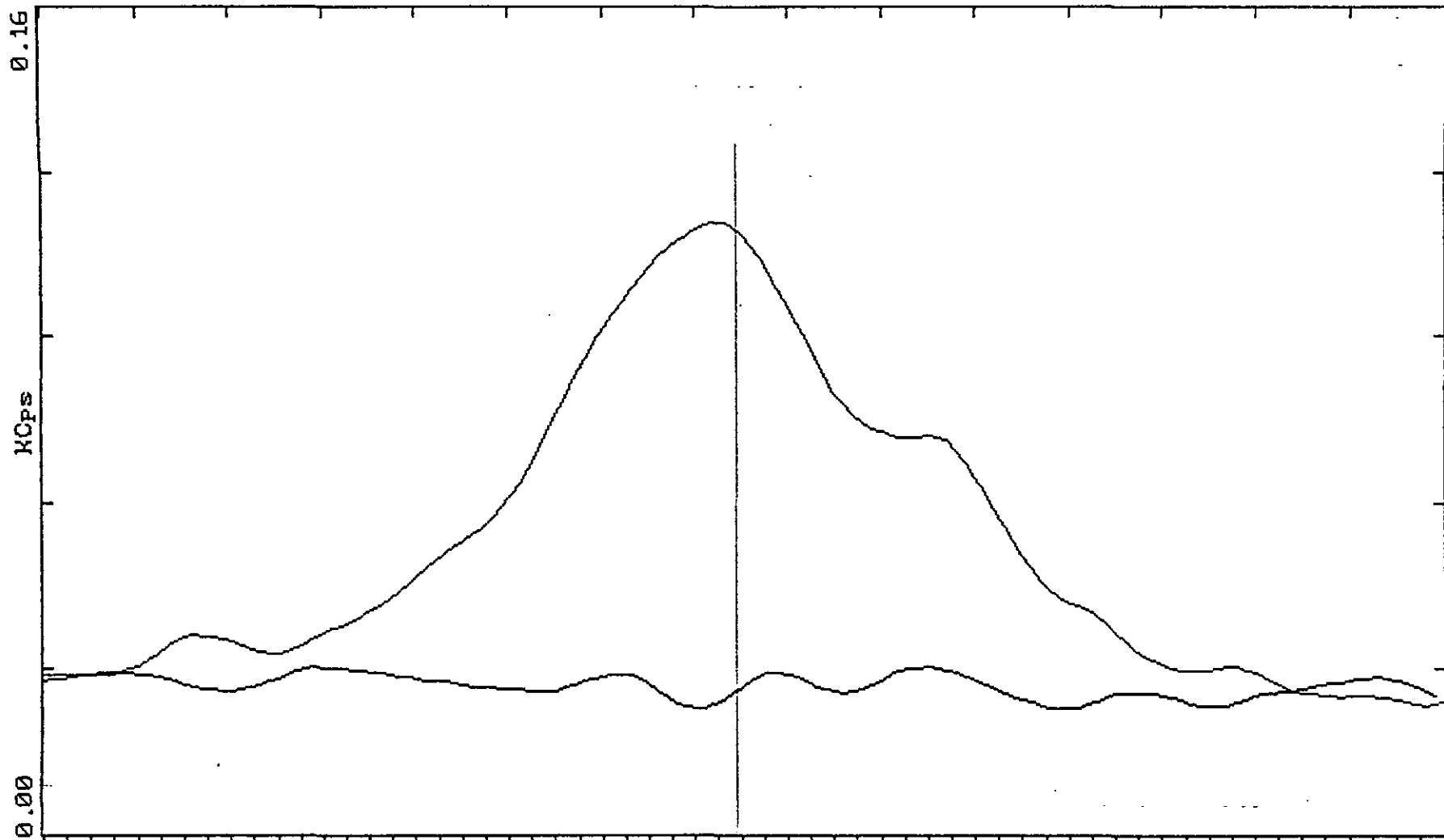
ADSORCION DE PIRIDINA

TEMP: C	A.I. (Bronsted)	1490 1/cm	A.I. (Lewis)	Factor	Peso (g)	Factor	Bronsted	Lewis	ACIDEZ
35	1.64	1.83	6.53	1.0086	0.0092	0.9374	180	665	845
80	2.06	1.92	2.2	1.0086	0.0092	0.9374	226	224	450
120	1.3	1.09	1.06	1.0086	0.0092	0.9374	143	108	251
150	0.96	0.84	1.12	1.0086	0.0092	0.9374	105	114	219
180	0.74	0.7	1.18	1.0086	0.0092	0.9374	81	120	201
				1.0086	0.0409	0.9374	0	0	0





Obo. no se encuentra B
 Se comparó con una muestra de ac. periódico



C:\BRSDAT\EDA15N.BSD EDA15N (CT: 0.6s, SB:0.020dg, XT: 0U055)
 F:\BRSDAT\FLUOR.BSD FLUOR (CT: 0.6s, SB:0.020dg, XT: 0U055)

Obs. No se encuentra F
 con F