



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CATALIZADORES DE ALUMINA FLUORADA PARA LA PRODUCCION
DE ALQUILADO MEDIANTE LA REACCION DE ISOBUTANO CON
BUTENOS, CON ESPECIFICACIONES PARA SU USO EN
GASOLINAS REFORMULADAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

I N G E N I E R A Q U I M I C A

P R E S E N T A :

A L E J A N D R A F I L I P P I N I M O Y A



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

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.

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Jorge Alcaraz Cienfuegos
Vocal	Prof. Rafael Herrera Nájera
Secretario	Prof. Pedro Roquero Tejeda
1er. Suplente	Prof. Rodolfo Ruiz Trejo
2do. Suplente	Prof. Juvenal Flores de la Rosa

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Investigación en Procesos, L-223
Departamento de Ingeniería Química
Conjunto E, Facultad de Química, UNAM

Asesor del tema:



Dr. JORGE ALCARAZ CIENFUEGOS

Sustentante:



ALEJANDRA FILIPPINI MOYA

La máxima que rige este trabajo y la vida de todo investigador, inventor, científico o cualquier persona creativa:

“Si buscas resultados distintos, no hagas siempre lo mismo.” (A. Einstein)

A GRADECIMIENTOS

A Ernesto Filippini, a quien debo mi naturaleza lógica, por la complicidad que siempre me brinda.

A María de Jesús Moya, por compartir conmigo el amor a la química y por hacerme consciente de que el principal camino rumbo a un desarrollo total es el descubrimiento de los propios deseos y una vida de trabajo.

A mi asesor de tesis, Jorge Alcaraz Cienfuegos, por ser un modelo de trabajo y dedicación constante, que funge como soporte no sólo de éste sino de todo trabajo realizado en el Laboratorio 223, y por su capacidad de valorar el trabajo genuino y la iniciativa.

Al Profesor Martín Hernández Luna, por mostrarme que describir cualquier fenómeno tiene un fondo sencillo que comienza luego a elaborarse cuando comenzamos a inquirir, poner en duda e imaginar distintos escenarios.

A mis contados amigos sinceros, que deberán sentirse aludidos en esta línea, a cada hecho fortuito que se sucede en mi vida, y a toda la filippinada y la moyada por ser mi familia y apoyo moral.

Glosario

CG	Cromatografía de Gases
MSD	Detector de Masas (<i>Mass Selective Detector</i>)
NC ^E	Número de Carbonos Efectivos
FID	Detector de Ionización de Flama (<i>Flame Ionization Detector</i>)
TOS	Tiempo continuo de reacción (<i>Time-On-Stream</i>)
NTSA	Número Total de Sitios Ácidos
RFG	Gasolinas Reformuladas
RON	Índice de Octano (<i>Research Octane Number</i>)
RVP	Presión de Vapor Reid
UE	Unión Europea
EPA	Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU. (<i>Environmental Protection Agency</i>)
VOC	Compuestos Orgánicos Volátiles
MTBE	Metil ter-butil éter
TAME	Teramil metil éter
ISRI	In Situ Research & Instruments
FR ⁿ	Factor de Respuesta molar
%F	contenido porcentual de flúor en la alúmina
T	Temperatura, en °C
t	tiempo
W/Q	tiempo de residencia, en h
W	masa de catalizador, en g
Q	flujo volumétrico de la mezcla gaseosa, en mL/min
R _{i/O}	relación molar de <i>i</i> -C ₄ a 2-C ₄ en la alimentación
P _C	presión en la toma de muestra a la entrada del cromatógrafo, en psi
R _s	resolución entre picos en un cromatograma
L _C	longitud de la columna
T ⁰	temperatura inicial del horno del cromatógrafo
t _{r,i}	tiempo de retención del componente <i>i</i>

f	composición molar en la mezcla de productos, en %
y_i	fracción mol del componente i en la corriente de salida del reactor
<i>modo split</i>	(<i>modo con dilución</i>) modo de inyección en CG en el que la muestra inyectada puede ser diluida en distinta proporción (razón de dilución) como resultado del ajuste del flujo de venteo antes del paso de la muestra diluida a la columna
<i>modo splitless</i>	(<i>modo sin dilución</i>) modo de inyección en CG en el que la muestra inyectada se conduce a la columna sin dilución alguna

ÍNDICE GENERAL

Glosario	4
Índice de tablas	8
Índice de figuras	9
Introducción	11
Objetivos	15
1. ANTECEDENTES	16
1.1. Alquilación de isoparafinas	16
1.2. Catalizadores sólidos ácidos	18
1.3. Alquilación $i\text{-C}_4/2\text{-C}_4=$: procesos comerciales y tecnologías a nivel planta piloto	20
1.4. Esquema general de reacción	23
1.5. Particularidades sobre la impregnación y la calcinación en la síntesis del catalizador	25
1.6. Definiciones en cromatografía CG-MSD/FID y aspectos relativos a la instrumentación	26
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	30
2.1. Etapas implicadas en el estudio de la alquilación $i\text{-C}_4/2\text{-C}_4=$	30
2.2. Preparación de catalizadores de alúmina fluorada	32
2.2.1. Método de preparación I	33
2.2.2. Establecimiento de condiciones de impregnación y calcinación	34
2.2.3. Método de preparación II	36
2.3. Sistema de reacción	37
2.3.1. Reactivos	39
2.3.2. Activación del catalizador	39
2.3.3. Procedimiento experimental para una corrida típica	40
2.3.4. Parámetros de estudio en la evaluación catalítica de alúminas fluoradas	41
2.4. Desarrollo del método analítico para detección e identificación de hidrocarburos en fase gas	43
2.4.1. Configuración del equipo cromatográfico	43
2.4.2. Utilidad de los detectores utilizados: FID (ionización de flama) y MSD (masas)	45
2.4.3. Método de análisis para la separación efectiva de hidrocarburos	46

2.5. Cuantificación de hidrocarburos	49
2.5.1. Cálculo de concentraciones en corridas con detector de masas (MSD)	49
2.5.2. Cálculo de fracciones molares en corridas con detector FID	51
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS SÓLIDOS	54
3.1. Nomenclatura asignada. Categorías de productos	55
3.2. Corridas para evaluar el efecto de las condiciones de activación in situ sobre el perfil de productos	56
3.3. Alúmina fluorada preparada por métodos de preparación I y II	60
3.4. Análisis y cromatograma típico del alquilado	61
3.5. Influencia de los parámetros de reacción sobre la composición del alquilado	66
3.5.1. Balance de moles y de átomos de carbono	66
3.5.2. Perfil de productos bajo las condiciones de activación más favorables	68
3.5.3. Efecto del contenido de flúor	72
3.5.4. Efecto de la relación $i\text{-C}_4/2\text{-C}_4=$ ($R_{i/O}$) en la alimentación	73
3.5.5. Efecto de la temperatura	76
3.5.6. Reacción alimentando $i\text{-C}_4$ puro como reactivo	81
3.6. Estabilidad catalítica de alúmina fluorada	81
3.7. Caracterización del catalizador	84
4. CONCLUSIONES	91
Referencias	94
Apéndices	97
Apéndice 2.5.1. Factores de equivalencia Concentración (M)/(unidad de área con MSD)	97
Apéndice 3.1. Concentraciones molares de productos (corridas 1-6)	99
Apéndice 3.2. Muestra de alquilado industrial	100

Tabla 1	Parámetros para la evaluación catalítica de alúminas fluoradas en la alquilación i-C ₄ /2-C ₄ =	42
Tabla 2	Métodos de análisis por CG utilizados en las corridas de la Tabla 1	47
Tabla 3	Factores de respuesta molares (FR _i ⁿ) calculados por método NC ^E	52
Tabla 4	Criterios para selección de condiciones de activación del catalizador; concentraciones a régimen permanente	58
Tabla 5	Perfil parafínico de productos, agrupados por categorías según su número de carbonos, obtenido de las corridas 7-14	69
Tabla 6	Actividad catalítica de alúminas con distinto contenido de flúor, en la alquilación i-C ₄ /2-C ₄ =; resultados a régimen permanente para corridas 8-12	70
Tabla 7	Actividad catalítica de alúmina fluorada a varias temperaturas de reacción (T) en la alquilación i-C ₄ /2-C ₄ =; resultados a régimen permanente de las corridas 10, 13 y 14	71
Tabla 8	Índice de octano (RON) del alquilado producido, a relaciones de alimentación i-C ₄ /2-C ₄ = (R _{i/O}) de 70 y 14	75
Tabla 9	Productos mayoritarios de la alquilación i-C ₄ /2-C ₄ = a varias temperaturas de reacción (R _{i/O} = 14, alúmina 4%F)	78
Tabla 10	Contenidos de flúor, medidos por EDS, en alúminas fluoradas preparadas por impregnación y calcinadas a 500 °C	85
Tabla 11	Áreas superficiales y propiedades texturales para alúminas con distintos contenidos de flúor (%F), preparadas por impregnación y calcinadas a 500 °C	85
Tabla 12	Distribución de fuerza ácida en alúminas con distintos contenidos de flúor (%F), obtenida de análisis por TPD de muestras pretratadas a 650 °C, y a 400 °C en los casos indicados	86
Tabla 13	Acidez Brønsted y Lewis medida por adsorción de piridina, seguida por FT-IR, para la alúmina fluorada de contenido de flúor 4 %F (nominal)	86
Tabla 2.5.1	Factores de equivalencia Concentración (M)/(unidad de área con MSD) usados en las corridas 1-6 y 15 para productos agrupados por número de carbonos en la molécula	98
Tabla 3.1	Concentraciones x10 ⁴ (M) de productos, a régimen permanente, agrupados por categorías según su número de carbonos; corridas 1-6	99
Tabla 3.2	Análisis con MSD de una muestra de alquilado industrial	100

Fig. 1. Esquema del sistema complejo de reacciones involucradas en el proceso de alquilación $i-C_4/2-C_4=$ _____	24
Fig. 2. Etapas implicadas en el estudio de la alquilación $i-C_4/2-C_4=$ mediante alúmina fluorada como catalizador _____	30
Fig. 3. Variantes en el método de preparación I de catalizadores, para establecimiento de condiciones de impregnación y calcinación _____	35
Fig. 4. Equipo de reacción ISRI utilizado para pruebas de actividad de catalizadores de alúmina fluorada, en la alquilación $i-C_4/2-C_4=$ en fase gas _____	38
Fig. 5. Esquema del equipo de CG-FID/MSD utilizado para análisis de hidrocarburos _____	44
Fig. 6. Concentraciones de productos obtenidos a distintas condiciones de activación del catalizador; en corridas 1-6 ($R_{i/O} = 70$, y 50 sólo en 400 °C, 3h ^a ; T = 80 °C; alúmina 2%F) _____	57
Fig. 7. Concentraciones de parafinas de 8 carbonos obtenidas en corridas a distintas condiciones de activación del catalizador ($R_{i/O} = 70$, T = 80 °C, alúmina 2%F). Activación: 1- 870 °C, 40'; 2- 600 °C, 3h; 3- 700 °C, 3h; 4- 700 °C, 30'; 5- 400 °C, 3h _____	58
Fig. 8. Composiciones de productos de la alquilación $i-C_4/2-C_4=$ obtenidos mediante catalizadores de distinto método de preparación ($R_{i/O} = 14$, T = 80 °C, catalizador: alúmina 4%F) _____	60
Fig. 9. Representación de las mejoras en la resolución de picos de reactivos en la mezcla analizada por CG-MSD/FID _____	62
Fig. 10. Cromatograma resultante de análisis con MSD (corrida 7) _____	64
Fig. 11. Cromatograma resultante de análisis con FID (corrida 8) _____	65
Fig. 12. Distribución (% mol) de productos obtenidos en la alquilación $i-C_4/2-C_4=$, con alúminas de distinto contenido de flúor ($R_{i/O} = 14$, T = 80 °C) _____	72
Fig. 13. Composiciones molares de las fracciones P ₅ -P ₉ + en la corriente de alquilado producido, a distinta relación de hidrocarburos alimentados al reactor (T = 80 °C) _____	74
Fig. 14. Distribución de productos de la alquilación $i-C_4/2-C_4=$ a distintas temperaturas de reacción ($R_{i/O} = 14$, catalizador: alúmina 4%F) _____	77

- Fig. 15. Composiciones molares (%) de productos en la categoría P_8 , obtenidas a distintas temperaturas de reacción en la alquilación $i-C_4/2-C_4=$ ($R_{i/O} = 14$, catalizador: alúmina 4%F) _____ 77
- Fig. 16. Conversión de $2-C_4=$ (%) en la alquilación $i-C_4/2-C_4=$ a diversas temperaturas de reacción y alúminas con distinto contenido de flúor, a régimen permanente ($R_{i/O} = 14$) _____ 79
- Fig. 17. Selectividades molares (%) de productos parafínicos de 8 carbonos (P_8) y del $1-C_4=$, respecto a los compuestos restantes en la mezcla de productos, en función del contenido de flúor (%F) y la temperatura de reacción ($R_{i/O} = 14$) _____ 80
- Fig. 18. Estabilidad catalítica a $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$, respecto a la composición molar de productos principales ($R_{i/O} = 14$, alúmina 4%F) _____ 81
- Fig. 19. Estabilidad catalítica a $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$, respecto a la composición molar de productos minoritarios de la alquilación $i-C_4/2-C_4=$ ($R_{i/O} = 14$, alúmina 4%F) _____ 82
- Fig. 20. Comportamiento de la conversión de $2-C_4=$ (%) en función del TOS durante la alquilación $i-C_4/2-C_4=$ ($R_{i/O} = 14$, $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$, alúmina 4%F) _____ 83
- Fig. 21. Análisis termogravimétrico/térmico diferencial (TG/DTA) de los catalizador con contenido de flúor nominal 0 %F y 1.5 %F, respectivamente, sintetizados por método II _____ 87
- Fig. 22. Análisis por TPD de muestras pretratadas a $650\text{ }^\circ\text{C}$; contenidos de flúor 0 %F y 2 %F, síntesis por método II _____ 88
- Fig. 23. Análisis por TPD correspondientes a la alúmina fluorada 2%F (síntesis por método II): muestras sometidas a pretratamiento térmico de $400\text{ }^\circ\text{C}$ y $650\text{ }^\circ\text{C}$ (temperaturas usadas en la etapa de activación previa a reacción) _____ 88

Introducción

La reacción objeto de estudio en esta tesis, se lleva a cabo gracias a la presencia del catalizador sólido ácido de alúmina fluorada: se trata de la reacción de alquilación, en fase gas, de isobutano con una mezcla de 2-butenos (*cis* y *trans*) en un reactor tubular catalítico gas-sólido. Las modificaciones realizadas han sido encaminadas a la búsqueda de condiciones, tanto de preparación como operativas, que afecten la acidez del sólido para la obtención de los productos deseables en un alquilado, posibilitando su uso como componente de mezcla de alta calidad en gasolinas reformuladas (RFG).

La *reformulación* de los combustibles requiere esencialmente la modificación de su composición química con miras a la no afectación del ambiente, aunque esto es resultado no sólo de una combustión más controlada sino también del uso de motores que cuenten con convertidores catalíticos y estén en buen estado mecánico.

En la producción de RFG, el alquilado ha adquirido importancia como componente de mezcla por poseer un alto índice de octano (RON, siglas en inglés de *Research Octane Number*), baja presión de vapor y no contener aromáticos ni olefinas.

