

00586



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

TEMA DE TESIS:

**DESARROLLO DE CATALIZADORES SÓLIDOS
ÁCIDOS PARA LA ALQUILACIÓN DEL
ISOBUTANO CON BUTENOS**

TESIS PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTORA EN INGENIERÍA

PRESENTA:

M. C. MARTHA IMELDA MORENO BRAVO

TUTOR:

DR. MARTÍN HERNÁNDEZ LUNA



2004



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Jurado asignado:

Presidente: Dr. Rafael Herrera Nájera

Primer Vocal: Dr. Luis Miguel Rodríguez Otal

Segundo Vocal: Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita

Tercer Vocal: Dr. Patrick Da Costa

Secretario: Dr. Tomás Viveros García

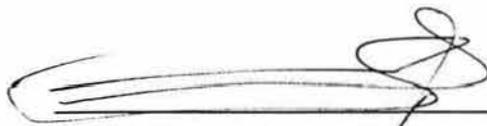
Primer Suplente: Dr. José Antonio de los Reyes

Segundo Suplente: Dra. Patricia Pérez Romo

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Investigación en Procesos
Conjunto "E" de Ingeniería Química
Facultad de Química
U.N.A.M.

Asesor del tema:


Dr. Martín Hernández Luna

Sustentante:


M. C. Martha Moreno Bravo

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Martha Yolanda Bravo

FECHA: 30-08-04

FIRMA: Martha Bravo

Dedicada a mi hija Lizbeth

Hay dos cosas duraderas que podemos aspirar a dejarles a nuestros hijos; la primera es raíces, y la otra, alas.

Hodding Carter

Agradecimientos:

- ❖ Al Dr. Martín Hernández Luna por su asesoría constante.
- ❖ Al Dr. Jorge Alcaraz por su apoyo en el laboratorio.
- ❖ Al Dr. Patrick Da Costa por su valiosa participación.
- ❖ Al M. C. Alberto Rosas por sus comentarios acertados.
- ❖ Al personal de la U.S.A.I. por su apoyo técnico.
- ❖ A todas las personas que contribuyeron en el proyecto.

Este Proyecto de Investigación fue posible realizarlo gracias al apoyo otorgado por:

- ❖ La Universidad Nacional Autónoma de México.
 - ❖ Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.
 - ❖ Al Ministère de Affaires Etrangères, France.
 - ❖ A Petróleos Mexicanos.
-

INDICE

	Página
Resumen	i
Abstract	ii
Figuras	iii
Tablas	v
Nomenclatura	viii
Introducción	1
Objetivo	4
Capítulo 1. Antecedentes	5
1.1 Importancia del alquilado en la reformulación de gasolinas	5
1.2 Procesos comerciales de alquilación	9
1.2.1 Proceso de alquilación con HF	10
1.2.2 Proceso de alquilación con H ₂ SO ₄	11
1.2.3 Comparación de los procesos de H ₂ SO ₄ y HF	12
1.3 Catalizadores sólidos ácidos para la alquilación del isobutano con butenos	13
Capítulo 2. Química de la alquilación del isobutano con olefinas ligeras	18
2.1 Composición del alquilado	18
2.1.1 Distribución del producto de alquilación con catalizadores ácidos líquidos	18

2.1.2	Distribución del producto de alquilación con catalizadores sólidos ácidos	19
2.2	Esquema de reacción	21
2.3	Papel de la catálisis ácida	27
Capítulo 3. Metodología experimental		29
3.1	Preparación de los sólidos ácidos	29
3.1.1	Circonia sulfatada	29
3.1.1.1	Preparación por precipitación	29
3.1.1.2	Preparación sol-gel	31
3.1.2	Óxidos mixtos de circonia sulfatada	31
3.1.2.1	SO ₄ /ZrO ₂ /SiO ₂	31
3.1.2.2	SO ₄ /ZrO ₂ /TiO ₂	32
3.1.3	Alúmina fluorada	33
3.1.3.1	γ -alúmina fluorada	33
3.1.3.2	Alúmina fluorada envenenada con sodio	35
3.2	Métodos de caracterización de los sólidos ácidos	36
3.2.1	Fisisorción de nitrógeno	36
3.2.2	Termogravimetría	36
3.2.3	Difracción de rayos X	36
3.2.4	Fluorescencia de rayos X	36
3.2.5	Quimisorción de amoníaco	37
3.2.6	Desorción de NH ₃ por temperatura programada	37
3.2.7	Espectroscopía de infrarrojo	38

3.3	Sistema de reacción	39
3.3.1	Descripción del equipo	39
3.3.2	Condiciones de operación	40
3.3.3	Identificación de los productos de reacción	42
3.4	Resultados de las caracterizaciones	45
3.4.1	Circonia sulfatada y sus óxidos mixtos	45
3.4.1.1	Características texturales	45
3.4.1.2	Contenido de azufre	48
3.4.1.3	Estabilidad térmica	49
3.4.1.4	Cristalinidad	51
3.4.1.5	Mediciones de acidez	54
3.4.1.5.1	Quimisorción de NH_3	54
3.4.1.5.2	Desorción de NH_3 por temperatura programada	57
3.4.1.5.3	Espectroscopía de IR con piridina	59
3.4.2	Alúmina fluorada	64
3.4.2.1	Características texturales	64
3.4.2.2	Contenido de flúor	67
3.4.2.3	Estabilidad térmica	69
3.4.2.4	Cristalinidad	70
3.4.2.5	Mediciones de acidez	74
3.4.2.5.1	Quimisorción de NH_3	74
3.4.2.5.2	Desorción de NH_3 por temperatura programada	77
3.4.2.5.3	Espectroscopía IR con piridina y 2,6-dimetilpiridina	86

4.1.2.4	Relación de actividad y acidez	123
4.1.2.4.1	Envenenamiento de los sitios Lewis con agua	123
4.1.2.4.2	Envenenamiento de los sitios Brönsted con sodio	125
4.1.2.5	Efecto de las condiciones de reacción	128
4.1.2.5.1	Concentración de la olefina alimentada	128
4.1.2.5.2	Tiempo de contacto de la olefina alimentada	130
4.2	Esquema de reacción	132
Capítulo 5. Conclusiones		134
Bibliografía		136
Apéndice A		142
Apéndice B		145
Apéndice C		146

Resumen

Se llevó a cabo el estudio de los sólidos ácidos en la reacción de alquilación de isobutano con butenos con el fin de determinar el tipo y fuerza de los sitios ácidos activos en la reacción. Las caracterizaciones de superficie y de acidez hechas a los sólidos ácidos de circonia sulfatada y alúmina fluorada revelaron la importancia de las condiciones de preparación (contenido del ión y temperatura de calcinación) para obtener un catalizador activo en la conversión del n-buteno y selectivo hacia octanos saturados (trimetilpentanos y dimetilhexanos). El catalizador de circonia sulfatada se caracterizó como un sólido superácido que posee ambos sitios ácidos Lewis y Brönsted. Posee pocos sitios ácidos Brönsted de fuerza ácida fuerte. Presenta gran actividad en la reacción de alquilación a pocos minutos de reacción, dando más productos de desintegración que trimetilpentanos y dimetilhexanos. A medida que transcurrió la reacción el catalizador de circonia sulfatada se desactivó, obteniéndose más productos de desproporción debido a la pérdida de sus sitios ácidos fuertes. Por otro lado, el catalizador de alúmina fluorada se caracterizó como un sólido ácido con ambos sitios Lewis y Brönsted. La acidez de la alúmina pura y fluorada (0.6 – 22 % en peso) fue determinada por desorción de NH_3 por temperatura programada y por espectroscopia de infrarrojo de piridina y 2,6-dimetilpiridina adsorbida. No se observó una correlación directa entre la acidez total de los materiales y la actividad catalítica en la alquilación del isobutano con n-butenos. Sin embargo, si se pudo obtener una buena correlación entre la acidez Brönsted y la actividad catalítica, ya que para la más alta acidez Brönsted se obtuvo la mayor actividad catalítica. Catalizadores inactivos para la alquilación se obtuvieron cuando se neutralizaron con iones sodio los sitios Brönsted creados por el flúor. A través de la espectroscopía de infrarrojo, se propuso que los sitios activos Brönsted son asociados a hidroxifluoruros de aluminio formados durante la preparación de los catalizadores con bajo contenido de flúor. Finalmente se encontró que los sitios activos para la alquilación de isobutano con butenos fueron los sitios ácidos Brönsted con acidez intermedia.

Abstract

The study of solid acid in the alkylation of n-butene by isobutane for determination of type and strength of active acid sites was development. The characterizations of surface and acidity made to solid acid of sulfated zirconia and fluorinated alumina indicated the importance of the conditions of preparation (content of ion and temperature of calcinations) for obtained a catalysts active in the conversion of n-butene and selective at octanes saturate (trimethylpentanes and dimethylhexanes). The sulfated zirconia catalysts is a solid superacid that has Lewis and Brønsted acid sites. Content little Brønsted acid sites of strong acid strength. This explain her grand activity in the alkylation reaction a few minutes of the reaction, giving more products of desintegration that trimethylpentanes and dimethylhexanes. When the time of the reaction were long, the sulfated zirconia catalysts was deactivated and more products of desproportion was obtained a cause of lost their strong acid sites. The fluorinated alumina catalysts was a solid acid with both Lewis and Brønsted sites. The acid-base properties of pure and fluorinated alumina (0.6 – 22 wt. %) were determined by temperature-programmed desorption of NH_3 and by infrared spectroscopy (IR) of adsorbed pyridine and 2,6-dimethylpyridine. No direct correlation between total acidity of materials and catalytic activity in the alkylation of n-butene by isobutene was observed. However, a good correlation between Brønsted acidity and the catalytic was obtained. Indeed, the higher the overall Brønsted acidity is the higher their activity in the alkylation reaction. Moreover, inactive catalysts in alkylation were obtained by neutralizing selectively the Brønsted sites created by F-addition with sodium ions. From characterizations such as FTIR, it was proposed that the active Brønsted sites are associated to aluminium hydroxyfluorides formed during the preparation on low F-containing catalysts. In fact, the active sites for butene alkylation are Brønsted acid sites with intermediate acidity.

FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Distribución porcentual de la formulación de gasolinas en México para ventas	7
Figura 2. Productores de gasolina de alquilación en 1998.	9
Figura 3. Esquema de reacciones de la alquilación del isobutano con n-butenos	26
Figura 4. Representación esquemática de la unidad de reacción ISRI	39
Figura 5. Variación del área específica y contenido de S con la temperatura de calcinación en SZ-T _{cal} (1.0)	48
Figura 6. Análisis termogravimétrico para la circonia	49
Figura 7. Análisis termogravimétrico para la circonia sulfatada	50
Figura 8. Perfiles XRD para la circonia y circonia sulfatada	51
Figura 9. Perfiles XRD para las circonias sulfatadas SZ-T _{cal} (1.0)	52
Figura 10. Espectros IR de la desorción de piridina desde temperatura ambiente hasta 400 °C para circonia sulfatada SZ-650(1.0)	59
Figura 11. Variación de la intensidad de las bandas de desorción de piridina con la temperatura de desorción	60
Figura 12. Análisis termogravimétrico para la alúmina fluorada ALF-500(6)	69
Figura 13. Perfiles XRD para la alúmina fluorada, calcinada a 500 °C y con diferentes contenidos de flúor	70
Figura 14. Perfiles XRD para la alúmina fluorada calcinada a diferentes temperaturas y contenido teórico de flúor del 1.3 %	72
Figura 15. TPD-NH ₃ para alúmina fluorada ALF-500(6)	79
Figura 16. TPD-NH ₃ para las alúminas fluoradas ALF-500(1.3) y ALF-500(1.4)	81

Figura 17. TPD-NH ₃ para las alúminas fluoradas ALF-500(6) y ALF-500(6)Na seguido por detector de conductividad térmica	82
Figura 18. Espectro IR de adsorción de piridina a 25 °C y desorción a 200 °C para ALF-500(6), ALF-500(1.4) y γ -Al ₂ O ₃ -500	87
Figura 19. Espectroscopía IR de piridina adsorbida a 25 °C y desorbida a 25, 100, 200 y 300 °C para ALF-500(1.4) y ALF-500(6)	88
Figura 20. Espectroscopía IR de desorción del 2,6-DMP a 150 °C para ALF-500(6), ALF-500(1.4) y γ -Al ₂ O ₃ -500	91
Figura 21. Espectro IR de adsorción del 2,6-DMP a 25 °C y desorción a diferentes temperaturas para ALF-500(6) y ALF-500(1.4)	93
Figura 22. Espectro IR para la desorción del 2,6-DMP a diferentes temperaturas para ALF-500(6)Na	96
Figura 23. Conversión del 2-C ₄ ⁻ en función del tiempo de reacción para SZ-650(1.0)	99
Figura 24. Distribución de los productos C ₅₊ en función de tiempo de reacción para SZ-650(1.0)	100
Figura 25. Distribución de los productos C ₈ 's en función del tiempo de reacción para SZ-650(1.0)	101
Figura 26. Conversión del 2-C ₄ ⁻ en función del tiempo de reacción para ALF-500(1.4)	115
Figura 27. Distribución de los productos C ₅₊ en función del tiempo de reacción para ALF-500(1.4)	116
Figura 28. Distribución de los productos C ₈ 's en función del tiempo de reacción para ALF-500(1.4)	117
Figura 29. Correlación del número total de sitios Brönsted y la conversión del 2-C ₄ ⁻ en la reacción de alquilación a 80 °C sobre alúmina fluorada	127

TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Especificaciones de gasolina sin plomo y gasolina reformulada en EE.UU.	6
Tabla 2. Alquilación de isobutano con olefinas con catalizadores sólidos ácidos, en etapa de investigación y desarrollo	14
Tabla 3. Alquilación de isobutano con butenos con catalizadores sólidos ácidos en etapa de planta piloto	16
Tabla 4. Composición de la alquilación de isobutano con 2-buteno con ácidos líquidos	19
Tabla 5. Composición de la alquilación de isobutano con 2-buteno con catalizadores sólidos ácidos	20
Tabla 6. Reporte de los catalizadores de circonia sulfatada preparados por precipitación	30
Tabla 7. Resumen de los catalizadores de circonia sulfatada y óxidos mixtos preparados por el método sol-gel modificado	32
Tabla 8. Resumen de los catalizadores de alúmina fluorada preparados	34
Tabla 9. Condiciones de operación establecidas en el equipo CG Agilent	41
Tabla 10. Rampas de calentamiento establecidas en el equipo CG Agilent	41
Tabla 11. Características superficiales de SO_4/ZrO_2 y sus óxidos mixtos calcinados a 650 °C y preparados via sol-gel modificado	45
Tabla 12. Areas específicas para la circonia sulfatada calcinada a diferentes temperaturas, preparada por precipitación	46
Tabla 13. Número Total de Sitios Ácidos de la circonia sulfatada y sus óxidos mixtos, obtenidos por quimisorción de NH_3	54

Tabla 14. Número Total de Sitios Acidos para la circonia sulfatada, obtenidos por quimisorción de NH_3	55
Tabla 15. Distribución de la fuerza ácida y NTSA para la circonia sulfatada, obtenidos por análisis de TPD con NH_3	57
Tabla 16. Distribución de la fuerza ácida y sitios ácidos Brönsted para SZ-650(1.0), obtenidos por IR-piridina	61
Tabla 17. Distribución de la fuerza ácida y sitios ácidos Lewis para SZ-650(1.0), obtenidos por IR-piridina	62
Tabla 18. Características superficiales de la alúmina fluorada con diferentes contenidos de flúor y calcinada a 500 °C	64
Tabla 19. Características superficiales de la alúmina fluorada, preparada con 1.3 % de flúor y calcinada a diferentes temperaturas	65
Tabla 20. Contenido de flúor en la alúmina fluorada, calcinada a 500 °C	67
Tabla 21. Número Total de Aitios Acidos para la alúmina fluorada, preparada con diferentes contenidos de flúor y calcinada a 500 °C, obtenido por quimisorción de NH_3	74
Tabla 22. Número Total de Sitios Acidos para la alúmina fluorada, calcinada a diferentes temperaturas, obtenidos por quimisorción de NH_3	75
Tabla 23. Número Total de Sitios Acidos para la alúmina fluorada calcinada a 500 °C, obtenidos por TPD- NH_3	77
Tabla 24. Areas relativas a los picos de desorción de NH_3 para la alúmina fluorada, por análisis de TPD- NH_3	84
Tabla 25. Acidez de la alúmina fluorada, determinada por adsorción de piridina a 25 °C y desorción a 25, 100, 200 y 300 °C, por espectroscopía IR	86
Tabla 26. Acidez de la alúmina fluorada, determinada por adsorción de 2,6-DMP a 25 °C y desorción a 25, 100, 200 y 300 °C, por espectroscopía IR	94
Tabla 27. Distribución de los productos de alquilación sobre SZ-650(1.0) a 80 °C y a un tiempo de reacción de 21 h	103

Tabla 28. Conversiones y distribuciones de los productos para los catalizadores de circonia sulfatada y sus óxidos mixtos 80 °C y 10 min de reacción	104
Tabla 29. Conversión del 2-C ₄ [≡] y distribución de productos en la alquilación del iC ₄ a 80 °C para la circonia sulfatada calcinada a diferentes temperaturas, a un tiempo de reacción de 10 min	106
Tabla 30. Conversión del 2-C ₄ [≡] en la reacción de alquilación sobre circonia sulfatada calcinada a 650 °C y en la que se emplearon diferentes normalidades de la solución de H ₂ SO ₄	108
Tabla 31. Efecto de la concentración de la olefina de alimentación 2-C ₄ [≡] en la reacción de alquilación sobre SZ-650(1.0)	110
Tabla 32. Conversión del 2-C ₄ [≡] y distribución de productos en la reacción de alquilación sobre catalizador fresco y regenerado de SZ-650(1.0)	112
Tabla 33. Distribución de los productos de alquilación sobre ALF-500(1.4) a 80 °C y a un tiempo de reacción de 21 h	118
Tabla 34. Conversión del 2-C ₄ [≡] y distribución de productos en la alquilación a 80 °C sobre alúmina fluorada calcinada a diferentes temperaturas y un tiempo de reacción de 3 h	119
Tabla 35. Conversión del 2-C ₄ [≡] y distribución de productos en la alquilación a 80 °C sobre alúmina fluorada impregnada con diferentes contenidos de flúor y a un tiempo de reacción de 21 h	121
Tabla 36. Efecto del envenenamiento de los sitios ácidos Lewis con agua en el catalizador ALF-500(6), en la reacción de alquilación a 80 °C	123
Tabla 37. Efecto del envenenamiento de los sitios ácidos Brönsted de la alúmina fluorada en la reacción de alquilación a 80 °C	125
Tabla 38. Efecto de la concentración de la olefina alimentada 2-C ₄ en la reacción de alquilación a 80 °C sobre ALF-500(6)	128
Tabla 39. Efecto de la variación del tiempo de contacto de la olefina en la reacción de alquilación a 80 °C sobre ALF-500(1.4)	130

Nomenclatura

ALF	Alúmina fluorada
iC ₄	Isobutano
2-C ₄ ⁼	Mezcla de cis y trans 2-butenos
DMH	Dimetilhexanos
D _p	Diámetro de poro
FTIR	Espectroscopía del infrarrojo de transformada de Fourier
MTBE	Metil-terbutil-éter
NTSA	Número total de sitios ácidos
P	Presión
P.I.A.N.O	Método de análisis de compuestos de: Parafinas, Isoparafinas, Aromáticos, Naftenos y Olefinas
S	Azufre
s-g	Técnica sol-gel
SZ	Circonia sulfatada
T	Temperatura
TAME	Teramil-metil-éter
TMP	Trimetilpentanos
TPD	Desorción a temperatura programada
V _p	Volumen de poro
X	Conversión de la olefina alimentada
XRD	Difracción de rayos X

Introducción

Introducción

El proceso de alquilación del isobutano es uno de los procesos de refinación más importante en la industria del petróleo, en donde el isobutano reacciona con butenos para producir gasolina de alto octanaje o alquilado [1].

Actualmente el alquilado es utilizada para ajustar el "pool" de la gasolina, pues contiene un número de octano alto $(RON + MON)/2 = 93$ a 98, alrededor del 98 % son compuestos parafínicos (trimetilpentanos y dimetilhexanos) y posee una presión de vapor Reid relativamente baja ($PVR < 7$ psi).

El proceso de alquilación comercial de isobutano emplea catalizadores ácidos líquidos, tales como H_2SO_4 y HF, los cuales son considerados peligrosos por su alto grado de corrosión, problemas en su manejo y riesgos en la salud en caso de fuga [2, 3].

Debido a los inconvenientes económicos y ambientales que presentan los ácidos líquidos en el proceso de alquilación, se han realizado numerosos esfuerzos desde las décadas pasadas para poder sustituirlos por catalizadores sólidos ácidos [4].

Algunos catalizadores sólidos ácidos que se han estudiado para llevar a cabo la alquilación del isobutano con alquenos han sido las zeolitas [5], circonias sulfatadas [6,7] y óxidos mixtos [8]. Así también, se han estudiado ácidos Lewis soportados en óxidos tal como BF_3/SiO_2 [9], o bien alúmina clorada [10].

En el presente trabajo se han empleado dos tipos de catalizadores sólidos ácidos para llevar a cabo la reacción de alquilación del isobutano con butenos en fase gas: circonia sulfatada y alúmina fluorada.

La circonia sulfatada ha llamado la atención de los investigadores por ser un catalizador activo a baja temperatura en la conversión de hidrocarburos pequeños, especialmente en la isomerización del n-butano [11,12, 13]. Inicialmente se propuso que la “superactividad” de la circonia sulfatada era causada por una “superacidez”, según las mediciones hechas con indicadores de Hammett. Por lo que su uso se extendió a otras reacciones tales como la alquilación de isobutano con butenos [14, 15, 16] y la conversión del n-hexano a baja temperatura [17].

En el presente trabajo, en principio se llevó a cabo la reacción de alquilación del isobutano con 2-buteno en fase líquida (bajas temperaturas) empleando a la circonia sulfatada como catalizador. Los resultados mostraron una baja actividad del catalizador con una mala selectividad hacia C_8 saturados (trimetilpentanos y dimetilhexanos) debido principalmente a la oligomerización de las olefinas.

Si la baja actividad del catalizador de circonia sulfatada se debía a su baja fuerza ácida, entonces se procedió a establecer una técnica de preparación del catalizador que nos permitiese aumentar la acidez en el mismo. Se emplearon dos técnicas de preparación: sol-gel modificado y precipitación. Al realizar las pruebas de caracterización de acidez a estos catalizadores se llegó a establecer que la técnica por precipitación nos daba un catalizador de circonia sulfatada con una fuerza ácida grande similar a la de la zeolita Y [5].

Cuando la circonia sulfatada fue empleada en la reacción de alquilación del isobutano con butenos a 80 °C se pudo observar que era fuertemente activo al iniciar la reacción y para tiempos mayores se observó un catalizador poco activo con una mala selectividad hacia C_8 saturados.

La rápida desactivación del catalizador de circonia sulfatada en la reacción nos llevó a emplear otro catalizador que mostró tener una mejor estabilidad: la

alúmina fluorada. Mantilla y col. [18] reportaron a la alúmina fluorada como un catalizador activo para la alquilación del isobutano con olefinas ligeras a 0 °C y de gran estabilidad en la reacción. Destacaron que la fuerza ácida cercana a la del H₂SO₄ al 100 % favorece la dimerización de la olefina más que la alquilación.

Rodríguez y col. [19] encontraron en su estudio que la incorporación de flúor dentro de la alúmina generó un catalizador activo y muy selectivo en la alquilación de benceno y que sitios ácidos Brønsted estaban involucrados para llevar a cabo este proceso catalítico. Rosas y col. [20] explicaron en su estudio la actividad catalítica en la alquilación del benceno en términos de la heterogeneidad de la superficie de la alúmina fluorada, es decir, explicaron el rol de los sitios ácidos durante las reacciones de alquilación.

En vista de que se tenía un catalizador con fuerza ácida suficiente para llevar a cabo la reacción de alquilación del isobutano y que poseía una buena estabilidad en la reacción es que se decidió llevar a cabo estudios de la reacción de alquilación del isobutano con 2-butenos empleando la alúmina fluorada.

Las modificaciones hechas en el contenido de flúor en la alúmina, la incorporación de sodio a la alúmina fluorada, el empleo de agua en la reacción, así como el manejo de ciertas variables de proceso, nos permitió vislumbrar (con ayuda de las técnicas de caracterización) que tipo y fuerza de los sitios ácidos presentes en la alúmina fluorada estaban involucrados en las reacciones de alquilación.

A la luz de los resultados obtenidos se estará en condiciones de proponer técnicas de preparación de los catalizadores, orientadas a modificar la estructura y la distribución de la fuerza ácida de éstos por la incorporación de iones que inhiban o promuevan ciertos tipos de sitios ácidos que actúan en la reacción de alquilación del isobutano con butenos.

Objetivo:

Sobre la base de un catalizador sólido ácido estable (lenta desactivación) en la reacción de alquilación del isobutano con 2-butenos, llegar a esclarecer la correlación que existe entre el tipo y fuerza de los sitios ácidos del catalizador con la actividad en la conversión del 2-C₄ y selectividad hacia C₈'s (trimetilpentanos y dimetilhexanos) en la reacción.

Metas:

- 1) Establecer técnicas de preparación de los sólidos ácidos.
- 2) Realizar caracterizaciones físicas y de acidez a los sólidos ácidos.
- 3) Evaluar catalíticamente a los catalizadores sólidos ácidos.
- 4) Realizar pruebas de estabilidad en la reacción.
- 5) Establecer el esquema de la reacción de alquilación del isobutano.
- 6) Esclarecer la relación que existe entre el tipo y fuerza de los sitios ácidos con la actividad catalítica de los sólidos ácidos.

Capítulo 1. Antecedentes

1. Antecedentes

1.1 Importancia del alquilado en la reformulación de gasolinas

La aparición en 1989 del Acta del Aire Limpio y su posterior aplicación en EE.UU. obligó a las refinerías a cambiar su estrategia de producción y poder cumplir así con las especificaciones en la composición de la gasolina [21].

En la Acta del Aire Limpio se considera la reglamentación de soluciones a los problemas ambientales imponiendo una reducción en las emisiones de monóxido de carbono de los vehículos, así como también, reducción en las emisiones de hidrocarburos volátiles, SO_x y NO_x [22].

De aquí que haya sido necesario reformular las gasolinas de acuerdo a las siguientes especificaciones:

- Reducción de la presión de vapor Reid a un máximo de 8.1 psig.
- Contenido de benceno en un máximo del 1 % en volumen.
- Contenido de oxígeno en un 2 % en peso.
- Contenido de aromáticos en un máximo del 25 % volumen.
- Reducción de azufre a 245 ppm.
- Eliminación de plomo.

Con estas medidas se esperaba lograr una reducción global del 15 % en las emisiones de los componentes orgánicos volátiles (VOC's) y de los contaminantes tóxicos atmosféricos (TAP's).

En la tabla 1 se presenta una comparación de la gasolina sin plomo utilizada en EE.UU. en 1990 con las especificaciones de la gasolina reformulada de 1995.

Tabla 1.

Especificaciones de gasolina sin plomo y gasolina reformulada en EE.UU. [23]

	Gasolina sin plomo (1990)	Gasolina Reformulada (1995)	Reducción porcentual (%)
PVR (psig)	9.0	8.1	10.0
Aromáticos (% vol)	29.0	25.0	13.8
Benceno (% vol)	1.6	1.0	37.5
Plomo (g/lt)	0	0	-
Azufre (ppm)	339	245	27.7
(RON+MON)/2	87	87	-

Se observa en la tabla 1, que el benceno es el compuesto más castigado por la legislación ambiental, pues se considera un compuesto tóxico y contaminante.

Como una opción para reducir el benceno se ha tratado de aumentar el porcentaje de aquellas corrientes que tienen benceno entre 0 y 1%, como es el caso de las gasolinas producidas en las unidades FCC y el de los alquilados y compuestos oxigenados. Ver la figura 1. Otra opción es la de remover los precursores del benceno (metilciclopentano y ciclohexano) y el benceno de la corriente de gasolina desulfurada que se envía como carga a las unidades de reformación catalítica. La corriente no utilizada como carga, la cual se conoce como nafta ligera, puede ser enviada directamente al "pool" de gasolinas en caso de que no exista un requerimiento de octano, o bien, puede enviarse a una unidad de isomerización en la cual se incremente el índice de octano y se pueda lograr un cierto nivel de saturación del benceno [24].

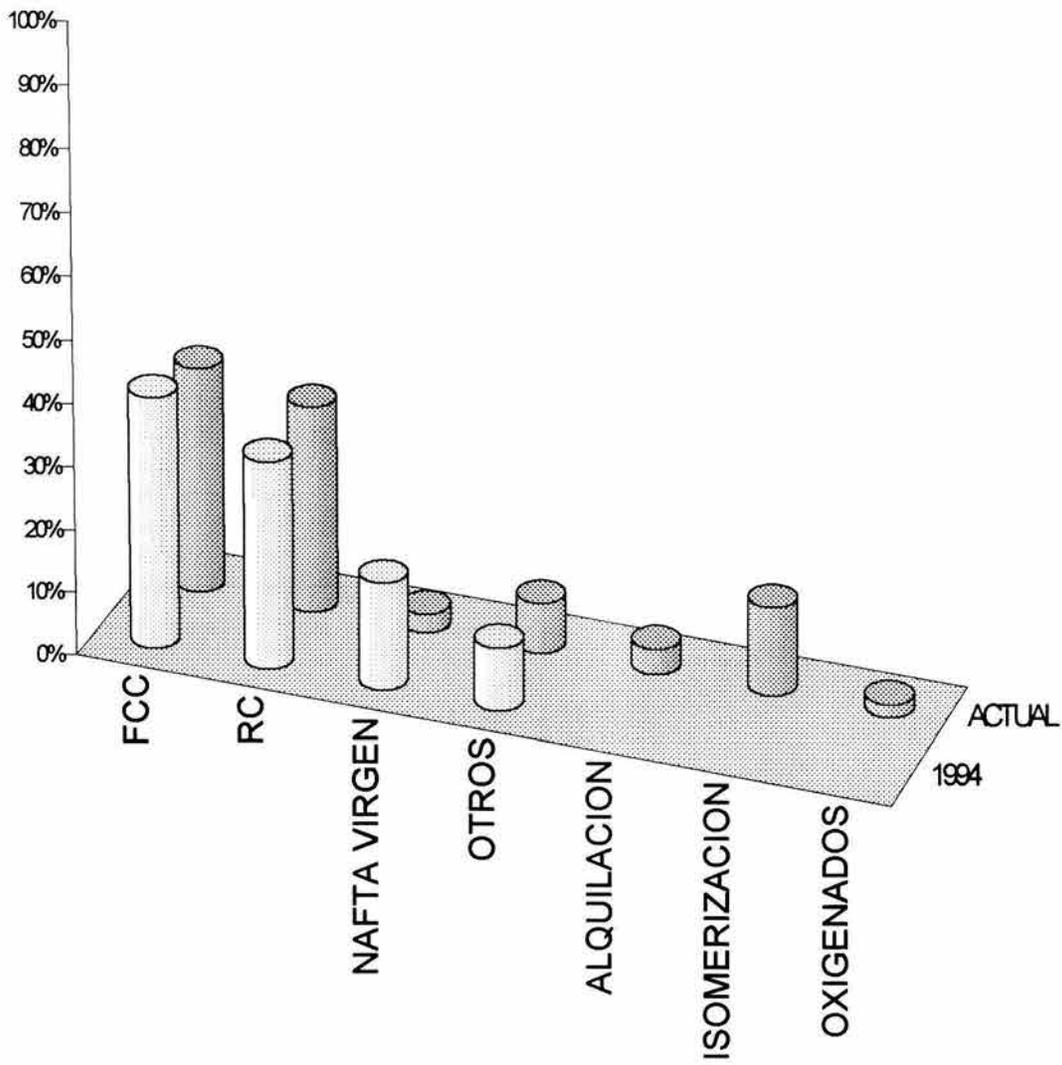


Figura 1. Distribución porcentual de la formulación de gasolinas en México para ventas.

La importancia de la gasolina de alquilación es que puede ayudar a ajustar el "pool" de la gasolina, ya que tiene un número de octano de motor alto, posee baja presión de vapor, bajo contenido de olefinas, no contiene aromáticos ni azufre. Estas propiedades hacen del alquilado la gasolina más limpia de mezclado para la producción de gasolinas reformuladas [25].

Las unidades de alquilación que usan HF y H₂SO₄ como catalizadores se han operado comercialmente desde 1940 y debido a cuestiones ambientales y de seguridad es que se ha propuesto el uso de catalizadores sólidos ácidos para llevar a cabo este proceso de alquilación. Al menos cuatro procesos que emplean catalizadores sólidos ácidos se encuentran en etapa de planta piloto, existiendo aún algunas barreras técnicas para su comercialización.

A continuación se presenta una breve revisión de los procesos comerciales de alquilación, así como también los catalizadores sólidos ácidos comúnmente empleados en la reacción de alquilación a nivel de investigación y desarrollo, así como los procesos catalíticos que emplean sólidos ácidos a nivel de planta piloto.

1.2 Procesos comerciales de alquilación

La alquilación de isoparafinas con olefinas comenzó en los años 30's, cuando Ipatieff y Grosse [26] reportaron la alquilación de hexanos con eteno usando alúmina clorada como catalizador. Estos autores también fueron capaces de llevar a cabo la alquilación de isobutano con eteno en presencia de HCl como catalizador a 60 °C. Al mismo tiempo se descubrió que la alquilación de isoparafinas con olefinas se llevaba a cabo suavemente a temperatura ambiente en presencia de un exceso de H₂SO₄ concentrado. Así surgen los procesos comerciales empleando H₂SO₄ y HCl como catalizadores, en donde la elección del proceso depende de las condiciones específicas y de requerimiento. La figura 2 muestra que EE.UU. es el productor mayoritario de alquilado y que el proceso de alquilación también existe en refinerías de otras partes del mundo [27].

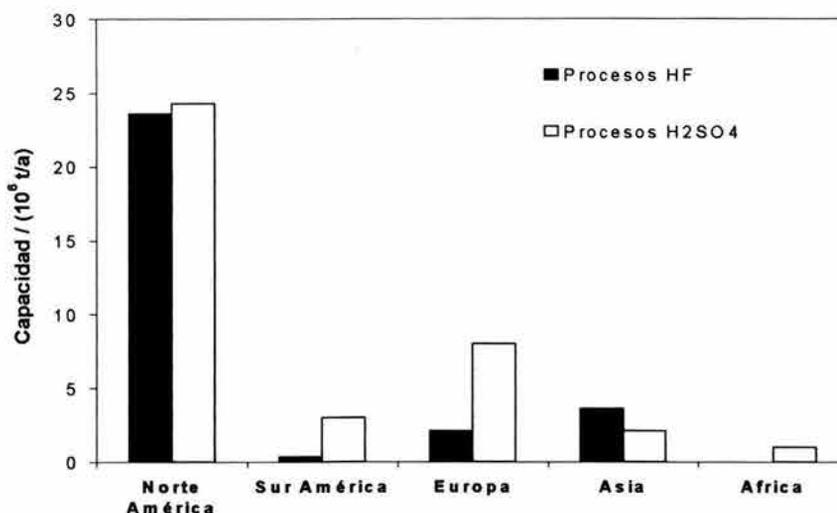


Figura 2. Productores de gasolina de alquilación en 1998. Norte América incluye México, Asia incluye Indonesia y Australia [28].

1.2.1 Proceso de alquilación con HF

Alrededor del 60 % de la capacidad de alquilación en el mundo está basado en el HF. De las 115 unidades de alquilación de HF que operan en el mundo, alrededor de 60 están en los EE.UU. De las 300,000 tons/año de HF producido en Norte América, 5 % (15,000 tons/año) es usado como catalizador para la alquilación [29]. Los procesos comerciales Phillips y UOP son los procesos que usan HF como catalizador [30].

La principal desventaja del HF es que una fuga de éste (que es un gas a condiciones ambiente) crea una nube de vapor tóxica que al ser arrastrada por el viento afecta a la población de las comunidades aledañas. Se han sugerido algunas medidas para mejorar la seguridad del HF [31]:

- Válvulas de aislamiento, contenedores físicos y “sprays” de agua para mitigar el impacto de una fuga de HF.
- Aditivos que reduzcan la volatilidad y tendencia a formar nubes de HF de un 60 - 90 %, tales aditivos han sido desarrollados y usados por la UOP y Texaco Inc. y por la Mobil Corp. y Phillips Petroleum Co.
- Un sitio de recuperación del HF y de los sistemas de regeneración que reduzcan la transportación y manejo riesgoso.

1.2.2 Proceso de alquilación con H₂SO₄

El consumo del H₂SO₄ por unidad de alquilado producido es mayor que del HF. Para unos 10,000 b/d de alquilado de planta, el manejo de H₂SO₄ es alrededor de 100 tons/día. Este proceso opera a 10 °C y por eso requiere refrigeración lo que provoca mayor consumo de energía y mayores costos de operación que el proceso HF que opera alrededor de 38 °C [32].

El H₂SO₄ tiene el índice de producción más alto de todos los productos químicos. Alrededor de 47.7 millones de toneladas de H₂SO₄ fueron producidos en EE.UU. en 1995. El H₂SO₄ es usado en varias aplicaciones industriales. La alquilación consume alrededor del 3 % de la producción total.

La mayoría de las unidades de alquilación con H₂SO₄ están basadas en tres diseños, llamados: "proceso de refrigeración de efluente", "proceso de cascada" o "autorefrigeración" y "proceso de tanque". El proceso de tanque produce alquilado de mejor calidad, comparado con los procesos de cascada y refrigeración de efluente, sin embargo el isobutano que no reaccionó es separado del alquilado por destilación y esto hace que este proceso tenga altos costos de consumo de energía [33].

1.2.3 Comparación de los procesos de H_2SO_4 y HF

La tecnología de alquilación basada en H_2SO_4 se considera relativamente más segura cuando es comparada con la tecnología de HF, pero el cambio de las unidades de HF existentes para usar H_2SO_4 es costoso. Las refinerías que actualmente usan HF probablemente se les permitirá que continúen usándolo evitando así la necesidad de dar de baja sus unidades de alquilación.

Sin embargo, la tecnología que usa H_2SO_4 como catalizador genera grandes cantidades de ácido gastado que tiene que ser regenerado. El transporte del H_2SO_4 gastado y fresco hacia y desde la planta es riesgoso, por lo que se ha presionado a las refinerías para que se establezcan plantas regeneradoras de H_2SO_4 cerca de las unidades de alquilación [34].

El uso de HF como catalizador ha tenido más atención por su toxicidad, alta presión de vapor y tendencia a formar aerosoles que viajan grandes distancias alrededor de la planta en caso de fuga. Debido a que el HF desde el punto de vista químico, es muy buen catalizador para la alquilación de isobutano, se han realizado muchos esfuerzos para mejorar la seguridad en las plantas de alquilación [35].

Las compañías Texaco y UOP han probado aditivos a escala industrial y han anunciado su tecnología Alkad basada en sales de aminas de HF [36]. Del mismo modo, Phillips y Mobil han desarrollado su tecnología ReVAP [37]. En ambas tecnologías Alkad y ReVAP la volatilidad del HF es disminuida significativamente y en combinación con el uso de cortinas de agua, se reporta que las fugas de HF a la atmósfera, en caso de accidente, son reducidas en un 90-95 %.

1.3 Catalizadores sólidos ácidos para la alquilación del isobutano con butenos.

A finales de los años 60's, investigadores de la compañía Mobil reportaron la alquilación del isobutano con etileno empleando zeolita X [38]. Poco tiempo después, Kirsch, Potts y Barmby de la compañía Sun Oil publicaron sus estudios sobre alquilación de isobutano con butenos usando zeolita REHY como catalizador [39]. En 1974, Yang de la compañía Union Carbide llevó a cabo una regeneración del catalizador zeolítico con N_2 , incorporando pequeñas cantidades de Pt en la zeolita [40].

Otros catalizadores también se han utilizado para la alquilación del isobutano, tales como, $HF-SbF_5$ sobre alúmina fluorada [41], BF_3 en Amberlyst-15 [42]. Corma y col. [43] han investigado la alquilación de isobutano con butenos empleando zeolitas y circonia sulfatada SO_4/ZrO_2 . De igual modo, catalizadores de óxidos mixtos se han estudiado, tales como WO_3/ZrO_2 , WO_3/SiO_2 [44, 45]. La tabla 2 resume una serie de catalizadores sólidos ácidos que actualmente se estudian a nivel de investigación y desarrollo.

En estos estudios e investigaciones ha sido evidente que el mismo mecanismo de reacción que se presenta en la alquilación comercial con ácidos líquidos, también se da cuando se emplean los catalizadores sólidos ácidos, con algunas diferencias en la distribución de productos como una consecuencia de las propiedades especiales de cada catalizador sólido ácido. Por ejemplo, en las zeolitas Y que tienen una razón de Si/Al baja, se tiene una adsorción preferencial de la olefina sobre las isoparafinas lo cual favorece la polimerización de las olefinas sobre la alquilación, dando como resultado una calidad de producto baja.

Tabla 2.

Alquilación de isobutano con olefinas con catalizadores sólidos ácidos, en etapa de investigación y desarrollo.

Catalizador	Sistema de reacción	Ref.
Zeolita Y Si/Al 5- 62	Reactor de lecho fijo	[46]
Zeolita β Si/Al 50	Reactor de lecho fijo T= 80 °C, P= 25 bar	[47]
Zeolita HEMT y HFAU Si/Al 3.5	Semibatch agitado T = 80 °C, P con N ₂	[48, 49]
Zeolita USY Si/Al 7.2	T=100°C, P=138 bar	[50]
Nafión disperso en Silica Naf./res. 16 % p.	Reac. Cont. de lecho fijo T = 32 °C, P 25 bar/N ₂	[51]
H ₃ PO ₄ , BF ₃ y H ₂ SO ₄ en ZrO ₂ . SO ₄ /ZrO ₂	Microreactor de lecho fijo T = 100°C	[52]
SO ₄ /ZrO ₂ , SO ₄ /TiO ₂ , SO ₄ /SnO ₂	Reactor de lecho fijo T = 0-50 °C, P = 25 bar	[53, 54]
SO ₄ /ZrO ₂ , Pt/WO ₃ /ZrO ₂ , Pt SO ₄ /ZrO ₂	Reactor de lecho fijo T = 24 °C, P = 27 bar	[55, 56]
Al ₂ O ₃ -Cl	Reactor de lecho fijo T = 50 °C, P = 2.5 MPa	[57]
Al ₂ O ₃ -F	Reactor tipo batch T = 0 °C, P = 3 MPa	[58]
Al ₂ O ₃ -Cl	Reactor de lecho fijo T = 0 °C	[59]

Se ha visto que las zeolitas pierden su poder de transferencia después de unos cuantos minutos de reacción, cambiando su actividad y selectividad, dando productos de polimerización en mayor proporción al alquilado [60].

Los catalizadores de ácidos líquidos y gaseosos como H_3PO_4 , BF_3 y H_2SO_4 sobre ZrO_2 ó SiO_2 han presentado una gran actividad en la alquilación. Sin embargo, el inconveniente que presentan estos catalizadores es que son muy corrosivos para el sistema de reacción y dañinos para el ambiente en caso de fuga del BF_3 [61, 62].

En el caso de resinas de intercambio Nafión en Silica, cuando fueron comparadas sus propiedades catalíticas con Zeolita β y SO_4/ZrO_2 a un nivel de conversión similar, el orden de selectividad hacia trimetilpentanos (TMP) medidos a 1 min de reacción fue Nafión/Si > Zeolita β > SO_4/ZrO_2 . Igual que otros catalizadores sólidos ácidos, la actividad del catalizador Nafión/Si decae rápidamente en la reacción de alquilación de isobutano, debido a que los sitios ácidos se desactivan por la presencia de las moléculas pesadas, formadas principalmente durante la oligomerización de la olefina [51].

Los catalizadores SO_4/ZrO_2 y sus óxidos mixtos, presentan una gran actividad para la reacción de desintegración a 1 min de reacción, produciendo una gran cantidad de productos C_5 - C_7 , siendo menos selectivos hacia hidrocarburos C_8 's y C_9 +. Esto se debe a que el catalizador de SO_4/ZrO_2 posee una fuerza muy grande en sus sitios ácidos. Como los catalizadores sólidos ácidos anteriores, la actividad del catalizador SO_4/ZrO_2 decae rápidamente en los primeros minutos de reacción como una consecuencia de la desactivación de los sitios ácidos fuertes [54]. Lo mismo se ha observado para los catalizadores $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$, $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$, [55] y WO_3/ZrO_2 [56].

Este comportamiento de la desactivación típica de los sólidos ácidos ha hecho que aún no puedan ser empleados en los procesos comerciales de alquilación. Sin embargo, se han reportado progresos en el análisis de su comportamiento a lo largo del tiempo. Un número limitado de procesos desarrollados a nivel de planta son presentados en la tabla 3 [63].

Tabla 3.

Alquilación de isobutano con butenos con catalizadores sólidos ácidos en etapa de planta piloto.

Desarrolladores del proceso	Catalizador	Tipo de reactor	Capacidad del alquilado (b/d)
Haldor Topøse A/S, Exxon Co. USA y M. W. Kellogg Co.	Ac. Triflico sobre soporte poroso	Lecho fijo con recirculación y regeneración del catalizador	0.5
Catalytica Inc. Neste Oy y Conoco Inc.	Haluro de Alúmina/circonia	No especificado. Con recirculación y regeneración del catalizador	7.0
Chevron Corp. , Chem. Research and Licensing (CR&L)	SbF ₅ en Silica ácida lavada	"Slurry"	10.0
UOP	Catalizador regenerable	No especificado. Con regeneración continua del catalizador usando H ₂	Desconocida

La corporación Conoco con su catalizador de haluro de aluminio ha hecho importantes progresos hacia la comercialización de la alquilación de sólidos ácidos. Catalytica Inc., Conoco Inc. y Neste Oy usan un catalizador promovido de haluro de alúmina/circonia. Su unidad piloto está funcionando desde 1993. Su sistema de

reacción es diferente del sistema ácido líquido actual. Conoco está tratando de mostrar un costo ventajoso de su proceso sobre el proceso ya existente de H_2SO_4 [64].

Exxon Co., Haldor Topsøe A/S y M. W. Kellogg Co. han colaborado para desarrollar procesos de alquilación que sustituyan a los procesos actuales de HF y H_2SO_4 . El catalizador superácido está soportado en un medio sólido y es mantenido libre de ASO (ácidos solubles en aceite) en la zona de reacción. El reactor puede ser operado continuamente sin interrupción para la regeneración del catalizador, el cual es regenerado y reciclado en el mismo sitio de la refinería [65].

Chevron Co. y Chemical Research & Licensing Co. han anunciado un proceso de alquilación sólido ácido basado en una sal de antimonio pentafluorada como catalizador. Con 10 b/d la unidad de prueba ha estado en operación desde 1994 en Chevron, Port Arthur, Tex. [66].

UOP está trabajando por hace ya varios años en el proceso de alquilación con sólidos ácidos. Ha desarrollado un catalizador regenerable de fase sólida y se le están haciendo pruebas de estabilidad en la planta piloto. Está desarrollando un paquete de ingeniería inicial que sea competitiva con los costos de operación de las tecnologías actuales. UOP continúa soportando la tecnología actual de HF, desarrollando una tecnología de aditivos para el HF de Texaco/UOP [67].

Mientras los procesos comerciales de alquilación de isobutano todavía tienen problemas que se consideran salvables, se está en espera de un proceso viable con catalizadores sólidos ácidos que pueda estar disponible para su licencia en unos cinco o seis años más [68].

Capítulo 2. Química de la alquilación del isobutano con olefinas ligeras

2. Química de la alquilación del isobutano con olefinas ligeras

2.1 Composición del alquilado

2.1.1 Distribución del producto de alquilación con catalizadores ácidos líquidos.

La alquilación catalítica del isobutano con olefinas ligeras (propeno, butenos, pentenos) genera una mezcla compleja de parafinas ramificadas que contiene alrededor del 20 % de C₅ – C₇, 60 – 65 % de C₈'s y 15 – 20 % de compuestos de alto peso molecular C₉₊. La fracción de C₈'s está principalmente formada por trimetilpentanos (2,2,4-TMP, 2,2,3-TMP, 2,3,4-TMP y 2,3,3-TMP) en aproximadamente 80 %, el resto de los productos C₈'s son dimetilhexanos (2,2-DMH, 2,4-DMH, 2,5-DMH, 2,3-DMH, 3,4-DMH) [69, 70].

Los mismos productos son formados utilizando diferentes olefinas, pero su proporción varía de una olefina a otra. El hecho de que isómeros específicos no sean formados, mientras que otros son inexplicablemente observados, ha servido para determinar la trayectoria preferencial de la reacción de alquilación. Se ha visto que la calidad del alquilado es mucho mejor cuando el isobutano es alquilado con n-butenos, siendo el 2-buteno el isómero preferido. Con n-butenos, los TMP's alcanzan alrededor del 70 % vol del alquilado y más del 85 % de fracción en C₈'s, siendo el 2,2,4-TMP el octano principal [71].

La distribución de productos es un poco diferente cuando HF ó H₂SO₄ son usados como catalizadores en la alquilación [72, 73]. En la tabla 4 se muestra la composición de los productos obtenidos en planta piloto, empleando HF y H₂SO₄ como catalizadores [74].

Tabla 4.

Composición de la alquilación del isobutano con 2-butenos con ácidos líquidos.

	HF	H ₂ SO ₄
Temperatura (°C)	30	10
iC ₄ /2-C ₄ [≡]	12	7.2
Tiempo de operación (min)	5	5
Composición de productos (% peso):		
C ₅ – C ₇	2.7	7.5
C ₈ 's (TMP y DMH)	93.2	88.1
C ₉ +	4.1	4.4

2.1.2 Distribución del producto en alquilación con sólidos ácidos

Durante la reacción de alquilación del isobutano con butenos usando zeolitas como catalizadores se ha visto una rápida desactivación de las mismas, lo cual produce una disminución en la selectividad hacia C₈'s saturados y aumenta la selectividad hacia C₈'s insaturados. Este rápido decaimiento de la actividad del catalizador hace muy difícil comparar las actividades y selectividades con los diferentes catalizadores cuando la obtención de productos es promediada con el tiempo [75].

Corma y col. [43] han realizado algunos experimentos que permiten llevar a cabo un análisis diferencial de los productos desde tiempos muy cortos de reacción. En la tabla 5 se muestra una comparación de los productos de alquilación obtenidos para zeolita β y SO_4/ZrO_2 a tiempos cortos de reacción [43].

Tabla 5.

Composición de la alquilación del isobutano con 2-buteno con catalizadores sólidos ácidos.

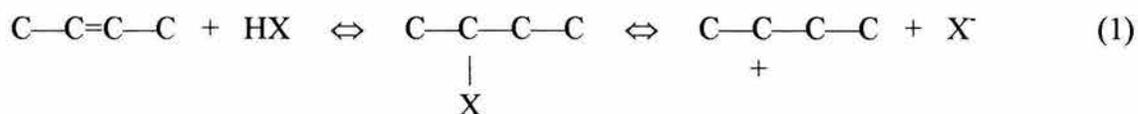
	Zeolita β	SO_4/ZrO_2
Temperatura de reacción ($^{\circ}\text{C}$)	50	50
$i\text{C}_4/2\text{-C}_4^=$	15	15
Tiempo de operación (min)	1	1
Conversión de olefina (% peso)	88	92.4
Composición de productos (% vol.):		
$\text{C}_5\text{-C}_7$	22.3	65.9
C_8 's (TMP, DMH y $\text{C}_8^=$)	58.8	27.8
C_{9+}	18.9	6.3

La alta selectividad hacia productos $\text{C}_5\text{-C}_7$ que se obtiene con circonia sulfatada es consecuencia de su gran actividad en la desintegración catalítica debido a que posee una fuerza muy elevada en sus sitios ácidos, mientras que los productos pesados C_{9+} son pocos [43].

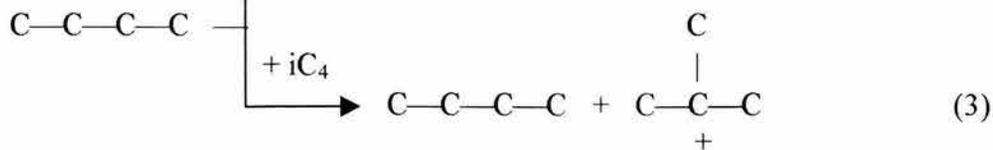
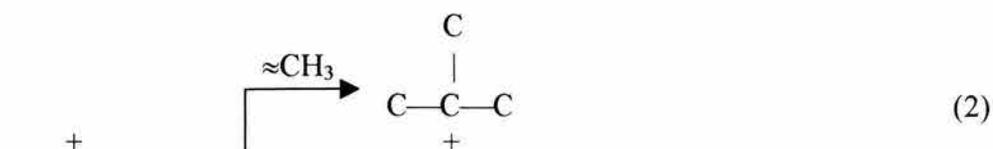
2.2 Esquema de reacción

El mecanismo de alquilación con isobutano y olefinas ligeras empleando ya sea un catalizador ácido líquido o sólido, ha sido ampliamente estudiado. La secuencia de reacciones que ocurren durante la alquilación es más compleja que un simple mecanismo de cadena como lo indica Albright y col. [76]. Existe evidencia de que durante la alquilación comercial, las olefinas reaccionan mucho más en la etapa inicial de la reacción y que el isobutano interviene en la etapa final para formar TMP's. Se ha aceptado que el mecanismo de reacción involucre una serie de reacciones consecutivas y simultáneas, que ocurren a través de intermediarios denominados carbocationes. El mecanismo del ión carbenio propuesto por Whitmore [77] ha sido exitosamente aplicado para explicar las reacciones que ocurren en las reacciones de alquilación. De acuerdo a esta teoría, el esquema de reacción general para la alquilación del isobutano con butenos puede ser considerado en cuatro pasos:

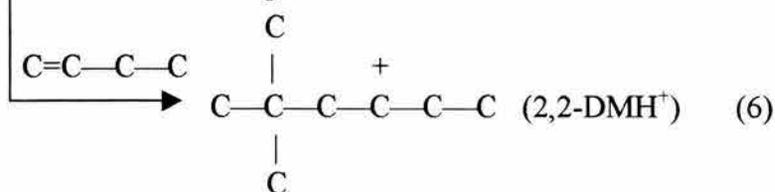
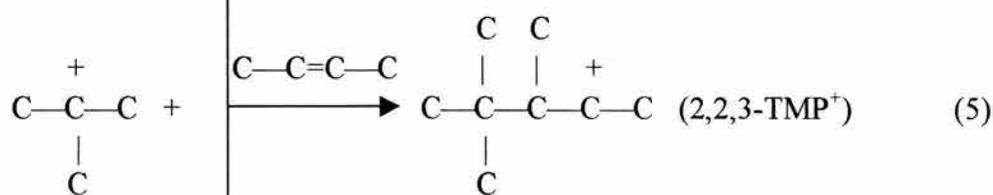
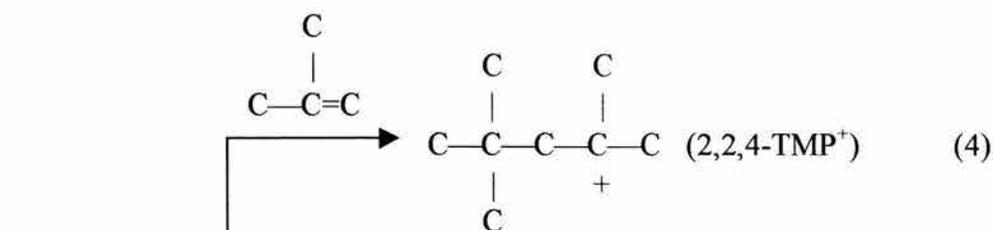
Paso 1. *Adición de un protón a la olefina.*



Con 1-buteno ó 2-buteno el carbocatión sec-butilo formado puede isomerizarse mediante una inversión del metilo o sufrir una transferencia del ión hidruro desde una molécula de isobutano, para dar n-butano y un carbocatión ter-butilo,

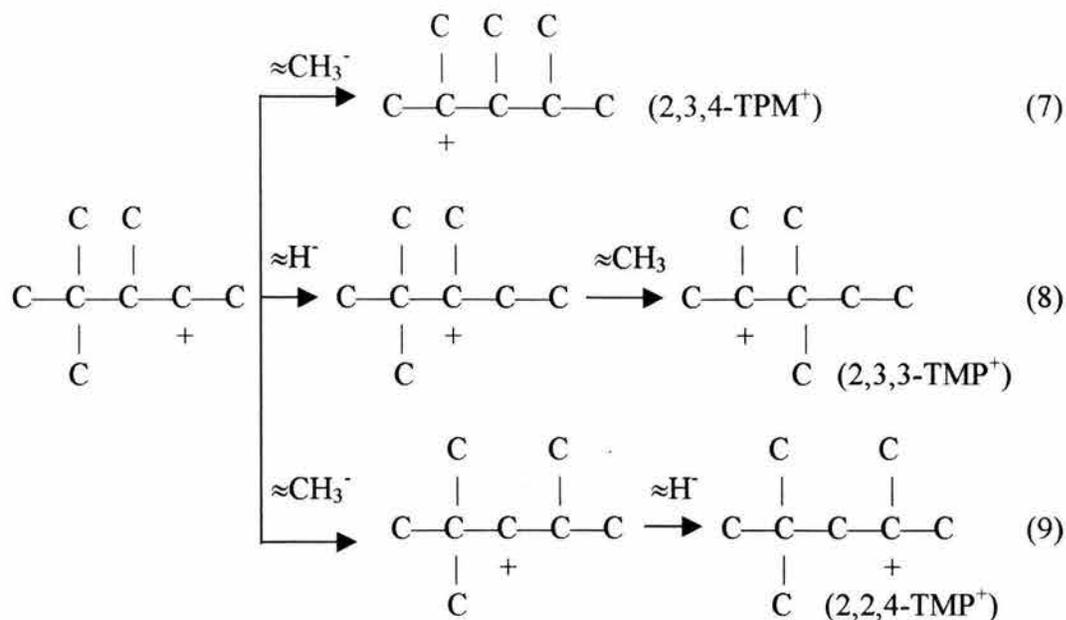


Paso 2. Adición del carbocatión ter-butilo a la olefina.



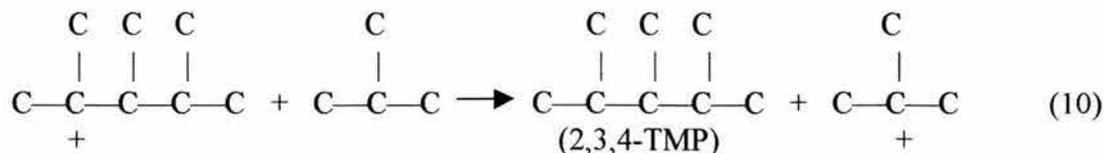
A través de la transferencia de un ión hidruro de una molécula de isobutano, los carbocationes C_8^+ ramificados obtenidos pueden formar su isoparafina correspondiente. Pero estos no son los productos primarios observados a partir de los n-butenos, así que se considera que existe una rápida isomerización de los carbocationes antes de que ocurra la saturación.

Paso 3. *Isomerización de los carbocationes C₈⁺ vía inversión de iones hidruro y metilo.*



La formación de estos iones carbenio más estables puede explicar, después de la saturación, la formación de los isómeros 2,3,4-, 2,3,3- y 2,2,4-TMP observados cuando se lleva a cabo la alquilación del isobutano con 2-buteno.

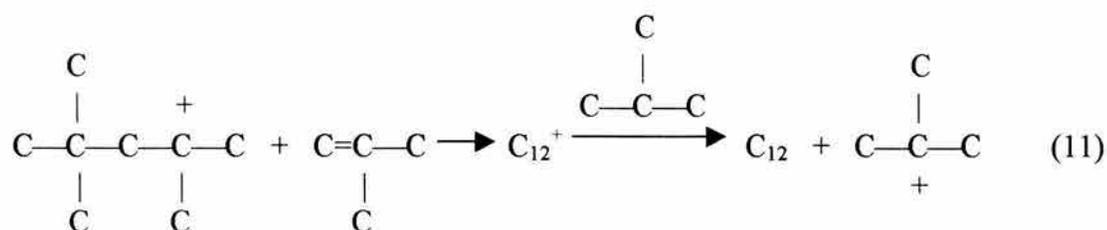
Paso 4. *Transferencia del ión hidruro desde el isobutano hacia los iones carbenio.*



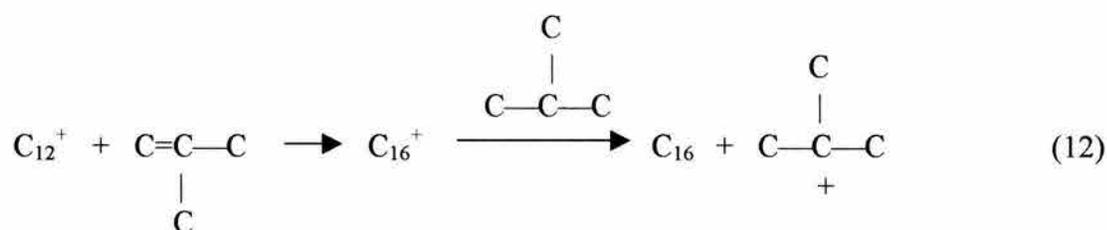
Sin embargo, éstas no son las únicas reacciones que ocurren durante la alquilación. Existen reacciones secundarias que tienden a disminuir la calidad del

alquilado, como son: polimerización, desproporción, desintegración y transferencia de hidrógeno.

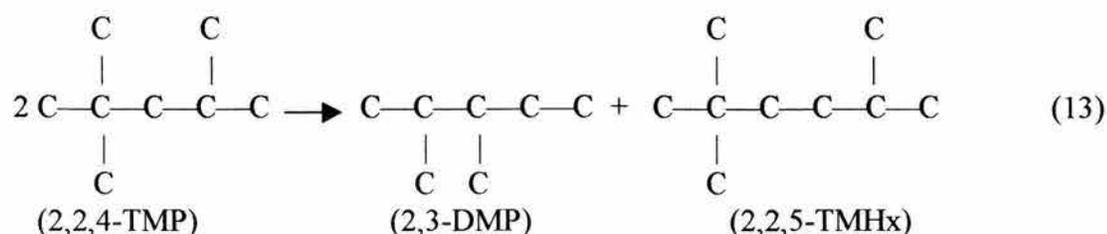
a. *Polimerización.* Resulta de la adición de una segunda olefina al carbocatión formado en la reacción primaria, como se ha visto en el paso 2 del anterior mecanismo:



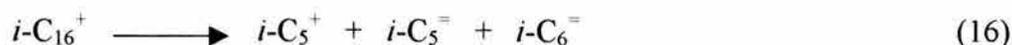
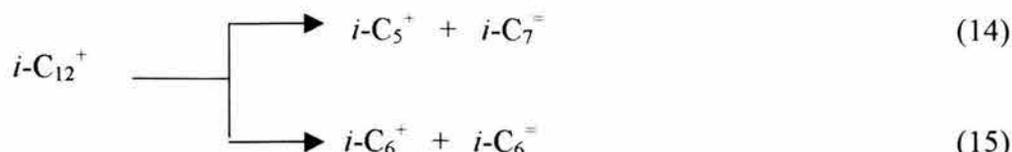
El C_{12}^+ puede seguir reaccionando con una olefina para formar un gran catión isoalquil,



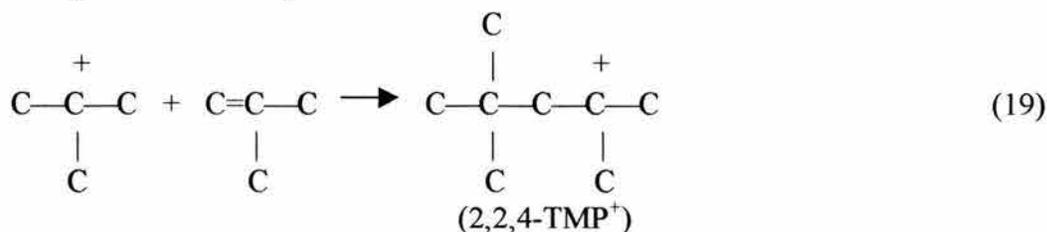
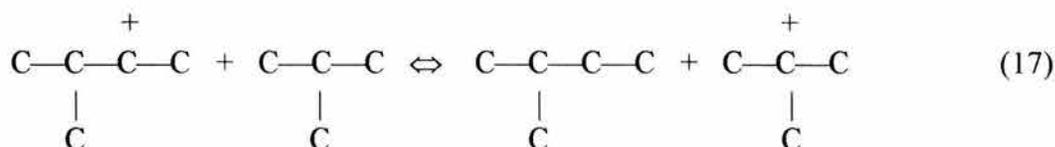
b. *Desproporción.* Esta reacción involucra a dos moléculas de isoparafina. La reacción es de transferencia de grupos.



c. *Desintegración.* Los carbocationes isoalquil grandes pueden romperse siguiendo la regla de incisión β , generando un carbocatión isoalquil más pequeño y olefinas.



d. *Transferencia de hidrógeno.* En esta reacción intervienen dos moléculas de olefina y una molécula de isoparafina. El resultado son dos moléculas, una de peso molecular mayor y otra del mismo número de átomos de carbono de la olefina.



El esquema de la reacción total es escrita como sigue:



En la figura 3 se resumen las reacciones primarias y secundarias que ocurren durante la alquilación del isobutano con butenos.

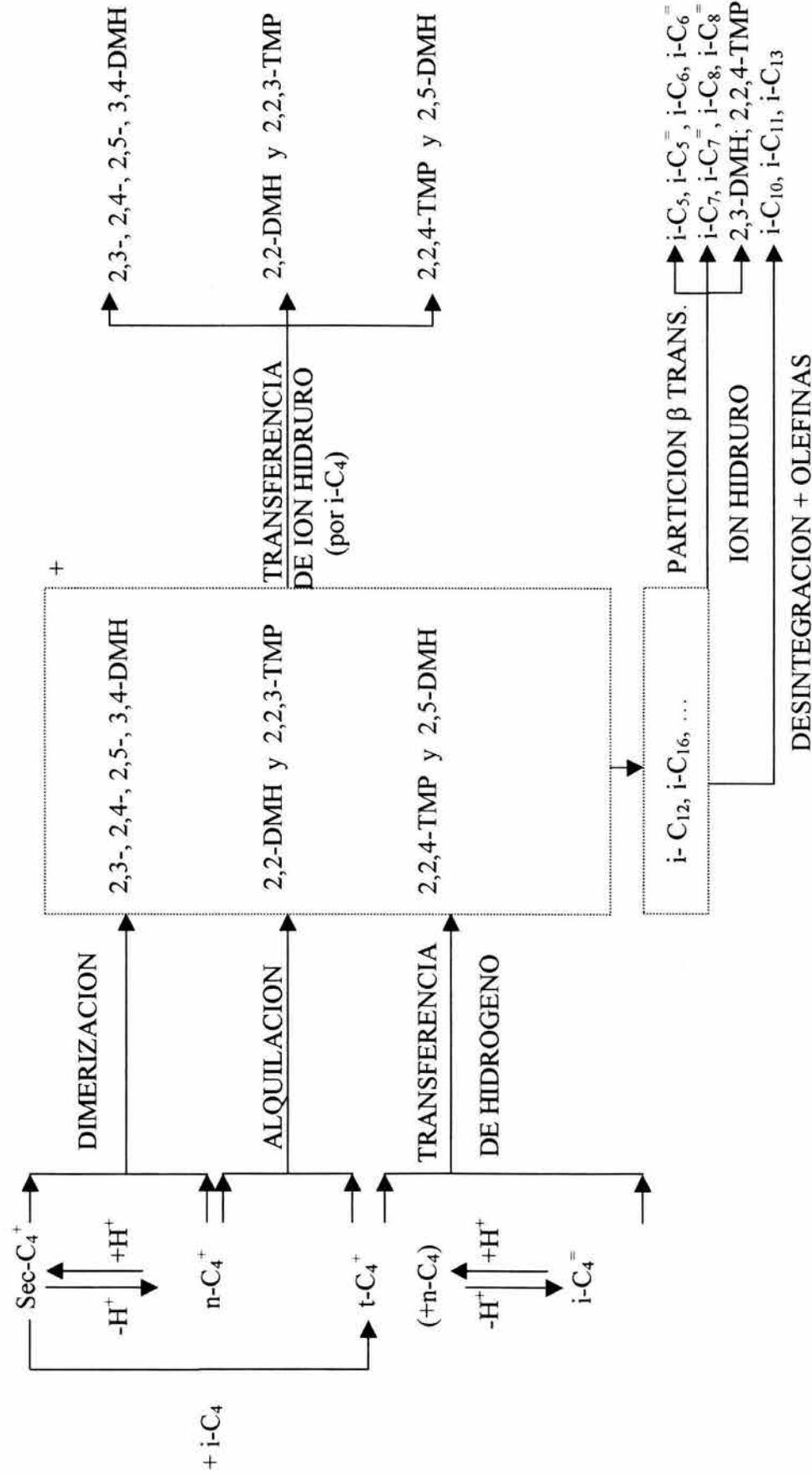
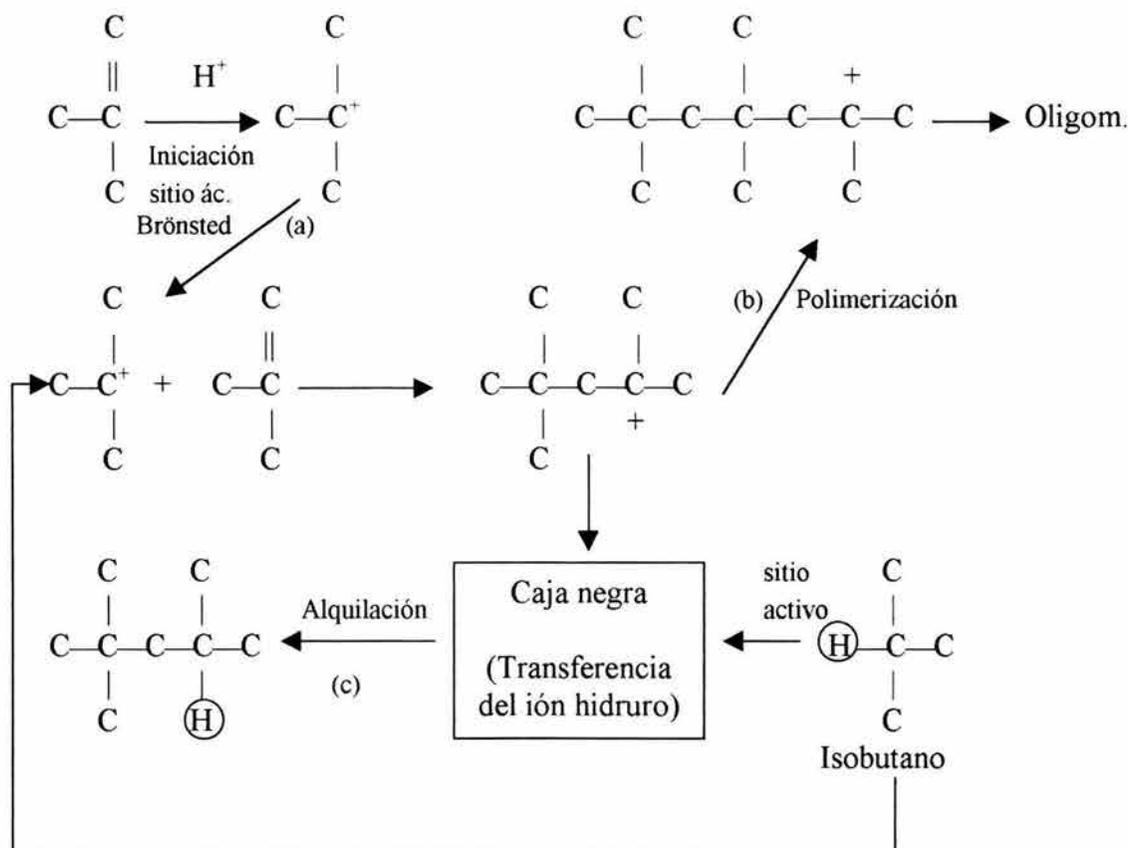


Figura 3. Esquema de reacciones de la alquilación del isobutano con n-butenos.

2.3 Papel de la catálisis ácida

El mecanismo de la reacción de la alquilación del isobutano con olefinas ligeras puede ser simplificado como sigue [79]:



En este mecanismo se puede observar que existe una mutua cooperación entre el sitio ácido Brønsted ubicado en la superficie del catalizador y el sitio activo responsable de la transferencia del ion hidruro dado por la molécula del isobutano. De acuerdo a este mecanismo de reacción no es necesario tener un gran número de sitios ácidos Brønsted, porque éstos tienden a protonar la olefina (a) durante la etapa inicial. Un exceso de sitios ácidos Brønsted podría beneficiar a la reacción lateral de polimerización (b).