El principal criterio de calidad de la gasolina final es el RON, para el que se toma al isooctano como modelo de componente ramificado deseable - con índice de octano de 100 por definición - ; las parafinas ramificadas de entre 8-10 carbonos de estructura semejante (principalmente los trimetilpentanos) también deberán cumplir ciertos requisitos que permitan una combustión más controlada, fundamental como vía directa para la *reducción de emisiones*. Dichos requisitos en la constitución de la gasolina están relacionados con propiedades tanto químicas como físicas: en cuanto a composición química, bajo contenido de aromáticos y olefinas (dobles enlaces) - alta relación de átomos de hidrógeno a los de carbono (H/C) - , y estar prácticamente libre de heteroátomos (exceptuando en cierta medida al oxígeno); respecto a sus propiedades físicas, se busca tanto la disminución de la temperatura de ebullición de la fracción más pesada

(T_x , x = porcentaje de destilado de esa fracción) como una baja presión de vapor Reid (RVP, siglas en inglés de *Reid Vapor Pressure*) – resultado de una baja proporción de hidrocarburos ligeros –.

Son bien sabidos los efectos causados por la enorme descarga de gases contaminantes a la atmósfera: el efecto invernadero, la formación de ozono troposférico constituyente principal del “smog” (palabra inglesa derivada de “smoke” –humo– y “fog” –niebla–), la lluvia ácida y efectos letales o carcinogénicos en los individuos; siendo los siguientes gases, en el orden respectivo, los causantes de dichos efectos negativos: CO_2 , olefinas y NO_x , SO_x , y CO o benceno. Sin embargo, antes del año 2000 algunas de las sustancias que originan dichos gases y que son componentes de los combustibles líquidos seguían aún sin límites restrictivos por parte de la Unión Europea (UE) en cuanto a su presencia en la mezcla combustible (tal es el caso de las olefinas y los compuestos aromáticos). Por tales motivos, se han implementado diversos programas internacionales que han contribuido a definir o redefinir estándares sobre las concentraciones máximas permisibles de dichas sustancias en las gasolinas, algunos de los cuales siguen vigentes: en Europa, los programas I y II del “*European Auto-Oil Program*” (EPEFE), “*Clean Air for Europe*” (CAFE) y el “*European Climate Change Program*” (ECCP); en E.U.A., las fases I y II del “*US Air Quality Improvement Research Program*” (AQIRP) [10]. Adicionalmente, existen modelos predictivos de las emisiones de gases contaminantes a partir de las características del combustible, encaminados a descubrir cuáles de las 7 características principales de la gasolina (contenido de aditivos oxigenantes, azufre (S), olefinas y aromáticos; RVP y propiedades de destilación – T_{50} , T_{90} –) tienen mayor influencia en la reducción de emisiones al reducirse su magnitud (excepto en el caso de oxigenantes que son siempre añadidos).

A pesar de las diversas razones que suscitan controversias en el ámbito ambiental frente a los cambios que ocurren en la regulación de las características de la gasolina, es cierto que no es suficiente medir los beneficios concretos que acarrea el uso de RFG sólo a partir de la reducción de emisiones de CO (debida a una mejorada combustión); debe alcanzarse a la vez una reducción efectiva de la formación de “smog”, problema grave en áreas urbanas como la nuestra. Este problema es abatido reduciendo las emisiones de los gases responsables de la formación de ozono por vía fotoquímica: por un lado, contribuyen a ello los compuestos orgánicos volátiles (VOC, por sus siglas en inglés) y el NO_x mediante una gasolina de baja RVP y bajo contenido de S,

respectivamente, por otro lado existe la contribución de las olefinas presentes en la gasolina, que al emitirse a la atmósfera tienen una reactividad relativamente alta hacia la formación del ozono componente del “smog” fotoquímico en comparación con la de otros compuestos orgánicos [20]. Lo anterior se ha corroborado a través de modelos como el “EPA Complex Model 2000”, desarrollado por la Agencia de Protección Ambiental de E.U.A. (EPA, siglas en inglés de *Environmental Protection Agency*).

En México, el problema conjunto de la regulación de las especificaciones de la gasolina y del límite de emisiones (cuya responsabilidad fue parcialmente asumida por los fabricantes de automóviles), se comenzó a tratar formalmente desde 1988 mediante acuerdos entre PEMEX y la Asociación Mexicana de la Industria Automotriz (AMIA) que culminaron en las normas oficiales mexicanas NOM-086-ECOL-1994 y la NOM-CCAT-004-ECOL/1993. En lo que respecta a especificaciones relativas a las propiedades químicas y físicas de la gasolina, desde 1996 se cuenta con límites máximos aun menores que los fijados por la UE en cuanto a olefinas, aromáticos, benceno y RVP.

Por su función como componente de mezcla para las gasolinas, en el caso del alquilado resulta clave el estudio de condiciones que lleven a un aumento en su contenido de trimetilpentanos. Dicho aumento ha sido vinculado, por parte del creciente número de investigaciones relativas a la mejora de procesos alternativos de producción de alquilado, a la búsqueda de un nuevo proceso para su producción cuya operación sea más limpia, sencilla y segura.

En el capítulo 1 de este trabajo, se hace mención del proceso de alquilación $i\text{-C}_4/2\text{-C}_4=$ en fase líquida, con enfoque a la situación en México, y de las patentes internacionales existentes; se refieren brevemente las 2 etapas críticas en la síntesis del catalizador y los conceptos básicos en cromatografía de gases (CG) relacionados con el equipo de análisis de hidrocarburos utilizado. El capítulo 2 es un reflejo del trabajo previo, que se desglosa a detalle, requerido para la realización de las pruebas de actividad de los catalizadores de alúmina fluorada: contar con un método para su síntesis y desarrollar un método de análisis satisfactorio por CG, que conduzca a una correcta cuantificación. Por su parte, el capítulo 3 es la parte medular y sustento de esta tesis y, finalmente, el capítulo 4 presenta las conclusiones derivadas del trabajo en su totalidad.

La rápida desactivación de catalizadores sólidos ácidos en el proceso de alquilación observada en distinta medida no sólo en el caso de alúmina fluorada sino en otros sólidos como haluros soportados, resinas de intercambio iónico de acidez fuerte, las zeolitas, heteropolíácidos y la zirconia sulfatada -, hace inviable su uso a nivel comercial, por razones principalmente de tipo económico.

No obstante, en la industria existen diversas patentes de nuevos procesos de alquilación catalizada por sólidos ácidos, y todas las investigaciones vigentes al respecto tienen una meta en común: el reemplazo de ácidos en fase líquida por sólidos ácidos como catalizadores, que evitaría problemas tanto de corrosión del reactor como de carácter ambiental; por otro lado, es evidente que se facilitaría su separación de la mezcla de reacción y, adicionalmente, las posibles vías para su regeneración ya han sido también exploradas [12, 13].

Objetivos

Desarrollo de un método de análisis por CG-FID/MSD para el alquilado producido, que produzca cromatogramas resueltos para facilitar la identificación y cuantificación de sus componentes.

Selección de las condiciones, tanto de operación como de preparación del catalizador sólido ácido de alúmina fluorada, que se reflejen en la obtención de isoparafinas en la reacción de alquilación $i\text{-C}_4/2\text{-C}_4=$ en fase gas.

1. ANTECEDENTES.

1.1. Alquilación de isoparafinas

*E*l término *alquilado* se usa en la industria para designar aquella mezcla de parafinas ramificadas (con especial interés en los isómeros de 8 carbonos) producida por adición de olefinas a parafinas; este producto se caracteriza por poseer altos números de octano, principal atractivo para su uso como componente de mezcla en gasolinas reformuladas. La lenta evolución de la gasolina en México ha sido puramente resultado de la situación local del país en relación al número y tipo de automóviles en circulación; en 1938, el país consumía un solo grado de gasolina con un octano de 57. Posteriormente, en 1973, se introdujo la Nova (de 81 octanos), la Magna Sin en 1990 y la Premium en 1997. En 1989, como parte de su plan de reformulación de gasolinas, PEMEX comienza a reducir en ellas el contenido de VOC, aromáticos, azufre y olefinas, e inicia el uso de metil ter-butil éter (MTBE) y teramil metil éter (TAME) como aditivos oxigenantes.

A diferencia de tiempo atrás, en la actualidad los productos derivados del petróleo no provienen sólo de alguno de los cortes resultantes de la destilación del crudo (de la que se obtienen como fracciones, hasta alcanzar los 350 °C, a presión atmosférica: gas, gasolina, nafta primaria, destilados intermedios, gasóleo y una corriente de residuales; la cual puede ser destilada posteriormente *al vacío* para producir nafta de conversión, más gasóleo, aceites lubricantes y una nueva corriente de residuales) [3]. Una refinera moderna, se compone de varias etapas de refinación de crudo que permiten producir menos gasolina proveniente directamente de la destilación del crudo y, en cambio, la obtienen mayoritariamente de procesos catalíticos diversos cuyos productos son moléculas de estructura deseable, aprovechando así las fracciones de crudo de bajo valor.

Este aprovechamiento debe analizarse para contar en consecuencia con un proceso de refinación económico, ya que típicamente una refinera debe procesar cientos de miles de barriles de crudo por día. Por su parte, México (a través de PEMEX-Refinación) destina una importante

inversión a la modernización y reconfiguración de las diversas plantas que componen las 6 refinерías con que cuenta PEMEX, y aun otro tanto en plantas de producción de los aditivos oxigenantes para la gasolina (MTBE y TAME), dentro de su *Paquete Ecológico* de Proyectos (que data de 1989) en el que se halla un total de 20 plantas.

En particular, PEMEX cuenta con 6 plantas de alquilación, ubicadas en cada una de las refinерías del complejo nacional. Actualmente, las gasolinas reformuladas de ciertas características que produce para venta, son resultado de la mezcla de 7 tipos de corrientes de proceso para gasolina, cuya procedencia son 7 plantas diversas que componen las refinерías: la planta reformadora de naftas (primarias), la de isomerización - de parafinas de 5 y 6 átomos de carbono (P₅ y P₆) -, la de alquilación, la de desintegración catalítica (FCC), la de eterificación - de olefinas de 4 y 5 átomos de carbono O₄ y O₅ - provenientes de FCC - a MTBE o TAME, y la hidrodeseintegradora de residuales - cuya salida son otras gasolinas a partir de naftas de conversión -.

1.2. Catalizadores sólidos ácidos

En la actualidad, es generalizado el interés en el reemplazo de catalizadores en fase líquida por catalizadores sólidos ácidos, que en diversos campos de aplicación son calificados como “amigables con el ambiente” pues permiten, en múltiples procesos de síntesis orgánica, el reemplazo de solventes (que fungen como reactivos) altamente volátiles y potencialmente contaminantes, por catalizadores sólidos de fácil reciclaje [24]. Además, con el uso de catalizadores sólidos, se evita muchas veces la corrosión de equipos de reacción, se facilita su operación y la separación entre el catalizador sólido y los productos de reacción (que están en fase fluida); en ciertos casos, se obtiene incluso una mejora en la actividad catalítica.

Lo anterior va íntimamente ligado al desarrollo de catalizadores eficientes para nuevos procesos, es decir, con alta selectividad para evitar la formación de subproductos, en especial si estos poseen algún impacto ambiental; en muchos casos, la mejora en selectividad es resultado del control de la estructura lograda en el sólido. Se han mencionado ya los principales beneficios que acarrea el uso de catalizadores sólidos; estos se traducen, desde el punto de vista industrial, en: (1) la reducción de la inversión en materiales caros de construcción que sean altamente resistentes a la corrosión, como es el caso de acero pasivado por una capa de vidrio, de aleaciones con titanio y de aceros inoxidable Hastelloy, 304 o el 316L; (2) facilitar arreglos en el esquema del proceso que permitan regeneración del catalizador; (3) la omisión de la etapa de neutralización necesaria en procesos con catalizadores en fase líquida, que debe remover cualquier traza de catalizador del producto para evitar posible deterioro posterior del mismo; (4) la ausencia de tratamientos especiales para efluentes acuosos con contenidos residuales del catalizador en fase líquida, que tienen el objeto de evitar problemas ambientales.

The Catalyst Society of Japan promovió fehacientemente el desarrollo de catalizadores sólidos ácidos o básicos con aplicaciones industriales durante 5 años desde 1980, esto a través de la organización de comités especiales de los que surgieron propuestas novedosas [22]. Algunos ejemplos de procesos comerciales que utilizan catalizadores sólidos ácidos son: el cracking catalítico (FCC) mediante zeolitas como catalizador, la síntesis de etilbenceno que también utiliza zeolitas, la isomerización de xileno para producir *p*-xileno sobre zeolitas como ZSM-5 y

mordenita, la hidrogenación de etileno para producción de etanol sobre $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{s})$ y otras reacciones en procesos de alquilación e isomerización de hidrocarburos aromáticos.

Es amplio el número de procesos industriales que utilizan catalizadores sólidos ácidos debido a su demanda durante el desarrollo de la industria petrolera durante los últimos 40 años; en el caso de procesos de alquilación, estos representan alrededor de 10% del total de procesos que utilizan catalizadores sólidos, ya sea ácidos o básicos [23]. Existe un gran número de grupos de investigación para el desarrollo de catalizadores sólidos ácidos para la producción de gasolina de alquilado, tanto a nivel académico como a nivel industrial.

1.3. Alquilación $i-C_4/2-C_4=$: procesos comerciales y tecnologías a nivel planta piloto

La alquilación de isobutano comenzó a estudiarse desde 1930, utilizando para ello combinaciones de ácidos de Lewis fuertes (como $AlCl_3$ o BF_3) con una fuente de protones como HCl, HF o agua. Desde entonces, han sido múltiples los intentos por desarrollar un catalizador sólido ácido cuyas características se adecuen a los requerimientos que demanda la reacción de alquilación de isobutano ($i-C_4$) con butenos ($2-C_4=$) realizada a nivel industrial [25-27]. A nivel laboratorio, se modifica tanto la síntesis de catalizadores para variar sus propiedades como las condiciones operativas, sugiriéndose así, en las investigaciones más recientes, la adopción de novedosas configuraciones, como en el caso de la aplicación de HF a nivel de trazas en la mezcla de alimentación de reactivos como agente promotor de la reacción en conjunción con el uso de heteropoliácidos como catalizadores, aunque a condiciones supercríticas [28].

Actualmente, en las refinerías en general, se realiza el proceso de alquilación $i-C_4/2-C_4=$ en fase líquida catalizada por H_2SO_4 concentrado o HF, que son ácidos altamente corrosivos y de difícil disposición final y, sin embargo, dominan el mercado para la alquilación $i-C_4/2-C_4=$; en el caso específico de México, sólo se utiliza el proceso con HF, que acarrea la desventaja adicional de ser altamente tóxico, volátil y tener tendencia a la formación de aerosoles, lo cual hace al proceso sumamente inseguro.

Las concentraciones utilizadas para estos catalizadores ácidos en fase líquida son: H_2SO_4 ~90% en peso o HF 80-90% en peso; la baja solubilidad del $i-C_4$ en ambos casos da lugar a 2 fases líquidas inmiscibles, por lo que una buena agitación es esencial para garantizar buen contacto y transferencia de los alcanos a través de las interfases formadas. El proceso que usa H_2SO_4 como catalizador requiere estricto control de la temperatura de operación, en el rango 273-283 K para obtener rendimientos óptimos de los productos deseados; el que utiliza HF como catalizador es más flexible en este aspecto, con un rango de 270-320 K.

En los años 90, surgieron intentos por mejorar la seguridad del proceso que utiliza HF, mediante aditivos al catalizador con la función de disminuir su presión de vapor; así, las 2 tecnologías disponibles (una de Texaco/UOP, la otra de Phillips/Mobil) en cuanto a aditivos para la alquilación catalizada por HF, que se han probado a escala industrial, son capaces de disminuir, en caso de accidente, la cantidad de HF liberado a la atmósfera en un 90-95% [14].

Existen 4 tecnologías recientes para la alquilación de isobutano con olefinas [14], con alimentación de los reactivos en fase líquida y uso de catalizadores sólidos ácidos, que han despertado especial interés; tecnologías que han sido patentadas y probadas a escala de planta piloto. Su principal atractivo es que permiten en cierta medida la movilidad de los sitios activos del catalizador, manteniéndose así estable su actividad; en consecuencia, 2 de las tecnologías utilizan reactores a 3 fases (*slurry reactor*: catalizador sólido y mezcla reaccionante fluida) y una de ellas usa un reactor de lecho fijo pero con un catalizador en fase líquida soportado en un sólido poroso. Las particularidades de la naturaleza del catalizador, en general, no se precisan con claridad dentro de las patentes correspondientes, por lo que diversos autores han debido especular al respecto.

Los propietarios de las patentes de cada una de las 4 tecnologías, y las capacidades de sus plantas piloto son, respectivamente: (1) CR&L - 10 BPD, abierta en Texas en 1994, ya cerrada - , (2) Catalytica, Conoco and Neste OY - 7 BPD, en Finlandia, operando de 1993 a 1995 - , (3) UOP - cuyas capacidades no están disponibles, aunque datan de 1997 - y (4) Haldor Topsøe A/S - 0.5 BPD, en Dinamarca, abierta en 1996 - . Los catalizadores propuestos correspondientes a cada proceso son: (1) SbF_5 soportado en alguna sal organometálica del mismo; (2) BF_3 en alúmina y otros ácidos de Lewis; (3) catalizador soportado en alúmina con cationes de un metal alcalino o alcalinotérreo - añadidos por impregnación - y cierto contenido de Pt para hidrogenación de las olefinas, que después de la calcinación se trata con AlCl_3 y una fuente de halógenos como un cloruro de alquilo o HCl - proceso *Alkylene*TM - ; y, por último, (4) un ácido sulfónico fluorado en fase líquida soportado en un sólido poroso - proceso *FBA*TM - .

Los procesos de regeneración/reactivación del catalizador son diversos: para el catalizador BF_3 en alúmina, comprenden el sometimiento del sólido a extracción por solventes y calcinación

en aire; para el proceso *Alkylene*TM, se realiza *in situ* utilizando H₂ disuelto en *i*-C₄ y, adicionalmente, un divisor permite la reactivación por separado a alta temperatura de una parte del flujo de catalizador; por su parte, el proceso *FBA*TM utiliza tecnología propia *ex situ* sin consumo de químicos y obteniendo como único subproducto un aceite ligero en pequeña cantidad, a la vez que aprovecha la configuración de la cama catalítica para renovación continua de los sitios activos.

Adicionalmente, los licenciadores del proceso *FBA*TM ofrecen algunas ventajas interesantes como flexibilidad en la composición y flujo de alimentación, probada a través de las más de 20, 000 h de operación, entre las que se cuentan 8, 000 h de pruebas con mezclas de alimentación provenientes de varias refinerías alrededor del mundo [14].

Es indudable que el flúor es ampliamente usado en la alquilación *i*-C₄/2-C₄ por su influencia en la actividad catalítica, lo cual hace pensar que, logrado un sólido ácido con buena estabilidad, y que permita a la vez operación continua y cierta flexibilidad de operación, sería factible la introducción de este nuevo sólido ácido como parte sustancial de un proceso alternativo que reemplace el vigente (el de H₂SO₄ o HF como catalizadores líquidos).

Sin embargo, el nuevo proceso con un catalizador sólido ácido deberá demostrar indiscutiblemente que cumple otros 2 factores indispensables, de distinta naturaleza: igualdad en calidad del alquilado producido vía H₂SO₄ o HF y competitividad económica de la nueva tecnología. Sólo cumpliendo los factores antes mencionados, disminuiría la renuencia por parte de los grandes propietarios de las refinerías en el mundo (Shell, Mobil, British Petroleum, TOTAL, Texaco) – que tiene su origen en el riesgo aumentado por la concatenación intrínseca de las diversas plantas que operan en una refinería – a apostar por una nueva tecnología más segura y ambientalmente aceptable.

1.4. Esquema general de reacción

La reacción $i\text{-C}_4/2\text{-C}_4=$ da lugar a un sistema complejo de reacciones, cuyo esquema se reporta con frecuencia en la literatura relacionada con el tema. La Fig. 1 muestra un claro esquema mecanístico de dicha reacción, presentado en [34], que destaca en primera instancia el ciclo de la alquilación $i\text{-C}_4/2\text{-C}_4=$ y menciona las 3 principales reacciones en competencia y algunos de los productos correspondientes. En este trabajo de tesis, existe evidencia experimental para argumentar la presencia de la reacción de isomerización del $2\text{-C}_4=$ a $1\text{-C}_4=$, en competencia importante con la reacción de alquilación. Un análisis cinético del proceso de alquilación $i\text{-C}_4/2\text{-C}_4=$, que incluye también un esquema detallado de las reacciones involucradas como base para el estudio de las posibles causas de la desactivación del catalizador, puede encontrarse en [15]; a su vez en [14], se hace mención de intentos alternativos por elucidar un mecanismo de reacción que involucra la formación de intermediarios tipo éster.

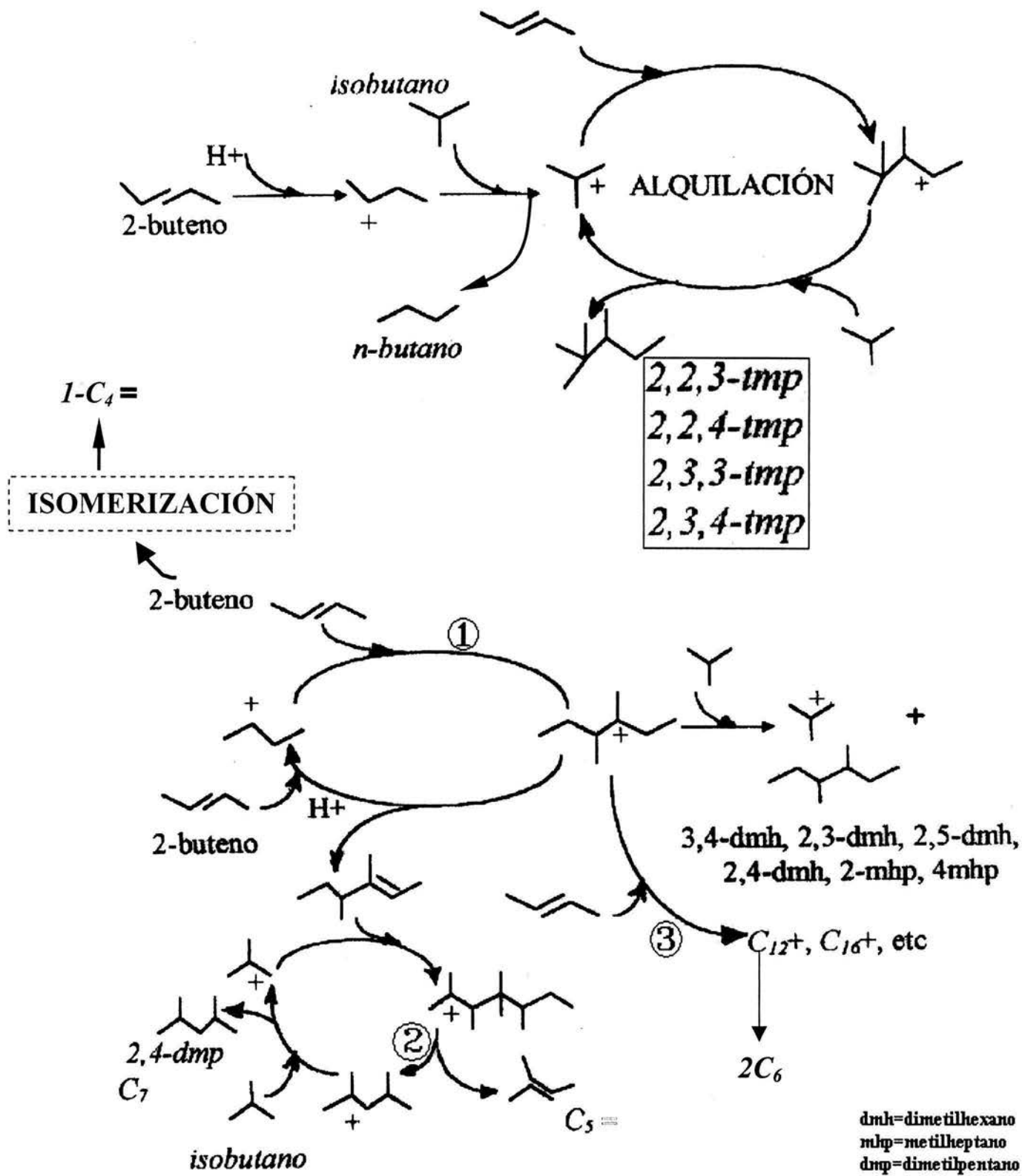


Fig. 1. Esquema del sistema complejo de reacciones involucradas en el proceso de alquilación $i\text{-C}_4/2\text{-C}_4$ (1: Dimerización; 2: Cracking; 3: Polimerización).

1.5. Particularidades sobre la impregnación y la calcinación en la síntesis del catalizador

La preparación de catalizadores puede ser considerada un arte, ya que cada uno de los detalles del método utilizado confiere al catalizador final ciertas propiedades, tanto físicas como químicas; es por eso que dichos detalles deben especificarse si se espera reproducibilidad de las características logradas en el sólido para un objetivo en particular. Desde hace más de 3 décadas, la alúmina fluorada ha sido usada en reacciones de transformación de hidrocarburos – catalizadas por ácidos – tales como la de cracking, la de polimerización, la de isomerización y, por supuesto, la de alquilación.

La *impregnación*, es el medio por el cual el soporte entra en contacto con el agente a adicionar para impartir o mejorar la actividad catalítica del sólido. En nuestro caso, se llevará a cabo la fluoración de alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) mediante impregnación en exceso en solución acuosa de NH_4F , el cual ha sido extensamente usado como agente de fluoración. Cabe mencionar que incluso la selección de dicho agente provoca diferencias significativas en la estructura de la superficie y propiedades ácidas del catalizador; por ejemplo, se ha reportado que la fluoración mediante impregnación en solución acuosa de NH_4F conlleva un aumento en la fuerza ácida tanto de los sitios ácidos Lewis de la alúmina, como de los sitios Brønsted formados en el proceso [18]. Es bien sabido que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contiene una concentración significativa de grupos hidroxilo (OH) unidos al aluminio, y que una cantidad significativa de ellos es removida, durante la fluoración, por aniones F^- ; se lleva a cabo así un proceso de sustitución OH/F que confiere al catalizador mayor fuerza ácida (definida como la habilidad para convertir la molécula, adsorbida en el sitio ácido, en su forma de ácido conjugado) dada la mayor afinidad electrónica del F respecto al OH [17].

Adicionalmente, la cantidad de flúor incorporada al catalizador produce diferentes especies en el material fluorado [19]; así, contenidos bajos de flúor provocan sólo reacomodo de grupos OH en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, contenidos intermedios (cercaos al 10%) provocarán la formación de hidroxifluoruros de aluminio y de AlF_3 en moderada cantidad y, por su parte, altos contenidos de flúor (>20%) resultan en la transformación casi total de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en AlF_3 .

La *calcinación*, es un paso de activación del catalizador, a alta temperatura, resultado de cambios físicos y químicos; funciona a la vez como medio para eliminar iones inestables o volátiles y/o otras sustancias (CO_2 , H_2O), cuya presencia no se desea en el catalizador final. Se reduce en distinta medida, dependiendo de la temperatura utilizada, tanto el área superficial como el tamaño de poro del catalizador, lo cual convierte en crítico a este paso de su síntesis.

1.6. *Definiciones en cromatografía CG-MSD/FID y aspectos relativos a la instrumentación*

La cromatografía de gases (CG) es un método físico de separación en el cual los componentes de una mezcla son distribuidos selectivamente entre la fase móvil (un gas inerte), y la fase estacionaria (un recubrimiento ya sea en forma de partículas del empaque de la columna o de una delgada película en la pared interna de la misma); para aplicaciones de cromatografía de gases con detector de masas (CG-MSD), es más frecuente el uso de columnas capilares que el de columnas empacadas. El proceso cromatográfico ocurre como resultado de repetidos procesos de adsorción/desorción durante el movimiento de los analitos, mediante el gas acarreador, a través de la fase estacionaria; en otras palabras, la separación se debe a diferencias en los coeficientes de distribución de los componentes individuales de la mezcla.

Para la correcta interpretación de un cromatograma, merecen especial atención 2 parámetros analíticos: el tiempo de retención de cierto componente i ($t_{r,i}$) y la resolución entre picos. El $t_{r,i}$ representa el tiempo de residencia de i en la fase estacionaria y puede medirse directamente del cromatograma desde el tiempo de partida (inyección de muestra) hasta el correspondiente al máximo del pico perteneciente a i . La resolución entre 2 picos (j, i), reflejo directo de la diferencia entre sus tiempos de retención, es proporcional a la raíz cuadrada de la longitud de la columna (L_c) utilizada y se calcula como $R_{j,i} = 2(t_{r,j} - t_{r,i})/(w_j + w_i)$; siendo w el ancho de pico. Cabe señalar que la resolución es con frecuencia el parámetro prioritario de mejora en el proceso de desarrollo del método analítico, de acuerdo con los requerimientos de separación que se establezcan, como se verá más adelante en 2.4.3 (p. 46).

Siendo un método de separación en fase gas, la CG requiere que los analitos se encuentren volatilizadas antes de efectuarse la separación. Ésta es la razón por la cual el uso de la CG está limitado a componentes con suficiente volatilidad y estabilidad térmica.

La instrumentación para CG consiste de una unidad de control de gases (UCG), un sistema de introducción de muestra, una columna contenida dentro del horno de temperatura programable, y un detector y/o interfase al MSD.

La UCG cuenta con controlador de flujos de gas (acarreador y gases auxiliares) al inyector, a la columna y al detector; su función se logra al modificar ya sea la rapidez de flujo o la presión – es recomendable en CG-MSD trabajar en modo de flujo constante –. El gas acarreador (H_2 , He o N_2) se introduce típicamente a presiones menores a 0.3 MPa, a un flujo aproximado de 1 mL/min para columnas capilares y de 20 mL/min para aquellas empacadas. Para CG-MSD, se aplica comúnmente He como gas acarreador, el cual es previamente purificado a través de una trampa de humedad y O_2 (ya que éste tiene un efecto desfavorable sobre la fase estacionaria de la columna); esta trampa también remueve hidrocarburos presentes como impurezas.

La introducción de muestra es un paso crítico de operación en CG, lo cual se realiza en la punta de la columna de forma que no ocurra ni degradación térmica ni pérdida de muestra – o de alguno de sus componentes – por volatilidad; esto se logra eficientemente con la inyección mediante caja de válvulas, además de que ésta brinda mayor precisión en la inyección. El análisis por CG permite 2 modos de inyección de muestra: *modo split* (en el que es posible diluir la muestra inyectada en distintas proporciones, mediante la variación del flujo que se ventea antes de ingresar a la columna una fracción de la mezcla diluida) o *modo splitless* (en el que la muestra inyectada se conduce íntegra a la columna). La inyección en *modo split* (cuyo valor, que representa la razón entre el flujo de venteo y el de la columna, varía típicamente de 10: 1 hasta 100: 1 o mayores), permite mayor volumen de inyección en comparación con la inyección en *modo splitless*, y se aplica en la detección de productos mayoritarios (conveniente en el caso de separación de una mezcla tan compleja como el alquilado); previene además saturación en la punta de la columna debida a muestra remanente y la temperatura del inyector – usualmente en el rango 250-320 °C – puede comenzar con cualquier temperatura inicial (no así en el *modo splitless* [33]).