Por el contrario, debe existir una razón alta del sitio activo a los sitios ácidos Brönsted para llevar a cabo la transferencia del ión hidruro y se favorezca la alquilación (c).

Puede observarse a partir del esquema que la transferencia del ión hidruro del isobutano al ión carbenio $t\text{-C}_8^+$ es el factor más importante para obtener la distribución del producto. Este es un paso determinante para la alquilación, que está en competencia con otras reacciones que se llevan a cabo al mismo tiempo, tal como la polimerización que produce oligómeros C_{9+} y la desintegración que produce moléculas más ligeras ($\text{C}_5\text{-C}_7$) [80].

Capítulo 3. Metodología experimental

3. Metodología experimental

3.1 Preparación de los sólidos ácidos

3.1.1 Circonia sulfatada

3.1.1.1 Preparación por precipitación

La circonia sulfatada (SO_4/ZrO_2) fue preparada siguiendo la metodología descrita por Arata [81]. A la solución acuosa de la sal $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.9%) en concentración de 0.4 M, se le añadió lentamente por goteo NH_4OH (Merck, 28%), agitando vigorosamente y a temperatura ambiente, hasta alcanzar un pH = 9.0 en la solución madre. El precipitado se dejó reposar por 2h, se filtró y lavó con suficiente agua deionizada hasta que no se detectaron iones de cloro en el agua de desecho. El hidróxido de circonio se dejó secar en estufa de vacío a 100 °C por 24 h. Posteriormente, el hidróxido de circonio fue molido y tamizado con malla 100 y acidulado con una solución de H_2SO_4 1 N (10 cm³ solución ácida/ g de hidróxido de circonio) dejándose agitar toda la noche. El sólido fue filtrado, lavado y secado a 100 °C por 24 h. Finalmente, se obtuvieron una serie de catalizadores de circonia sulfatada al subdividir la muestra y calcinar a diferentes temperaturas (450, 550 y 650 °C) por 3 h.

Otra serie de catalizadores circonia sulfatada fueron obtenidos al acidular el hidróxido de circonio con diferentes concentraciones de ácido H_2SO_4 (0.1 y 2.0 N) y posteriormente se calcinaron a diferentes temperaturas (450, 550 y 650 °C).

Los catalizadores de circonia sulfatada preparados por precipitación son reportados en la tabla 6.

Tabla 6.

Reporte de los catalizadores de circonia sulfatada preparados por precipitación.

Catalizador	Temperatura de calcinación (°C)	Concentración de la solución H ₂ SO ₄ (N)
1 SZ-450(2.0)	450	2.0
2 SZ-550(2.0)	550	2.0
3 SZ-650(2.0)	650	2.0
4 SZ-450(1.0)	450	1.0
5 SZ-550(1.0)	550	1.0
6 SZ-650(1.0)	650	1.0
7 SZ-450(0.1)	450	0.1
8 SZ-550(0.1)	550	0.1
9 SZ-650(0.1)	650	0.1
10 Z-650	650	0.0

La nomenclatura que se siguió para los catalizadores fue la siguiente. Por ejemplo, para el catalizador SZ-450(1.0), el SZ indica el nombre de circonia sulfatada; los siguientes tres dígitos indican la temperatura de calcinación de 450 °C; y entre los paréntesis la concentración de la solución de H₂SO₄ 1.0 N. Así se considerará para cada uno de los siguientes catalizadores de circonia sulfatada preparados por el método de precipitación. La muestra Z-650 corresponde a la circonia no sulfatada (ZrO₂) y calcinada a 650 °C.

3.1.1.2 Preparación por sol-gel

Se utilizó el método sol-gel para preparar otra serie de muestras siguiendo el método descrito por Guzmán [82]. El n-propóxido de circonio (Aldrich, 70 % en 1-propanol) fue añadido en 1-propanol en proporción 65:1 en volumen de alcóxido, seguido por agitación. El H_2SO_4 fue añadido en relación 1:10 en volumen de alcóxido y por último se añadió el agua en proporción 20:1 en volumen de alcóxido para completar la hidrólisis. La solución se agitó vigorosamente hasta alcanzar el punto de gelación. El gel se dejó reposar por 24 h y posteriormente fué calcinado a 650 °C por 3h en flujo de aire. El catalizador preparado por vía sol-gel es reportado en la tabla 7.

3.1.2 Óxidos mixtos de circonia sulfatada

Los óxidos mixtos de circonia sulfatada $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ y $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ también fueron preparados via sol-gel modificado siguiendo las especificaciones dadas por Guzmán [82] y Pérez [83].

3.1.2.1 $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$

El N-propóxido de circonio (Aldrich, 70% en 1-propanol) y tetraetilortosilicato (Aldrich, 97% en 1-propanol) fueron añadidos (en proporción de 50 a 50) a 1-propanol (99.9% de pureza) en proporción 65:1 en volumen de alcóxido, seguido por agitación. Por goteo muy lento fue añadido el H_2SO_4 en 1:10 volumen de alcóxido y luego de un periodo de prehidrólisis, se añadieron HNO_3 (Fisher, 70%) en 1:10 volumen de alcóxido y por último agua en 20:1 volumen de alcóxido para completar la hidrólisis. La solución se agitó vigorosamente hasta alcanzar el punto de gelación. El gel se dejó reposar 24 h y después se decantó el alcohol. El gel se dejó secar a 100 °C por 24 h y luego se calcinó a 650 °C por 3h con flujo de aire. El catalizador preparado es reportado en la tabla 7.

3.1.2.2 SO₄/ZrO₂/TiO₂

El N-propóxido de circonio e isopróxido de titanio IV (Aldrich, 70 % en 1-propanol) fueron añadidos (en proporción 50 a 50) en 1-propanol en proporción 65:1 vol. de alcóxido, seguido por agitación. Por goteo muy lento se añadió H₂SO₄ en 1:10 vol. de alcóxido y luego de un periodo de prehidrólisis se añadió HNO₃ en 1:10 vol. de alcóxido. Por último el agua fue añadida en 20:1 vol. de alcóxido para completar la hidrólisis. La solución se agitó vigorosamente. El gel se dejó reposar 24 h y luego se decantó el alcohol. El gel se dejó secar a 100 °C por 24 h y después se calcinó a 650 °C por 3 h con flujo de aire. El catalizador preparado es reportado en la tabla 7.

Tabla 7.

Resumen de los catalizadores de circonia sulfatada y óxidos mixtos preparados por el método de sol-gel modificado.

Catalizador	Temperatura de calcinación (°C)	Método
SZ-650 _{s-g}	650	sol-gel
SZSi-650 _{s-g}	650	sol-gel
SZTi-650 _{s-g}	650	sol-gel

3.1.3 Alúmina fluorada

3.1.3.1 γ -alúmina fluorada

El método de preparación que se siguió fue el descrito por Rosas [84]. A partir de la cantidad de alúmina a fluorar y el porcentaje teórico de flúor a depositar, se puede calcular la cantidad de fluoruro de amonio anhidro ($m_{\text{NH}_4\text{F}}$) a impregnar sobre la alúmina, empleando la siguiente ecuación:

$$m_{\text{NH}_4\text{F}} = \frac{37(\%F_{\text{teó}})(m_{\text{Al}})}{19(100 - \%F_{\text{teó}})} \quad (21)$$

donde (37/19) corresponde a la razón de pesos moleculares del NH_4F y F, respectivamente; el % $F_{\text{teó}}$ indica el porcentaje de flúor teórico a depositar; m_{Al} es la masa en gramos de alúmina a impregnar.

La γ -alúmina (pellets 1/8") se muele y tamiza con malla 100. Se deja secar a 100 °C por 24 h. Previo a la impregnación, la alúmina se pretrata a 450 °C por 6h. Posteriormente, se prepara la solución de NH_4F empleando 100 ml de agua deionizada por cada 10 g de alúmina a impregnar. Para la impregnación, se mezcla la solución de fluoruro de amonio con la alúmina y se deja agitando por 24 h. Posteriormente, se deja la mezcla agitando en ultrasonido por 2h. La mezcla se filtra, se lava con agua deionizada y se deja secar a 100 °C por 24 h. El sólido resultante es dividido en partes para ser calcinado a diferentes temperaturas (450, 500 y 550 °C) por 4 h.

Fueron preparados otros lotes de alúmina fluorada con diferentes concentraciones de flúor (% $F_{\text{teó}}$) y calcinados a 500 °C por 4h. También alúmina sin fluorar fue calcinada a 500 °C y utilizada como referencia ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-500}$). Los catalizadores preparados de alúmina fluorada son resumidos en la tabla 8.

Tabla 8.

Resumen de los catalizadores de alúmina fluorada preparados.

	Catalizador	Temperatura de	Contenido
		calcinación	de flúor nominal
		(°C)	(% peso)
1	ALF-450(1.3)	450	7.5
2	ALF-500(1.3)	500	7.5
3	ALF-550(1.3)	550	7.5
4	ALF-500(22)	500	30
5	ALF-500(6)	500	15
6	ALF-500(1.3)	500	7.5
7	ALF-500(1.4)	500	4.0
8	ALF-500(0.6)	500	2.0
9	γ -Al ₂ O ₃ -500	500	0
10	ALF-500(6)Na	500	15

La nomenclatura que se siguió para los catalizadores fue la siguiente. Por ejemplo, para el catalizador ALF-450(1.3), el ALF indica que se trata de la alúmina fluorada; los siguientes tres dígitos indican la temperatura de calcinación de 450 °C; y entre paréntesis el porcentaje de flúor real de 1.3 %. Esto se considerará para cada uno de los catalizadores preparados de alúmina fluorada. γ -Al₂O₃-500 corresponde a la alúmina sin fluorar calcinada a 500 °C.

3.1.3.2 Alúmina fluorada envenenada con sodio

El envenenamiento de la alúmina fluorada se realizó siguiendo el procedimiento descrito por Rodríguez [85]. Se tomaron 10 g de alúmina fluorada con 15 % de flúor nominal (6 % de contenido de flúor real) y se añadieron a una solución acuosa de NaHCO_3 1.5 M. La mezcla se dejó agitar por 1 h en ultrasonido, después se filtró, lavó y se dejó secar a 100 °C por 2h. La muestra se calcinó a 500 °C por 3h. La muestra se nombró como ALF-500(6)Na como es reportada en la tabla 8.

3.2 Métodos de caracterización de los sólidos ácidos

3.2.1 Fisisorción de nitrógeno

Esta prueba fue llevada a cabo en el equipo Autosorb-1C de Quantachrome. Las muestras son pretratadas in-situ a 300 °C en una celda de cuarzo conectada a una línea de vacío a 5 mTorr por espacio de 24 h. Se empleó el método B.E.T. con nitrógeno para calcular el área específica de los sólidos. Bajo la suposición de una geometría cilíndrica en la forma de los poros se calculan tanto el volumen como el diámetro de poros promedio.

3.2.2 Termogravimetría

La técnica fue empleada para investigar acerca de la transformación térmica de los sólidos. Se empleó el equipo STAR System de Mettler Toledo. Las muestras fueron tratadas en argón con una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 990 °C para el caso de la circonia sulfatada.

3.2.3 Difracción de rayos X

El análisis de las estructuras cristalinas de la circonia sulfatada y alúmina fluorada fue realizado en un difractor Siemens D500 que contiene un ánodo de CuK_α y usa una potencia de 35 kV y 30 mA. Los espectros se comparan contra la base de datos disponible en el equipo para poder identificar las fases de los sólidos.

3.2.4 Fluorescencia de rayos X

El contenido del ión (azufre ó flúor) en las muestras fue determinado en un espectrómetro secuencial Siemens SRS 3000 de dispersión de longitud de onda. El equipo cuenta con un ánodo Rh y emplea una potencia de 30 kV y 60 mA. Para el

análisis se emplea la línea característica $K_{d1,2}$ con un cristal analizador OVO55 y un colimador grueso (0.46°).

Para el análisis cuantitativo de flúor se prepararon una serie de 6 muestras estándares para poder obtener una curva de calibración del instrumento. Se empleó una serie de mezclas de γ -alúmina y AlF_3 , previamente calcinadas a $550^\circ C$ por 4 h. Con esto se obtuvo un intervalo de concentración entre 0 y 33 % de flúor. Para el análisis de azufre se prepararon 3 mezclas de circonia con sulfato de amonio, calcinadas a tres temperaturas (450 , 550 y $650^\circ C$). Los estándares así como las muestras problema (1.3 g) se secaron a $120^\circ C$ por 24 h. La curva de calibración se obtuvo aplicando una regresión lineal de la intensidad (k_{cps}) en función de la concentración del ión en las muestras (% I_{FRX}).

3.2.5 Quimisorción de amoniaco

La cantidad de sitios ácidos presentes en los catalizadores sólidos ácidos fue analizada por quimisorción con amoniaco (99.5 % de pureza) a $40^\circ C$. El equipo Autosorb-1C de Quantachrome fue empleado para llevar a cabo estas determinaciones. El equipo genera una curva en milimoles de gas absorbido por gramo de catalizador contra la presión del gas en el sistema al estar en equilibrio con el sólido. De esta curva se localiza una isoterma de adsorción, tipo Langmuir, de la cual por el método de extrapolación se calcula la cantidad total de sitios ácidos presentes.

3.2.6 Desorción de NH_3 por temperatura programada

El equipo en el que se realizan las determinaciones emplea un detector de conductividad térmica. Inicialmente, las muestras son pretratadas con un flujo de aire de $100\text{ cm}^3/\text{min}$ a $400^\circ C$ por 3h. Posteriormente, las muestras se ponen en contacto con el amoniaco (mezcla de 4 % vol /He) a temperatura ambiente y a un flujo de 150

cm³/min por 1 h. El exceso de amoniaco es removido con un flujo de He de 100 cm³/min a temperatura ambiente. El análisis de TPD es llevado a cabo con un flujo de He de 150 cm³/min siguiendo una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde la temperatura ambiente hasta 650 °C para el caso de las muestras de circonia sulfatada y hasta 550 °C para el caso de las alúminas fluoradas. También se llevó registro del análisis de TPD con ayuda de un espectrómetro de masas MAS soft Hiden Analytical.

3.2.7 Espectroscopía de infrarrojo

Los experimentos fueron llevados a cabo en un sistema de vacío de vidrio pyrex, manteniendo un vacío dinámico de 2×10^{-5} Torr. Una oblea de la muestra de 10 mm de diámetro y 20 mg de peso fue colocada dentro de la celda de IR con ventanas de KBr. La muestra fue pretratada a 400 °C por 3 h a presión atmosférica y en el caso del sólido ALF-500(6)Na la muestra se pretrató a 300 °C. Luego la muestra fue evacuada desde temperatura ambiente hasta 150 °C por 1 h o hasta alcanzar una presión de 2×10^{-5} Torr. La adsorción de las moléculas prueba (piridina o 2,6-DMPiridina) fue hecha a temperatura ambiente por 1.5 h. La desorción de las moléculas prueba fue hecha a 25, 100, 200, 300 °C. Un espectrofotómetro Bruker Vector 22 equipado con una estación de datos fue empleado para dar seguimiento al análisis IR a temperatura ambiente.

3.3 Sistema de reacción

3.3.1 Descripción del equipo

Un esquema de la unidad de reacción ISRI (In Situ Research Instruments) se muestra en la figura 4.

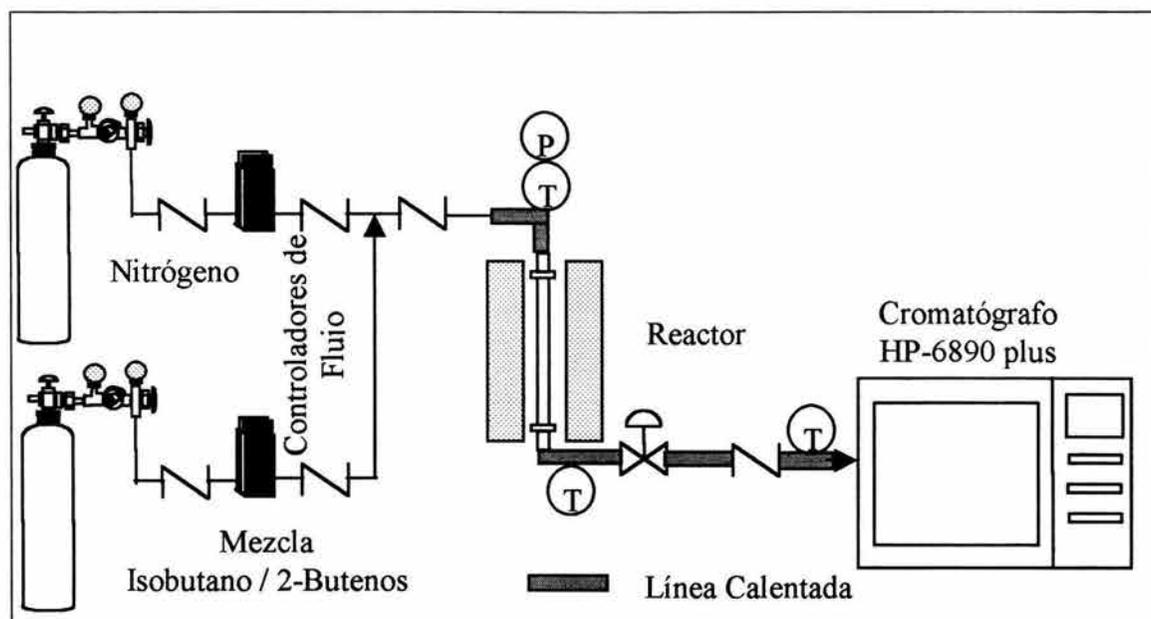


Figura 4. Representación esquemática de la unidad de reacción ISRI.

La mezcla de $iC_4/2-C_4^{\pm}$ (isobutano/cis y trans 2-butenos) es alimentada al reactor desde un cilindro conectado a un medidor de flujo y a una válvula de aguja. La mezcla $iC_4/2-C_4^{\pm}$ pasa a través del reactor de acero inoxidable hacia el lecho del catalizador, soportado éste en la parte media del reactor sobre una placa porosa de 150 mesh. Todas las líneas de alimentación y salida del reactor son calentadas a 150 °C y revestidas de aislante para evitar la condensación de los productos de

reacción. El reactor cuenta con termopar y un horno que mantiene la temperatura constante durante el tiempo de operación. La presión del sistema se controla manualmente con una válvula tipo bonete a la salida del reactor. El flujo de N_2 usado en el paso de activación del catalizador es alimentado y controlado por un regulador de flujo másico desde el equipo ISRI a través de una computadora.

Los productos de la reacción fueron analizados con un cromatógrafo de gases (GC) Agilent Technologies HP 6890 plus, equipado con un detector de ionización de flama (FID). Se empleó una columna HP-5 5% Fenil Metil Siloxano de 30 m de longitud x 320 μm x 0.25 μm nominal. Para el caso de la identificación de los productos de la reacción se usó una columna Supelco 2-4160-U Petrocol de 100 m de longitud x 250 μm x 0.5 μm nominal. Las columnas empleadas fueron capaces de resolver para las mezclas de hidrocarburos en el rango de composición de las gasolinas. En el apéndice A se presentan algunos cromatogramas obtenidos en la reacción de alquilación.

3.3.2 Condiciones de operación

La activación del catalizador para la eliminación de la humedad e impurezas fue llevada a cabo in-situ para un flujo de N_2 de 300 cm^3/min a 400 °C por 3 h. Posteriormente, el reactor fue enfriado y mantenido a la temperatura de reacción deseada. La mezcla de alimentación del isobutano (99 % pureza) y olefinas (50 % en volumen de cis y trans 2-butenos) se hizo en una proporción de 10:1 en peso.

Las condiciones de operación que se establecieron en el equipo GC Agilent para las columnas de 30 y 100 m son reportadas en la tabla 9.

Tabla 9.

Condiciones de operación establecidas en el equipo CG Agilent.

	30 m	100 m
Temperatura del inyector (°C)	250	250
Relación de split	99:1	140:1
Presión de H ₂ (psig)	8.2	25
Temperatura del detector (°C)	220	300
Flujo de gas H ₂ (cm ³ /min)	40	26
Flujo de aire (cm ³ /min)	400	285
Flujo de N ₂ (cm ³ /min)	30	27.5

Las rampas de calentamiento que se emplearon en cada una de las columnas en el equipo GC Agilent son reportadas en la tabla 10.

Tabla 10.

Rampas de calentamiento establecidas en el equipo CG Agilent.

	30 m	100 m
Isoterma	35 °C por 1.5 min	35 °C por 11.01 min
Calentamiento	40 °C/min hasta 250 °C	1.3 °C/min hasta 60 °C
Isoterma	250 °C por 1.12 min	60 °C por 14.8 min
Calentamiento		2.7 °C/min hasta 210 °C
Isoterma		210 °C por 1.0 min
Tiempo total	18.5 min	120 min

3.3.3 Identificación de los productos de reacción

La identificación de los productos de la reacción de alquilación del isobutano se realizó con base a los tiempos de retención y ayudados por el método de análisis P.I.A.N.O. [86]. Este método fue implementado en un equipo GC Varian Star 4300CX acoplado con un detector FID y una columna de 100 m de longitud Supelco Petrocol DH de sílica fundida.

Para la identificación de los productos de la reacción de alquilación se empleó alquilado de la refinería de Salamanca, creándose una base de datos para todos los productos generados en la reacción con los catalizadores empleados.

Se inyectó 1 μl de alquilado de Salamanca en el equipo GC Varian. Se obtuvieron los tiempos de retención y la identificación de cada uno de los compuestos presentes con ayuda del método P.I.A.N.O.

Luego se ajustaron las condiciones de operación del equipo GC HP Agilent para equiparar las condiciones de operación del equipo GC Varian, empleando la columna de 100 m. Se inyectó 1 μl del alquilado de Salamanca y se obtuvo el cromatograma junto con los tiempos de retención de cada uno de los compuestos. Se identificaron cada uno de los compuestos obtenidos por GC Agilent por comparación con el cromatograma y los tiempos de retención dados por GC Varian.

Una vez identificados los compuestos del alquilado de Salamanca según el cromatograma obtenido, se procedió a cambiar la columna de 100 m por la de 30 m y se ajustaron las condiciones de operación según lo anteriormente señalado en la sección 3.3.2. Esto con el fin de obtener un método de análisis más corto.

Después, se procedió a inyectar el alquilado de Salamanca y se obtuvo el cromatograma con los respectivos tiempos de retención para cada uno de los compuestos. Por comparación de los cromatogramas dados por GC Varian y GC Agilent se pudieron identificar cada uno de los compuestos del alquilado de Salamanca.

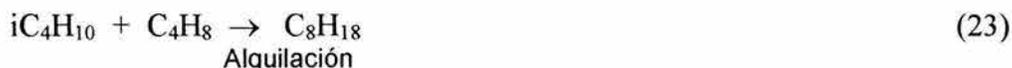
Por último, fueron inyectados compuestos puros desde C₅ hasta C₁₂ (pentano, hexano, heptano, nonano, decano y 2,2,4-TMP) en el equipo GC Agilent con la columna de 30 m con el fin de certificar los tiempos de retención de los compuestos identificados. En el apéndice B se reportan los tiempos de retención para cada uno de los compuestos que forman la base de datos de un alquilado para las columnas de 30 m y 100 m.

Dado que los compuestos obtenidos surgen de una reacción que involucra a las olefinas (cis y trans 2-butenos) el balance de carbonos se llevó a cabo según el procedimiento planteado por Rosas [84], el cual considera cuantas moléculas de olefinas están involucradas en la formación de una molécula de compuesto nuevo. Este balance de carbonos nos permitió calcular las moles de olefinas que se convierten a productos de la reacción detectados por el cromatógrafo.

$$N_{C_4H_8} = \frac{5}{4}N_{C_5} + \frac{6}{4}N_{C_6} + \frac{7}{4}N_{C_7} + N_{C_8} + 2N_{C_8=} + \frac{9}{4}N_{C_9+} + \frac{10}{4} \sum_{i=10-12} N_i \quad (22)$$

donde N_{C_i} son las moles de los productos de la reacción y N_{C₄H₈} son las moles de olefinas que se convierten a producto. En el apéndice B se realiza a manera de ejemplo, un balance de carbonos para los productos de la reacción obtenidos de un catalizador empleado.

Las moles de las olefinas (cis y trans 2-butenos) que reaccionaron fueron calculadas a partir de los productos de la reacción de alquilación por medio de un balance de masa, partiendo del siguiente esquema:



Las conversiones de las olefinas X (cis y trans 2-butenos) fueron calculadas por la siguiente ecuación:

$$X = \frac{N_{C_4H_8}^0 - N_{C_4H_8}^{sal}}{N_{C_4H_8}^0} \times 100 \quad (29)$$

siendo N^0 las moles de las olefinas (cis y trans 2-butenos) alimentadas y N^{sal} las moles de olefinas que salen en los productos de reacción. Para conocer N^0 se realiza un blanco, inyectando las olefinas (cis y trans 2-butenos) a las mismas condiciones de operación a las que se lleva a cabo la reacción.

3.4 Resultados de las caracterizaciones

3.4.1 Circonia sulfatada y sus óxidos mixtos

3.4.1.1 Características texturales

Las pruebas de caracterización por fisisorción de N_2 se llevaron a cabo en las muestras de catalizadores antes de ser empleados en la reacción. En la tabla 11 se reporta el área específica así como la porosidad de la circonia sulfatada y sus óxidos mixtos, preparados por el método sol-gel modificado.

Tabla 11.

Características superficiales de SO_4/ZrO_2 y sus óxidos mixtos, calcinados a $650\text{ }^\circ\text{C}$ y preparados vía sol-gel modificado.

Catalizador	Área específica (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Diámetro de poro (Å)
SZ-650 _{s-g}	69	0.10	61
SZSi-650 _{s-g}	135	0.12	30
SZTi-650 _{s-g}	103	0.11	24

En la tabla 11 se puede notar que SZSi-650s-g y SZTi-650s-g poseen una área superficial mayor que SZ-650s-g, lo cual indica que al incorporar un óxido (SiO_2 o TiO_2) a la circonia sulfatada se incrementa el área específica de ésta. Pajonk [87] reporta que la sílica preparada vía sol-gel es un sólido muy estable cuando es tratada a altas temperaturas en aire, así también reporta que el área específica de SZSi-650_{s-g} es mayor que la del SZ-650_{s-g}.

El volumen de poro aumenta ligeramente y existe una reducción en el diámetro de poro en los óxidos mixtos de Si y Ti con respecto a la circonia sulfatada. En general, estos catalizadores son mesoporosos, con una distribución de poro entre 20-100 Å.

En la tabla 12 se reportan los valores obtenidos para las áreas específicas de la circonia sulfatada preparada por precipitación y calcinada a diferentes temperaturas (450, 550 y 650 °C).

Tabla 12.

Áreas específicas para la circonia sulfatada, calcinada a diferentes temperaturas, preparadas por precipitación.

Catalizadores	Área específica	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)
	(m ² /g)		
SZ-450(0.1)	249		
SZ-550(0.1)	153		
SZ-650(0.1)	108		
SZ-450(1.0)	251	0.33	44.2
SZ-550(1.0)	206	0.27	46.2
SZ-650(1.0)	122	0.26	47.0
SZ-450(2.0)	129		
SZ-550(2.0)	127		
SZ-650(2.0)	118		

Se puede observar en la tabla 12 que el área superficial disminuye cuando se incrementa la temperatura de calcinación de los hidróxidos de circonia sulfatada, en los que se usó una distinta normalidad de la solución de H_2SO_4 y esto concuerda con lo reportado por otros autores [88, 89, 90]. Corma y col. [54] indican que un incremento en el tamaño del cristal de la circonia sulfatada ocurre cuando la temperatura de calcinación se incrementa, conduciendo esto a una disminución del área superficial.

Así también, en el caso de la circonia sulfatada que es calcinada a diferente temperatura y en la cual se empleó una solución 1.0 N de H_2SO_4 , se puede observar que el volumen de poro varía entre 0.26 y 0.33 cm^3/g . El diámetro de poro aumenta con el incremento de la temperatura de calcinación. Se reporta que el volumen de poro no varía en gran medida con el contenido de sulfato y con las temperaturas de calcinación entre 500 y 600 °C [91].

En la tabla 12 se aprecia el efecto que tiene el aumento de la concentración de la solución de H_2SO_4 sobre el área superficial del sólido, ya que primero se incrementa el área superficial de la circonia sulfatada con el aumento en la concentración de la solución ácida (0.1 – 1.0 N) y luego disminuye cuando la concentración de la solución de H_2SO_4 es de 2.0 N. Este comportamiento en la disminución del área superficial para altas concentraciones de la solución de H_2SO_4 es reportado por Fărcașiu y col. [99]. Para grandes contenidos de sulfato, parte de éste se mueve hacia el seno del catalizador. Estos iones de sulfato internos parecen estar aislados de la estructura de la circonia ya que no se observan líneas en el espectro de XRD que indique la presencia de la fase de sulfato de circonia. Esto explicaría la disminución del área superficial de la circonia, así como también la disminución de su acidez, como se reporta más adelante.

3.4.1.2 Contenido de azufre

En la figura 5 se reportan los valores del contenido de S y las áreas específicas en función de la temperatura de calcinación, únicamente para la circonia sulfatada en la que se empleó una solución 1.0 N de H_2SO_4 .

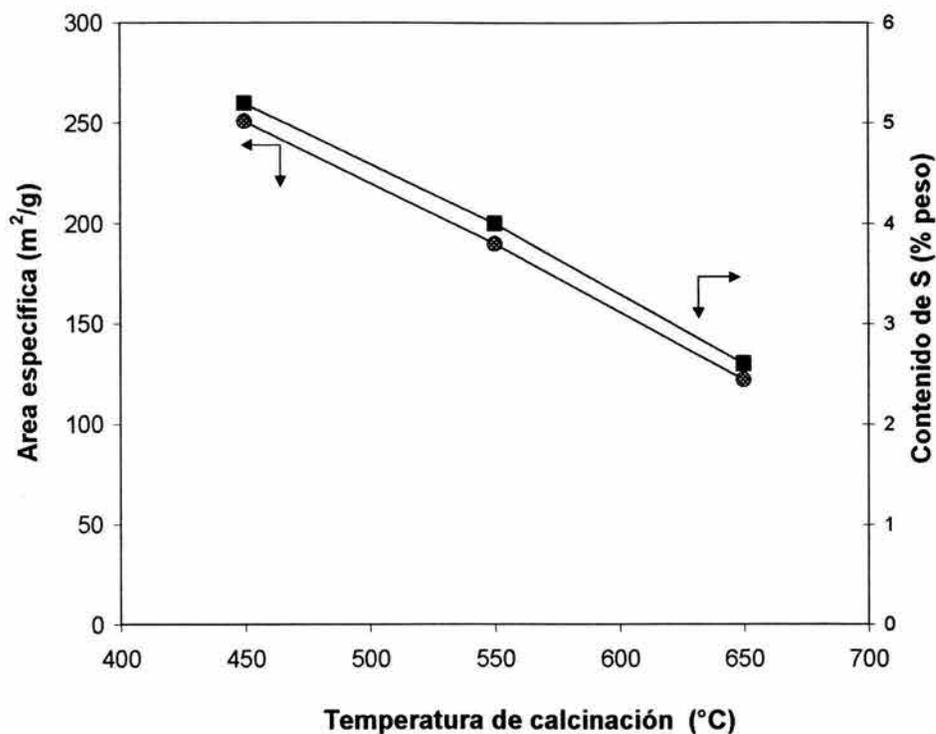


Figura 5. Variación del área específica y contenido de S con la temperatura de calcinación en SZ-T_{cal}(1.0).

Se observa que en este intervalo de temperatura de calcinación el contenido de S disminuye, como una consecuencia de la descomposición parcial del sulfato en la superficie del sólido [92, 114, 115]. Así como el contenido de S disminuye, se observa que el área superficial también disminuye casi en forma paralela.

3.4.1.3 Estabilidad térmica

En las figuras 6 y 7 se presentan las pérdidas de peso y las variaciones de estas pérdidas de peso con el tiempo para la circonia y la circonia sulfatada.

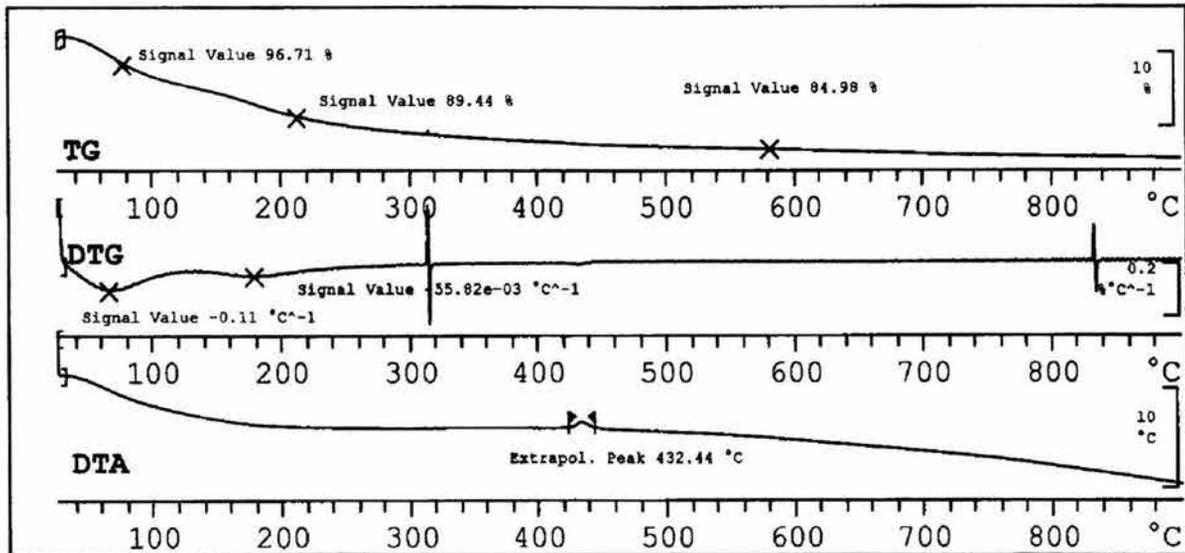


Figura 6. Análisis termogravimétrico para la circonia.

En los perfiles de la circonia se observa una pérdida de peso alrededor de los 100 °C, 200 °C y 432 °C. Se reporta que la pérdida de peso a 100 °C y 200 °C se debe exclusivamente a la eliminación de agua del sólido y a 432 °C la pérdida de peso se debe a la deshidroxilación [94]. De aquí que se plantea que la circonia formada tenga la siguiente fórmula $ZrO_2 \cdot NH_2O$ [95]. Arriba de la temperatura de 500 °C la circonia no sufre una gran pérdida de peso, por lo que se puede decir que arriba de esta temperatura ya posee una estructura cristalina estable.

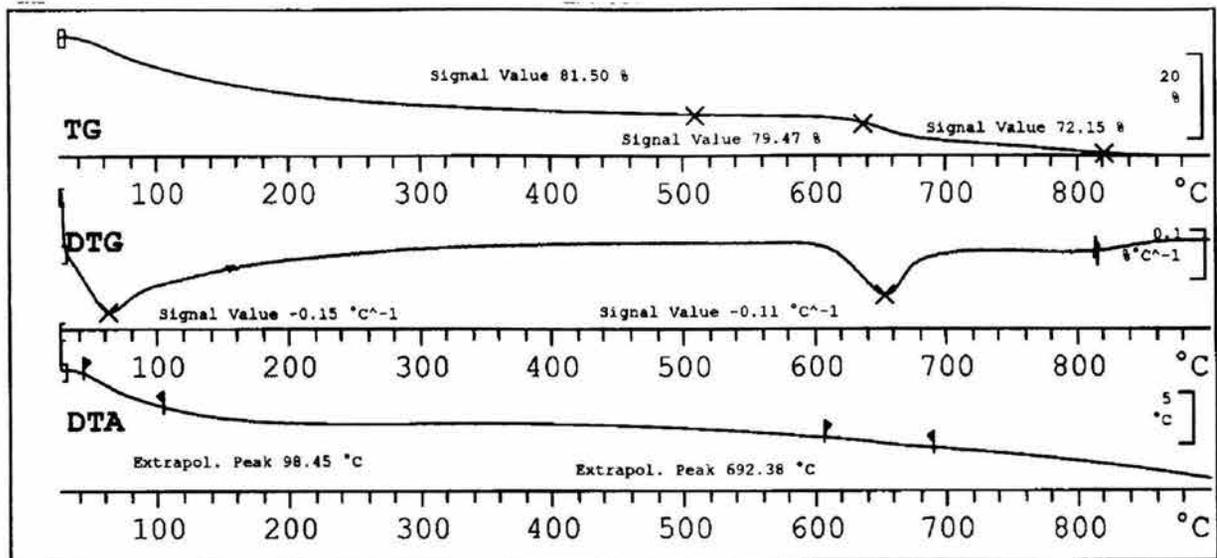


Figura 7. Análisis termogravimétrico para la circonia sulfatada.