Prácticamente la única desventaja de la inyección en *modo split*, es la imposibilidad de cuantificación directa por muestras estándar de concentración conocida; pero, de cualquier forma, dicha cuantificación no es conveniente en el caso del análisis de alquilado, dado su gran número de componentes.

La columna, por su parte, está colocada dentro del horno de temperatura programable. Durante el curso de la separación, la temperatura del horno es incrementada linealmente, con rapidez típicas desde 4 hasta 20 °C/min, lo que provoca que los componentes de mayores puntos de ebullición y/o más fuertemente retenidos en la fase estacionaria sean liberados consecutivamente. No debe usarse nunca la temperatura máxima de operación de la columna (que depende del tipo de fase estacionaria presente), pues ello provocaría un mayor sangrado de la misma y, en consecuencia, más rápida *contaminación* de la fuente de ionización del MSD y la posibilidad de otros problemas referentes a la *reproducibilidad* del método, pues a la larga se vería modificado el tiempo de retención y resolución de los picos para los compuestos detectados dado que habría disminuido el espesor de la película en el interior de la columna.

Son posibles otros tipos de detección espectrométrica, en lugar del MSD, en combinación con CG; por ejemplo, la de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) y la de emisión atómica (AED). El Detector de Ionización de Flama (FID), usado en nuestro caso con fines cuantitativos, es considerado un detector universal, aunque tiene cierta especificidad para grupos C-H; su límite de detección es 10^{-11} g/s, y su región lineal de 10^7 es la mayor de entre las ofrecidas por detectores como el de conductividad térmica (TCD), el de captura de electrones (ECD), el termoiónico (TID) o el de flama fométrica (FPD); además, estos otros tipos de detectores presentan distinta especificidad: el ECD a grupos electronegativos, el TID al P y al N, el FPD al P y al S, mientras que el TCD presenta nula especificidad.

En cuanto al MSD, su principio fundamental es la producción de iones en fase gas, que son separados según su relación m/z (masa/carga) en el analizador de masas, para su posterior detección en el multiplicador de electrones; el proceso en conjunto se desarrolla al alto vacío. En el proceso de ionización se generan iones con cierta distribución de energía cinética que, después de pasar por un campo magnético y la aplicación de cierto voltaje para acelerarlos hacia la salida

de la fuente de ionización, pasan al filtro de masas que los transmitirá al detector. Existen analizadores de diversos tipos, aunque el más común es el de cuadrupolo lineal, cuya función puede describirse como un “filtro de masas” previo al detector, pues discrimina el paso de los iones al aprovechar la exclusiva estabilidad de las trayectorias seguidas por iones de determinada m/z – que oscilan al ser sometidos a un voltaje de radiofrecuencia – ; el paso de iones de distinta m/z se logra mediante un barrido con cambios en las corrientes DC y AC aplicadas, no obstante mantener constante la relación de corrientes DC/AC. Un estudio a detalle de las ventajas y desventajas de diversos analizadores está disponible en [11].

El espectro de masas resultante, para cada compuesto, es una gráfica de abundancia relativa de los iones generados en función de la relación m/z . En conjunto, este espectro de masas (producto de la adquisición de datos con CG-MSD) se compone de un arreglo de 3 variables: tiempo, m/z e intensidad del ion, que pueden procesarse en formas diversas. Para este trabajo, se ha usado el cromatograma de iones-totales (Total-Ion Chromatogram – TIC –) en el que la intensidad total de iones es graficada en función del tiempo, dado que la forma de este cromatograma es comparable cualitativamente con los producidos por FID.

Para el entendimiento de la aplicación de FID en CG, existen 3 parámetros fundamentales, de carácter aditivo: *propiedad analítica, señal y respuesta* [6,9]. La propiedad analítica de una sustancia i , es cualquier propiedad medible cuyo valor es función de la composición – en términos cuantitativos – y la naturaleza de i . La señal es la reacción del detector a la propiedad analítica, y es reflejo de la formación de iones durante la combustión. Por último, la respuesta es la cantidad de salida registrada que representa la reacción del sistema de detección a la señal; en otros términos, es una corriente de ionización. En otros términos, la señal es proporcional no sólo al flujo molar de la sustancia que entra al dispositivo de detección, sino también al número de átomos de carbono que componen las moléculas de dicha sustancia. Dado que otros átomos distintos al carbono también contribuyen, en proporción variable, a la corriente de ionización, y a la vez la contribución del carbono depende de su función en la molécula, debe introducirse el concepto de “número de carbonos efectivos” (NC^E); esta cantidad representa dicha contribución y se define con precisión en 2.5.2 (p. 51).

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.1. Etapas implicadas en el estudio de la alquilación $i-C_4/2-C_4=$

La Fig. 2 esquematiza las etapas requeridas para la evaluación de los sólidos ácidos de alúmina fluorada como catalizadores de la reacción de alquilación $i-C_4/2-C_4=$; se consideran 4 etapas principales: la de síntesis del catalizador, la de su activación *in situ* previa a reacción, la etapa de reacción y, por último, la etapa de análisis de datos cromatográficos y cuantificación de productos.

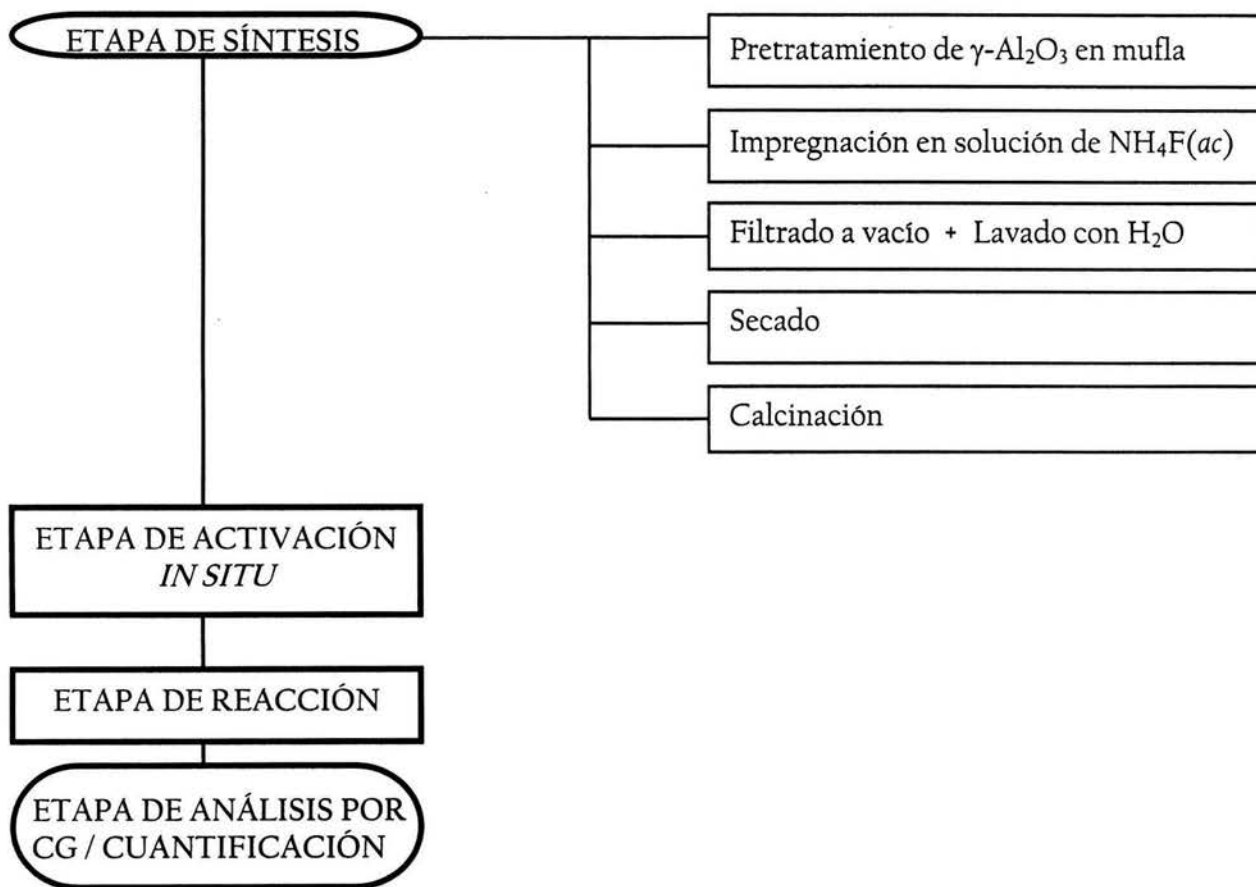


Fig. 2. Etapas implicadas en el estudio de la alquilación $i-C_4/2-C_4=$ mediante alúmina fluorada como catalizador.

2.2. Preparación de catalizadores de alúmina fluorada

Las etapas nombradas a continuación, son comunes a los 2 métodos de preparación desarrollados, descritos a detalle más adelante en 2.2.1 y 2.2.3:

Pretratamiento de alúmina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Girdler, tamiz No. 20), impregnación en solución de NH_4F para adicionar la cantidad (teórica) deseada de flúor a la alúmina (en ultrasonido/agitación mecánica), filtrado a vacío para separar el sólido, lavado del mismo con H_2O desionizada, secado para eliminar exceso de humedad y, por último, calcinación en mufla.

Asimismo, para ambos métodos, la cantidad de $\text{NH}_4\text{F}(s)$ necesaria para obtener cierto porcentaje nominal de flúor en el catalizador final ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ unida a grupos OH^- , y otras especies) se calculó de la ecuación (1):

$$m_{\text{NH}_4\text{F}} = \frac{37 * (\%F) * (m_{\text{alúmina pretratada}})}{19 (100 - \%F)} \quad (1)$$

donde

$$37 = PM_{\text{NH}_4\text{F}}; \quad 19 = PM_{\text{F}}$$

m: masa

%F: contenido teórico de flúor, %

Se usó, en todos los casos, una relación de (10 mL H_2O)/(g de alúmina pretratada) para la preparación de las soluciones acuosas de NH_4F a usar en la etapa de impregnación.

2.2.1. Método de preparación I

Los catalizadores que aparecen en la Fig. 3 fueron preparados por este método; se describen a continuación las etapas correspondientes en la preparación:

- I. Pretratamiento de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en mufla, a una temperatura $100\text{ }^\circ\text{C}$ menor a la temperatura de calcinación elegida, durante 3 h.
- II. Impregnación con solución de NH_4F , que provea el %F teórico deseado según la ecuación (1); primero en ultrasonido durante 1.5 h y, posteriormente, en agitación magnética durante 18 h.
- III. Filtrado a vacío.
- IV. Lavado con la misma cantidad de H_2O usada en la solución de impregnación.
- V. Secado en estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ hasta eliminar exceso de humedad (durante alrededor de 1 h).
- VI. Calcinación en mufla a diversas temperaturas (T_{CALC}) y tiempos (t_{CALC}) propuestos.

Se consideran las alternativas de impregnación simple y doble impregnación. La única diferencia entre ambas es que la doble impregnación se realiza en 2 pasos de impregnación, entre los cuales se divide el contenido de flúor (teórico) deseado en el catalizador final; a la primera impregnación siguen las etapas de filtrado, lavado y secado, y este sólido seco se somete a una segunda impregnación seguida por las etapas de filtrado, lavado, secado y, por último, la de calcinación. En otras palabras, las etapas en la preparación de un catalizador obtenido por doble impregnación corresponden, consecutivamente, a: I, II (calculando para la mitad del %F teórico deseado), III, IV, V, II (para el resto del %F deseado), III, IV, V y VI.

Las alúminas de contenido de flúor 4 y 7.5 %F sintetizadas por Método de preparación I, bajo condiciones de impregnación simple y calcinación a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h – selección de condiciones que se explica en 2.2.2 – , se utilizan en las pruebas de actividad correspondientes a las corridas 10, 11, 13, 14 de la Tabla 1.

2.2.2. Establecimiento de condiciones de impregnación y calcinación

A partir del método de preparación I de alúmina fluorada, se hicieron modificaciones a sus etapas críticas, impregnación y calcinación, para establecer las 3 condiciones de síntesis (uso de impregnación doble o simple, temperatura de calcinación y tiempo de calcinación) que más favorecieran la obtención de parafinas de 8 carbonos (P_8) que son los productos deseados de la reacción de alquilación $i-C_4/2-C_4=$ en estudio. Los sólidos sintetizados por método de preparación I, que difieren en las condiciones señaladas, se muestran en la Fig. 3, indicando en cada caso la finalidad de las variantes propuestas.

La evaluación catalítica de esos sólidos, necesaria para cumplir dicho objetivo, fue contrastada contra trabajos de investigación previos sobre alúminas fluoradas. Con base en el análisis de esas pruebas de actividad catalítica en la alquilación $i-C_4/2-C_4=$ – bajo condiciones de activación del catalizador, temperatura de reacción y tiempo de residencia equivalentes a la corrida 6, Tabla I; y una $R_{i/O} = 10 -$, en cuanto a selectividad hacia la producción de P_8 , se fijaron 3 condiciones en el método de preparación que confieren al catalizador de alúmina fluorada la mejor selectividad hacia P_8 de entre los casos estudiados; éstas son: uso de impregnación simple, y calcinación del sólido a una temperatura de calcinación, T_{CALC} , de 500 °C durante un tiempo, t_{CALC} , de 4 h.

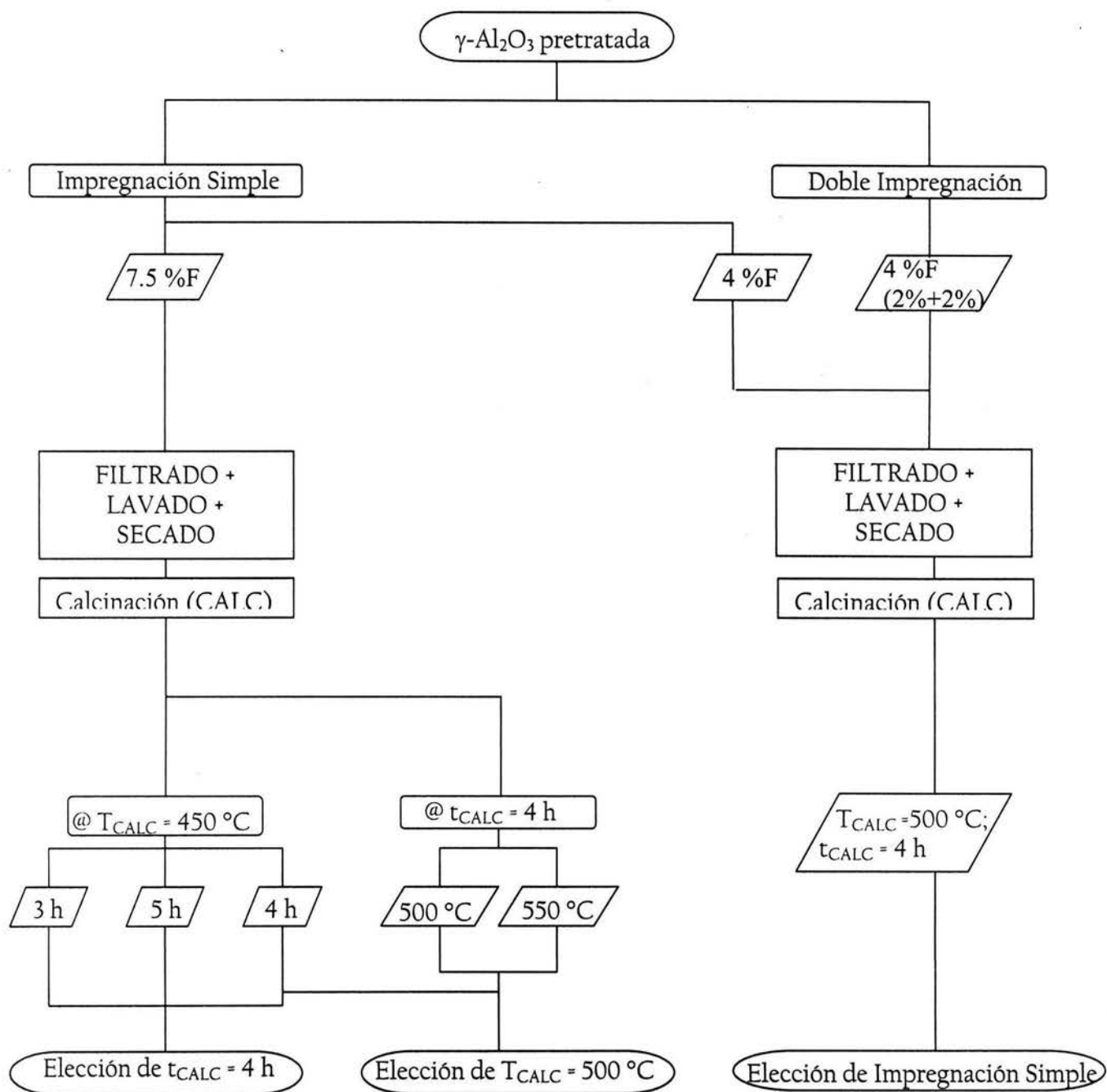


Fig. 3. Variantes en el método de preparación I de catalizadores, para establecimiento de condiciones de impregnación y calcinación.

2.2.3. Método de preparación II

Una vez fijados el tipo de impregnación y las condiciones de calcinación del sólido más adecuadas (impregnación simple y calcinación a 500 °C durante 4 h), se propuso y probó el presente método (Método de preparación II) esperando mejorar la selectividad del catalizador en la reacción de alquilación $i\text{-C}_4/2\text{-C}_4\text{=}$. Los catalizadores de alúmina fluorada preparados por este método son los de contenido de flúor de 0, 2, 2.5, 3.2 %F, utilizados en las corridas 1-9, 12 y 15 de la Tabla 1; además de la alúmina 4 %F utilizada para fines de comparación entre los métodos I y II (Fig. 8).

Se detalla a continuación cada una de sus etapas:

- I. Pretratamiento de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en mufla, a 400 °C durante 18 h.
- II. Impregnación con solución de NH_4F , que provea el %F teórico deseado según la ecuación (1); primero en agitación magnética durante 18 h y, posteriormente, en ultrasonido durante 2 h.
- III. Filtrado a vacío.
- IV. Lavado con la misma cantidad de H_2O usada en la solución de impregnación.
- V. Secado en estufa a 100 °C durante 18 h.
- VI. Calcinación en mufla a una temperatura de calcinación, T_{CALC} , de 500 °C durante un tiempo, t_{CALC} , de 4 h.

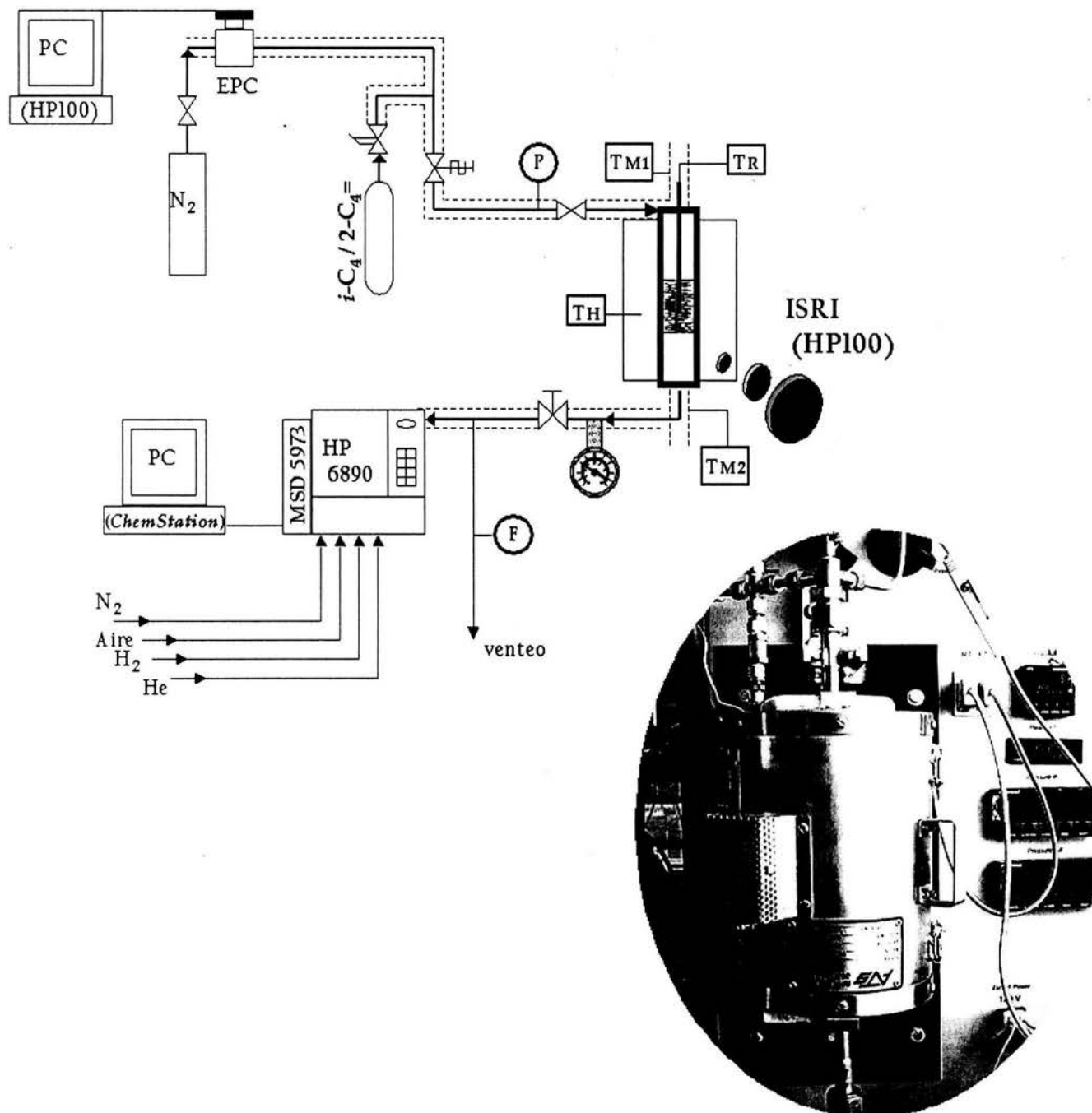
2.3. Sistema de reacción

La reacción de alquilación $i\text{-C}_4/2\text{-C}_4=$ se llevó a cabo en fase gas a baja presión (≈ 1.5 psig), en un reactor tubular de flujo continuo (ISRI -In Situ Research & Instruments), de acero inoxidable, que cuenta en el interior con una rejilla donde se soporta el catalizador sólido de alúmina fluorada preparado según alguno de los métodos (I o II) descritos en 2.2, donde se indican los catalizadores sintetizados por uno u otro método. Antes de iniciar cada corrida, el catalizador fue activado *in situ*, según se detalla en 2.3.2 (p. 39). La Fig. 4 muestra el equipo de reacción (ISRI) en su conjunto, e incluye una fotografía del reactor en el cual tuvieron lugar las pruebas de actividad.

El equipo ISRI permite el control de las temperaturas del reactor, del horno y de las mantillas de calentamiento que mantienen aislado al reactor; estas temperaturas, así como la presión a la entrada del reactor, son leídas en el tablero de control del mismo equipo. La temperatura de reacción es medida mediante un termopar que, introducido en el termopozo, está en contacto con el catalizador. Las líneas que transportan la mezcla de reactivos a la entrada del reactor y las que comunican la salida de éste con la entrada al cromatógrafo de gases, fueron mantenidas a $T \approx 100$ °C mediante resistencias conectadas a 2 reóstatos, para evitar la condensación de hidrocarburos que fluyen a través de ellas.

El flujo de gas N_2 al reactor, usado para la etapa de activación del catalizador *in situ* y para limpieza de líneas, dispone de control electrónico (mediante el programa HP-100 del equipo ISRI); el flujo de la mezcla de reactivos es regulado mediante una válvula de aguja, y una válvula de bonete a la salida del reactor permite regular la presión en la toma de muestra a la entrada del cromatógrafo.

Los análisis de la corriente gaseosa de salida del reactor, a periodos preestablecidos y utilizando una válvula automática en línea para adquisición de datos (programa Chemstation), se hicieron en un cromatógrafo de gases HP 6890 plus, equipado con Detector de Ionización de Flama (FID) e interfase a Detector de Masas (Agilent Technologies 5973 MSD); además del puerto de inyección con opción split/splitless y el sistema de válvulas para muestreo automático.



EPC: Control Electrónico de Presión

TR, TH, TM1, TM2: Temperaturas del reactor, horno y mantillas de calentamiento, respectivamente

Fig. 4. Equipo de reacción ISRI utilizado para pruebas de actividad de catalizadores de alúmina fluorada, en la alquilación $i\text{-C}_4/2\text{-C}_4=$ en fase gas.

2.3.1. Reactivos

La mezcla de reactivos para la alquilación, se preparó en una bala de acero inoxidable, por lo general de 300 cc, a partir de 2 tanques de gas (de Praxair): uno de *i*-C₄, el otro de una mezcla de isómeros *cis+trans* del 2-C₄ con proporciones de 49.36% de *cis*-2-C₄ y el resto de *trans*-2-C₄, aunque se presentan además pequeños porcentajes de impurezas de C₃, 1-C₄ y *n*-C₄. Los gases fueron licuados para permitir su introducción a la bala – sometida previamente a vacío –, mediante N₂(l) o CO₂(s), y por diferencia de pesada se introdujeron las cantidades en masa de *i*-C₄ y 2-C₄ correspondientes a la relación molar de alimentación requerida.

En la síntesis de las alúminas fluoradas se utilizó NH₄F(s) para preparación de la solución impregnante, que fue obtenido de Mallinckrodt (grado analítico, pureza: 99.9%), y alúmina (Girdler) tamizada con tamiz No. 20.

Los gases para análisis por CG fueron obtenidos de Praxair, de grados extraseco, 4.5, 4.8 y 5 (ultra alta pureza) para el aire, H₂, N₂ y He respectivamente.

2.3.2. Activación del catalizador

La activación del catalizador consistió en un tratamiento térmico *in situ*, previo al paso de flujo de reactivos. Esta etapa de activación *in situ* se llevó a cabo en presencia de un flujo de N₂(g) de 300 mL/min a condiciones de temperatura y tiempo preestablecidas para las distintas corridas (Tabla 1). Una vez concluida la activación se inició el enfriamiento, hasta alcanzar la temperatura de reacción, a una tasa de 6 °C/min. El flujo de N₂ se mantuvo durante el enfriamiento sólo para las corridas 7–15, en las que primeramente se aplicó – hasta alcanzada una temperatura de 400 °C – una tasa de enfriamiento mayor (1 °C/s) para agilizar el proceso.

En todos los casos, antes de iniciar la corrida, fue necesario evacuar el N₂ remanente del reactor una vez suspendido su flujo.

2.3.3. Procedimiento experimental para una corrida típica

Se mencionan a continuación los pasos generales implicados en las pruebas de actividad y obtención de datos para corridas realizadas en el reactor tubular catalítico heterogéneo utilizado.

1. Encender el cromatógrafo de gases y estabilizarlo para la inyección.
2. Encender equipo de reacción ISRI y cargar el catalizador al reactor; asegurar bien los puntos de conexión ubicados a la entrada y a la salida del reactor (Fig. 4).
3. Confirmar la ausencia de fugas a temperatura ambiente en el sistema, presurizado con $N_2(g)$ al cerrar las válvulas de bonete y la de aguja (Fig. 4), después de verter un poco de jabón líquido en las conexiones.
4. Activación del catalizador *in situ* (ver 2.3.2). Iniciar el calentamiento de las líneas que llegan a la entrada y a la salida del reactor, y confirmar posteriormente la limpieza de la columna y estabilidad de la línea base mediante una inyección en blanco, con flujo de $N_2(g)$.
5. Enfriar el reactor, hasta alcanzar la temperatura de reacción, ajustando esta temperatura en el tablero de control del equipo ISRI y haciendo uso de un ventilador auxiliar externo.
6. Iniciar reacción, con las mantillas de calentamiento colocadas en el reactor. Medir el flujo periódicamente para advertir y corregir oportunamente, si se presentase, cualquier variación en su valor.
7. El análisis por CG se realiza programando una secuencia automática de inyecciones, a periodos de tiempo seleccionados, especificando tanto los datos de operación como el método que ha de cargar el programa de adquisición de datos cromatográficos para el análisis de cada muestra inyectada.

2.3.4. Parámetros de estudio en la evaluación catalítica de alúminas fluoradas

La *actividad* de los catalizadores de alúmina fluorada preparados mediante los métodos descritos en 2.2 (p. 33, 36), fue estudiada como la capacidad del catalizador para habilitar la reacción de alquilación de *i*-C₄ con una mezcla de isómeros *cis+trans* del 2-C₄=; por otra parte, la *selectividad* de dichos catalizadores se define como el cociente de la composición molar del producto de interés entre la composición molar de alguno o todos los productos restantes. La *conversión* correspondiente se calcula respecto al 2-C₄=, por ser éste el reactivo limitante.

En lo que respecta al desempeño catalítico de la alúmina fluorada, se realizó como primer paso una comparación entre los métodos de preparación I y II del catalizador habiendo ya fijado las condiciones más favorables de impregnación y calcinación (sección 2.2.2, p. 34) a fin de observar si alguna otra etapa en la síntesis juega un papel crítico; para tales efectos, se realizó la prueba de actividad (bajo las condiciones correspondientes a la corrida 10 de la Tabla 1) a 2 catalizadores de alúmina 4 %F: uno de ellos sintetizado por el método de preparación I y el otro por el método de preparación II. Después de la discusión de resultados a este respecto (sección 3.3, p. 60) se concluye que las diferencias en las demás etapas de ambos métodos de síntesis no influyen en la actividad del catalizador, y por tanto se procede a la evaluación catalítica de alúminas con distinto contenido de flúor bajo diversas condiciones de operación (preparadas por impregnación simple y calcinadas a 500 °C durante 4 h).