En el caso de la circonia sulfatada se puede apreciar que existe una primera región de pérdida de peso alrededor de los 100 °C, debida principalmente a la desorción de agua molecular. Una segunda región ocurre entre los 600 – 700 °C, la cual es asociada a la pérdida de sulfato. Más allá de la temperatura de 700 °C se reporta que se presenta la descomposición del sulfato en especies de SO_3 [95, 116]. No se detecta un pico en el DTA a 432 °C, lo cual indica que el sulfato inhibe la cristalización a esta temperatura. Se observa que la cristalización ocurre arriba de la temperatura de 600 °C.

3.4.1.4 Cristalinidad

El análisis XRD para la circonia (Z-650) y circonia sulfatada (SZ-650(1.0)) es mostrado en la figura 8.

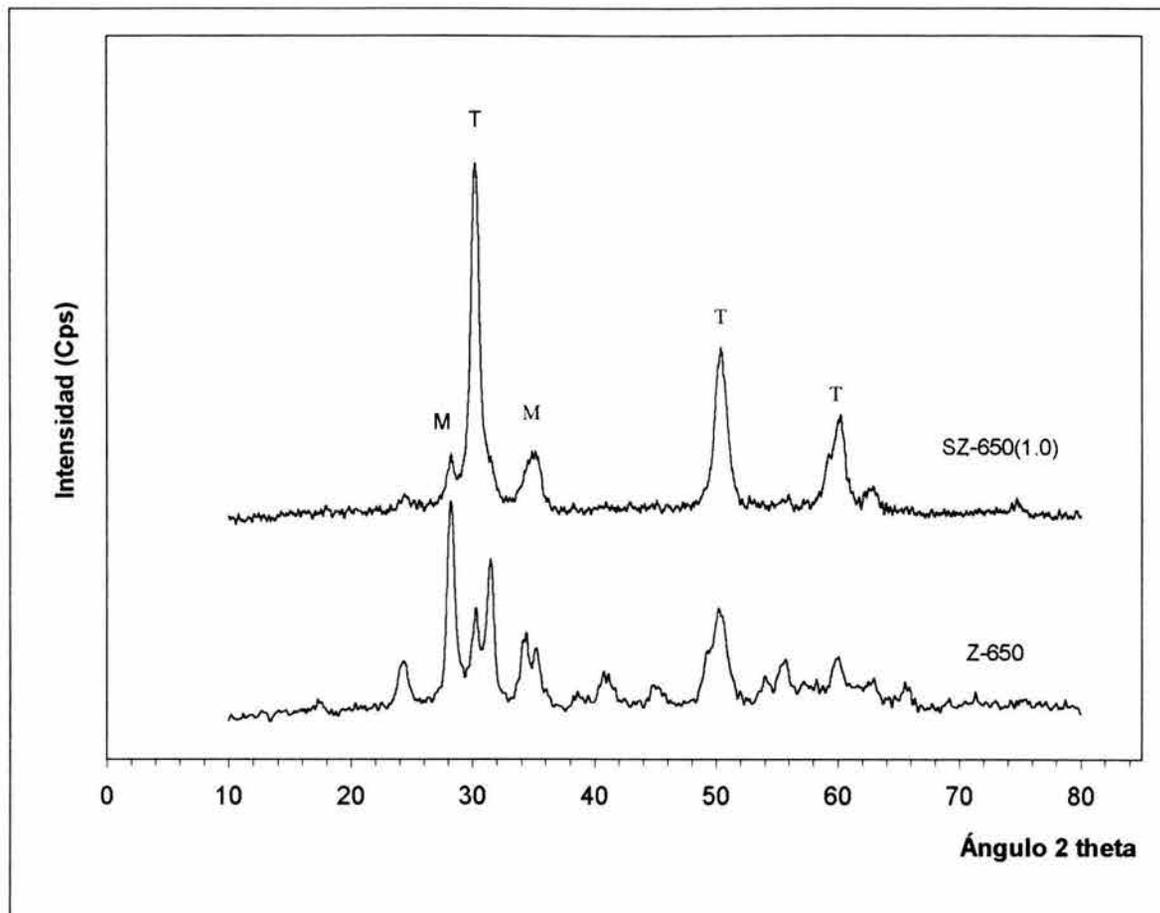


Figura 8. Perfiles XRD para la circonia y circonia sulfatada. T: circonia tetragonal, M: circonia monoclinica.

El análisis XRD confirma que la circonia está completamente cristalizada a la temperatura de calcinación de 650 °C. Su estructura consiste principalmente de fase monoclinica (M) y posee una pequeña parte de fase tetragonal (T).

En el caso de la circonia sulfatada, se observa que su estructura es diferente a la de la circonia. Para la SZ-650(1.0) la intensidad de las líneas de difracción de la fase monoclinica es mucho menor a la intensidad de las líneas de difracción de la fase tetragonal. Mientras que para la circonia (S-650) la fase monoclinica predomina. Esto concuerda con algunos autores [92, 96] que indican que la incorporación de sulfato estabiliza la fase tetragonal.

Los estudios XRD de la circonia sulfatada calcinada a diferentes temperaturas y en las cuales se empleó una solución 1.0 N de H_2SO_4 para su preparación, son reportados en la figura 9.

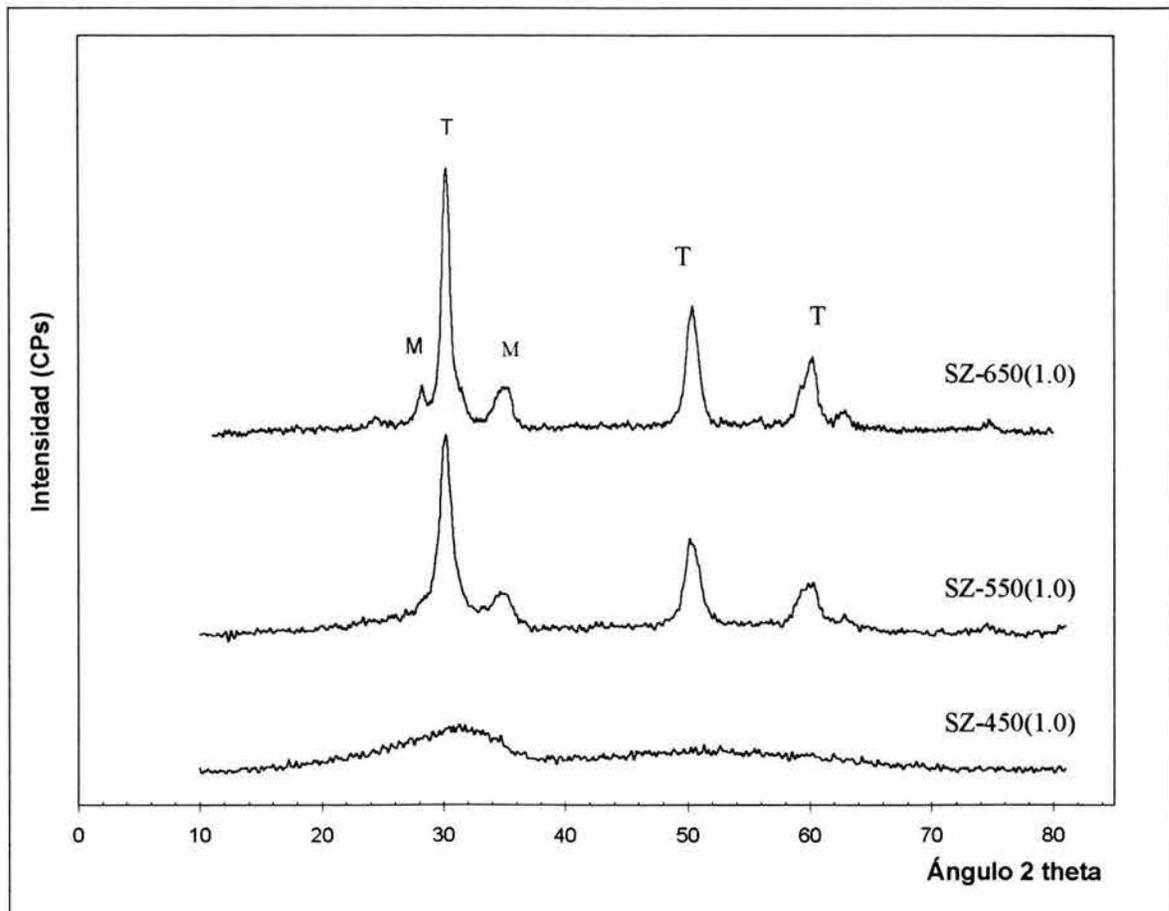


Figura 9. Perfiles XRD para las circonias sulfatadas SZ-T_{cal}(1.0).

Se observa que no existen picos en el espectro XRD de la circonia sulfatada a la temperatura de calcinación de 450 °C, en donde SZ-450(1.0) presenta una estructura amorfa. La cristalización ocurre arriba de la temperatura de 500 °C, en donde a la temperatura de calcinación de 550 °C se presenta una cristalización incompleta en SZ-550(1.0) en la que predomina la fase tetragonal ($2\theta = 30.24$) y empieza a aparecer la fase monoclinica. Se observa que a 650 °C ha ocurrido la cristalización en SZ-650(1.0) en donde predomina la fase tetragonal y está presente la fase monoclinica ($2\theta = 28.15$) [97].

3.4.1.5 Mediciones de acidez

3.4.1.5.1 Quimisorción de NH_3

Los resultados del número total de sitios ácidos (NTSA) de la circonia sulfatada y sus óxidos mixtos son reportados en la tabla 13, para las muestras calcinadas a $650\text{ }^\circ\text{C}$ y preparadas por el método sol-gel modificado.

Tabla 13.

Número Total de Sitios Ácidos de la circonia sulfatada y sus óxidos mixtos, obtenidos por quimisorción de NH_3 .

Catalizador	Número Total de Sitios Ácidos	
	(mmol NH_3/g)	($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$)
SZ-650 _{s-g}	0.4	5.7
SZSi-650 _{s-g}	0.7	5.2
SZTi-650 _{s-g}	0.6	5.6

Se observa en la tabla 13 que el mayor NTSA en (mmol NH_3/g) lo posee SZSi-650_{s-g}, seguido por SZTi-650_{s-g}. Sin embargo, al considerar las áreas específicas de cada uno de los catalizadores, se observa como el NTSA en ($\text{mmol NH}_3/\text{m}^2$) ahora es ligeramente mayor para SZ-650_{s-g}.

En la tabla 14 se reportan los resultados obtenidos del Número Total de Sitios Ácidos (NTSA) de la circonia sulfatada preparada por precipitación y calcinada a diferentes temperaturas, en la cual se emplearon diferentes normalidades de la solución de H_2SO_4 en la impregnación.

Tabla 14.

Número Total de Sitios Ácidos para la circonia sulfatada, obtenidos por quimisorción de NH_3 .

T_{calc} (°C)	Número Total de Sitios Ácidos ($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$)		
	SZ- $T_{\text{calc}}(0.1)$	SZ- $T_{\text{calc}}(1.0)$	SZ- $T_{\text{calc}}(2.0)$
450	3.4	4.4	4.9
550	4.5	4.6	3.9
650	5.8	6.6	3.6

En general, se observa en la tabla 14 que la acidez de la circonia sulfatada depende de la temperatura de calcinación y de la normalidad de la solución de H_2SO_4 empleada en la impregnación.

Cabe mencionar que la circonia sola (Z-650) no posee mucha acidez, ya que el estudio de quimisorción reporta un NTSA de $1.6 \mu\text{molNH}_3/\text{m}^2$. Este resultado concuerda con lo reportado por algunos autores, en donde el sulfato le confiere a la circonia un carácter más ácido [100, 101, 117].

También en la tabla 14, se puede observar que el NTSA de la circonia sulfatada aumenta con la temperatura de calcinación desde 450 a 650 °C para las normalidades de 0.1 y 1.0, no así para la normalidad de 2.0, en donde el NTSA de la circonia sulfatada disminuye.

Lo anterior concuerda con lo reportado por Corma y col. [5], los cuales indican que la estabilidad térmica de los sulfatos en la circonia sulfatada disminuye cuando el contenido del azufre se incrementa, probablemente porque a grandes cargas de azufre existen diferentes tipos de especies sulfato con diferentes grados de interacción con el óxido de circonia formado. De aquí que se observe que a la temperatura de calcinación de 450 °C la circonia sulfatada SZ-450(2.0) posiblemente tenga una mayor cantidad de especies sulfato, tales como grupos de sulfato solo, sulfatos poliméricos y ácido sulfúrico, que le confieran mayor acidez.

Word y Ko [91] reportan que al incrementar la carga de sulfato se obtiene una mayor pérdida del mismo durante la transición de las especies de sulfato de menor a mayor temperatura. Así vemos en la tabla 14 que a la temperatura de calcinación de 650 °C la circonia sulfatada SZ-650(2.0) posee el menor NTSA.

Fărcașiu y col. [99] reportan en su estudio que más sulfato es retenido después de impregnar con 0.5 N de H₂SO₄ que con 1.0 N de H₂SO₄. Así también mencionan que la variación de la temperatura de calcinación afecta la cristalinidad de la circonia sulfatada. Si esto se asocia con lo reportado en la tabla 14, se puede ver que a las normalidades de 0.1 y 1.0 de H₂SO₄ se obtiene un mayor NTSA en la circonia sulfatada que para la normalidad de 2.0 de H₂SO₄, a las temperaturas de calcinación de 550 y 650 °C. Es de notar que a mayor cristalinidad de la circonia sulfatada se obtiene una mayor acidez en la misma y esto ocurre a la temperatura de 650 °C.

3.4.1.5.2 Desorción de NH₃ por temperatura programada

La distribución de la fuerza ácida y el Número Total de Sitios Ácidos (NTSA) de la circonia sulfatada fue determinada por análisis de Desorción de NH₃ por Temperatura Programada (TPD-NH₃). Los resultados son mostrados en la tabla 15.

Tabla 15.

Distribución de la fuerza ácida y NTSA para la circonia sulfatada, obtenidos por análisis TPD-NH₃.

Catalizador	Distribución de la fuerza ácida (%)			NTSA (μmol NH ₃ /m ²)
	S-D	S-M	S-F	
SZ-650(0.1)	21	17	62	4.8
SZ-650(1.0)	24	4	72	6.1
SZ-650(2.0)	49	17	34	2.9

S-D: Sitios débiles (25 – 200 °C)

S-M: Sitios medios (200 – 400 °C)

S-F: Sitios fuertes (400 – 650 °C)

Este análisis de TPD-NH₃ concuerda con lo reportado por Corma y col. [5], en donde indican que la circonia sulfatada posee tres tipos de sitios ácidos: sitios débiles (25 – 200 °C), sitios medios (200 – 400 °C) y sitios fuertes (400 – 600 °C), en donde éstos últimos corresponden a sitios de gran fuerza ácida [118].

Se observa que en la circonia sulfatada a 650 °C la distribución de la fuerza ácida de sus sitios ácidos cambia con la normalidad de la solución del H₂SO₄ usada para su impregnación. La SZ-650(0.1) y SZ-650(1.0) poseen un número de sitios ácidos débiles y medios en menor proporción al número de sitios ácidos fuertes. Se observa en la tabla 15 que SZ-650(1.0) posee el mayor número de sitios fuertes. Por otro lado, la SZ-650(2.0) posee un número mayor de sitios ácidos débiles, con respecto a los otros catalizadores SZ-650(0.1) y SZ-650(1.0).

La incorporación de grandes cantidades de sulfato a la circonia (> 1.0 N de H₂SO₄) no le confiere una mayor acidez ni fuerza ácida, sino todo lo contrario. De aquí que se pueda afirmar que el contenido de sulfato no solo modifica el número total de sitios ácidos sino también su distribución en la circonia.

3.4.1.5.3 Espectroscopía de IR con piridina

La adsorción-desorción de piridina en la circonia sulfatada fue realizada con el fin de estimar el número de sitios ácidos Brønsted y Lewis, así como su fuerza. En la figura 10 se presentan los espectros IR de SZ-650(1.0) para la desorción de piridina a 25, 100, 200, 300 y 400 °C, en la región comprendida entre 1400 – 1571 cm^{-1} .

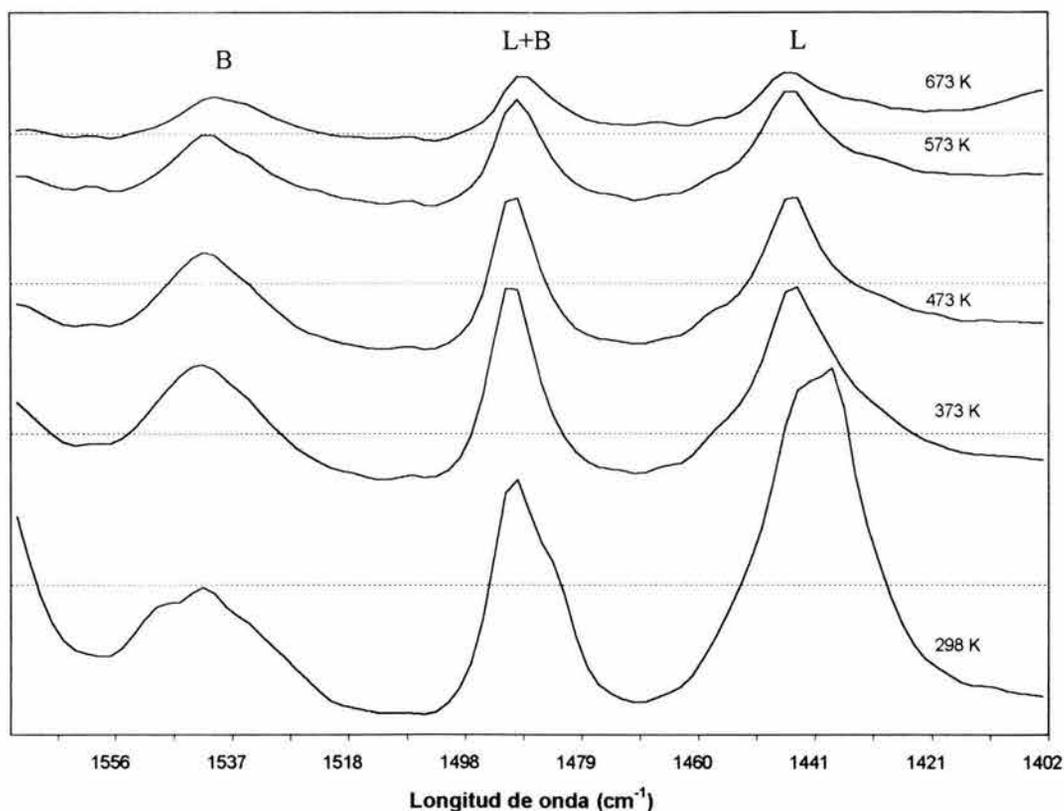


Figura 10. Espectros IR de la desorción de piridina desde temperatura ambiente hasta 400 °C para la circonia sulfatada SZ-650 (1.0).

En general se observa que SZ-650(1.0) posee: sitios ácidos Lewis localizados por la banda de interacción piridina-Lewis a 1448 cm^{-1} ; sitios ácidos Brønsted localizados por la banda de interacción piridina-Brønsted a 1542 cm^{-1} ; y sitios ácidos que pueden corresponder a sitios ácidos Lewis y/o Brønsted localizados por la banda de interacción piridina-Lewis o piridina-Brønsted a 1490 cm^{-1} . Esto concuerda bien por lo reportado por otros autores [98, 102]. En el apéndice C se presentan posibles estructuras de la circonia sulfatada.

En la figura 10 se observa también que la intensidad de las bandas de interacción de piridina con los diferentes sitios ácidos cambia cuando la desorción de la piridina se realiza a mayor temperatura. En la figura 11 se representa la variación de la intensidad de las bandas con la temperatura de desorción de la piridina.

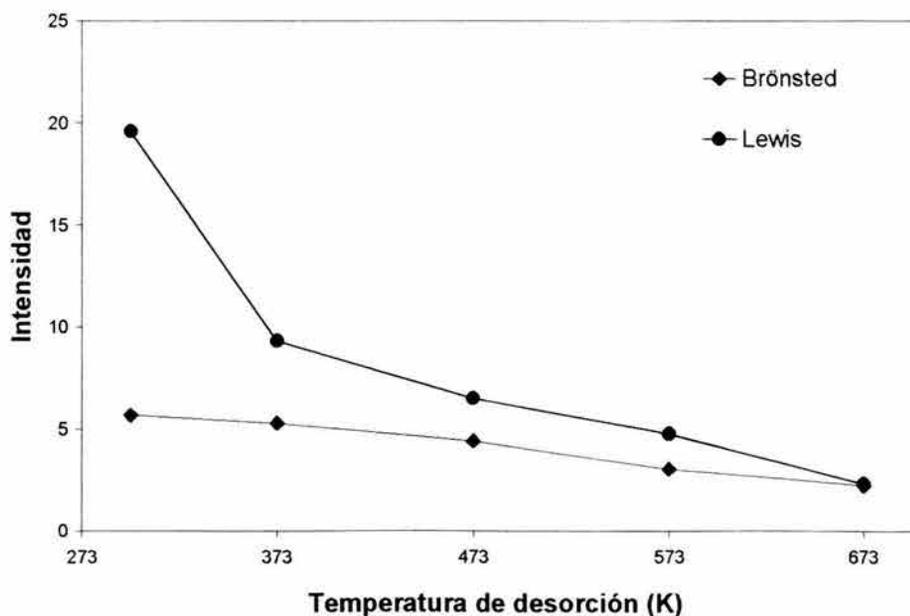


Figura 11. Variación de la intensidad de las bandas de desorción de piridina con la temperatura de desorción.

Aquí se puede apreciar que cuando la desorción de la piridina es llevada a cabo a temperatura de 298 K, la razón de los sitios ácidos Lewis a Brönsted es mayor ($L/B = 3.5$) con respecto a la razón de sitios ácidos Lewis a Brönsted a la temperatura de desorción de 673 K ($L/B = 1.0$).

La distribución de la fuerza de los sitios ácidos Brönsted y Lewis fue determinada a partir de la información mostrada en la figura 11, en donde se ha clasificado a los sitios ácidos débiles los comprendidos entre las temperaturas de desorción de piridina de 298 – 473 K, sitios medios entre 473 – 573 K y sitios fuertes a temperaturas de desorción mayor a 573 K. Estas distribuciones de los sitios ácidos son reportadas en las tablas 16 y 17 para los sitios Brönsted y Lewis, respectivamente.

Tabla 16.

Distribución de la fuerza ácida y sitios ácidos Brönsted para SZ-650(1.0), obtenidos por IR-piridina.

Catalizador	Distribución de la fuerza ácida (%)			Sitios ácidos Brönsted ^a (a.u.)
	S-D	S-M	S-F	
SZ-650(1.0)	74	15	11	21

^a Sitios ácidos calculados para 10 mg de catalizador.

S-D: Sitios débiles (298 – 473 K)

S-M: Sitios medios (473 – 573 K)

S-F: Sitios fuertes (> 573 K)

Tabla 17.

Distribución de la fuerza ácida y sitios ácidos Lewis para SZ-650(1.0), obtenidos por IR-piridina.

Catalizador	Distribución de la fuerza ácida (%)			Sitios ácidos Lewis ^a (a.u.)
	S-D	S-M	S-F	
SZ-650(1.0)	83	11	6	42

^a Sitios ácidos calculados para 10 mg de catalizador.

S-D: Sitios débiles (298 – 473 K)

S-M: Sitios medios (473 – 753 K)

S-F: Sitios fuertes (> 573 K)

Guisnet y col. [98] reportan en su estudio que los valores de los sitios Brönsted y Lewis son casi idénticos cuando la circonia sulfatada es calcinada entre 500 – 600 °C. Mientras que a mayores temperaturas de calcinación los sitios Lewis están presentes en mayor proporción que los sitios Brönsted [119]. Esto concuerda con lo reportado en las tablas 16 y 17, en donde la circonia sulfatada calcinada a 650 °C posee mayor número de sitios Lewis.

Se puede apreciar también, que la circonia sulfatada posee en gran medida sitios ácidos Lewis y Brönsted de fuerza débil-media. No se observa una gran proporción de sitios ácidos fuertes. Por otro lado, la distribución de la fuerza dada por el análisis de TPD-NH₃ mostró que la circonia sulfatada posee en su mayoría sitios ácidos fuertes (tabla 15) y esto contradice lo encontrado por el análisis de IR-piridina. Además de que no es consistente este resultado con la gran actividad que presentó la circonia sulfatada en el inicio de la reacción.

Corma y col. [5] reportan que la técnica de adsorción-desorción de piridina no es adecuada para la determinación de los sitios superácidos de la circonia sulfatada. En primer lugar porque la piridina se descompone si la temperatura de desorción es muy elevada con la cual se quiere evidenciar los sitios superácidos. En segundo lugar, el número de sitios ácidos fuertes presentes en la circonia sulfatada es muy pequeño tal que no se presenta una señal suficientemente intensa para ser detectadas por esta técnica. Por lo anterior se puede asegurar que la circonia sulfatada si posee sitios ácidos fuertes, pero estos son minoritarios, tal que no se pueden detectar a las altas temperaturas de desorción donde la piridina se descompone.

3.4.2 Alúmina fluorada

3.4.2.1 Características texturales

En la tabla 18 se reporta el área específica, diámetro y volumen de poro para cada una de las alúminas fluoradas, las cuales fueron calcinadas a 500 °C.

Tabla 18.

Características superficiales de la alúmina fluorada con diferentes contenidos de flúor y calcinada a 500 °C.

Catalizador	Área específica	Volumen de poro	Diámetro de poro
	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(Å)
ALF-500(22)	187	0.43	62
ALF-500(6)	193	0.45	69
ALF-500(1.3)	171	0.38	62
ALF-500(1.4)	182	0.40	62
ALF-500(0.6)	197	0.46	72
γ-Al ₂ O ₃ -500	199	0.47	79

Se observa en la tabla 18 como la presencia del flúor en la alúmina afecta el área específica, ya que existe una disminución de ésta a medida que el contenido de flúor aumenta hasta la concentración de 1.4 % de flúor, arriba de esta concentración el área específica aumenta alrededor del 96 % del área de la alúmina sola. Así mismo, las variaciones en el volumen y diámetro de poro de la alúmina fluorada siguen la misma tendencia que las áreas específicas. Estos resultados concuerdan muy bien con lo reportado por Mantilla-Ramírez y col. [58].

El incremento de la porosidad en la alúmina fluorada como una consecuencia de las grandes cantidades de flúor depositado en el sólido ($> 1.4 \% F$) hace se incremente su área específica, diámetro y volumen de poro.

En la tabla 19 se presenta el área específica, volumen y diámetro de poro para la alúmina fluorada, calcinada a diferentes temperaturas, la cual fue preparada con un contenido de flúor de 1.3 %.

Tabla 19.

Características superficiales de la alúmina fluorada, preparada con 1.3 % de flúor y calcinada a diferentes temperaturas.

Catalizador	Area específica	Volumen de poro	Diámetro de poro
	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(Å)
ALF-450(1.3)	187	0.43	59
ALF-500(1.3)	171	0.38	62
ALF-550(1.3)	169	0.37	63

Se observa que la temperatura de calcinación afecta el área específica de la alúmina fluorada. A medida que aumenta la temperatura de calcinación el área específica disminuye. Un comportamiento similar ocurre para el volumen de poro. En el caso del diámetro de poro se observa un incremento. Esto se debe a un incremento en el tamaño del cristal que conlleva a una disminución del área específica cuando la temperatura de calcinación aumenta.

Puede decirse que entre las temperaturas de calcinación de 500 – 550 °C ya no varían en gran medida las características texturales de la alúmina fluorada, pues solo se reduce en 1 % su área específica.

3.4.2.2 Contenido de flúor

En la tabla 20 se reportan los porcentajes en peso del flúor teórico y real en la alúmina fluorada, calcinadas todas las muestras a 500 °C.

Tabla 20.

Contenido de flúor en la alúmina fluorada, calcinada a 500 °C.

Catalizador	Contenido de flúor (% en peso)	
	Teórico	Real
ALF-500(22)	30	22
ALF-500(6)	15	6
ALF-500(1.3)	7.5	1.3
ALF-500(1.4)	4	1.4
ALF-500(0.6)	2	0.6

En general se observa que existe una gran diferencia entre el valor del contenido de flúor teórico y real, aumentando esta diferencia a medida que el contenido de flúor teórico se incrementa. Esto concuerda con lo reportado por otros autores [84, 103, 104, 105].

Esto nos lleva a decir que se pierde una buena parte del flúor durante la preparación de la alúmina fluorada y que esta pérdida es mayor cuanto más flúor se quiera depositar.

Se observa también en la tabla 20, que la alúmina fluorada posee un porcentaje de flúor alrededor del 1.4 % cuando los contenidos de flúor teóricos se encuentran entre 2 y 7.5 %. Para cargas mayores de flúor (15% ó 30 %) los valores de los contenidos reales de flúor en la alúmina se disparan más allá del 6 %.

3.4.2.3 Estabilidad térmica

En la figura 12 se presenta el análisis termogravimétrico para la alúmina fluorada ALF-500(6).

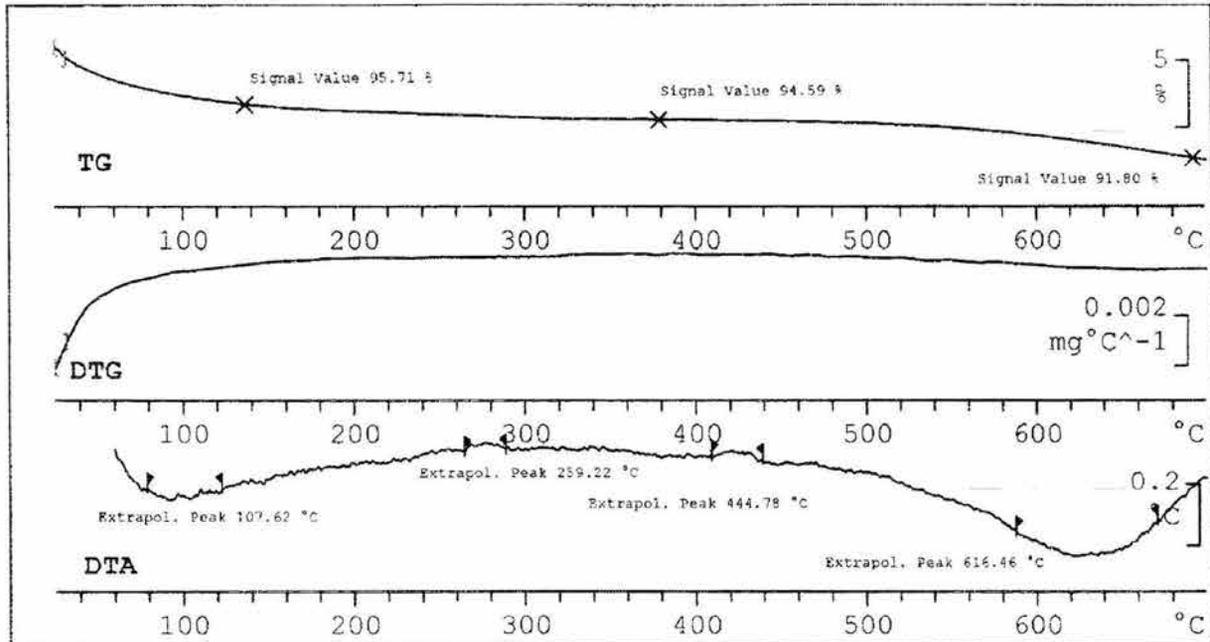


Figura 12. Análisis termogravimétrico para la alúmina fluorada ALF-500(6).

TG: Termogravimetría; DTG: Termogravimetría derivativa;
DTA: Análisis térmico diferencial.

Se observa en la figura 12 una disminución de casi 2 % en el peso de la alúmina fluorada alrededor de 120 °C. Esta pérdida de peso se relaciona con la pérdida de agua molecular [103].

Alrededor de la temperatura de calentamiento de 500 °C la alúmina fluorada ha perdido solo el 5 % de su peso original, indicando que a esta temperatura la estructura de la alúmina fluorada es estable.

3.4.2.4 Cristalinidad

El análisis XRD para la alúmina fluorada calcinada a 500 °C y en cuya preparación se emplearon diferentes contenidos de flúor teórico, es presentado en la figura 13.

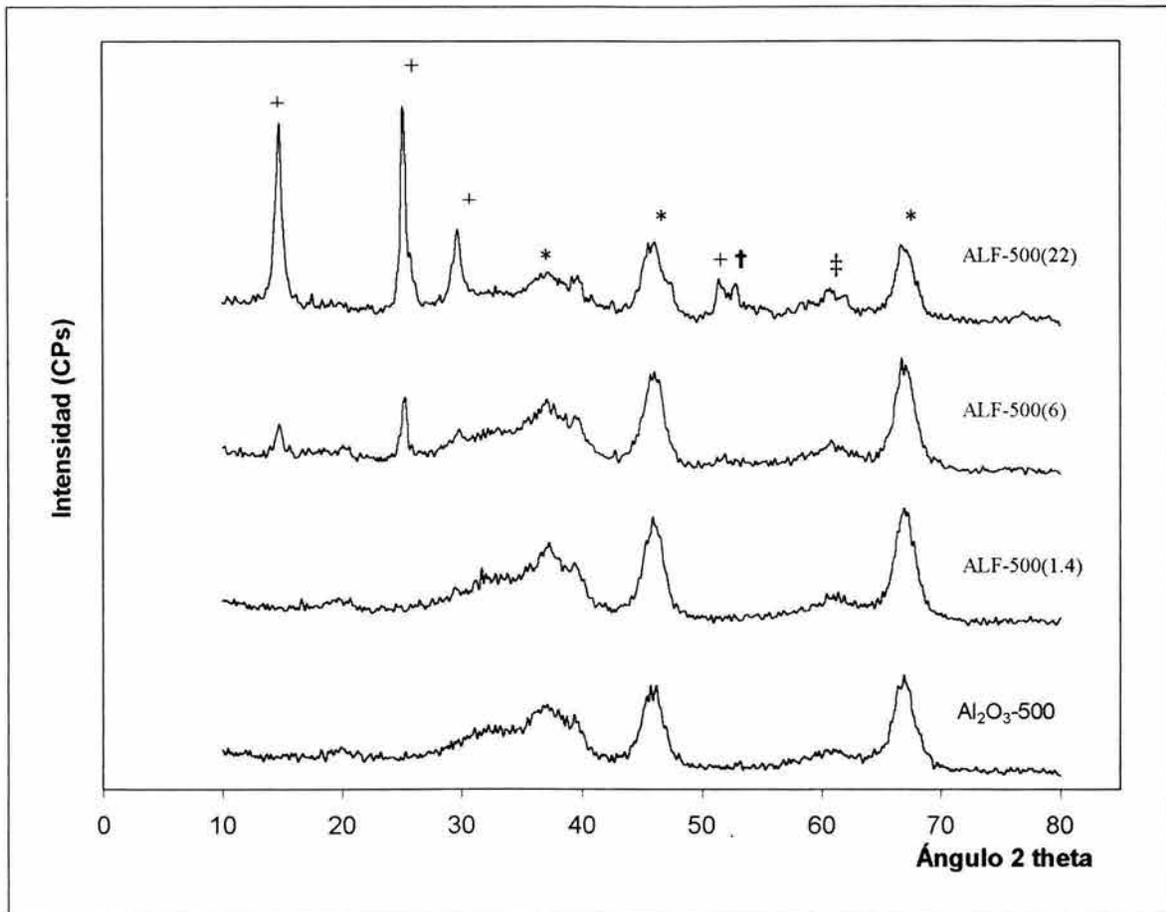


Figura 13. Perfiles XRD para la alúmina fluorada, calcinada a 500 °C y con diferentes contenidos de flúor.

Se observa en la figura 13 como los perfiles XRD varían de acuerdo al contenido de flúor depositado en la alúmina. En los cuatro perfiles es posible identificar la presencia de γ -alúmina (*) en los ángulos $2\theta = 37.5^\circ$, 46° y 67° .

Para contenidos reales de flúor arriba del 1.4 %, se observaron picos adicionales en $2\theta = 14.8^\circ$, 25.1° , 29.8° y 51.1° , siendo este último pico más pronunciado en ALF-500(22). Se reporta que estos picos son característicos del trifloruro de aluminio AlF_3 (+), más específicamente del $\text{AlF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [103, 104]. Existen picos adicionales en $2\theta = 52.5^\circ$ que corresponde al $\text{AlF}_{(3-x)}(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (†) y en $2\theta = 62.1^\circ$ que corresponde a $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ (‡).