En la Tabla 1, se muestran las corridas y parámetros para la evaluación catalítica de alúminas fluoradas en la alquilación *i*-C₄/2-C₄=; se precisa el contenido de flúor del catalizador así como los parámetros de operación y de análisis de hidrocarburos para cada una de las corridas. Dada la sensibilidad del catalizador al agua atmosférica, fue necesario realizar la etapa de su activación *in situ* (Fig. 2), y es por esta razón que se considera a las condiciones de activación (cuyo control se llevará a cabo mediante el equipo de reacción ISRI) dentro de los parámetros operativos de las distintas corridas.

Tabla 1Parámetros para la evaluación catalítica de alúminas fluoradas en la alquilación $i\text{-C}_4/2\text{-C}_4=$

Corrida	Catalizador	Parámetro operativo			Parámetro analítico
	%F	Condiciones de activación (T, t)	T de reacción (°C)	R _{i/O} de alimentación	Detector de CG utilizado
1	2	870 °C, 40'	80	70	MSD
2	2	600 °C, 3h	80	70	MSD
3	2	700 °C, 3h	80	70	MSD
4	2	700 °C, 30'	80	70	MSD
5	2	400 °C, 3h	80	70	MSD
6	2	400 °C, 3h	80	50	MSD
7	2.5	700 °C, 30'	80	14	MSD
8	2.5	700 °C, 30'	80	14	FID
9	3.2	700 °C, 30'	80	14	FID
10	4	700 °C, 30'	80	14	FID
11	7.5	700 °C, 30'	80	14	FID
12	0	700 °C, 30'	80	14	FID
13	4	700 °C, 30'	60	14	FID
14	4	700 °C, 30'	150	14	FID
15	2	700 °C, 30'	80	sólo $i\text{-C}_4$	MSD

TOS = 5 h; W/Q = 6 h ($0.9 \text{ g cm}^{-3} \text{ min}$); $W_{\text{cat}} = 2 \text{ g}$; $Q = 2.2 \text{ cc/min}$

A partir de las mencionadas pruebas de actividad, se discute a continuación el efecto de cada una de las siguientes variables: condiciones de activación del catalizador de alúmina fluorada, su contenido de flúor, la magnitud de R_{i/O} en la alimentación y la temperatura de reacción; precisando el valor de aquellas condiciones que no estén bajo estudio.

2.4. Desarrollo del método analítico para detección e identificación de hidrocarburos en fase gas

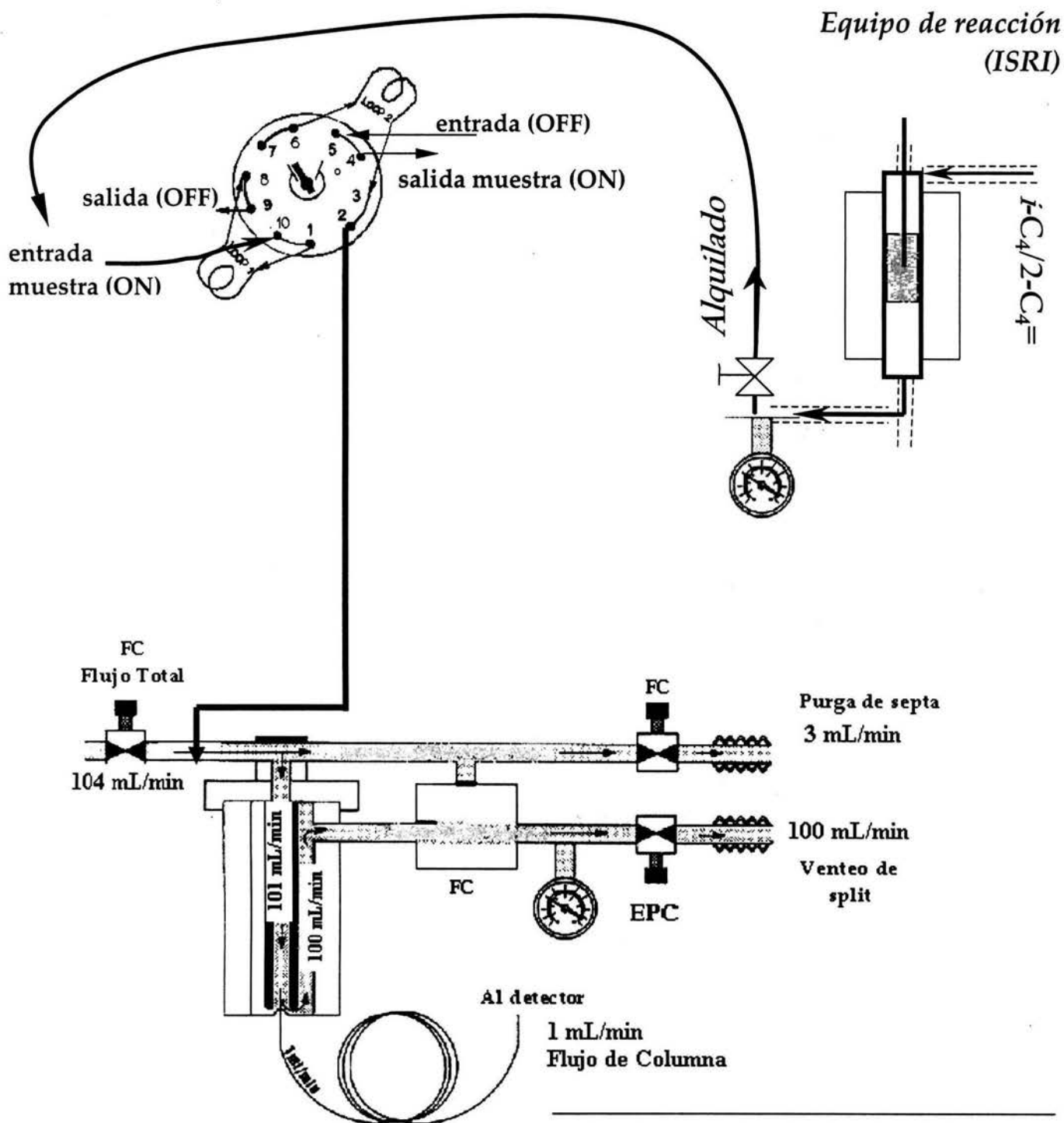
2.4.1. Configuración del equipo cromatográfico

Se contó con 2 columnas capilares de sílica fundida: una de ellas (HP-5) de 30 m de largo, 0.25 mm de diámetro interno (ID) y película de 0.25 μm de espesor; la otra (HP-1), de 100 m de largo, 0.25 mm de ID y película de 0.5 μm de espesor. Se trabajó en la columna en modo de flujo constante.

Se usó *modo split (modo con dilución)* en todos los análisis por CG, variando la razón de dilución en la búsqueda de un método adecuado, cuyo valor de razón de dilución resulta ser 50: 1. Se mantuvieron flujos de hidrógeno y aire (a la temperatura del detector, $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ para corridas de FID) de 40 y 450 mL/min respectivamente, usando helio como gas acarreador en todos los casos.

Se adaptó un programa de temperaturas en el horno para cada columna utilizada. El tipo de inyección fue automática por muestreo mediante una válvula de 2 posiciones, mantenida a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$; el volumen del lazo fue de 0.25 mL.

Una imagen precisa de las partes que componen el equipo de CG-FID/MSD puede observarse de la Fig. 5.



Ejemplo con rd (razón de dilución) = 100: 1

- FC: Control de Flujo
- EPC: Control Electrónico de Presión
- ISRI: In Situ Research & Instruments

Fig. 5. Esquema del equipo de CG-FID/MSD utilizado para análisis de hidrocarburos.

2.4.2. Utilidad de los detectores utilizados: *FID (ionización de flama) y MSD (masas)*

Ha sido extenso el uso de análisis por cromatografía de gases (CG) combinando el uso de detector de ionización de flama y el de masas (FID/MSD) como un medio para cuantificar e identificar, respectivamente, los componentes de mezclas complejas de reacción [1, 3], como es el caso del alquilado. Es decir, mediante FID se cuantifican con precisión los compuestos cuya identidad resulta o se confirma a través del MSD.

La CG se definió por vez primera en 1952, desde entonces, para FID, se han desarrollado métodos teóricos, de diversa complejidad, [6, 16] que posibilitan una cuantificación cuando se carece de los estándares correspondientes; en el caso de la espectrometría de masas, su historia data de 1912, siendo la petroquímica su mayor área de aplicación después de la Segunda Guerra Mundial [3]. En 1994, la EPA (Environmental Protection Agency) implementó el análisis por CG-MSD como método ASTM – American Society for Testing and Materials – D5769 para determinación del contenido total de aromáticos en las gasolinas; método que permite el análisis individual de cada uno de los más de 50 compuestos aromáticos en la gasolina en un tiempo corto de análisis (9 min), lo cual es de extrema utilidad para monitoreo de la calidad de los lotes de gasolina reformulada cuya composición debe cumplir estrictos parámetros.

El software que acompaña al MSD es una herramienta poderosa, dada la enorme cantidad de datos generados en la operación de CG-MSD, para el manejo, interpretación y reporte de datos. Permite la identificación de compuestos mediante la búsqueda del espectro de masas obtenido en el análisis a través de las librerías que el software contiene. La librería NIST, que contiene más de 130, 000 espectros, se utiliza en este trabajo; existen algunas otras como la *Wiley Library* que contiene cerca de 310, 000 [3].

En este trabajo de tesis, se identificaron con precisión por CG con detector MSD, para cada una de las corridas realizadas, los hidrocarburos de 3 a 11 carbonos; esto mediante la base de datos de la biblioteca NIST (© 2002), proporcionada en el software del MSD.

2.4.3. Método de análisis para la separación efectiva de hidrocarburos

Es siempre deseable observar, en los cromatogramas resultado de análisis por CG, una buena resolución entre los picos correspondientes a la mezcla de productos que se desea separar. Como ya se ha mencionado en 1.6, la resolución (R_S) es proporcional a la raíz cuadrada de la longitud de la columna (L_C) y es además, en nuestro caso, un indicador del éxito del método desarrollado, tanto para análisis de los componentes del alquilado producido como para el seguimiento del consumo de reactivos.

Al optar por una mayor L_C , con el fin de mejorar R_S , debe siempre considerarse que será igualmente mayor tanto el tiempo de análisis como la caída de presión. La resolución entre picos, R_S , es especialmente sensible al tipo de película usada como fase estacionaria aunque, de contarse ya con columnas de ciertas características (como es el caso de este trabajo), debe optarse también por la variación de otros parámetros ajustables en el método de análisis por CG, en particular: la temperatura inicial del horno (T^0) y la razón de dilución - *split ratio* - (rd).

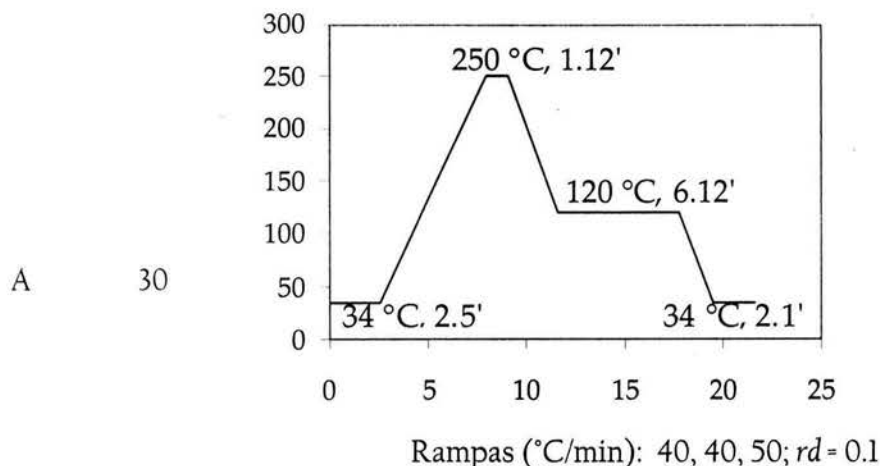
Fue posible desarrollar una correcta combinación de esos parámetros, en conjunción con el uso de la columna de 100 m que proporciona una R_S alrededor de 1.8 veces mayor que la proporcionada por la de 30 m; lo anterior dio lugar al establecimiento de un método de análisis (método B, Tabla 2) que garantiza cromatogramas resueltos para identificación de cada uno de los hidrocarburos presentes en la mezcla analizada por CG, ya sea con el detector FID o el MSD. En la Tabla 2 se muestran las rampas de temperatura del horno del cromatógrafo de gases utilizadas en las corridas reportadas en la Tabla 1.

El uso de inyección de muestra en *modo split* (*modo con dilución*) obedece a que confiere inherentemente a los picos buena R_S y forma de pico dado que es pequeño el volumen de muestra inyectado; en palabras de proveedores en CG, en lo que a muestra a analizar se refiere, "menos es mejor".

Tabla 2

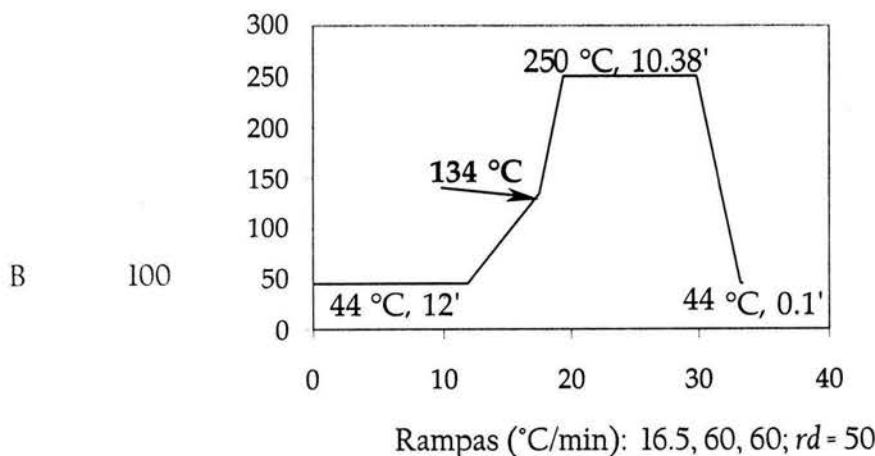
Métodos de análisis por CG utilizados en las corridas de la Tabla 1

Método	Columna (m)	Rampa de T en el horno (°C)/ objetivo del método	t de análisis loop 1/loop 1+2 ^a (min)	Corridas
--------	-------------	--	--	----------



8.4/21.56 1-6, 15

Corto tiempo de análisis, aún perdiendo R_s en reactivos



24.6/33.30 7-14

Alta eficiencia y R_s en todo el cromatograma, aun a costa de un tiempo de análisis relativamente más largo

^a Loop = lazo; el sistema de válvulas utilizado es de 2 posiciones, es decir, se inyecta 2 veces en cada análisis, el volumen correspondiente a cada uno de los 2 lazos. La segunda inyección se utilizó en todos los casos sólo con fines de verificar la limpieza de la columna.

En cuanto al MSD, cabe mencionar que la infalibilidad de la identificación sólo puede concebirse cuando el compuesto a identificar está contenido en la librería y se ha logrado una *separación eficiente* mediante CG. Para efectuarse la identificación cuando la separación es deficiente, el compuesto debe estar presente en cierta concentración para ser identificado sin problemas, en otras palabras, debe distinguirse en el cromatograma claramente el pico que corresponde al compuesto en cuestión del ruido de la línea base (rebasando el límite mínimo de cuantificación, con valor del cociente señal/ruido superior a 10); por otra parte, al aumentar la masa molecular del analito, se incrementa la dificultad de una correcta identificación – dado el evidente incremento en el número de compuestos que podrían corresponder al analito –, siendo entonces indispensable contar con una buena separación de los hidrocarburos que componen la mezcla analizada.

2.5. Cuantificación de hidrocarburos

En corridas con detector de masas (MSD), dada la complejidad de la mezcla de hidrocarburos en la corriente de productos, se decidió detallar el análisis en lo que concierne a los productos de reacción aun a costa de perder resolución en los reactivos.

Un punto esencial, para que las concentraciones calculadas en corridas con MSD sean comparables entre sí, es que la presión en la toma de muestra a la entrada del cromatógrafo (P_C) – variable que influye en el área registrada del análisis – debe ser igual en magnitud, pues el cálculo de concentraciones en el caso de MSD no incluye normalización al total de áreas reportadas; existe cierta flexibilidad en la magnitud de P_C , dentro del rango [0.5–0.7 psi], que no causa variación de áreas debida a variación de P_C .

La cuantificación de productos a partir del detector de ionización de flama (FID) fue resultado del análisis de un gran número de corridas; no todas ellas útiles debido a que, para ciertas condiciones cromatográficas, la separación no fue óptima.

Los métodos de cálculo utilizados en cada caso se detallan a continuación.

2.5.1. Cálculo de concentraciones en corridas con detector de masas (MSD)

La homologación de áreas a concentraciones molares, para cada uno de los productos detectados con MSD, se logró relacionando concentraciones conocidas – a partir de la corrida 8, que utiliza FID – con las áreas asignadas por el MSD en la corrida 7; ambas corridas de idénticas condiciones operativas con catalizador de igual contenido de flúor.

De ello resultan factores empíricos de equivalencia expresados como cocientes Concentración (M)/(unidad de área con MSD) que tienen como referencia, para cálculos en posteriores corridas con MSD, una *razón de dilución* – en el método de análisis – constante e igual a

50 dado que a esta *razón de dilución* se asignaron con el MSD las unidades de área correspondientes a la concentración molar presente de cada compuesto (hay que recordar que el área asignada es inversamente proporcional al valor elegido de *razón de dilución*). Como es de esperarse, la sensibilidad del MSD, en cuanto a las unidades de área asignadas a cierta concentración, es distinta para cada compuesto detectado.

Deben aplicarse entonces, a las áreas obtenidas con MSD para cada compuesto, 2 pasos de cálculo: uno es el correspondiente al factor de equivalencia Concentración (M)/(unidad de área con MSD) referido a una *razón de dilución* de 50; el otro es debido a que las áreas obtenidas en análisis con una *razón de dilución* distinta de 50 deben homologarse al área que se obtendría con una *razón de dilución* de 50, esto mediante un factor denominado *Factor de Dilución* que resulta de la ecuación empírica:

$$FD = 2.0209 - (0.0204) rd? \quad (2)$$

donde

$$FD: \text{Factor de Dilución} = \frac{\text{área}_{@rd?}}{\text{área}_{@rd=50}}$$

rd?: *razón de dilución* de magnitud distinta de 50

La ecuación anterior fue obtenida a partir de datos de áreas correspondientes a una muestra de concentración constante (un blanco, es decir, inyección de reactivos), cuyo análisis se realizó a valores distintos de *razón de dilución* (97 y 50); así, de la ecuación (2), se interpolan o extrapolan linealmente Factores de Dilución para otros valores de *razón de dilución*.

Los factores de equivalencia Concentración (M)/(unidad de área con MSD), obtenidos para las parafinas producidas, se reportan en la Tabla 2.5.1 de la sección de Apéndices.

2.5.2. Cálculo de fracciones molares en corridas con detector FID

Para el análisis cuantitativo de compuestos detectados con FID, es preciso conocer el factor de respuesta de cada compuesto. El factor de respuesta actúa como un factor de "corrección" en la medida de la respuesta de un compuesto determinado frente al dispositivo de detección [1]. Se define el factor de respuesta molar (FR_i^n) como el cociente $A_r n_i / n_r A_i$, donde n_i y A_i son las moles y el área de pico detectado del analito i , respectivamente [6]; como premisa de cálculo, se tiene que $n_r / A_r = 1$ para la sustancia estándar r que corresponde al n-heptano por definición, no sólo para hidrocarburos sino para varios compuestos [1]. Así, en términos prácticos, resulta $FR_i^n = n_i / A_i$.

Dado que es grande el número de componentes de la mezcla a analizar y, por consiguiente, no es factible la obtención de estándares de cada uno de ellos, se usa un método teórico para estimar cada FR_i^n ; el denominado "método de número de carbonos efectivos" (método NC^E), usado por Scanlon y Willis en [2], según indica la referencia [1], y mencionado también en [4] y [5]. El método calcula los FR_i^n , para cada compuesto, como sigue:

$$FR_i^n = \frac{(NC^E \text{ del estándar})}{(NC^E \text{ del compuesto } i)} \quad (3)$$

donde

FR_i^n : factor de respuesta molar del compuesto i

NC^E : número de carbonos efectivos; NC^E del estándar = 7 (estándar: n-heptano)

El NC^E se define como el número de átomos de carbono en la molécula unidos sólo a átomos de carbono y/o hidrógeno; en nuestro caso, los productos de reacción no contienen heteroátomos y, por tanto, NC^E = número de carbonos que conforman la molécula de hidrocarburo.

Los hidrocarburos en general obedecen la ecuación (3), encontrándose sólo ligeras variaciones para isómeros de hidrocarburos con el mismo número de átomos de carbono en la

molécula [7]. Para compuestos que contienen heteroátomos, las desviaciones entre datos medidos y calculados de FR_i^n son considerables y la ecuación (3) se usa en tales casos sólo para estimados preliminares, aunque dichas desviaciones disminuyen conforme la longitud de cadena aumenta [8].

Los FR_i^n , calculados mediante la ecuación (3), se reportan en la Tabla 3 por categoría de número de carbonos en el compuesto detectado (i).

Tabla 3

Factores de respuesta molares (FR_i^n) calculados por método NC^E

Categoría	FR_i^n
C ₃	2.3333
P ₄ /O ₄ ⁼	1.7500
P ₅	1.4000
P ₆	1.1667
P ₇	1.0000
P ₈	0.8750
P ₉	0.7778

La fracción mol de cada compuesto i detectado en la corriente de salida del reactor, se obtiene utilizando el factor de respuesta correspondiente a i (Tabla 3), el cual transforma el área de pico registrada a moles; para ello se utiliza la ecuación (4):

$$y_i = \frac{A_i FR_i^n}{\sum_{i=1}^n A_i FR_i^n} \quad (4)$$

donde

y_i : fracción mol del componente i en la corriente de salida del reactor

A_i : área de pico del componente i

FR_i^n : factor de respuesta molar del componente i , en unidades de mol/área

Para efectos de cuantificación de los hidrocarburos que componen el alquilado, la composición molar (expresada en %mol) de cada componente i en la mezcla de productos se obtiene mediante la ecuación (5):

$$f_i = \frac{y_i}{\sum_{i=1}^n y_i} (100) \quad (5)$$

donde

f_i : composición molar del componente i en la mezcla de productos, en %mol
 y_i : fracción mol del componente i en la corriente de salida del reactor, calculada de la ecuación (4)

3. *RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS SÓLIDOS.*

*T*odas las corridas analizadas, ya sean con detector FID o MSD, tienen en común las siguientes condiciones de reacción: masa de catalizador (W) de 2 g, flujo volumétrico (Q) de 2.2 cc/min – operando en consecuencia a un tiempo de residencia (W/Q) de 6 h, equivalente a $0.9 \text{ g cm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ – y elevadas relaciones de isobutano a olefinas – isómeros *cis* y *trans* del 2-buteno – en la alimentación ($R_{i/O}$ de alimentación), con valores de 70 y 14 que significan un gran exceso de isobutano en la mezcla de reacción.

Todas las reacciones se desarrollaron durante un tiempo continuo de reacción (TOS: Time-On-Stream) de alrededor de 5 h, observándose que el régimen permanente es alcanzado pasado un TOS de 2.5 h; en general, permanece estable la distribución de productos hasta un TOS de 4 h, según evidencian las Fig. 18–19 en 3.6. A su vez, todos los contenidos de flúor señalados en este capítulo corresponden al porcentaje de flúor nominal del catalizador.

En primer lugar, se evalúan en este capítulo las pruebas de actividad (definida en 2.3.4, p. 41) que permiten contrastar los métodos de preparación I y II de catalizadores de alúmina fluorada; seguidamente, se analizan los resultados de las corridas cuyas condiciones se reportan en la Tabla 1.

3.1. Nomenclatura asignada. *Categorías de productos*

Se usan nombres abreviados en este trabajo para agilizar visualmente la lectura de nombres de los hidrocarburos que aparecen a lo largo del mismo, tanto en figuras como en tablas o texto; para interpretarlos es de utilidad el siguiente código:

d = prefijo *di*

t = prefijo *tri* o *tetra*, según el número de dígitos que antecedan al prefijo

p = prefijo *penta*

m = metil

e = etil

O_n = olefina con n carbonos

P_n = categoría que reúne parafinas con n carbonos

C_n = parafina con n carbonos

$P_{8?m}$ = parafina de 8 carbonos no identificada; m es un número usado para nombrar en forma diversa compuestos no identificados de igual número de carbonos ($m = 1, 2$).

Fueron identificados, mediante el detector MSD, hidrocarburos de 3 a 11 carbonos, como se precisa en 2.4.2. A su vez, los productos se agrupan por categorías de número de carbonos que componen su molécula (haciendo uso de esta nomenclatura), y la identidad de los compuestos integrantes de cada categoría se reporta en la Tabla 5.

En las corridas de MSD, se discriminó entre las categorías P_9 (parafinas de 9 carbonos) y P_{10+} (categoría que incluye las parafinas de 10 y de 11 carbonos, que están presentes a nivel de trazas).

Por simplicidad, para corridas de FID, se designa la categoría P_{9+} que abarca 3 tipos de hidrocarburos parafínicos: los de 9 carbonos plenamente identificados, los de 10 y los de 11 carbonos, además de sus respectivas trazas.

3.2. *Corridas para evaluar el efecto de las condiciones de activación in situ sobre el perfil de productos*

En las corridas de este apartado, se detectaron los componentes de la mezcla gaseosa de salida del reactor usando MSD. Se hicieron las pruebas de actividad 1-6 (Tabla 1) manteniendo constantes: contenido de flúor en la alúmina, 2 %F; temperatura de reacción (T), a 80 °C; y relación de alimentación isobutano a 2-buteno ($R_{i/O}$), igual a 70. Se estudió bajo estas condiciones el efecto sobre el perfil de productos obtenido a causa del uso de distintas condiciones de activación *in situ* del catalizador.

Se realizó la activación *in situ* del catalizador como etapa previa a reacción, en atmósfera inerte de $N_2(g)$ tal como se describe en 2.3.2. a las condiciones de temperatura y tiempo que se indican en la Tabla 1 para las corridas mencionadas. En las corridas 5 y 6 se utilizaron idénticas condiciones en la etapa de activación *in situ* del catalizador; no obstante, la relación de alimentación para la corrida 6 fue de 50.

El resultado más evidente de la variación de las condiciones de activación, reflejado en las pruebas de actividad (Fig. 6), fue la obtención de 2 tipos de patrones de productos: uno de ellos incluye sólo isoparafinas (corridas 1-4) y se detalla en la Tabla 5; el otro, principalmente olefinas de 8 carbonos (corridas 5-6). Para el perfil olefinico de productos, se desglosan a continuación las categorías observadas en la Fig. 6:

O8= incluye los siguientes dimetilhexenos: 2,2-dm-3-O₆; 5,5-dm-2-O₆; 3,5-dmO₆; 2,4-dmO₆; 3,4-dm-3-O₆; 2,5-dm-3-O₆; 2,3-dm-2-O₆; 3,4-dm-2-O₆; además de otros dimetilhexenos isómeros y del 3,4,4-trimetil-2-penteno. P7 corresponde únicamente al 2,4-dmP₅. P8 corresponde a 3 compuestos; el isooctano (2,2,4-tmP₅) y 2 dimetilhexanos: 2,5-dmP₆ y 2,4-dmP₆.

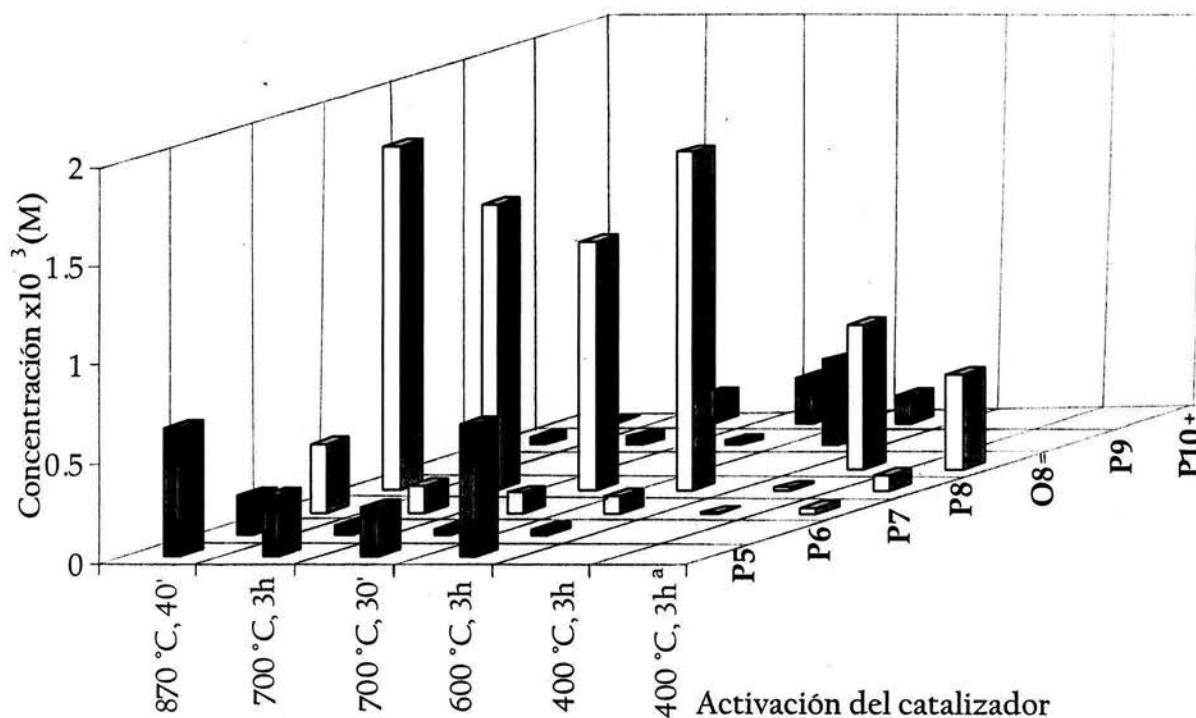


Fig. 6. Concentraciones de productos obtenidos a distintas condiciones de activación del catalizador; en corridas 1-6 ($R_{V/O} = 70$, y 50 sólo en 400 °C, 3hª; T = 80 °C; alúmina 2%F).

En primera instancia, se descarta el uso de la activación a 400 °C durante 3 h: estas condiciones no promueven la obtención de un perfil de productos parafínico ausente de olefinas, que asemeje en composición al alquilado producido industrialmente y, por otro lado, sólo contiene algunas isoparafinas de 8 carbonos (P_8) en muy baja concentración (Fig. 6, corridas 5-6).

Por otro lado, las demás corridas (1-4) poseen el mismo perfil de productos sin producción de olefinas (Fig. 6), lo cual hizo necesaria la propuesta de ciertos criterios que permitirán la selección de las condiciones de activación más adecuadas (Tabla 4). En lo que respecta a las parafinas distintas de P_8 producidas a distintas condiciones de activación del catalizador, se presentan en todos los casos en concentraciones muy inferiores a las obtenidas para parafinas P_8 (Fig. 6).