Se observa que para contenidos reales de flúor arriba del 6 %, la alúmina fluorada ALF-500(22) presenta tres estructuras con flúor $\gamma\text{-AlF}_3$, $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ y $\text{AlF}_{(3-x)}(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, en contraste con la alúmina fluorada ALF-500(1.4) que solo presenta las bandas características de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Rodríguez [103] reporta que esto pudiera deberse a 2 cosas: que el flúor en porcentajes menores al 6 % solo ha sustituido a los grupos OH^- de la alúmina formando una monocapa sobre su superficie, o bien, que las fases cristalinas de los otros compuestos son menores a 50 Å, dimensión que requieren tener para que puedan ser detectados por la técnica de XRD.

En la figura 14 son presentados los perfiles de XRD para la alúmina fluorada calcinada a diferentes temperaturas y preparada con un contenido teórico de flúor de 7.5 % (1.3 % F real).

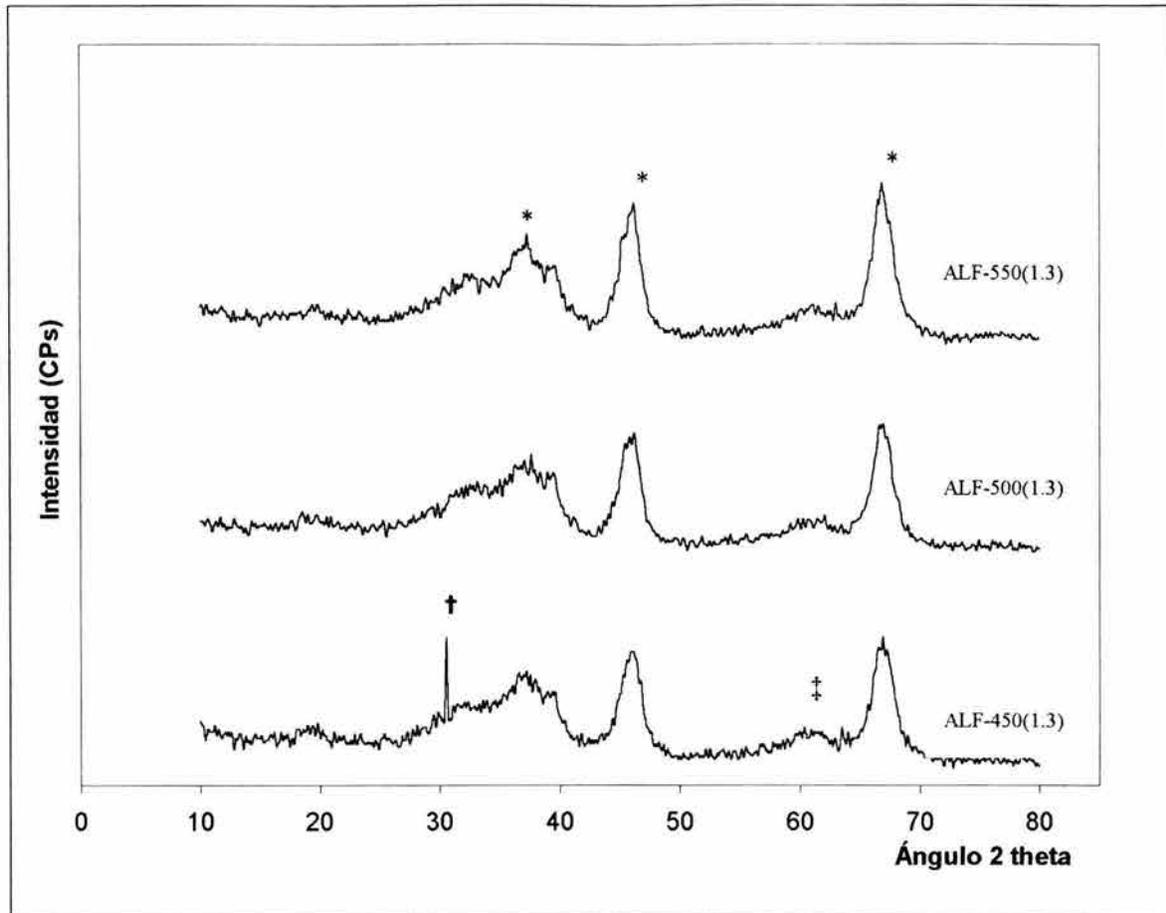


Figura 14. Perfiles XRD para la alúmina fluorada calcinada a diferentes temperaturas y contenido de flúor de 1.3 %.

Se observa en los perfiles de la figura 14 la presencia de la γ -alúmina (*) en $2\theta = 37.5^\circ$, 46° y 67° . La intensidad de estos picos aumenta conforme aumenta la temperatura de calcinación. También, se observa que existe un pico a $2\theta = 62.1^\circ$ que corresponde a la presencia de $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ (‡).

Para la muestra calcinada a 450 °C ALF-450(1.3) es notorio el pico en $2\theta = 31^\circ$ el cual correspondería a especies altamente hidratadas de los compuestos de F/Al₂O₃ (†) representadas por AlF_(3-x)(OH)_xnH₂O, AlF₃·3H₂O y γ -AlF₃ [103].

Es de notar que se obtiene ya una estructura cristalina bien definida para la alúmina fluorada a la temperatura de calcinación de 500 °C, ya que a temperaturas mayores (550°C) se obtiene casi el mismo espectro.

3.4.2.4 Mediciones de acidez

3.4.2.5.1 Quimisorción de NH_3

Los resultados del Número Total de Sitios Ácidos (NTSA) son reportados en la tabla 21 para la alúmina fluorada la cual fue preparada con diferentes contenidos de flúor y calcinada a 500 °C.

Tabla 21.

Número Total de Sitios Ácidos para la alúmina fluorada, preparada con diferentes contenidos de flúor y calcinada a 500 °C, obtenidos por quimisorción de NH_3 .

Catalizador	Contenido real de Flúor (%)	Número Total de Sitios Ácidos	
		(mmol NH_3/g)	($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$)
ALF-500(22)	22	0.20	1.1
ALF-500(6)	6	0.44	2.3
ALF-500(1.3)	1.3	0.27	1.6
ALF-500(1.4)	1.4	0.40	2.1
ALF-500(0.6)	0.6	0.10	0.7
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-500}$	0	0.10	0.4
ALF-500(6)Na	6	0.20	0.9

En la tabla 21 se observa un incremento en el NTSA de la alúmina fluorada a medida que aumenta el contenido de flúor en la misma. Para contenidos de flúor mayores al 6 % se observa una disminución del NTSA.

Para la alúmina fluorada que es envenenada con sodio ALF-500(15)Na se observa que su acidez disminuye casi a la mitad. Esto concuerda bien con lo reportado por otros autores [84, 85, 107, 120].

En la tabla 22 se reporta el NTSA para la alúmina fluorada, calcinada a diferentes temperaturas y en la cual se empleó un contenido de flúor de 7.5 % para su preparación.

Tabla 22.

Número Total de Sitios Acidos para la alúmina fluorada, calcinada a diferentes temperaturas, obtenidos por quimisorción de NH_3 .

Catalizador	Número Total de Sitios Acidos	
	(mmol NH_3/g)	($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$)
ALF-450(1.3)	0.31	1.7
ALF-500(1.3)	0.27	1.6
ALF-550(1.3)	0.15	0.9

En general se observa en la tabla 22 que el NTSA disminuye conforme aumenta la temperatura de calcinación. A la temperatura de calcinación de 550 °C se observa una gran disminución del NTSA, alrededor del 44 %, debido principalmente a una mayor deshidratación y deshidroxilación en la superficie de la alúmina fluorada ALF-550(1.3) [58].

Así, a la temperatura de calcinación de 450 °C la alúmina fluorada tiene un NTSA mayor y esto se puede deber a que en su superficie se encuentren más especies hidratadas $\text{AlF}_{(3-x)}(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$. De tal forma que a temperaturas arriba de 500 °C existen más especies del tipo $\text{AlF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ó AlF_3 que le confieren a la alúmina menor acidez.

3.4.2.5.2 Desorción de NH₃ por temperatura programada

En la tabla 23 se presenta el Número Total de Sitios Acidos obtenidos por análisis de desorción de NH₃ por temperatura programada (TPD-NH₃) para la alúmina fluorada con diferentes contenidos flúor y calcinada a 500 °C.

Tabla 23.

Número Total de Sitios Acidos para la alúmina fluorada calcinada a 500 °C, obtenidos por TPD-NH₃.

Catalizador	Contenido real de flúor (%)	Número Total de Sitios Acidos	
		(mmol NH ₃ /g)	(μmol NH ₃ /m ²)
ALF-500(22)	22	0.19	1.0
ALF-500(6)	6	0.44	2.3
ALF-500(1.3)	1.3	0.27	1.6
ALF-500(1.4)	1.4	0.40	2.2
ALF-500(0.6)	0.6	0.10	0.5
γ-Al ₂ O ₃ -500	0	0.09	0.4
ALF-500(6)Na	6	0.19	1.0

Los valores del NTSA reportados por el análisis de TPD- NH_3 resultan ser muy similares a los reportados por el análisis de quimisorción.

En las figuras 15 a y b se presentan los análisis de TPD- NH_3 cuando se hace un seguimiento de la desorción del NH_3 con un detector de conductividad térmica y cuando se realiza con un espectrómetro de masas. Esto se realizó con el fin de demostrar que con ambos estudios se obtienen resultados similares, ya que se obtiene el mismo número de picos en la desorción del NH_3 , no importando la temperatura inicial de arranque.

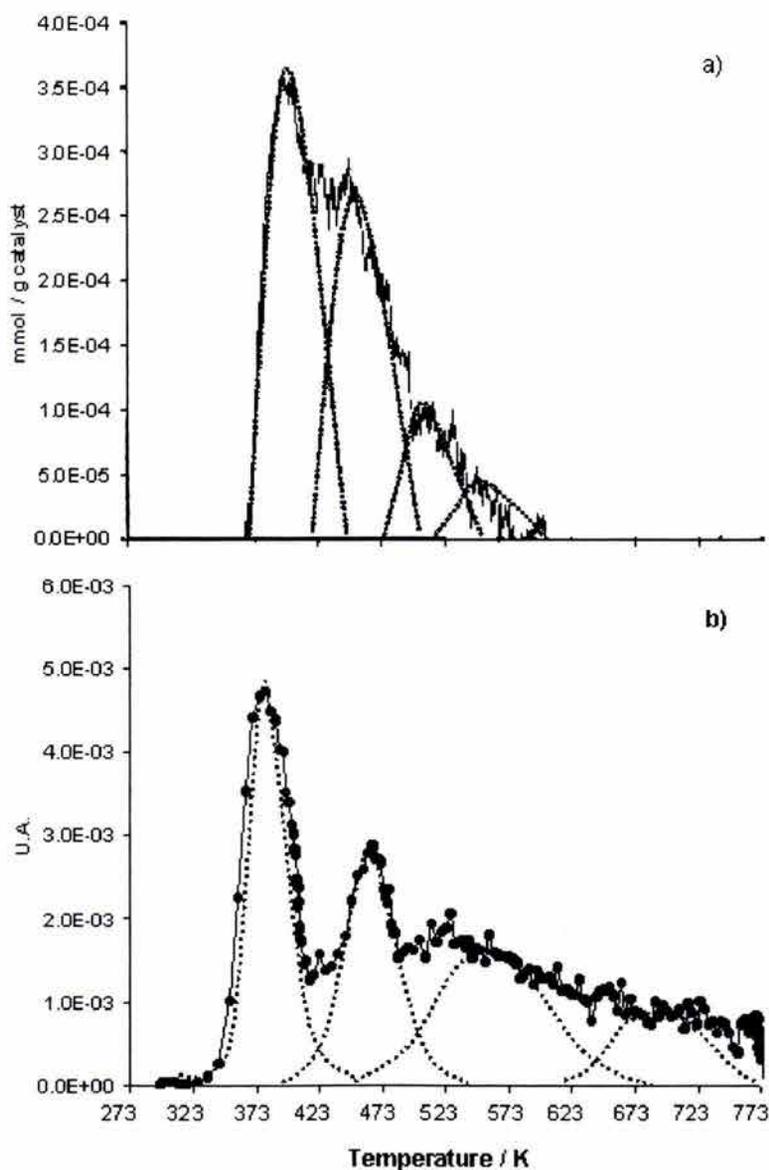


Figura 15. TPD-NH₃ para la alúmina fluorada ALF-500(6). (a) Desorción seguida con detector de conductividad térmica desde 25 °C; (b) desorción seguida con espectrómetro de masas desde temperatura de reacción de 80 °C.

En las figuras 15 a y b se pueden observar 4 picos de desorción del NH_3 en la alúmina fluorada, los cuales estarían cada uno relacionados a la fuerza del sitio ácido al que esté anclado el NH_3 . Estos picos se localizan en los siguientes rangos de desorción: 323 – 423 K, 423 – 493 K, 493 – 533 K y 533 – 573 K.

Se observa en la figura 15 que la alúmina fluorada presenta una distribución de su fuerza ácida muy pronunciada debajo de la temperatura de desorción de 493 K, arriba de la cual la distribución de su fuerza ácida disminuye en forma paulatina. Este patrón de comportamiento también es observado para las otras muestras de alúmina fluorada ALF-500(1.3) y ALF-500(1.4) cuyos análisis de desorción de NH_3 son presentados en la figura 16.

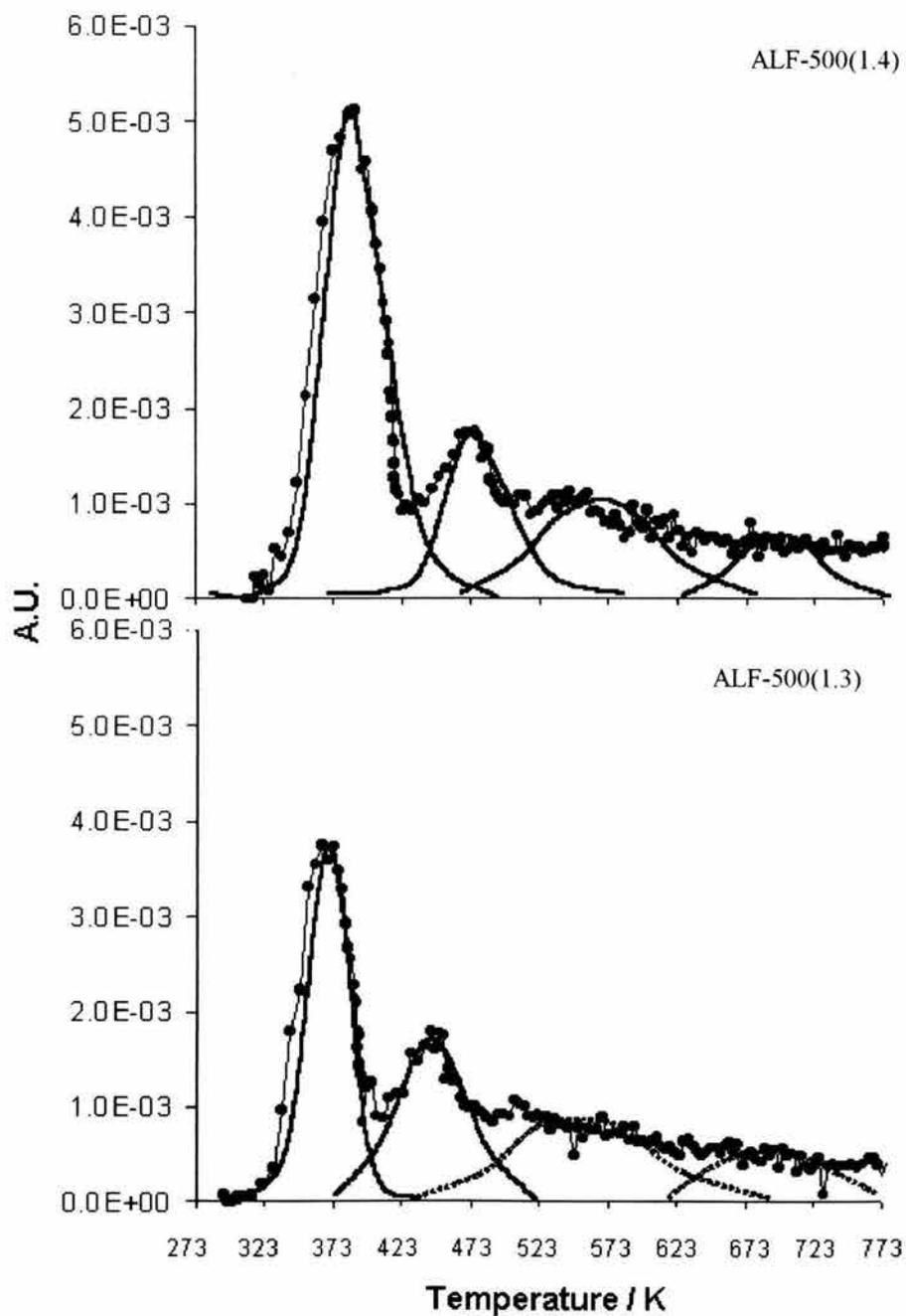


Figura 16. TPD-NH₃ para las alúminas fluoradas ALF-500(1.3) y ALF-500(1.4).

En la figura 17 se presentan los análisis de TPD-NH₃ para la alúmina fluorada ALF-500(6) y para la alúmina fluorada envenenada con sodio ALF-500(6)Na.

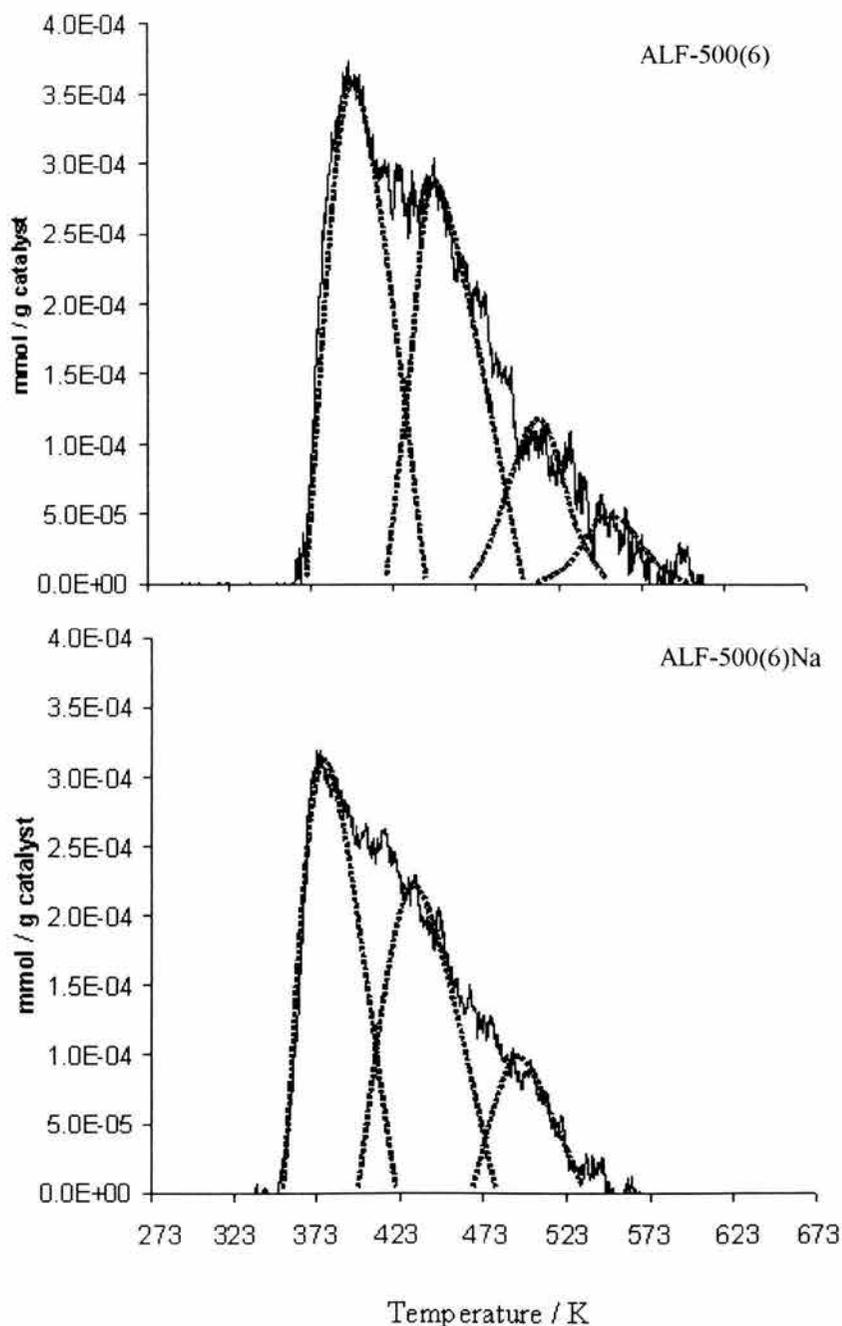


Figura 17. TPD-NH₃ para las alúminas fluoradas ALF-500(6) y ALF-500(6)Na, seguido por detector de conductividad térmica.

Se observa en la figura 17 que la distribución de la fuerza de los sitios ácidos en ambas alúminas no es la misma. Mientras que en el análisis de ALF-500(6) se presentan 4 picos, en el análisis de ALF-500(6)Na aparecen sólo 3.

Tal y como se había observado en la tabla 23, en donde la acidez total del ALF-500(6)Na disminuye casi un 40 % con respecto a ALF-500(6), también aquí en el análisis de la figura 17 se observan únicamente 3 picos entre el rango de temperaturas de 323 – 523 K. El pico de alta temperatura ha desaparecido del espectro de la alúmina fluorada envenenada con sodio. Sin embargo, la distribución de la fuerza ácida de los 3 picos es casi similar al de la alúmina fluorada ALF-500(6).

En la tabla 24 se reportan las áreas relativas obtenidas de los picos de desorción del NH_3 , para algunas alúminas fluoradas estudiadas aquí.

Tabla 24.

Áreas relativas a los picos de desorción del NH_3 para la alúmina fluorada, por análisis de TPD- NH_3 .

Catalizador	NTSA ^a $\left[\frac{\mu\text{mol NH}_3}{\text{m}^2} \right]$	Núm. de picos ^b	Áreas relativas a los picos de desorción del NH_3 (%) ^c			
			363-433 K	423-493 K	473-533 K	523-573 K
ALF-500(22)	1.0	-	-	-	-	-
ALF-500(6)	2.3	4	48	30	16	6
ALF-500(1.3)	1.6	4	40	26	23	11
ALF-500(1.4)	2.2	4	39	28	22	11
ALF-500(0.6)	0.5	-	-	-	-	-
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-500}$	0.4	4	24	39	33	5
ALF-500(6)Na	1.0	3	50	37	13	0

^a Desorción seguida con detector de conductividad térmica, desde 25 °C.

^b Picos extrapolados según la figura 13.

^c Desorción seguida con espectrómetro de masas, desde 80 °C.

Se observa en la tabla 24 que las áreas relativas de la alúmina fluorada ALF-500(1.3) y ALF-500(1.4) son muy similares entre sí, en las cuales el contenido de flúor es casi el mismo para ambas, lo cual nos indica que la distribución de la fuerza ácida es similar en estos catalizadores.

Existen diferencias significativas en las áreas relativas entre 523 – 573 K de las alúminas fluoradas con respecto a la alúmina sola, ya que se observa que para ALF-500(6) el área relativa del pico es casi igual al de la alúmina sola, mientras que para ALF-500(1.3) y ALF-500(1.4) sus áreas relativas son casi el doble que el de la alúmina sola.

También se observa la desaparición del área relativa al pico de desorción entre 523-573 K en ALF-500(6)Na con respecto a ALF-500(6), en donde las áreas de los tres picos presentes en ALF-500(6)Na conservan la misma distribución de la fuerza ácida dado en ALF-500(6).

El análisis de TPD-NH₃ no solo nos da información acerca del NTSA, sino también de la distribución de la fuerza ácida. Tal es el caso de los catalizadores ALF-500(1.4) y ALF-500(6) que poseen casi el mismo NTSA, sin embargo el análisis TPD-NH₃ nos revela que ambos catalizadores poseen una distribución de su fuerza ácida diferente entre sí y que por ende presentan una actividad catalítica y selectividad diferente en la reacción de alquilación, como se verá más adelante.

A bajos contenidos de flúor (< 1.4 % F) la fuerza de los sitios ácidos que se obtiene es mayor que a altos contenidos de flúor. Esto revela la importancia de la relación de Al₂O₃ con las diferentes concentraciones del NH₄F, que hace que se formen diferentes tipos de especies de AlF₃ que le confieren a la alúmina fluorada una distribución y fuerza ácida diferente. Esto se verá reafirmado con el siguiente estudio de espectroscopía de IR empleando moléculas de prueba de piridina y 2,6-dimetilpiridina en la alúmina fluorada.

3.4.2.5.3 Espectroscopía IR con piridina y 2,6-dimetilpiridina

La fuerza de los sitios ácidos Brønsted y Lewis fue determinada por separado. La presencia de sitios ácidos Lewis sobre la alúmina fluorada fue determinada por análisis de IR de piridina adsorbida, mientras que la determinación de los sitios ácidos Brønsted fue llevada a cabo por análisis IR con 2,6-dimetilpiridina (2,6-DMP). Esto debido principalmente a la baja cantidad de sitios ácidos Brønsted observados en las alúminas fluoradas. La detección de los sitios ácidos Brønsted empleando 2,6-DMP es posible debido a su basicidad muy fuerte (el 2,6-DMP posee un $pK_a = 6.15$ que es mayor al de la piridina con $pK_a = 5.25$) [106].

En la tabla 25 se reporta el número total de sitios ácidos Lewis así como su distribución por adsorción de piridina a 25 °C y desorción a diferentes temperaturas seguida por espectroscopía IR.

Tabla 25.

Acidez de la alúmina fluorada, determinada por adsorción de piridina a 25 °C y desorción a 25, 100, 200 y 300 °C, por espectroscopía IR.

Catalizador	Sitios Lewis ^a (a.u.)	Distribución de los sitios Lewis (%)		
		S-D ^b	S-M	S-F
ALF-500(6)	5.14	41	22	37
ALF-500(1.4)	3.15	46	22	31
γ -Al ₂ O ₃ -500	2.24	47	21	32

^a Número total de sitios calculados para 10 mg de catalizador.

^b S-D: sitios débiles (25-473K), S-M: sitios medios (473-573K), S-F: sitios fuertes (>573K).

Con respecto al contenido de flúor, se observa en la tabla 25 como la acidez Lewis (bandas 1453, 1615 y 1625 cm^{-1}) se incrementa con el aumento en el contenido de flúor de la alúmina. Esto se puede apreciar también en la figura 17, en donde se reportan los espectros IR de adsorción de piridina para ALF-500(6), ALF-500(1.4) y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-500}$ a 25 °C.

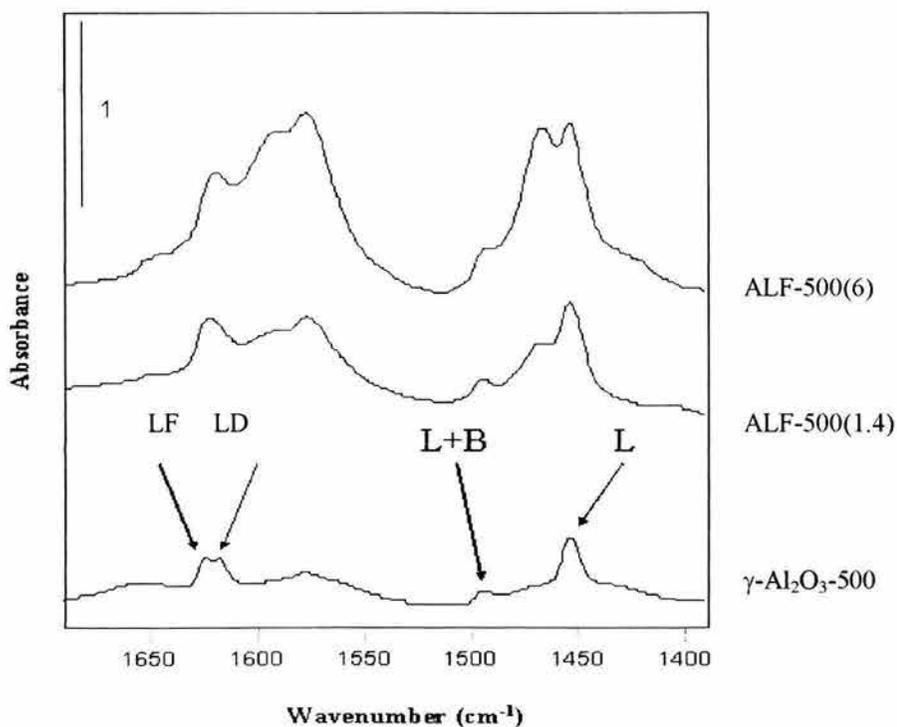
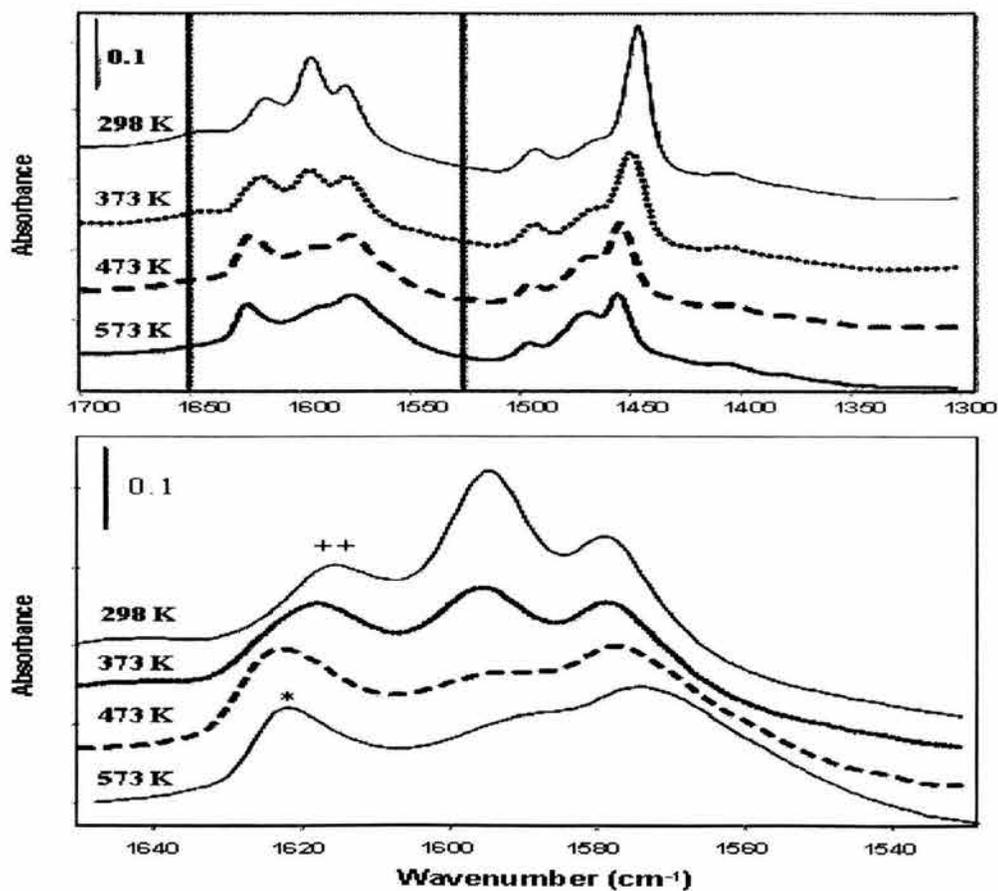


Figura 18. Espectro IR de adsorción de piridina a 25 °C y desorción a 200 °C para ALF-500(6), ALF-500(1.4) y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-500}$. (LF: banda de los sitios Lewis fuertes, LD: banda de los sitios Lewis débiles, L+B: banda de los sitios Lewis y/o Brønsted, L: banda de los sitios Lewis).

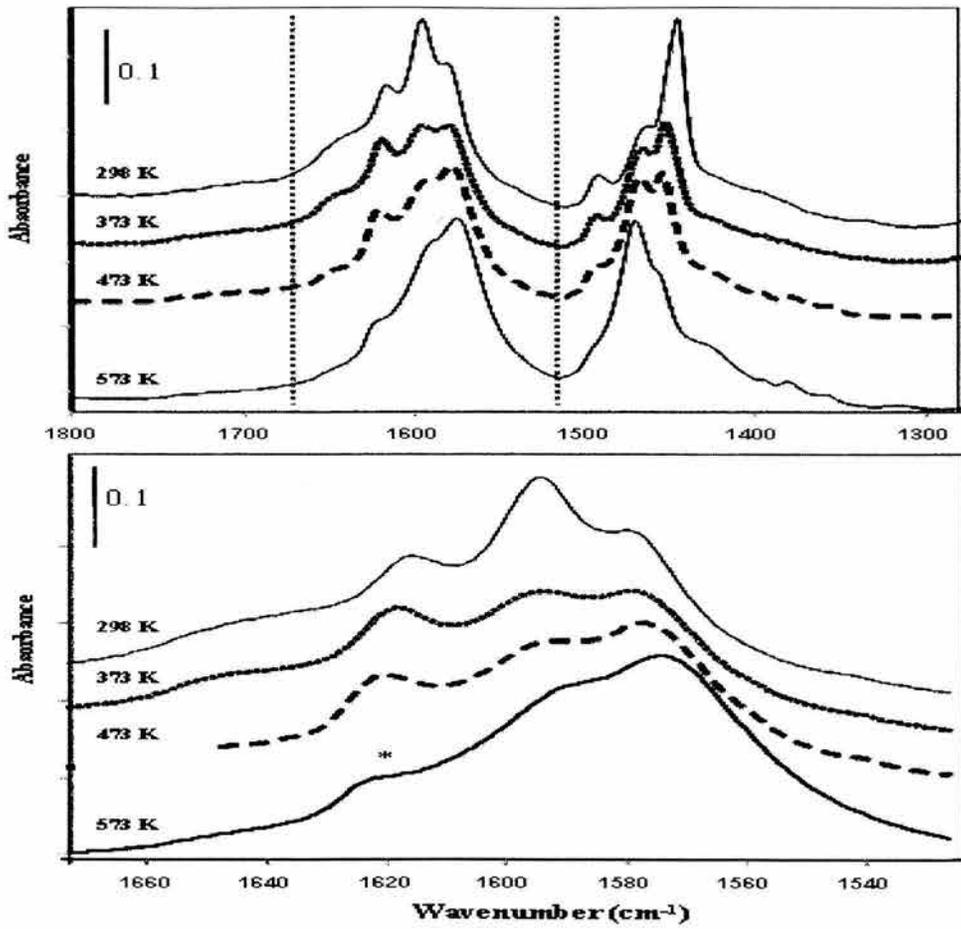
Se observa en la figura 18 que la intensidad de las bandas correspondientes a los sitios Lewis, ubicadas en 1625, 1615 y 1453 cm^{-1} se incrementa con el aumento en el contenido de flúor.

Un comportamiento similar se observó a las diferentes temperaturas de desorción de la piridina en las muestras ALF-500(1.4) y ALF-500(6), el cual es reportado en la figura 19 a y b.



(a)

Figura 19. Espectroscopía IR de piridina adsorbida y desorbida a 25, 100, 200 y 300 $^{\circ}\text{C}$ para (a) ALF-500(1.4) y (b) ALF-500(6). (++, *: bandas de vibración de especies coordinadas a sitios Lewis).



(b)

Figura 19. (Continuación)

En las figuras 19 a y b, se observa un cambio en la intensidad de las bandas con el aumento de la temperatura de desorción, lo cual está relacionado a una fuerza ácida grande.

Regresando a la tabla 25, también se reportan las distribuciones de los sitios Lewis por integración de la banda vibracional a 1453 cm^{-1} . Se considera que la alúmina fluorada posee un número de sitios ácidos débiles que corresponde alrededor del 45 % de la acidez total. Este resultado concuerda con Satsuma y col. [106] en donde indican que los sitios ácidos Lewis abundan sobre la superficie de la alúmina.

Se observa que los sitios ácidos débiles disminuyen con el aumento del contenido de flúor, mientras que los sitios ácidos medios aumentan. Finalmente, se observa que el mayor número de sitios ácidos fuertes corresponde a la alúmina fluorada ALF-500(6) que posee la cantidad más alta de flúor depositado (37 % del 5.14 a.u.).

Con el fin de comparar la fuerza relativa de los sitios ácidos Brönsted de la alúmina sola y alúmina fluorada, son reportados en la figura 20 los espectros IR para la desorción del 2,6-DMP a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ para los catalizadores ALF-500(6), ALF-500(1.4) y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-500}$.

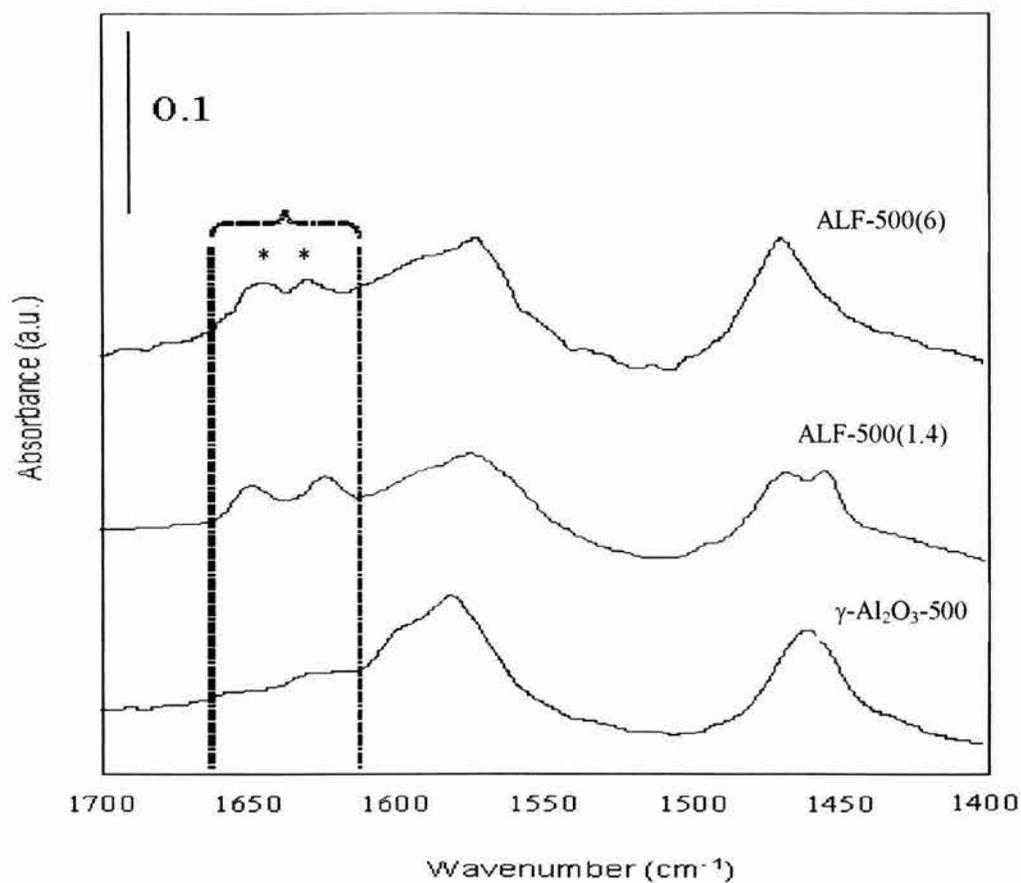


Figura 20. Espectroscopía IR de desorción del 2,6-DMP a 150 °C para ALF-500(6), ALF-500(1.4) y γ -Al₂O₃-500 (*: interacción del 2,6-DMP con sitios ácidos Brønsted).

Se observa en la figura 20 la ausencia de sitios ácidos Brönsted en la alúmina pura, mientras que se observa que existe interacción de 2,6-DMP con sitios ácidos Brönsted en la alúmina fluorada en 1630 y 1615 cm^{-1} . A medida que aumenta el contenido de flúor en la alúmina cambian las longitudes de onda de las bandas de los sitios Brönsted, lo cual nos indica que aumenta la fuerza ácida de estos sitios.

Como se reportó para la adsorción de piridina, en las figuras 21 a y b se presentan los espectros IR para la adsorción del 2,6-DMP a 25 °C y su desorción a 25, 100, 200 y 300 °C, para las alúminas fluoradas ALF-500(6) y ALF-500(1.4).

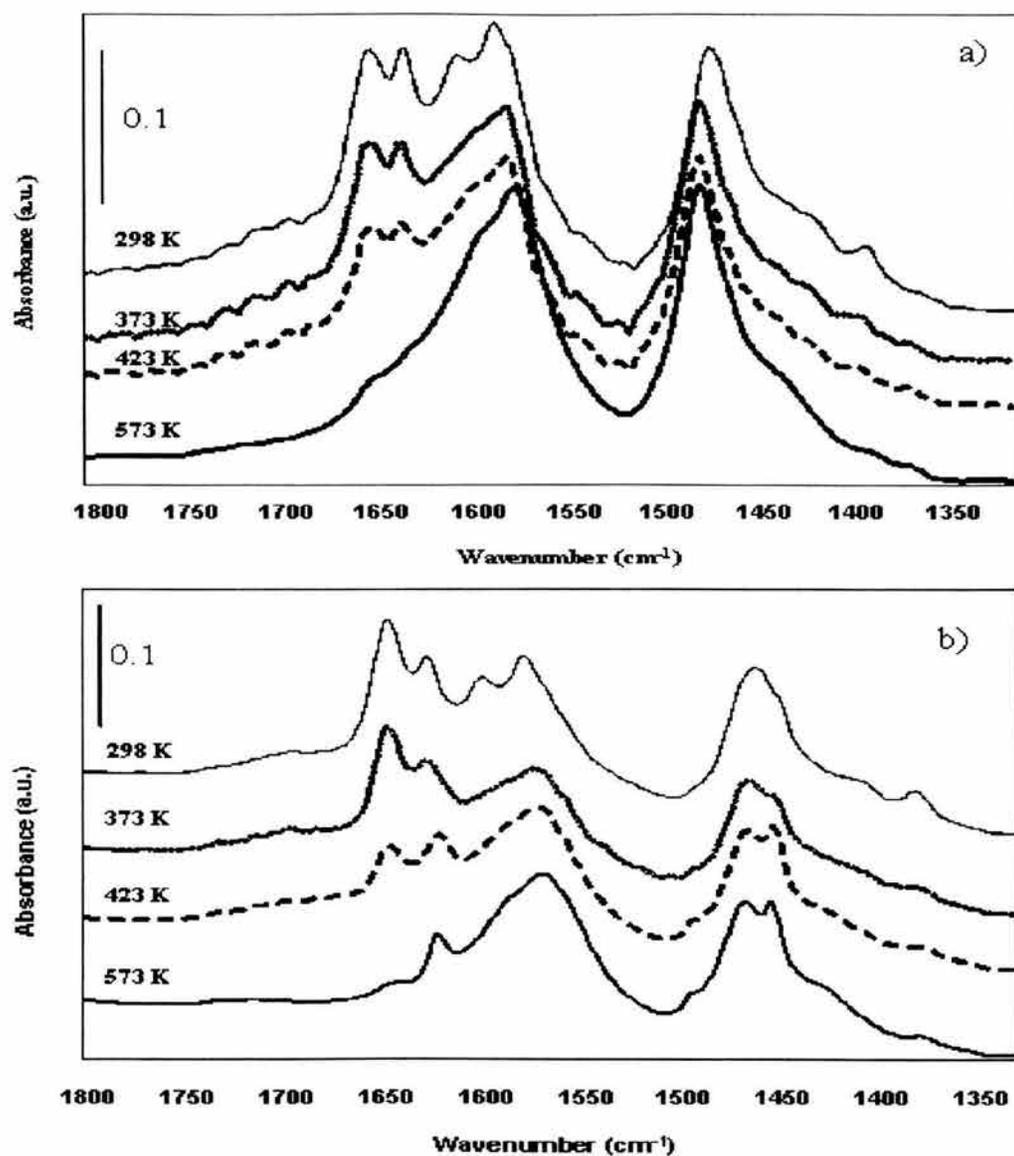


Figura 21. Espectro IR de adsorción del 2,6-DMP a 25 °C y desorción a diferentes temperaturas para (a) ALF-500(6) y (b) ALF-500(1.4).

Se aprecia en la figura 21 que la intensidad de las bandas cambia con la temperatura de desorción del 2,6-DMP. El cambio hacia longitudes de onda más grandes indica la presencia de sitios ácidos Brönsted con una gran fuerza ácida.

En la tabla 26 se reporta el número total de sitios ácidos así como su distribución, obtenidos por integración de las bandas que se encuentran entre 1650 a 1615 cm^{-1} , los cuales son característicos de los iones piridinio.

Tabla 26.

Acidez de la alúmina fluorada, determinada por adsorción de 2,6-DMP a 25 °C y desorción a 25, 100, 200 y 300 °C, por espectroscopía IR.

Catalizador	Sitios Brönsted ^a (a.u.)	Distribución de sitios Brönsted (%)		
		S-D ^b	S-M	S-F
ALF-500(6)	5.19	55	19	26
ALF-500(1.4)	5.57	35	48	17
γ -Al ₂ O ₃ -500	3.24	48	11	41
ALF-500(6)Na	3.37	72	20	8

^a Número total de sitios calculados para 10 mg de catalizador.

^b S-D: sitios débiles (25 – 423 K), S-M: sitios medios (423 – 573 K), S-F: sitios fuertes (>573 K).

Se observa en la tabla 26 que el número total de sitios ácidos Brönsted son casi 1.7 veces mayor para las muestras de alúmina fluorada con respecto a la alúmina sola, además se observa un máximo en el número de sitios Brönsted a bajo contenido de flúor (ALF-500(1.4)) disminuyendo el número de sitios Brönsted para altos contenidos de flúor (ALF-500(6)).

Se puede apreciar en la misma tabla, que la distribución de la fuerza de los sitios ácidos Brönsted en las alúminas fluoradas es completamente diferente entre ellas. Se encuentra que la máxima acidez intermedia la posee la alúmina fluorada ALF-500(1.4) (48 % de 5.57), mientras que la máxima acidez débil la posee ALF-500(6) (55 % de 5.19).

Así, se puede establecer un rango para los diferentes tipos de acidez como sigue: acidez débil ALF-500(6) > ALF-500(1.4) > γ -Al₂O₃-500; acidez media ALF-500(1.4) > ALF-500(6) > γ -Al₂O₃-500; y acidez fuerte ALF-500(6) > γ -Al₂O₃-500 > ALF-500(1.4).

La incorporación de flúor a la estructura de la alúmina modifica en gran medida la distribución de la fuerza de los sitios ácidos Brönsted [121], ya sea por el efecto inductivo que ejerce el flúor sobre la alúmina que evidencia los grupos OH⁻ presentes en la superficie del sólido o por la generación de especies AlF₃ que se forman sobre la alúmina fluorada que poseen grupos OH⁻. En el apéndice C se presentan posibles estructuras de la alúmina fluorada.

Con respecto al efecto de los iones sodio sobre la acidez Brönsted, se reporta en la figura 22 el espectro IR de desorción del 2,6-DMP a diferentes temperaturas para la alúmina fluorada envenenada con sodio ALF-500(6)Na.

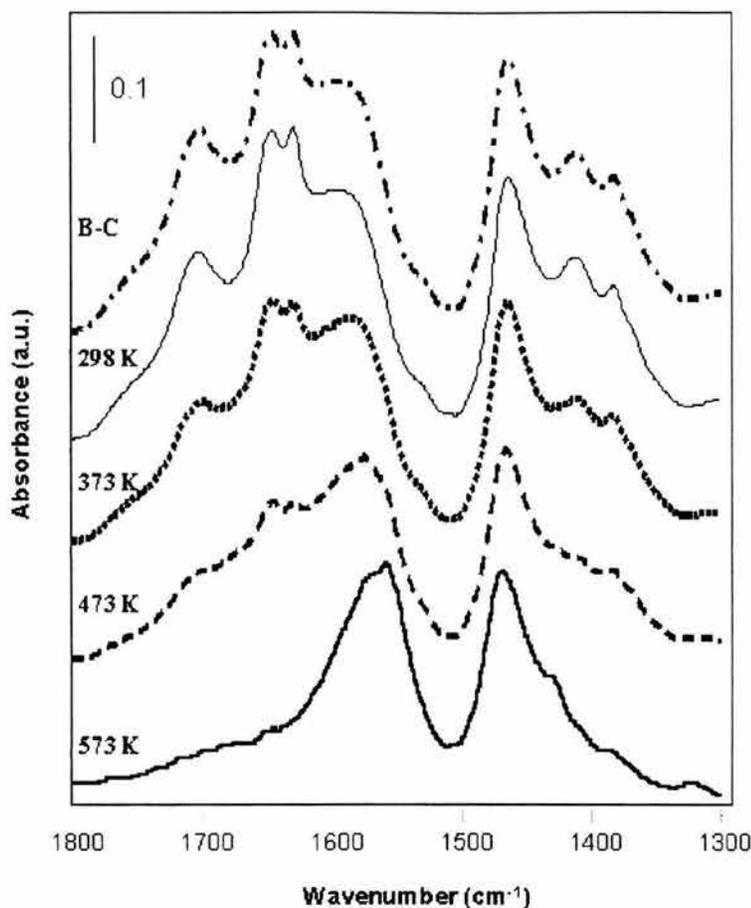


Figura 22. Espectro IR de la adsorción del 2,6-DMP y desorción a diferentes temperaturas para ALF-500(6)Na.

En la figura 22 se observa una gran banda de especies carbonil (C=O) debido al NaHCO₃ usado en la preparación y está ubicada alrededor de 1700 cm⁻¹. Esta banda es observada también en la alúmina ALF-500(6)Na antes de ponerla en contacto con el 2,6-DMP (curva B-C), así como después de la adsorción a 25 °C con desorción a 25, 100, 200 y 300 °C. La eliminación de esta banda, permite realizar la

misma integración (1650 – 1615 cm^{-1}) para calcular la distribución del número y fuerza de los sitios Brönsted, reportados en la tabla 26.

En la tabla 26 se observa que el número total de sitios Brönsted en ALF-500(6)Na es 3.37 a.u. el cual es muy cercano al valor obtenido en la alúmina sola (3.24 a.u.). Por lo que la incorporación de sodio envenena completamente a los sitios Brönsted creados por la adición de flúor a la alúmina.

Estos resultados concuerdan con lo reportado por Rodríguez [103] quién indica que los sitios Lewis no sufren modificación alguna cuando el sodio bloquea a los sitios Brönsted. Así también, se encuentra que la concentración de los sitios ácidos Brönsted disminuye de acuerdo a la cantidad de sodio agregada, por lo que el sodio envenena selectivamente la acidez de naturaleza protónica que se encuentra en la superficie de la alúmina fluorada.

Como se reporta en la figura 22 y en la tabla 26, arriba de una desorción a 150 °C el número de sitios Brönsted disminuye significativamente, lo cual indica que el número de sitios Brönsted fuerte es muy pequeño.

Finalmente, se puede decir que la alúmina fluorada posee acidez Lewis y Brönsted representados en los 4 picos de desorción del análisis del TPD-NH₃ (figuras 13, 14 y tabla 24), de los cuales se puede identificar un pico relativo a la acidez Brönsted.

Como es reportado en la figura 17 para ALF-500(6)Na, el pico correspondiente al rango de la temperatura 523 – 573 K el cual se observa en ALF-500(6) no existe y podría corresponder a sitios ácidos Brönsted fuertes que fueron envenenados con la incorporación de sodio a la alúmina fluorada. Más información se obtendrá acerca del comportamiento de la acidez Lewis y Brönsted en estos catalizadores de alúmina fluorada cuando sean empleados en la reacción de alquilación del isobutano con butenos.

Capítulo 4. Evaluación catalítica

4. Evaluación catalítica

4.1 Resultados y discusión

4.1.1 Circonia sulfatada

4.1.1.1 Composición del alquilado

El análisis de los productos típicos obtenidos en la alquilación del isobutano con butenos empleando el catalizador de circonia sulfatada SZ-650(1.0), a la temperatura de 80 °C y presión atmosférica es mostrado en la figura A.1 del apéndice A.

Se identificaron los productos: metilramificados C₅-C₇ (dimetilbutanos, metilpentanos, trimetilbutanos y metilhexanos); isoparafinas C₈'s (trimetilpentanos, dimetilhexanos y octenos); oligómeros C₉+ (trimetilhexanos, dimetilheptanos y dimetiloctanos). Los isoC₁₀+ se encontraron en muy baja concentración.

El orden de los picos del producto de alquilado obtenido es similar al alquilado del proceso de la Refinería de Salamanca y el análisis de los productos es mostrado en la figura A.2 del apéndice A.

4.1.1.2 Evolución con el tiempo de reacción

La alquilación del isobutano con butenos sobre el catalizador de circonia sulfatada se llevó a cabo a 80 °C y presión atmosférica. La conversión disminuyó con el tiempo hasta alcanzar una estabilidad después de 12 h. Los resultados obtenidos de la conversión del 2-C₄[≡] hasta 21 h de reacción son presentados en la figura 23.

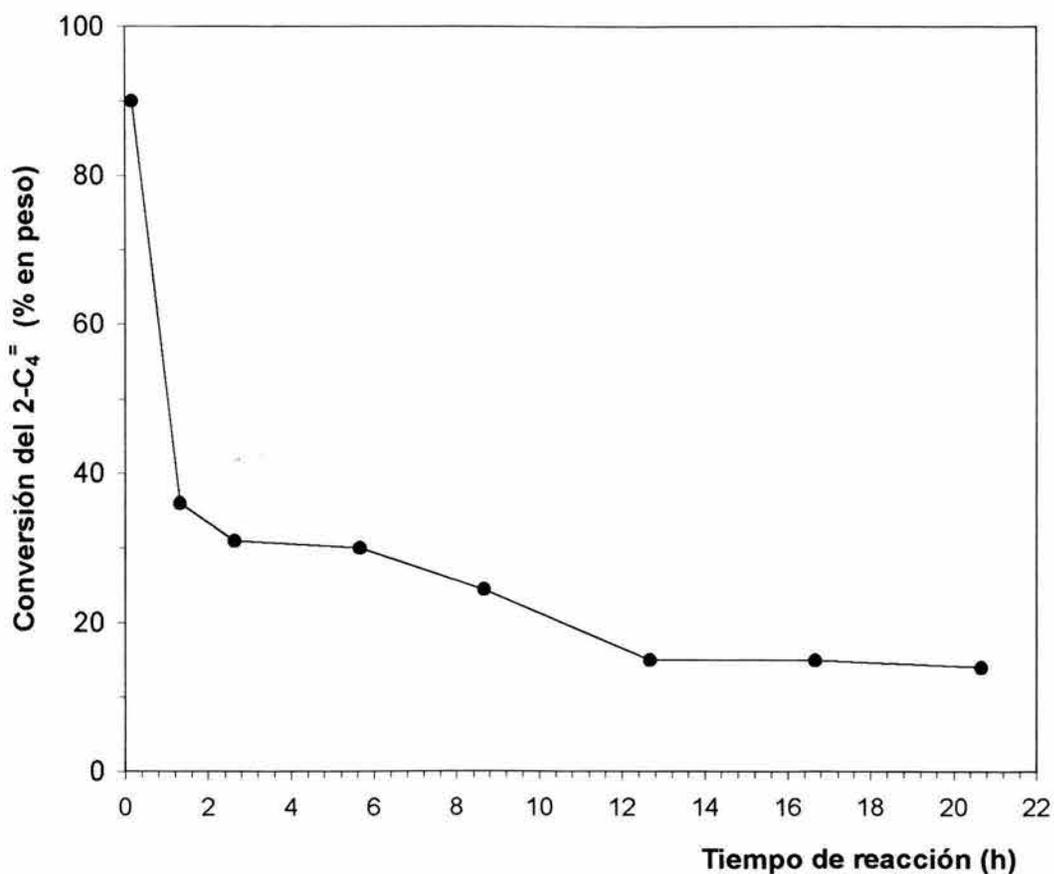


Figura 23. Conversión del 2-C₄[≡] en función del tiempo de reacción para SZ-650(1.0). Condiciones experimentales: mezcla de alimentación 105 cm³/(g-cat h), relación mäsica iC₄/2-C₄[≡] = 10.

Se observa en la figura 23 que a tiempos muy cortos de reacción ($t < 1$ h) la conversión del 2-C₄⁺ fue cerca del 90 %, luego disminuyó hasta un 34 % manteniéndose así por 5 h para luego disminuir al 18 % a 13 h de reacción. En adelante la conversión se mantuvo constante hasta por 21 h.

En la figura 24 se presenta la distribución de los productos C₅₊ (C₅-C₇, C₈'s y C₉₊) obtenidos a 80 °C y hasta 21 h de reacción y en la figura 25 es presentada la distribución de los productos C₈'s formados por C₈ saturados (C₈) y C₈ insaturados (C₈⁻).

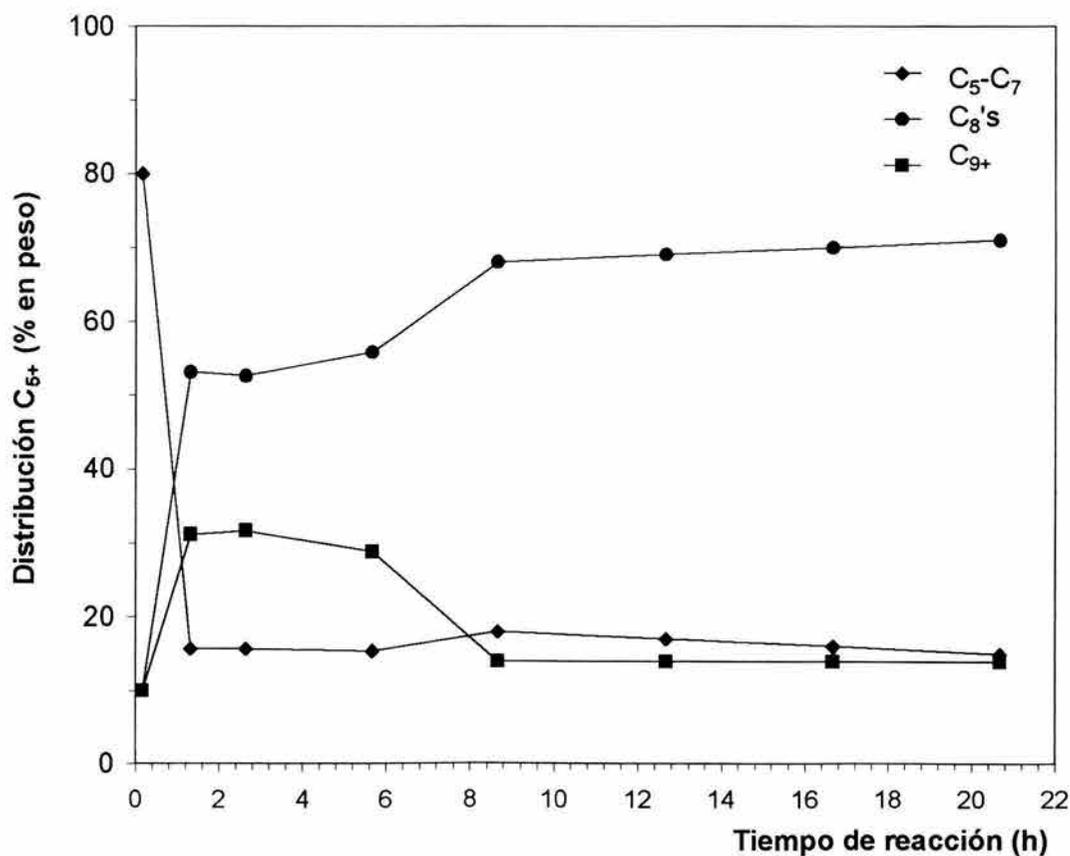


Figura 24. Distribución de los productos C₅₊ en función del tiempo de reacción para SZ-650(1.0). Condiciones experimentales: mezcla de alimentación 105 cm³/(g-cat h), relación másica iC₄/2-C₄⁺ = 10.

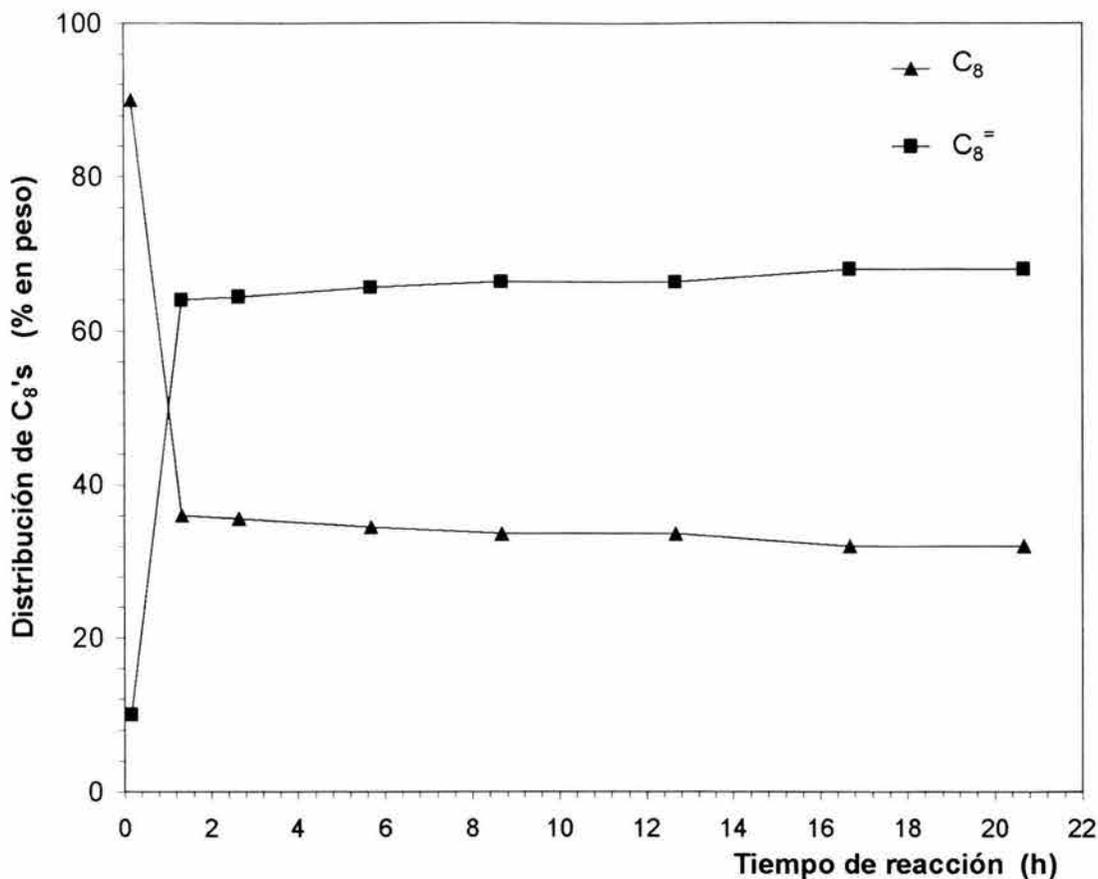


Figura 25. Distribución de los productos C_8 's en función del tiempo de reacción para SZ-650(1.0). Condiciones experimentales: mezcla de alimentación $105 \text{ cm}^3/(\text{g-cat h})$, relación másica $iC_4/2-C_4= = 10$.

Se observa en la figura 24 que en los primeros tiempos de reacción ($t < 1 \text{ h}$) los productos C_5-C_7 disminuyen desde el 80 % hasta el 16 % en peso, los C_8 's se incrementan desde el 10 % hasta el 53 % en peso y los productos C_{9+} lentamente aumentan hasta el 31 % en peso. En la figura 25 se observa que los productos C_8 insaturados aumentan desde el 10 % hasta el 64 % en peso a expensas de los C_8 saturados que disminuyen hasta el 36 % en peso.

Este comportamiento a tiempos muy cortos de reacción ($t < 1$ h) indica que inicialmente se forman los C_8 saturados (formados principalmente por trimetilpentanos) pero son rápidamente desintegrados a productos C_5 - C_7 , isobutano y C_{9+} .

Para tiempos de reacción menores a 6 h, se observa en la figura 24 que los productos C_5 - C_7 casi permanecen constantes, mientras que los C_8 's se incrementan lentamente hasta el 56 % en peso a expensas de los productos C_{9+} . En la figura 25 se aprecia que los C_8 insaturados aumentan ligeramente a expensas de los C_8 saturados.

A tiempos mayores de reacción ($t > 6$ h), se observa en la figura 24 que la actividad del catalizador de circonia sulfatada se estabiliza. Los C_5 - C_7 disminuyen muy lentamente hasta el 15 % en peso y existe un ligero aumento de los C_8 's hasta el 71% en peso. Los C_{9+} disminuyen hasta el 14 % en peso. Se observa en la figura 25 que los C_8 saturados, que son predominantes al inicio de la reacción, disminuyen rápidamente a medida que el tiempo de reacción pasa mientras que los C_8 insaturados vienen a ser los productos principales durante el periodo de baja actividad.

En la tabla 27 se reporta la distribución de los productos de la reacción de alquilación a 80 °C obtenidos con circonia sulfatada SZ-650(1.0) y a un tiempo de reacción de 21 h (estado estable).

Tabla 27.

Distribución de los productos de alquilación sobre SZ-650(1.0)
a 80 °C y a un tiempo de reacción de 21 h.

Conversión del 2-C ₄ ⁼ (% en peso)	14
Distribución de productos (% en peso):	
C ₅ -C ₇	15
C ₈ 's	71
C ₉₊	14
Distribución de C ₈ 's (% en peso):	
C ₈	32
C ₈ ⁼	68

Condiciones experimentales: 105 cm³/(g-cat h), iC₄/2-C₄⁼ = 10.

El comportamiento que sigue la circonia sulfatada a tiempos mayores de reacción ($t > 6$ h) se ha visto también en las zeolitas [5] en la alquilación del isobutano y se describe como un rápido envenenamiento de los sitios ácidos fuertes responsables de las reacciones de desintegración, por lo que después de unos cuantos minutos de reacción los C₈'s son los productos principales. Sin embargo, esta composición de los C₈'s cambia rápidamente con el envejecimiento del catalizador.

4.1.1.3 Efecto de las condiciones de preparación

4.1.1.3.1 Comparación de la circonia sulfatada y sus óxidos mixtos

La comparación de la actividad de la circonia sulfatada SZ-650_{s-g} con sus óxidos mixtos SZSi-650_{s-g} y SZTi-650_{s-g} se realizó a tiempos cortos de reacción debido a la rápida desactivación de estos catalizadores en la reacción.

En la tabla 28 se reportan las conversiones del 2-C₄⁼ así como la distribución de los productos C₅₊ para estos catalizadores. La reacción fue llevada a cabo a 80 °C.

Tabla 28.

Conversiones y distribuciones de los productos para los catalizadores de circonia sulfatada y sus óxidos mixtos, a 80 °C y 10 min de reacción.

	SZ-650 _{s-g}	SZSi-650 _{s-g}	SZTi-650 _{s-g}
Conversión del 2-C ₄ ⁼ (% en peso)	60	40	35
Distribución de productos (% en peso):			
C ₅ -C ₇	63	18	15
C ₈ 's	20	20	15
C ₉₊	17	62	70
Distribución de C ₈ 's (% en peso):			
C ₈	60	39	37
C ₈ ⁼	40	61	63

Condiciones experimentales: 105 cm³/(g-cat h), iC₄/2-C₄⁼ = 10.

Las conversiones obtenidas para cada uno de los catalizadores presentan diferencias entre sí. En la tabla 28 se observa que SZ-650_{s-g} presenta la mayor actividad catalítica, mientras que SZSi-650_{s-g} y SZTi-650_{s-g} presentan actividades menores. Puede decirse que el orden en actividades que presentan estos catalizadores es: SZ-650_{s-g} > SZSi-650_{s-g} > SZTi-650_{s-g}. Estos resultados de actividad concuerdan con los resultados de acidez total obtenidos por quimisorción para cada uno de estos catalizadores (Tabla 13), en donde se aprecia que SZ-650_{s-g} posee una mayor fuerza ácida que sus óxidos mixtos SZSi-650_{s-g} y SZTi-650_{s-g}.

Se observa en la tabla 28 que las isoparafinas ligeras C₅-C₇ formadas por la desintegración de los productos pesados predominan en la etapa de reacción inicial para el catalizador SZ-650_{s-g}. Esto indica que mientras que SZ-650_{s-g} es altamente activo en la conversión del 2-C₄⁺ no es muy selectivo en la formación de C₈ saturados.

Se puede apreciar en la tabla 28 que los óxidos mixtos SZSi-650_{s-g} y SZTi-650_{s-g} producen una menor cantidad de productos de desintegración C₅-C₇ y una mayor cantidad de productos C₉₊ que SZ-650_{s-g} y en la distribución de los C₈'s son predominantes los C₈ insaturados.

Tomando en cuenta la fuerza ácida requerida para llevar a cabo las diferentes reacciones que ocurren en la alquilación y que siguen el siguiente orden: desintegración > alquilación > dimerización de la olefina, se puede decir que la circonia sulfatada SZ-650_{s-g} posee una fuerza ácida mayor que los óxidos mixtos SZSi-650_{s-g} y SZTi-650_{s-g} [122, 123, 124].

4.1.1.3.2 Efecto de la temperatura de calcinación

En la tabla 29 se reportan las actividades y distribución de productos para la circonia sulfatada preparada por precipitación y calcinada a diferentes temperaturas, para un tiempo corto de reacción.

Tabla 29.

Conversión del 2-C₄⁼ y distribución de productos en la alquilación del iC₄ a 80 °C para la circonia sulfatada calcinada a diferentes temperaturas, a un tiempo de reacción de 10 min.

	SZ-450(1.0)	SZ-550(1.0)	SZ-650(1.0)
Conversión del 2-C ₄ ⁼ (% en peso)	27	35	62
Distribución de productos (% en peso):			
C ₅ -C ₇	50	60	70
C ₈ 's	20	30	22
C ₉ +	30	10	8
Distribución de C ₈ 's (% en peso):			
C ₈	20	40	60
C ₈ ⁼	80	60	40

Condiciones experimentales: 105 cm³/(g-cat h), iC₄/2-C₄⁼ = 10.

Las conversiones obtenidas por las muestras SZ-450(1.0) y SZ-550(1.0) son casi el 50 % de su valor de la circonia sulfatada SZ-650(1.0) en la que se observa la mayor actividad catalítica.

La distribución de los productos C_{5+} entre las circonias sulfatadas calcinadas a diferentes temperaturas cambia. A medida que la temperatura de calcinación de la circonia sulfatada aumenta la formación de los productos de desintegración C_5-C_7 también aumenta, mientras que la de los C_{9+} disminuye.

A la temperatura de calcinación de 450 °C la circonia sulfatada presenta una gran producción de C_8 insaturados, mientras que a 650 °C la circonia sulfatada produce más C_8 saturados. Esto concuerda con los estudios XRD que se le hicieron a la circonia sulfatada calcinada a diferentes temperaturas (figura 9), en donde la circonia sulfatada calcinada a 450 °C posee una estructura amorfa que no favorece la producción de C_8 's. La fuerza ácida de los sitios ácidos presentes en SZ-450(1.0) es débil de tal manera que se favorece la formación de los productos olefínicos y de oligomerización en la reacción.

En el caso de la circonia sulfatada calcinada a 650 °C se tiene una mayor cantidad de productos de desintegración catalítica, por lo que al obtenerse una estructura cristalina bien definida se están obteniendo también sitios ácidos con una fuerza ácida mayor. De aquí que la forma tetragonal de la circonia sulfatada parece ser la apropiada para obtener una alta actividad catalítica [98].

4.1.1.3.3 Efecto de la normalidad de la solución impregnante

Con el fin de observar el efecto que tiene la variación de la normalidad de la solución de H_2SO_4 , que se empleó en la preparación de la circonia sulfatada, sobre la actividad del catalizador de circonia sulfatada fue realizada la reacción de alquilación del isobutano a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y a un tiempo de reacción inicial de 10 min. Esto se reporta en la tabla 30.

Tabla 30.

Conversión del $2-C_4^=$ en la reacción de alquilación sobre circonia sulfatada calcinada a $650\text{ }^\circ\text{C}$ y en la que se emplearon diferentes normalidades de la solución de H_2SO_4 .

	SZ-650(0.1)	SZ-650(1.0)	SZ-650(2.0)
Conversión del $2-C_4^=$ (% en peso)	54	62	31
Distribución de productos (% en peso):			
C_5-C_7	68	70	66
C_8 's	22	22	12
C_{9+}	10	8	22
Distribución de C_8 's (% en peso)			
C_8	58	60	37
$C_8^=$	42	40	63

Condiciones experimentales: $105\text{ cm}^3/(\text{g-cat h})$, $iC_4/2-C_4^= = 10$.

En la tabla 30 se puede observar que con la variación de la normalidad de la solución se obtienen variaciones en la actividad de los catalizadores. La conversión se incrementa con el incremento de la normalidad de la solución de H_2SO_4 empleada en la impregnación hasta 1.0 N, después disminuye cuando la normalidad de la solución de H_2SO_4 es de 2.0 N.

Esto se relaciona bien con la acidez total presente en cada sólido ácido (Tabla 15). Las muestras SZ-650(0.1) y SZ-650(1.0) poseen un NTSA mayor al de SZ-650(2.0). Los sitios ácidos fuertes que poseen SZ-650(0.1) y SZ-650(1.0) actúan en la reacción dando más productos de desintegración así como una mayor cantidad de C_8 's que SZ-650(2.0) la cual posee menos acidez fuerte y más acidez débil, y presenta una baja actividad así como una gran producción de C_{9+} en la distribución de los productos. Su selectividad es muy baja hacia los C_8 saturados.

Lo anterior concuerda con algunos trabajos reportados en donde se indica que la actividad de la circonia sulfatada se incrementa con el incremento del sulfato depositado hasta alcanzar un máximo (1.37 % S) [99, 101].

4.1.1.4 Efecto de las condiciones de reacción

4.1.1.4.1 Concentración de la olefina de alimentación

El efecto de la concentración de la olefina fue estudiado para el catalizador SZ-650(1.0). La reacción fue llevada a cabo a 80 °C y la conversión así como la distribución de los productos fue determinada a un tiempo corto de reacción de 10 min. En la tabla 31 se reportan estos resultados.

Tabla 31.

Efecto de la concentración de la olefina de alimentación 2-C₄⁼ en la reacción de alquilación sobre SZ-650(1.0).

	Mezcla de alimentación	
	$\left[\frac{g_{iC_4}}{g_{2-C_4^=}} \right]$	
	100/10	0/100
Conversión del 2-C ₄ ⁼ (% en peso)	62	6
Distribución de productos (% en peso):		
C ₅ -C ₇	70	20
C ₈ 's	22	7
C ₉₊	8	73
Distribución de C ₈ 's (% en peso):		
C ₈	60	0
C ₈ ⁼	40	100

Condiciones experimentales: 105 cm³/(g-cat h) y a 10 min de reacción.

Se observa en la tabla 31 que altas concentraciones de la olefina de alimentación 2-C₄⁼ desactivan al catalizador. Esta desactivación se puede deber a la adsorción de grandes cantidades de olefina que bloquea a los sitios activos del sólido.

Se observa en la tabla 31 como la conversión disminuye del 62 % al 6 % desde la concentración de la olefina de 9.1 % (100/10) hasta el 100 % (0/100). La distribución de los productos refleja que con una concentración mayor de olefina de alimentación se obtienen más productos C₉₊ reflejo de la oligomerización de la olefina.

De aquí que la concentración de la olefina sea muy importante en la reacción de alquilación y debe mantenerse baja, ya que la disponibilidad de la olefina de participar en otras reacciones se incrementa en la medida en que se incrementa su concentración en la alimentación [49].

4.1.1.4.2 Regeneración del catalizador

La regeneración del catalizador de circonia sulfatada SZ-650(1.0) fue realizada empleando un flujo de nitrógeno de 300 cm³/min a 300 °C por espacio de 2 h, con el fin de eliminar del catalizador las impurezas por deposición de carbono o residuos de la reacción. Luego el reactor fue enfriado a la temperatura de reacción de 80 °C. En la tabla 32 se presentan las conversiones y distribución de los productos tanto del catalizador fresco como el regenerado de circonia sulfatada.

Tabla 32.

Conversión del 2-C₄⁼ y distribución de productos en la reacción de alquilación sobre catalizador fresco y regenerado de SZ-650(1.0).

	Catalizador fresco	Catalizador regenerado 1 ^a vez	Catalizador regenerado 2 ^a vez
NTSA (μmol NH ₃ /m ²)	6.6	5.0	-
Conversión del 2-C ₄ ⁼ (% en peso)	62	54	42
Distribución de productos (% en peso):			
C ₅ -C ₇	70	66	50
C ₈ 's	22	30	30
C ₉ +	8	4	20
Distribución de C ₈ 's (% en peso)			
C ₈	60	55	53
C ₈ ⁼	40	45	47

Condiciones experimentales: 105 cm³/(g-cat h), iC₄/2-C₄⁼ = 10 y 10 min de reacción.

Se observa en la tabla 32 que el catalizador regenerado por primera vez disminuye ligeramente su fuerza ácida, ya que el NTSA decrece en un 25 % con respecto al catalizador fresco. La conversión del 2-C₄⁻ es ligeramente menor al del catalizador fresco.

El catalizador regenerado de circonia sulfatada no presenta una distribución de productos muy distinta al catalizador fresco. Se presenta un ligero aumento en la producción de C₈'s, cuya proporción de C₈ saturados a insaturados es un poco menor al que se obtuvo con el catalizador fresco.

Para cuando se ha regenerado el catalizador por segunda vez, se observa en la tabla 32 que la conversión disminuye aún más, casi en un 30 %, probablemente por la pérdida de los sitios ácidos fuertes.

La distribución de los productos C₅-C₇ indica que el catalizador regenerado por segunda vez ha perdido fuerza ácida, ya que se observa un aumento de los productos C₉₊ y una disminución de los productos de desintegración C₅-C₇. La distribución de los C₈'s no se modifica sustancialmente con respecto al catalizador regenerado por primera vez y se observa casi la misma proporción de productos C₈ saturados e insaturados.

4.1.2 Alúmina fluorada

4.1.2.1 Composición del alquilado

En la figura A.3 del apéndice A se presenta el análisis de los productos obtenidos en la alquilación del isobutano con butenos a 80 °C, sobre el catalizador de alúmina fluorada ALF-500(1.4).

Los productos identificados fueron: metilramificados C_5 - C_7 (dimetilbutanos, metilpentanos, trimetilbutanos y metilhexanos); isoparafinas C_8 's (trimetilpentanos, dimetilhexanos y octenos); oligómeros C_{9+} (trimetilhexanos, dimetilheptanos y dimetiloctanos). Los iC_{10+} se encontraron en muy baja concentración.

El orden de los picos del producto del alquilado obtenido fue similar al alquilado del proceso de la refinería de Salamanca cuyo análisis de sus productos es presentado en la figura A.2 del apéndice A.

4.1.2.2 Evolución con el tiempo de reacción

El estudio de la evolución del comportamiento catalítico de la alúmina fluorada ALF-500(1.4) en la reacción de alquilación fue realizado a 80 °C y presión atmosférica, hasta por 21 h de reacción. La conversión del 2-C₄[≡] en función del tiempo de reacción es presentada en la figura 26.

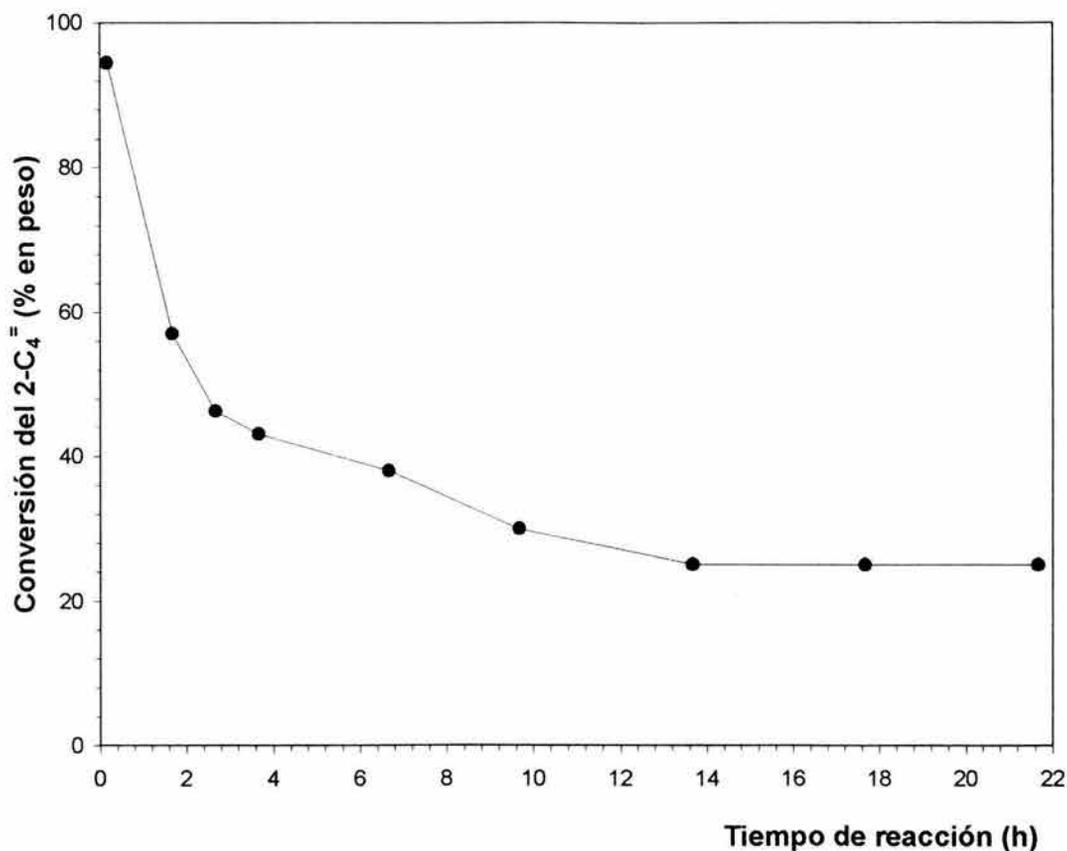


Figura 26. Conversión del 2-C₄[≡] en función del tiempo de reacción para ALF-500(1.4). Condiciones experimentales: 105 cm³/(g-cat h), iC₄/2-C₄[≡] = 10.

Se observa en la figura 26 que a tiempos cortos de reacción ($t < 1$ h) la conversión del 2-C₄⁼ es del 95 %, luego disminuye casi un 33 % a tiempos menores de 10 h. De ahí, la conversión del 2-C₄⁼ disminuye muy lentamente (10%) y se mantiene así hasta por 21 h.

En la figura 27 se presenta la distribución de los productos C₅₊ y en la figura 28 se muestran las distribuciones obtenidas para los C₈'s (C₈ saturados y C₈ insaturados).

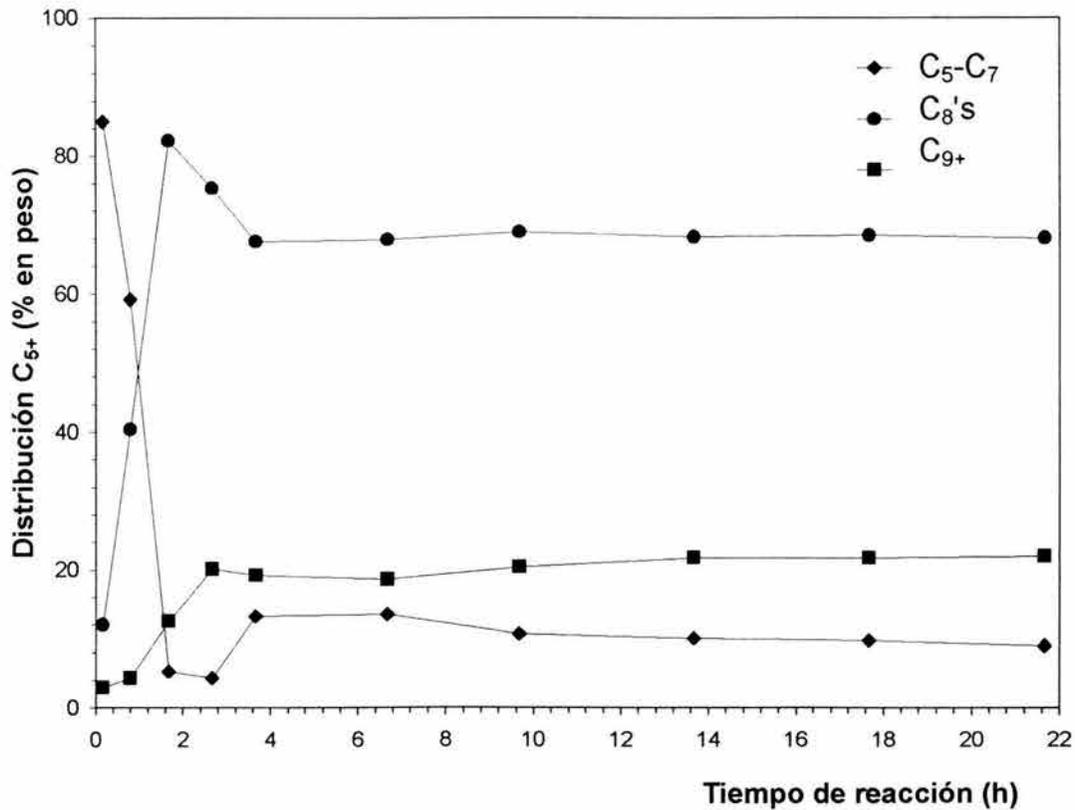


Figura 27. Distribución de los productos C₅₊ en función del tiempo de reacción para ALF-500(1.4). Condiciones experimentales: 105 cm³/(g-cat h), iC₄/2-C₄⁼ = 10.

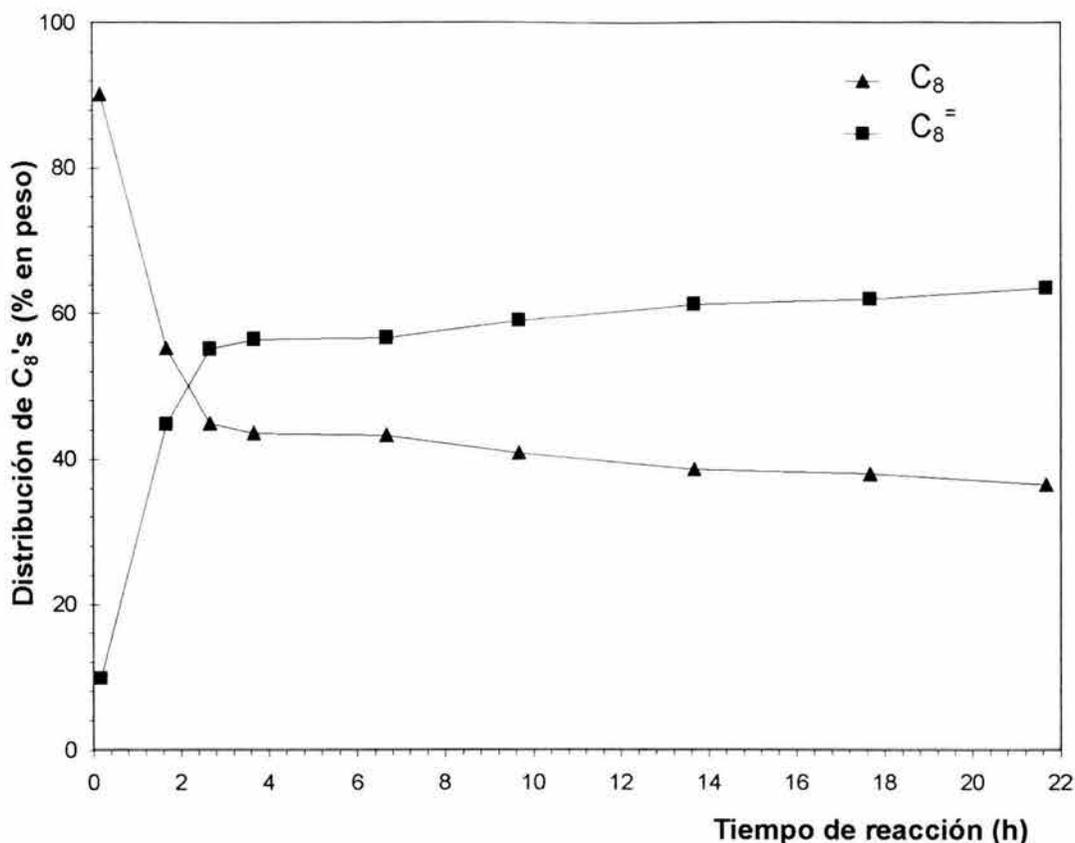


Figura 28. Distribución de los productos C₈'s en función del tiempo de reacción para ALF-500(1.4). Condiciones experimentales: 105 cm³/(g-cat h), iC₄/2-C₄= = 10.

En la figura 27 se puede observar que en los primeros tiempos de reacción ($t > 1$ h) la alúmina fluorada presenta una gran actividad. Los productos de C₅-C₇ son formados a expensas de los C₈'s y C₉₊, luego disminuyen rápidamente, mientras que los C₈'s y C₉₊ aumentan.

En la figura 28 se aprecia que inicialmente hay una gran producción de C₈ saturados, los cuales disminuyen rápidamente mientras que los C₈ insaturados aumentan a expensas de los C₈ saturados.

A tiempos de reacción menores a 5 h se observa que la producción de C₅-C₇ alcanza un mínimo en 5 % en peso, para volver a incrementarse hasta el 10 % en peso aproximadamente. Los C₈'s alcanzan un máximo del 82 % en peso para luego disminuir hasta el 70% en peso. Los productos C₉₊ presentan un comportamiento ascendente hasta el 20 % en peso y casi se mantienen constantes. La producción de los C₈ saturados disminuye casi al 42 % en peso mientras que los C₈ insaturados aumenta hasta el 58 % en peso.

A tiempos mayores de reacción ($t > 5$ h) se observa en la figura 27 que la producción de C₅₊ se estabiliza. Los C₅-C₇ tienden a permanecer casi constantes en 10 % en peso. Los C₈'s permanecen en un 68 % en peso y los C₉₊ en un 22 % en peso.

En la tabla 33 se reporta la distribución de los productos C₅₊ de la reacción de alquilación a 80 °C empleando alúmina fluorada ALF-500(1.4) y a un tiempo de reacción de 21 h.

Tabla 33.

Distribución de los productos de alquilación sobre ALF-500(1.4), a 80 °C y a un tiempo de reacción de 21 h.

Conversión del 2-C ₄ ⁼ (% en peso)	25
Distribución de productos (% en peso):	
C ₅ -C ₇	10
C ₈ 's	68
C ₉₊	22
Distribución de C ₈ 's (% en peso):	
C ₈	37
C ₈ ⁼	63

4.1.2.3 Efecto de las condiciones de preparación

4.1.2.3.1 Temperatura de calcinación

En la tabla 34 se reportan las actividades y distribución de los productos para la reacción de alquilación a 80 °C sobre alúmina fluorada calcinada a diferentes temperaturas y para un tiempo de reacción de 3 h.

Tabla 34.

Conversión del 2-C₄⁼ y distribución de productos en la alquilación a 80 °C, sobre alúmina fluorada calcinada a diferentes temperaturas y un tiempo de reacción de 3 h.

	ALF-450(1.3)	ALF-500(1.3)	ALF-550(1.3)
Conversión del 2-C ₄ ⁼ (% en peso)	50	54	39
Distribución de productos (% en peso):			
C ₅ -C ₇	9	8	7
C ₈ 's	79	76	75
C ₉₊	12	16	18
Distribución de C ₈ 's (% en peso)			
C ₈	65	60	51
C ₈ ⁼	35	40	49

Condiciones experimentales: 105 cm³/(g-cat h), iC₄/2-C₄⁼ = 10.

En la tabla 34 se observa como la actividad del catalizador se modifica con la temperatura de calcinación. Las muestras calcinadas a 450 °C y 500 °C presentan una conversión del 2-C₄⁻ similar alrededor del 50 %, mientras que la muestra calcinada a 550 °C tiene una conversión baja del 39 %.

La distribución de los productos se modifica un poco a medida que se incrementa la temperatura de calcinación. Los productos C₅-C₇ tienden a disminuir en un 8 %, mientras que los C₈'s disminuyen en un 9 %. La producción de C₉₊ también tienden a aumentar alrededor del 50 %. En la distribución de los C₈'s también se observan cambios con el incremento de la temperatura de calcinación. A las temperaturas de 450 y 500 °C la selectividad hacia C₈ saturados es mayor que a 550 °C.

Este resultado en la actividad en el catalizador de alúmina fluorada calcinada a diferentes temperaturas concuerda bien con los estudios de XRD y de acidez que se le realizaron. La alúmina fluorada calcinada a 450 °C (ALF-450(1.3)) posee más acidez total (tabla 22) que la alúmina fluorada calcinada a 550 °C (ALF-550(1.3)), por lo que su actividad en la reacción resulta mayor también.

En el análisis XRD de las muestras (figura 13) se resalta la presencia de especies hidratadas $\text{AlF}_{(3-x)}(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en la alúmina fluorada ALF-450(1.3), de tal forma que estos pudieran ser la causa de la mayor selectividad obtenida hacia C₈ saturados que los que se obtienen con los otros catalizadores ALF-500(1.4) y ALF-550(1.4), ya que a la temperatura de calcinación de 550 °C se tiene una estructura cristalina bien definida con la presencia de la especie AlF_3 la cual no es activa en la reacción de alquilación.

4.1.2.3.2 Concentración de la solución impregnante

El efecto que tiene la variación de la concentración de la solución impregnante de fluoruro de amonio en la alúmina fue estudiado en la reacción de alquilación a 80 °C y presión atmosférica hasta por un tiempo de reacción de 21 h. Los resultados son reportados en la tabla 35.

Tabla 35.

Conversión del 2-C₄⁼ y distribución de productos en la alquilación a 80 °C sobre alúmina fluorada impregnada con diferentes contenidos de flúor y a un tiempo de reacción de 21 h.

	γ -AL ₂ O ₃ -500	ALF-500(.6)	ALF-500(1.4)	ALF-500(1.3)	ALF-500(6)	ALF-500(22)
Porcentaje de flúor real	0	0.6	1.3	1.4	6.0	22.0
Conversión del 2-C ₄ ⁼ (% en peso)	0	11	27	25	21	14
Dist. de productos (% en peso):						
C ₅ -C ₇	-	7	10	8	6	7
C ₈ 's	-	68	68	68	67	66
C ₉₊	-	25	22	24	27	27
Dist. de C ₈ 's (% en peso):						
C ₈	-	23	38	32	26	21
C ₈ ⁼	-	77	62	68	74	79

Condiciones experimentales: 105 cm³/(g-cat h), iC₄/2-C₄⁼ = 10.

En la tabla 35 se observa como el contenido de flúor modifica la actividad de la alúmina. La alúmina sola no presenta actividad alguna en la reacción de alquilación. A medida que se incrementa el contenido de flúor en la alúmina se incrementa también la conversión del 2-C₄ pasando por un máximo en la alúmina fluorada ALF-500(1.4). Para un contenido de flúor real arriba del 6 % la actividad de la alúmina disminuye significativamente.

En la distribución de productos a 21 h de reacción se presenta una baja concentración de los productos de desintegración C₅-C₇, una gran proporción de productos C₈'s, correspondiendo al catalizador ALF-500(1.4) el valor más alto (68.4%) así como en la razón de C₈ saturados a insaturados (38% / 62%). Los valores más bajos en la producción de C₈'s corresponde a ALF-500(22), así como la producción más elevada de C₈ insaturados (79 %).

Como se observó en los estudios de XRD de la figura 13, para la concentración de flúor real arriba de 1.4 % en la alúmina fluorada existe la presencia de AlF₃ lo que no favorece a la reacción de alquilación, ya que se tiene una baja concentración de C₈'s y una gran proporción de C₈ insaturados a saturados.

Se aprecia en la tabla 35 que el catalizador ALF-500(1.4) da más productos de desintegración en la reacción (casi el 10%) y menor cantidad en productos de oligomerización y la selectividad hacia C₈ saturados es mayor que el resto de los catalizadores. Esto indica que existe la presencia de sitios ácidos más fuertes en el catalizador ALF-500(1.4) que en los otros catalizadores.

4.1.2.4 Relación de actividad y acidez

4.1.2.4.1 Envenenamiento de los sitios Lewis con agua

El envenenamiento de los sitios ácidos Lewis con agua se realizó con el fin de identificar la naturaleza de los sitios activos del catalizador que actúan en la reacción de alquilación [110, 111].

El estudio fue llevado a cabo en la reacción de alquilación del isobutano a 80 °C empleando la alúmina fluorada ALF-500(6). La alimentación fue realizada incorporando la mezcla de isobutano con butenos y el agua al sistema de reacción. La cantidad de agua introducida y los productos de la reacción son reportados en la tabla 36.

Tabla 36.

Efecto del envenenamiento de los sitios ácidos Lewis con agua en el catalizador ALF-500(6), en la reacción de alquilación a 80 °C.

	Cantidad de agua alimentada (g)		
	0	0.4	2.0
Tiempo de reacción (h)	2	3	3
Conversión del 2-C ₄ ⁼ (% en peso)	49	43	40
Distribución de los productos (% en peso):			
C ₅ -C ₇	8	13	12
C ₈ 's	84	71	70
C ₉ +	8	16	18
Distribución de C ₈ 's (% en peso)			
C ₈	45	47	60
C ₈ ⁼	55	53	40

Condiciones experimentales: 105 cm³/(g-cat h), iC₄/2-C₄⁼ = 10.

En la tabla 36 se puede observar que la presencia de agua en el sistema de reacción modifica un poco la actividad del catalizador. Se observa que con 0.4 g de agua adicionada al sistema de reacción la actividad y la distribución de los productos son similares para cuando se adicionan 2 g de agua. Esto indica que la adsorción de 0.4 g de agua sobre la alúmina fluorada garantiza la desaparición de los sitios ácidos Lewis.

La selectividad hacia C_8 saturados se modifica con la adsorción de agua. Mientras que la proporción de los C_8 saturados con respecto a los C_8 insaturados es del orden de 0.8 para el sistema sin agua, la proporción de C_8 saturados a insaturados para el sistema con 2 g de agua es 1.5 veces. Se observa que a mayor cantidad de agua adicionada al sistema de reacción, mayor es la cantidad de C_8 saturados producidos, que aumentan a expensas de los C_8 insaturados.

El que la actividad del catalizador permanezca casi constante para los sistemas con agua (0.4 y 2.0 g) y que la selectividad hacia C_8 saturados se halla modificado, indica que ha habido un aumento en el número de sitios ácidos responsables para la alquilación y ha habido una disminución de los sitios ácidos responsables para la dimerización.

Wakabayashi y col. [112] estudiaron la adsorción de agua sobre zeolitas y encontraron que el agua es preferencialmente adsorbida sobre los sitios Lewis. Panov y Fripiat [110] reportaron que el agua introducida en la alúmina es adsorbida en forma disociada, de tal forma que por un lado disminuyen los sitios ácidos Lewis y por el otro son formados sitios ácidos Brønsted.

Esto explicaría porque la desaparición de los sitios ácidos Lewis no modifica sustancialmente la actividad del catalizador, sin embargo, existe una mejoría en la selectividad del catalizador al estar aumentando la concentración de los sitios ácidos Brønsted con la presencia del agua.

4.1.2.4.2 Envenenamiento de los sitios Brönsted con sodio

El envenenamiento de los sitios ácidos Brönsted con sodio fue llevado a cabo sobre la alúmina fluorada ALF-500(6) y la reacción de alquilación del isobutano fue a 80 °C. La actividad del catalizador y la distribución de productos es reportada en la tabla 37.

Tabla 37.

Efecto del envenenamiento de los sitios ácidos Brönsted de la alúmina fluorada en la reacción de alquilación a 80 °C.

	ALF-500(6)	ALF-500(6)Na
Cantidad de sodio depositado (g)	0	0.07
Conversión del 2-C ₄ ⁼ (% en peso)	49	14
Distribución de productos (% en peso):		
C ₅ -C ₇	8	4
C ₈ 's	84	68
C ₉₊	8	28
Distribución de C ₈ 's (% en peso):		
C ₈	45	24
C ₈ ⁼	55	76

Condiciones experimentales: 105 cm³/(g-cat h), iC₄/2-C₄⁼ = 10, a 2 h de reacción.

Se observa en la tabla 37 que la actividad del catalizador envenenado con sodio disminuye considerablemente. La distribución de los productos cambia, observándose una disminución de los productos C₅-C₇ así como de C₈'s. Los productos C₉₊ aumentan.

Se puede apreciar que con la presencia del sodio en la alúmina fluorada, no solo disminuye la actividad sino que también disminuye la selectividad del catalizador hacia C_8 saturados. Cuando los sitios Brønsted son inhibidos por la presencia del sodio en la alúmina fluorada la reacción de alquilación también se inhibe, dando paso a las reacciones de dimerización de la olefina [103, 113].

Este resultado sugiere que la reacción de alquilación se desarrolla sobre un sitio ácido diferente en el que se lleva a cabo la reacción de dimerización, puesto que el sodio solo ha inhibido los sitios ácidos responsables para la alquilación, quedando disponibles solo aquellos sitios ácidos para la dimerización.

Como fue observado en la tabla 24, la acidez total de la alúmina fluorada envenenada con sodio ALF-500(6)Na disminuyó casi un 50 % con respecto a ALF-500(6). Al observar las áreas relativas de los picos de desorción del amoníaco, se aprecia que esta disminución en la acidez del catalizador se da en la zona de acidez media, mientras que hay un aumento en la zona de acidez débil. Esta acidez débil pudiera ser la responsable de una gran producción de C_8 insaturados producto de las reacciones de dimerización de la olefina.

Al comparar la acidez Brønsted en la tabla 26, se aprecia que en la alúmina fluorada envenenada ALF-500(6)Na se reduce el número de sitios Brønsted en un 35 % con respecto a ALF-500(6), modificándose también su distribución, ya que se observa una disminución de los sitios Brønsted fuertes a expensas del aumento de los sitios Brønsted débiles (30%).

Esto indica que existen dos sitios ácidos diferentes que actúan para cada reacción y en donde es evidente que los sitios ácidos Brønsted son los sitios ácidos que actúan en la reacción de alquilación.

En la figura 29 se ha correlacionado el número total de sitios Brönsted con la actividad en la reacción de alquilación para todos los catalizadores estudiados de alúmina fluorada.

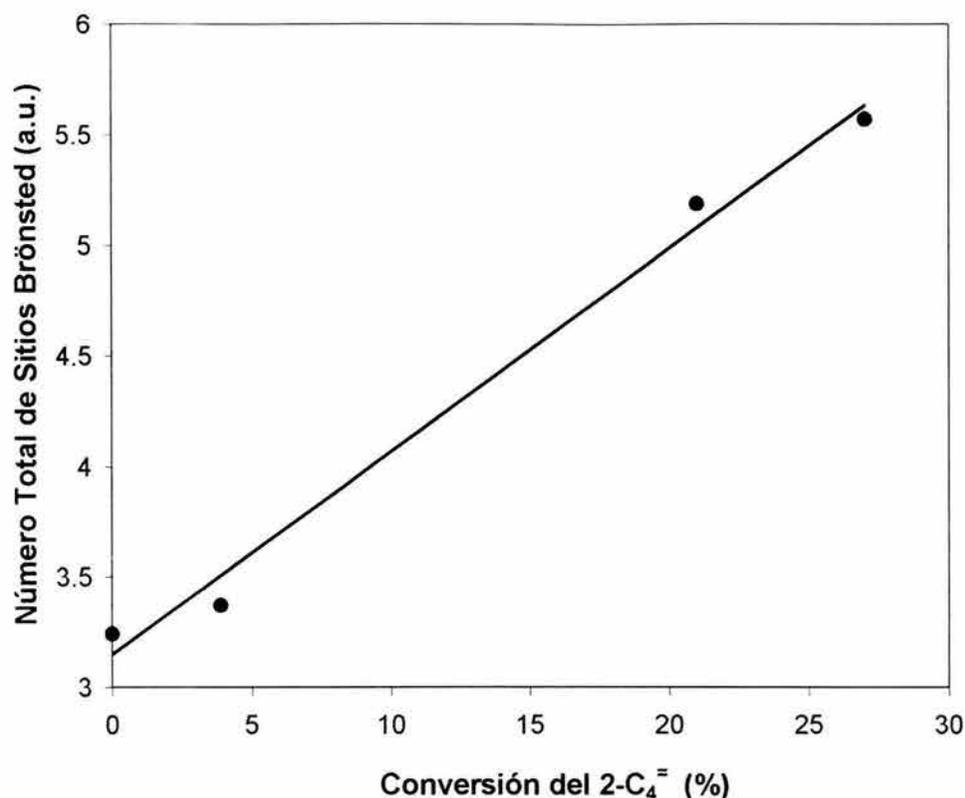


Figura 29. Correlación del número total de sitios Brönsted y la conversión del 2-C₄= en la reacción de alquilación a 80 °C sobre alúmina fluorada.

Se encuentra que existe una buena correlación entre el número total de sitios ácidos Brönsted y la conversión de la olefina 2-C₄= en la reacción de alquilación. La actividad del catalizador depende en gran medida de la presencia de la acidez Brönsted, ya que cuando ésta fue inhibida con sodio sobre el catalizador, también se inhibió la actividad del catalizador. Como se observó en las tablas 26 y 35, la selectividad hacia C₈ saturados aumentó con el número de sitios Brönsted diosientras que los productos C₉₊ se incrementaron con el número de sitios Brönsted fuertes.

4.1.2.5 Efecto de las condiciones de reacción

4.1.2.5.1 Concentración de la olefina alimentada

En la tabla 38 se presentan los resultados obtenidos del efecto que tiene la variación de la concentración de la olefina 2-C₄⁼ en la alimentación en la reacción de alquilación a 80 °C, empleando el catalizador de alúmina fluorada ALF-500(6).

Tabla 38.

Efecto de la concentración de la olefina alimentada 2-C₄⁼ en la reacción de alquilación a 80 °C sobre ALF-500(6).

	Mezcla de alimentación	
	$\left[\frac{g_{iC_4}}{g_{2-C_4^=}} \right]$	
	100/10	0/100
Conversión del 2-C ₄ ⁼ (% en peso)	49	9
Distribución de productos (% en peso):		
C ₅ -C ₇	8	7
C ₈ 's	84	75
C ₉₊	8	18
Distribución de C ₈ 's (% en peso):		
C ₈	45	0
C ₈ ⁼	55	100

Condiciones experimentales: 105 cm³/(g-cat h), a 2 h de reacción.

En la tabla 38 se observa como al alimentar olefina pura al sistema de reacción la actividad del catalizador disminuye considerablemente en un 80 %.

La distribución de los productos cambia con la alimentación de la olefina ya que se observa una mayor proporción de C_{9+} producto de la oligomerización de la olefina y una disminución de los C_8 's a expensas del aumento de los C_5-C_7 .

Como se mencionó anteriormente en el caso de la circonia sulfatada, la concentración de la olefina en la alimentación es de suma importancia en la reacción de alquilación y su valor debe mantenerse bajo con respecto al isobutano.

4.1.2.5.2 Tiempo de contacto de la olefina alimentada

En la tabla 39 se presentan los resultados de la variación del tiempo de contacto de la olefina alimentada (Masa de catalizador/ Flujo de la olefina alimentada) en la reacción de alquilación a 80 °C sobre el catalizador ALF-500(1.4). La variación del tiempo de contacto se realizó en función del cambio en la masa del catalizador (4 y 8 g) para un mismo flujo de mezcla de alimentación (420 cm³/h).

Tabla 39.

Efecto de la variación del tiempo de contacto de la olefina en la reacción de alquilación a 80 °C sobre ALF-500(1.4).

	Tiempo de contacto de la olefina alimentada	
	$\left[\frac{g - cat}{\frac{cm^3}{h}} \right]$	
	4	8
	420	420
Conversión del 2-C ₄ ⁼ (% en peso)	57	33
Distribución de productos (% en peso):		
C ₅ -C ₇	7	8
C ₈ 's	81	73
C ₉ +	12	19
Distribución de C ₈ 's (% en peso):		
C ₈	56	21
C ₈ ⁼	44	79

Condiciones experimentales: $iC_4/2-C_4^= = 10$, a 2 h de reacción.

En la tabla 39 se observa que la variación del tiempo de contacto de la olefina provoca un cambio en la actividad del catalizador, así como en la distribución de productos. La conversión de la olefina casi en un 55 %. La distribución de los productos presenta variaciones. Los productos C₅-C₇ y C₉₊ aumentan con el tiempo de contacto de la olefina.

La producción de los C₈'s es mayor para 4 g de catalizador que para 8 g. La proporción de los C₈ saturados e insaturados también es mayor. Al modificar el tiempo de contacto de la olefina alimentada, entran en competencia las reacciones de alquilación y dimerización de la olefina.

La distribución de los productos cambia entre un tiempo de contacto de alimentación y otro de olefina. Se observa que para un tiempo de contacto de alimentación de olefina de (4 /420) se obtiene una mayor producción de C₈ saturados con respecto a los C₈ insaturados, de aquí que la conveniencia de trabajar con 4 g de catalizador y un flujo de alimentación de la olefina de 420 cm³h⁻¹ en el sistema de reacción empleado.

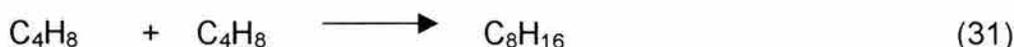
4.2 Esquema de reacción

En la reacción de alquilación de isobutano con butenos se detectaron los siguientes productos, no importando el tipo de catalizador empleado, ya sea circonia sulfatada y alúmina fluorada: metil ramificados C₅-C₇ compuestos principalmente por dimetilbutanos, metilpentanos, trimetilbutanos y metilhexanos; isoparafinas C₈'s compuestas por trimetilpentanos, dimetilhexanos así como sus correspondientes olefinas; y oligómeros C₉₊ compuestos principalmente por trimetilhexanos, dimetilheptanos y dimetiloctanos. Se encontraron trazas de n-parafinas y compuestos C₁₀₊. Corma y col. [43] han reportado estos mismos productos en la reacción de alquilación de isotubano en su estudio realizado con zeolitas y circonia sulfatada.

El esquema de reacción pudo ser establecido siguiendo los efectos que tienen el tiempo de contacto y la concentración de la olefina alimentada.

En la tabla 39 se observa que un incremento en el tiempo de contacto de la olefina provoca una disminución en la conversión. Los productos C₅-C₇ aumentan así como los C₉₊. Los productos C₈'s disminuyen y se observa que su distribución también cambia. Mientras que para tiempos de contacto de (4/420) la relación de C₈ saturados a C₈ insaturados es de 1.27 veces, para tiempos de contacto de (8/420) la relación se vuelve 0.27 veces. Se observa una mejor selectividad cuando se tienen tiempos de contacto bajos, ya que para tiempos de contacto grandes la selectividad va en el sentido de C₈ insaturados.

Este comportamiento indica que junto con la reacción de alquilación y de forma paralela se está llevando a cabo la dimerización de la olefina:



A tiempos de contacto cortos (4/420) la concentración de los C₈'s es mayor con respecto a la concentración de los productos C₅-C₇ y C₉₊, de tal forma que las reacciones descritas por las ecuaciones (30) y (31) son las primeras que se llevan a cabo en proporción.

A medida que aumenta el tiempo de contacto de la olefina (8/420) los productos C₅-C₇ aumentan, así como los C₉₊. La producción de los C₈'s disminuye, así como la concentración de los C₈ saturados, que disminuyen a expensas del aumento de los C₈ insaturados. Esto indica que están ocurriendo reacciones consecutivas:



Las reacciones consecutivas dadas por las ecuaciones (32) – (35) están sucediendo en mayor proporción que las reacciones dadas por las ecuaciones (30) y (31) a tiempos de contactos grandes. La ausencia de hidrocarburos menores a C₉ y C₁₂ en la mezcla de productos sugiere que más que llevarse a cabo reacciones de desintegración ocurren reacciones de desproporción.

Capítulo 5. Conclusiones

5. Conclusiones

Los catalizadores sólidos ácidos empleados en la reacción de alquilación del isobutano presentaron diferencias significativas en acidez y en actividad. La incorporación del ión y la temperatura de calcinación son variables importantes en la preparación de los sólidos ácidos, de tal forma que se llega a tener catalizadores activos y selectivos en la reacción de alquilación con el incremento de la acidez de los sólidos ácidos. Sin embargo, no se encontró una correlación directa entre acidez total, la cual fue obtenida por TPD-NH₃ y la actividad catalítica.

La presencia de superacidez en los sólidos ácidos no es conveniente para la reacción de alquilación, ya que como se observó en el caso de la circonia sulfatada se obtiene gran cantidad de productos de desproporción, con la consiguiente desactivación del catalizador.

De hecho, únicamente sitios ácidos Brønsted de fuerza ácida intermedia parecen estar involucrados en la reacción de alquilación. Esto fue demostrado siguiendo la desorción de piridina y 2,6-dimetilpiridina por espectroscopía IR a diferentes temperaturas sobre el catalizador de alúmina fluorada con diferentes contenidos de flúor. El catalizador más activo (ALF-500(4)) fue el que presentó mayor número de sitios ácidos Brønsted. Más aún, cuando el catalizador fue envenenado con sodio, no presentó actividad catalítica ni sitios ácidos Brønsted y cuando el catalizador fue envenenado con agua presentó actividad catalítica con un aumento en la selectividad hacia octanos saturados.

Se logró poner en evidencia la heterogeneidad de la superficie de la alúmina fluorada. Por la técnica de TPD-NH₃ se identificaron 3 ó 4 sitios ácidos diferentes y por la técnica de IR con piridina y 2,6-dimetilpiridina se identificaron 6 u 8 sitios ácidos.

El flúor depositado fue identificado como diferentes especies sobre la superficie de la alúmina fluorada por los estudios de XRD. Arriba del 6 % en peso de flúor se forma una gran cantidad de la especie AlF_3 , la cual hace inactivo al catalizador en la reacción de alquilación. Mientras que para contenidos de flúor bajos se encontraron especies de hidroxifluoruros de aluminio o trifluoruros de aluminio hidratado sobre la superficie del catalizador. Todas estas observaciones conducen a la propuesta de que únicamente sitios ácidos Brønsted, asociados a las especies $\text{AlF}_{(3-x)}(\text{OH})_x$ son los responsables para llevar a cabo la reacción de alquilación.

En contraste, a pesar de esta heterogeneidad en la superficie de los catalizadores, se pudo llegar a establecer un solo esquema de reacción para todos los sólidos ácidos. Este esquema de reacción permitió comparar a los catalizadores y mostrar diferencias cuantitativas entre sí.

En trabajo posterior, es necesario investigar más acerca de la identificación de los sitios ácidos responsables de llevar a cabo la dimerización, generando la estructura adecuada en el sólido ácido por la introducción de flúor en la alúmina en su preparación, de tal forma que se logren identificar las diferentes especies que se forman entre el flúor y la superficie de la alúmina. De igual manera, será necesario modificar las condiciones de preparación de los sólidos ácidos para que se logre generar un aumento en el número de sitios ácidos Brønsted de acidez intermedia que actúen en la reacción de alquilación para generar mayor cantidad de productos C_8 saturados (trimetilpentanos y dimetilhexanos).

Bibliografía

Bibliografía

1. Albright L. F., *Oil Gas J.*, November 12, (1990), 79.
2. Cheung T. and Gates B., *CHEMTECH*, 28(9), 1997, 21.
3. *Industry Briefs*, *Oil Gas J.*, April 18, 1994
4. Corma A. and Martínez A., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 35(4), (1993), 483.
5. Corma A., Fornés V., Juan-Rajadell M. and López-Nieto J., *Appl. Catal. A*, 116, (1994), 151.
6. Corma A., Faraldos M., Martínez A. and Mifsud A., *J. Catal.*, 122, (1990), 230.
7. Corma A., XIII Symposium IberoAmericano de Catálisis, España, 1992.
8. Corma A., Martínez A. and Martínez C., *Appl. Catal. A*, 144, (1996), 249.
9. Matsuura K., Watanabe T., Suzuki A. and Itoh M., *J. Catal.*, 26, (1972), 127.
10. Clet G., Goupil J., Szabo G. and Cornet D., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 148, (1999), 253.
11. Coman S., Grange P. and Pârvulesco V., *Appl. Catal. A*, 176, (1999), 27.
12. Trung-Tran M., Gnep N., Szabo G. and Guisnet M., *Appl. Catal. A*, 171, (1998), 207.
13. Huang Y., Zhao B. and Xie Y., *Appl. Catal. A*, 171, (1998), 75.
14. Arata K. And Hino H., *Appl. Catal. A*, 146, (1996), 3.
15. Corma A., Martínez A. and Martínez C., *J. Catal.*, 164, (1996), 422.
16. Son X. and Sayari A., *Chemtech*, 25(8), (1996), 27.
17. Stichert W. and Schüth F., *J. Catal.*, 174, (1998), 242.
18. Mantilla A., Ferrat G., Domínguez J. and Aldana C., *Appl. Catal. A*, 143, (1996), 203.
19. Rodríguez L., Alcaraz J., Hernández M., Taârit B. and Vrinat M., *Appl. Catal. A*, 169, (1998), 15.

-
20. Rosas A., Moreno M., Hernández L. and Alcaraz J., *Appl. Catal. A*, 249, (2003), 35.
 21. "Reformulating Gasoline", *Hydrocarbon Process.*, December 1990, 15.
 22. HP Impact. "EPA's Reformulated Gasoline Regulations require further work". *Hydrocarbon Process.*, February 1994, 25.
 23. Davis B. H., *J. Mater. Res.*, 3, (1988), 787.
 24. Martínez B., Salazar S., and Leyna N., *IMIQ*, (1996), 7.
 25. Albright L.F., *Oil Gas J.*, November 12, 1990, 79.
 26. Ipatieff V. and Grosse A., *J. Am. Chem. Soc.*, 57, (1935), 1616.
 27. Rhodes A. K., *Oils Gas J.*, December 19, 1994, 45.
 28. Radler M., *Oils Gas J.*, 95(41), 1997, 57.
 29. Sheckler J., Hammershaimb H., Ross L. and Comey K., *Oil Gas J.*, August 22, 1994, 60.
 30. Corma A., *Chem. Rev.*, 95, (1995), 559.
 31. Unzelman G. H., *Fuel Reformulation*, January 1995, 59.
 32. Onfrey G. and Shanley A., *Chem. Eng.*, April 1993, 47.
 33. Mrstik A., Smith K. And Pinkerton R., *Prog. Pet. Tech. Adv. Chem. Series*, *Am. Chem. Soc.*, 5, (1951), 97.
 34. Li K., Eckert R. and Albright L., *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop.*, 9 (3), (1970), 434.
 35. Albright L. F., *Oil Gas J.*, November 26, 1990, 77.
 36. Olah G., *US Patent*, 5, 073, 674, (1991).
 37. Shoemaker L., Hobis K., Randolph B. and Pfile M., *Proceeding of the AM-97-44 NPRA Meeting*, San antonio, Tx., 1997.
 38. Garwood W. and Venuto P., *J. Catal.*, 11, (1968), 175.
 39. Kirsch F., Potts J. and Barmby D., *J. Catal.*, 27, (1972), 142.
 40. Yang Ch. *US Patent*, 3, 893, 942, (1975).
 41. Kemp J., *US Patent*, 3, 852, 371, (1974).
 42. Huang T. And Zurchak S., *US Patent* 3, 855, 343, (1974).

-
43. Corma A., Juan-Rajadell M., López-Nieto J., Martínez A. and Martínez C., *Appl. Catal. A*, 111, (1994), 175.
 44. Santiesteban J., Vartuli J., Han S., Bastian R. and Chang C., *J. Catal.*, 168, (1997), 431.
 45. Boyse R. and Ko E., *Appl. Catal. A*, 177, (1999), 131.
 46. Corma A., Gómez V. and Martínez A., *Appl. Catal. A*, 119, (1994), 83.
 47. Corma A., Martínez A. and Martínez C., *J. Catal.*, 146, (1994), 185.
 48. Rørvik T., Mostad H., Ellestad O. And Stöcker M., *Appl. Catal. A*, 137, (1996), 235.
 49. Taylor R. and Sherwood Jr. D., *Appl. Catal. A*, 155, (1997), 195.
 50. Santana G. and Akgerman A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, (2001), 3879.
 51. Botella P., Corma A. and López-Nieto J., *J. Catal.*, 185, (1999), 371.
 52. Guo C., Liao S. Qian Z. and Tanabe K., *Appl. Catal. A*, 107, (1994), 239.
 53. Corma A., Martínez A. and Martínez C., *J. Catal.*, 149, (1994), 52.
 54. Corma A., Martínez A. and Martínez C., *Appl. Catal. A*, 144, (1996), 249.
 55. Xiao X., Tierney J. and Wender I., *Appl. Catal. A*, 183, (1999), 209.
 56. Sun W., Zhao Z., Guo C., Ye X. and Wu Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, (2000), 3717.
 57. Clet G., Goupil J. and Cornet D., *Bull. Soc. Chim. France*, 134, (1997), 223.
 58. Mantilla- Ramírez A., Ferrat-Torres G., Domínguez J., Adana-Rivero C. and Bernal M., *Appl. Catal. A*, 143, (1996), 203.
 59. Cornet D., Goupil J., Szabo G., Poirier J. and Clet G., *Appl. Catal. A*, 141, (1996), 193.
 60. Weitkamp J., *J. in Catal. By Zeolitas*, Elsevier, Amsterdam, 1980, 65.
 61. Guo C., Yao S., Cao J. and Qian Z., *Appl. Catal. A*, 107, (1994), 229.
 62. Hernández M. Tesis Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1998.
 63. Rao P. and Vatcha S., *Oil Gas J.*, September 9, 1996, 56.
 64. Felten J., *Oil Gas J. Special*, August 22, 1994, 49.

-
65. Hommeltoft S., *Oils Gas J.*, April 1, 1996, 69.
 66. González R., *Fuel Reform.*, January 1995, 37.
 67. Higgins T., *Oils Gas J.*, March 28, 1994, 41.
 68. Alkylation Safety Major Topic. *Oil Gas J. Seminar.*, October 31, 1995, 33.
 69. Hofmann J. and Schries C., *J. Am. Chem. Soc.*, 84, (1962), 953.
 70. Albright L., *J. Am. Chem. Soc.*, 55, (1977), 128.
 71. Goring M., Kuhn C. and Miles C., *Ind. Eng. Chem.* August, (1946), 795.
 72. Li C. and Stair P., *Catal. Lett.*, 36, (1996), 119.
 73. Knowles J. and Hudson M., *J. chem. Soc. Chem. Commun.*, (1995), 2083.
 74. Corma A., Blasco A., Martínez A. and martínez C., *J. Catal.*, 177, (1998), 306.
 75. Corma A., Rajadell J., López-Nieto J., Martínez A. and Martínez C., 106 ACS Meeting Div. Coll. and Surf. Chem., August 22, (1993), 208).
 76. Albright L., Spalding M., Faunce J. and Eckert R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, (1988), 391.
 77. Whitmore F. C., *J. Am. Soc.*, 54, (1932), 3274.
 78. Albright L. F., *Ind. Lab. Alkyl.*, June 1977, 128.
 79. Fan L., Nakamura J., Ishida S. and Fujimoto K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, (1997), 1458.
 80. Doshi B. and Albright L., *Ind. Eng. Chem. Proc. Dev.*, 15(1), (1976), 53.
 81. Arata K., *Appl. Catal. A*, 146, (1996), 3.
 82. Guzmán J. y Viveros G., *XX AMIDIQ 99*, (1999), 191.
 83. Pérez G., Moreno M. y Viveros T., *XXI AMIDIQ*, 2000.
 84. Rosas A., Tesis Maestría, Facultad de Química, UNAM, 2001.
 85. Rodríguez M., Alcaraz J., Hernández M., Dufaux Y., Ben Taârit and Vrinat M., *Appl. Catal. A*, 189, (1999), 53.
 86. Hernández O., Tesis Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2001.
 87. Pajonk G. M., *Appl. Catal. A*, 72, (1991), 217.
 88. Yamaguchi T., Tanabe K, and Kung Y., *Mat. Chem. Phys.*, 16, (1986), 67.
 89. Sohn J. and Kim H., *J. Mol. Catal.*, 52, (1989), 361.

-
90. Nakano Y., Tizuk T., Hattori H. and Tanabe K., *J. Catal.*, 57, (1979), 1.
 91. Ward D. and Ko E., *J. Catal.*, 150, (1994), 18.
 92. Huang Y., Zhao B. and Xie Y., *Appl. Catal. A*, 171, (1998), 75.
 93. Nascimiento P., Akrapoulou C., Oszagym M., Goudurier G., Travers C., Joly J. and Vadrine J., *10 Int. Cong. Catal.*, Budapest, 1993, 1185.
 94. Sun Q., Zhang Y., Deng J., Chen S. and Wu D., *Appl. Catal. A*, 152, (1997), L165.
 95. Chuah G., Jalnicke S. and Pong B., *J. Catal.*, 175, (1998), 80.
 96. Huang Y., McCarthy T. And Sachtler W., *Appl. Catal. A*, 148, (1996), 135.
 97. Srinivasan R. and Davis B., *Prepr. Am. Chem. Soc. Petrol. Chem. Div.*, 36, (1991), 635.
 98. Tran M., Gnep N., Szabo G. and Guisnet M., *Appl. Catal. A*, 171, (1998), 207.
 99. Fârcasiu D., Qi L. and Cameron S., *Appl. Catal. A*, 154, (1997), 173.
 100. Morterra C., Cerrato G., Pinna F. And Signoretto M., *J. Catal.*, 157, (1995), 109.
 101. Chen F., Coudurier G., Joly J. and Vadrine J., *J. Catal.*, 143, (1993), 616.
 102. Signoretto M., Pinna F., Strukul, Cerrato G. and Morterra C., *Catal. Lett.*, 36, (1996), 129.
 103. Rodríguez L., Tesis Doctoral, Facultad de Química, UNAM, 1998.
 104. Murgía W., Tesis Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1998.
 105. Kemnitz E., Zhu Y. and Adamczyk B., *J. Fluorine Chem.*, 114, (2002), 163.
 106. Satsuma A., Kamiya Y., Westi Y. and Hattori T., *Appl. Catal. A*, 194-195, (2000), 253.
 107. Mantilla R.Ferrat T., Domínguez J., Aldana R. and Bernal M., *Appl. Catal. A*, 143, (1996), 214.
 108. Corma A., Faraldos M. and Mifsuf A., *Appl. Catal. A*, 47, (1989), 47.

-
109. Benesi H. A., *J. Catal.*, 28, (1973), 176.
 110. Panov A. and Fripiat J., *Catal. Lett.*, 57, (1999), 25.
 111. Knözinger H. and Ratnasami P., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 17, (1978), 1.
 112. Kabayashi W., Kondo J., Domen K. and Hirose C., *Catal. Lett.*, 38, (1996), 15.
 113. Fritz P. and Lansford J., *J. Catal.*, 118, (1989), 85.
 114. Feng Z., Postula W., Akgerman A. and Anthony R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, (1995), 78.
 115. Vera C. and Parera J., *J. Catal.*, 165, (1997), 254.
 116. Armendariz H., Coq B., Tichit D., Dutartre R. and Figuéras F., *J. Catal.*, 173, (1998), 345.
 117. Umansky B., Engelhardt J. and Hall K., *J. Catal.*, 127, (1991), 128.
 118. Matsushashi H., Motoi H. and Arata K., *Catal. Lett.*, 26, (1994), 325.
 119. Morterra C., Cerrato G. and Bolis V., *Catal. Today*, 17, (1993), 505.
 120. Scokart P., Selim S., Damon J. and Rouxhet P., *J. Colloid and Inst. Sci.*, 70(2), (1979), 209.
 121. Berteau P. and Delmon B., *Catal. Today*, 5, (1989), 121.
 122. Shibata K., Kiyoura T., Kitagawa J., Sumiyoshi T. And Tanabe K., *Bulletin Chem. Soc. Japan*, 49, (1973), 2985.
 123. Anderson J., Fergursson C., Rodríguez-Ramos I., Guerrero-Ruíz A., *J. Catal.*, 192, (2000), 344.
 124. Rekoske J. and Berteau M., *J. Catal.*, 165, (1997), 57.
 125. Grau J., Yori J., Vera C., Lovey F. Candó A. and Parera J., *Appl. Catal. A*, 265, (2004), 141.
 126. Chaabene S., Bergaoui L., Ghorbel A., Lambert J, and Grange P., *Appl. Catal. A*, 268, (2004), 25.
 127. Anderson H. and Boudart J., *Catalysis Sci. and Tech.*, 2, (1981), 70.

Apéndice A

Cromatogramas de la reacción de alquilación

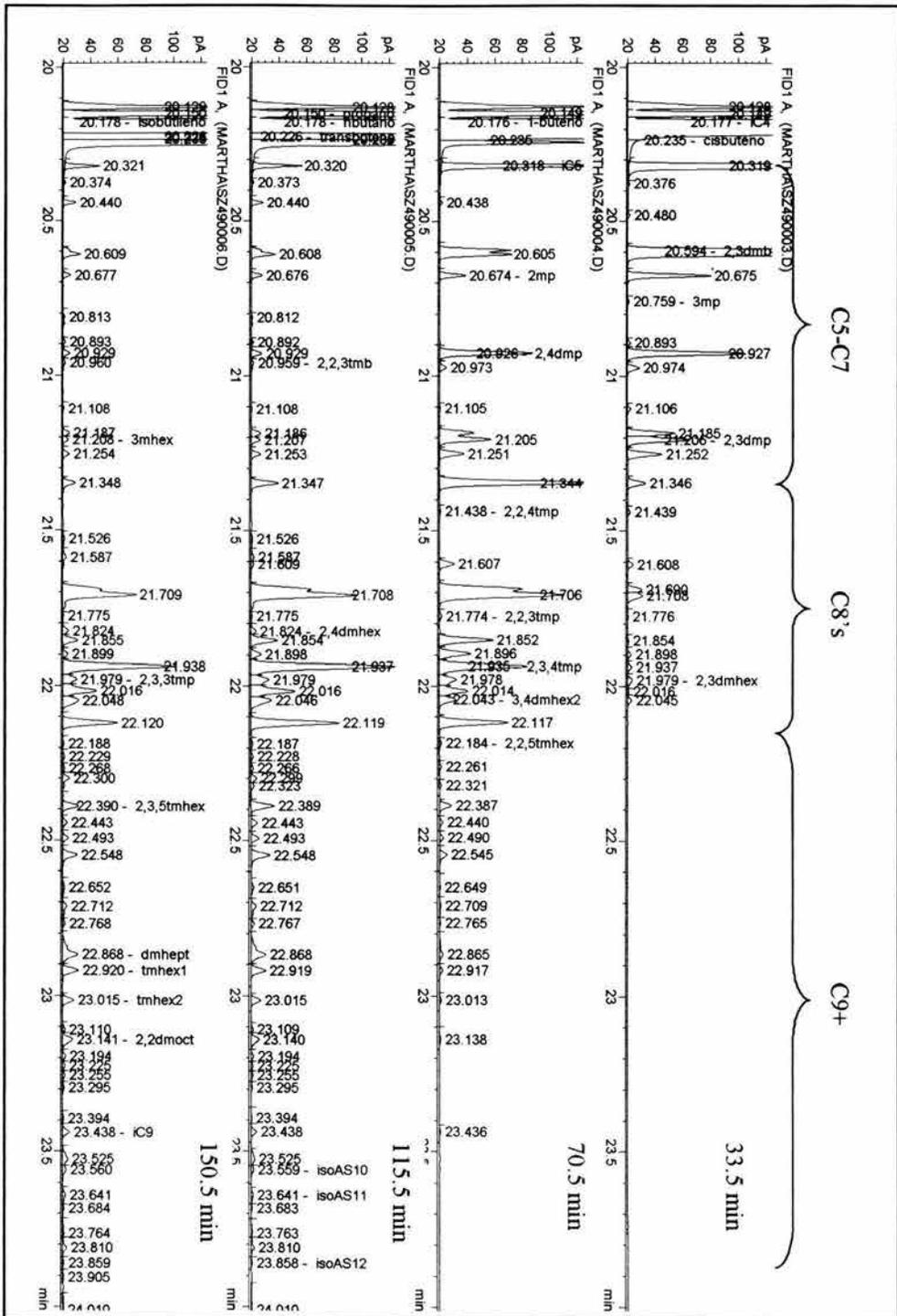


Figura A. 1. Cromatogramas de la reacción de alquilación de iC_4 con $2-C_4$ a $80\text{ }^\circ\text{C}$ con $SZ-650(1.0)$.

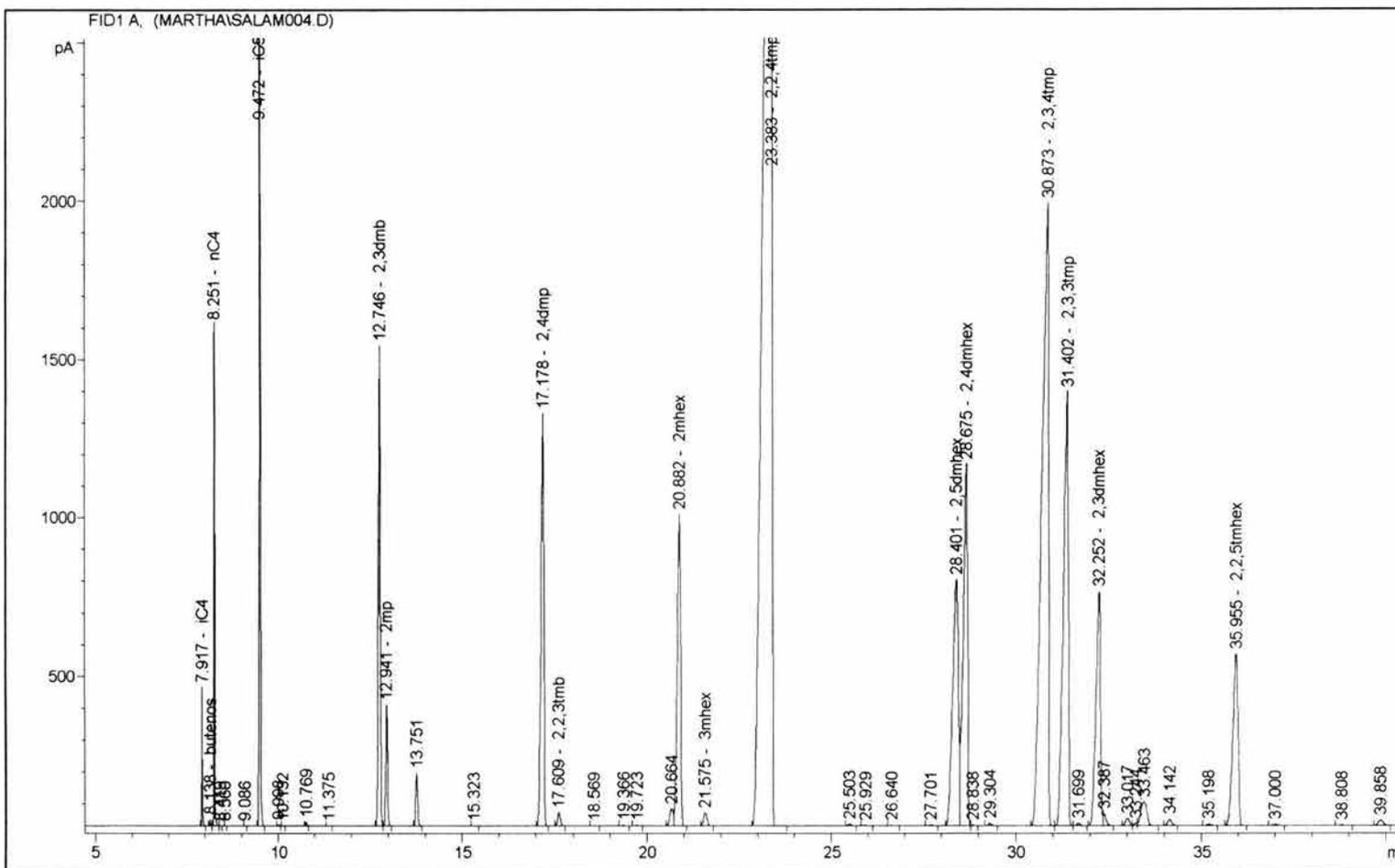


Figura A.2. Cromatograma del alquilado del proceso de la Refinería de Salamanca.

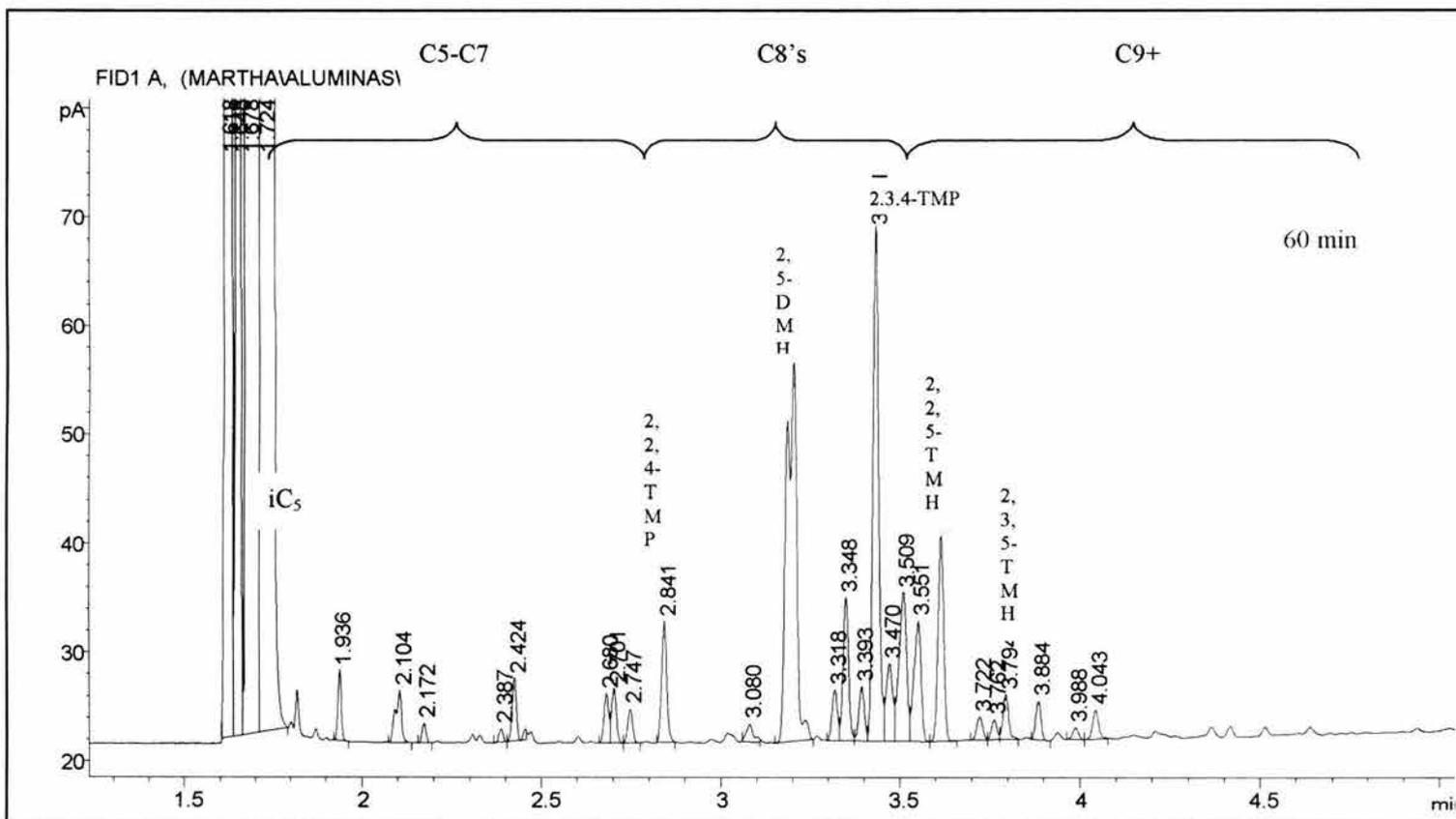


Figura A.3. Cromatograma de la reacción de alquilación del iC₄ con 2-C₄⁼ a 80 °C con ALF-500(6).

Apéndice B

Balance en moles para los productos de la reacción

Las moles del 2-C_4^- calculadas a partir de los productos de reacción detectados por el cromatógrafo se determinaron a partir de un balance de carbonos (ec. 22). Este balance surge de considerar cuantas moléculas de 2-C_4^- están involucradas en la formación de una molécula del nuevo compuesto.

Balance para la alúmina fluorada.

$$N_{C_4H_8}^0 = N_{C_4H_8} + \frac{5}{4}N_{C_5} + \frac{6}{4}N_{C_6} + \frac{7}{4}N_{C_7} + N_{C_8} + 2N_{C_8^-} + \frac{9}{4}N_{C_9^+} \quad (\text{B.1})$$

donde $N_{C_4H_8}^0$ y $N_{C_4H_8}$ son las moles del 2-C_4^- que se alimentan y salen del reactor, respectivamente. Sustituyendo valores, para las moles obtenidas en la reacción a $80\text{ }^\circ\text{C}$,

$$N_{C_4H_8}^0 = 5.14 + \frac{5}{4}(4.3 \times 10^{-4}) + \frac{6}{4}(1.4 \times 10^{-4}) + \frac{7}{4}(4.2 \times 10^{-4}) + (2.1 \times 10^{-3}) + 2(1.2 \times 10^{-3}) + \frac{9}{4}(6.5 \times 10^{-2})$$

$$N_{C_4H_8}^0 = 5.3 \text{ moles}$$

De la inyección en blanco (sin catalizador) de la mezcla de alimentación se obtuvo,

$$N_{C_4H_8}^0_{\text{blanco}} = 5.7 \text{ moles}$$

La diferencia (%) entre las moles que se alimentan del blanco $N_{C_4H_8}^0_{\text{blanco}}$ y las moles de la ec. (B.1) $N_{C_4H_8}^0$ nos da,

$$Dif = \frac{(5.7 - 5.3)}{5.7} \times 100 = 7.0 \%$$

El (%) de diferencia en moles obtenido empleando distintos catalizadores fue del orden de magnitud menor al 10 %.

Apéndice C

Modelos de la superficie de los sólidos ácidos

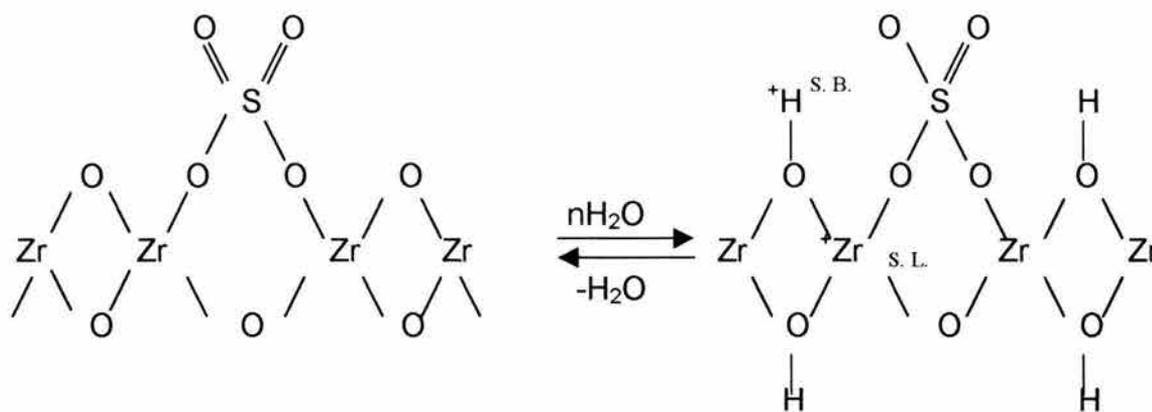


Figura C.1. Modelo esquemático de los enlaces $\text{SO}_4^- - \text{ZrO}_2$ [125, 126].

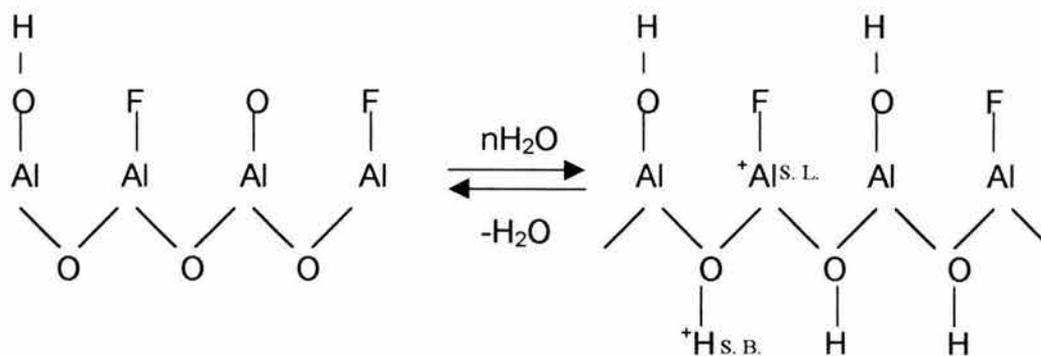


Figura C.2. Modelo esquemático de los enlaces $\text{F} - \text{Al}_2\text{O}_3$ [105, 127].