Complementariamente, la Fig. 7 muestra la distribución de concentraciones de las parafinas P_8 producidas en las corridas 1-5: trimetilpentanos (TMP), dimetilhexanos (DMP_6) y metilheptanos (MP_7); ya que es indispensable considerar las concentraciones de TMP obtenidas como criterio de selección de las condiciones de activación más favorables.

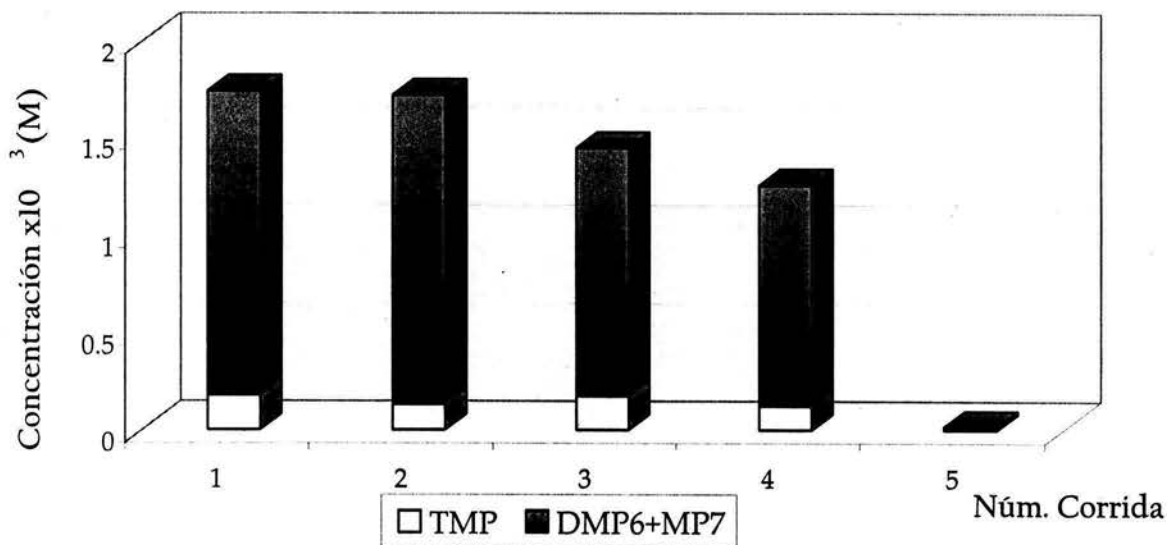


Fig. 7. Concentraciones de parafinas de 8 carbonos obtenidas en corridas a distintas condiciones de activación del catalizador ($R_{i/O} = 70$, $T = 80$ °C, alúmina 2%F). Activación : 1- 870 °C, 40'; 2- 600 °C, 3h; 3- 700 °C, 3h; 4- 700 °C, 30'; 5- 400 °C, 3h.

Tabla 4

Criterios para selección de condiciones de activación del catalizador; concentraciones a régimen permanente

Activación	Corrida	Desempeño en reacción		Relación de tiempo
		Ensuciamiento del catalizador después de reacción (TOS = 5 h)	TMP (Concentración x10 ³ , M)	t de activación / t de análisis ^a (min/min)
870 °C, 40'	1	X	0.182	1.8
600 °C, 3h	2		0.134	8
700 °C, 3h	3	X	0.177	8
700 °C, 30'	4		0.126	1.4

^a Duración del análisis por CG por muestra inyectada=22' (método A, Tabla 2)

Los criterios en la Tabla 4 se mencionan en orden decreciente de prioridad, de izquierda a derecha. Se descartan a partir de ella las corridas 1 y 3, dado que el ensuciamiento del catalizador es un factor que podría acarrear problemas de estabilidad al obstruir sitios activos del sólido.

De esta manera, restan entonces sólo las corridas 2 y 4 como opciones viables para la selección de las condiciones de activación más favorables; aplicando el segundo criterio, se observa en la Tabla 4 que en ambas corridas se producen concentraciones prácticamente iguales de TMP. Esto hace igualmente viables ambas opciones, no obstante les corresponda una baja concentración de TMP en relación con las concentraciones de DMP₆ y MP₇ producidos (Fig. 7).

Finalmente, se aplicó el tercer criterio indicado en la Tabla 4 pues es conveniente evaluar el ahorro de tiempo que representa un acortamiento en la duración de la etapa de activación considerando que son necesarios múltiples análisis cromatográficos, de duración considerable, durante el desarrollo de una sola prueba de actividad. Se observa claramente en dicha tabla que el uso de las condiciones de activación correspondientes a la corrida 4 representa un gran ahorro de tiempo respecto a la corrida 2, por lo que se tomarán las condiciones de la etapa de activación *in situ* del catalizador en la corrida 4 (700 °C, 30') como parámetro operativo constante para las corridas subsiguientes del presente capítulo, por representar las mayores ventajas.

De conformidad con lo anterior, se buscó contar con alguna prueba adicional que corroborara la correcta elección de la temperatura de activación. Para ello, se realizó el análisis termogravimétrico/térmico diferencial (TG/DTA) de una muestra de alúmina fluorada (Fig. 21) a fin de observar su comportamiento en función del incremento de temperatura; dicha prueba muestra un notable cambio en el peso del catalizador sólido cerca de los 700 °C, cuya causa más probable es la pérdida de agua de la estructura del sólido que provoca a su vez un cambio en sus características de acidez (evidenciado en la Fig. 23).

3.3. Alúmina fluorada preparada por métodos de preparación I y II

Para efectos de comparación de los métodos de síntesis, una vez establecidas la condición de impregnación simple y la calcinación a 500 °C durante 4 h de acuerdo a lo indicado en 2.2.2, se reportan en la Fig. 8 los resultados de las pruebas de actividad en la alquilación $i\text{-C}_4/2\text{-C}_4=$ para 2 catalizadores de alúmina 4 %F: uno de ellos sintetizado por método de preparación I, el otro por método de preparación II (que difieren en las etapas de pretratamiento y secado, y en la vía para efectuar la impregnación); estas pruebas se realizaron bajo las condiciones correspondientes a la corrida 10 (Tabla 2), en particular, con la aplicación de la activación *in situ* de los catalizadores a 700 °C durante 30 min.

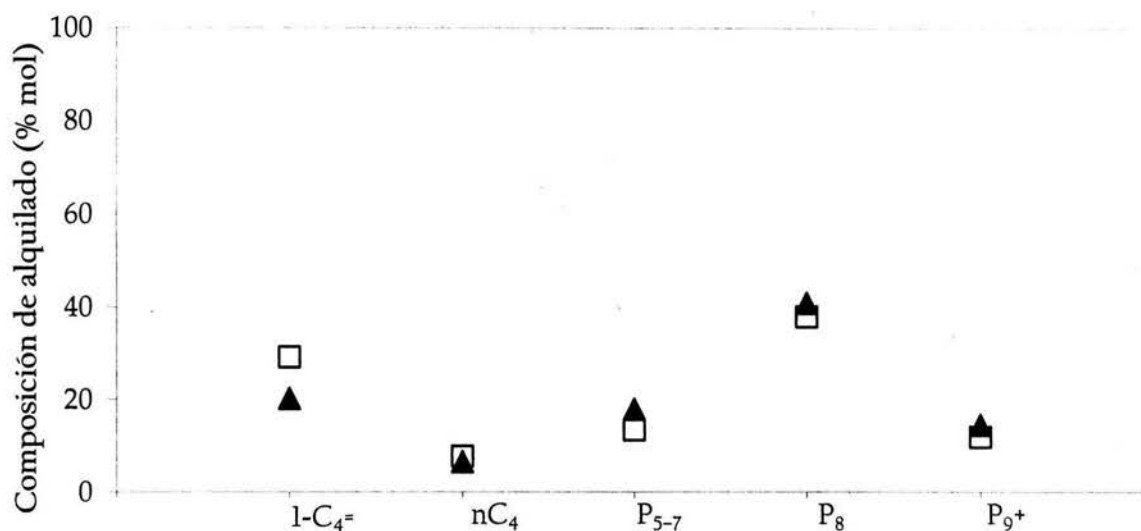


Fig. 8. Composiciones de productos de la alquilación $i\text{-C}_4/2\text{-C}_4=$ obtenidos mediante catalizadores de distinto método de preparación ($R_{i/O} = 14$, $T = 80$ °C, catalizador: alúmina 4%F) (\square , método I; \blacktriangle , método II).

Siendo prácticamente nula la diferencia que presentan las pruebas de actividad para las alúminas 4 %F preparadas por los métodos de preparación I y II (Fig. 8) es factible usar indistintamente, para las corridas reportadas en la Tabla 1, catalizadores sintetizados por uno u otro método (mediante impregnación simple y calcinación a 500 °C durante 4 h) siempre que posean el contenido de flúor correspondiente.

De lo anterior, se desprenden las siguientes conclusiones respecto a las 3 variables por las que difieren los métodos de síntesis: duración de la etapa de pretratamiento de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de la etapa de secado, y orden de aplicación de ultrasonido/agitación mecánica en la etapa de impregnación; resulta indistinta la selección de qué vía de impregnación (ultrasonido o agitación mecánica) se aplica primeramente y, por otra parte, el secado se requiere sólo durante el tiempo suficiente para eliminar el exceso de humedad del sólido lavado. Asimismo, es innecesario un pretratamiento de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante un tiempo mayor a 3 h y, a este respecto, se realizó adicionalmente la prueba de actividad a una alúmina con 2 %F preparada con omisión de la etapa de pretratamiento, que resultó en un perfil parafínico de productos equivalente al obtenido mediante el catalizador homólogo sintetizado a partir de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pretratada. Esto significaría que es posible eliminar la etapa de pretratamiento de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la síntesis de alúmina fluorada, a reserva de contar con los resultados cuantitativos pertinentes.

3.4. Análisis y cromatograma típico del alquilado

El método de análisis establecido (método B, cuyas condiciones se muestran en la Tabla 2) resulta adecuado y particularmente útil, dado que consigue buena separación tanto en corridas de FID como en corridas de MSD; asimismo, proporciona suficiente resolución entre los picos correspondientes a cada hidrocarburo en la mezcla de reactivos y en el alquilado (constituido por un gran número de componentes, en su mayoría isómeros) como para permitir su correcta identificación y cuantificación. La Fig. 9 esquematiza el efecto producido por las variantes propuestas en el desarrollo del método de análisis mencionado, con la consecuente mejora en la resolución observada en los cromatogramas mostrados para el caso del seguimiento de reactivos durante la alquilación $i\text{-C}_4/2\text{-C}_4$.

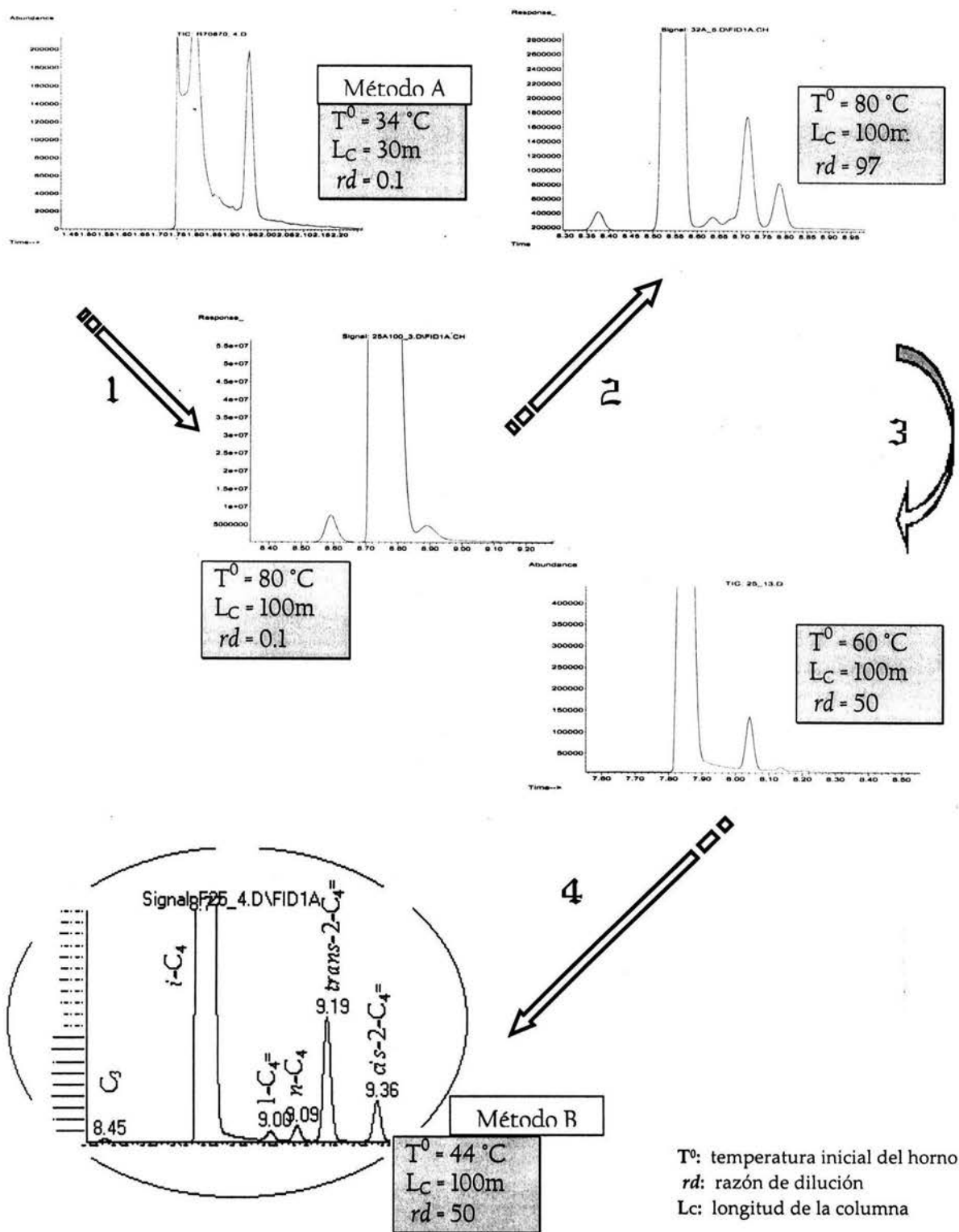


Fig. 9. Representación de las mejoras en la resolución de picos (R_s) para el caso de reactivos en la mezcla analizada por CG-MSD/FID. El efecto de las variantes 1-4 en el método analítico, sobre R_s , se comenta en el texto.

Se discute a continuación el efecto que las variantes 1-4 (Fig. 9) en el método de análisis por CG producen sobre la resolución entre picos de compuesto, con lo cual se explica la elección de las condiciones de análisis que corresponden al método B de la Tabla 2. El proceso de mejora del método de análisis por CG se considera concluido bajo las condiciones del método B, que permiten una separación satisfactoria tanto de reactivos como de productos de reacción.

Variante 1. Se pone en evidencia que, si T^0 es alta, no basta con aumentar L_C para contrarrestar el efecto negativo sobre R_S que resulta de una rd pequeña (muestra de alta concentración). Cambiar L_C implica reajuste de las rampas de temperatura del horno.

Variante 2. Se compensa la pérdida en R_S provocada por el aumento de T^0 , variando rd mientras se continúa usando una L_C grande.

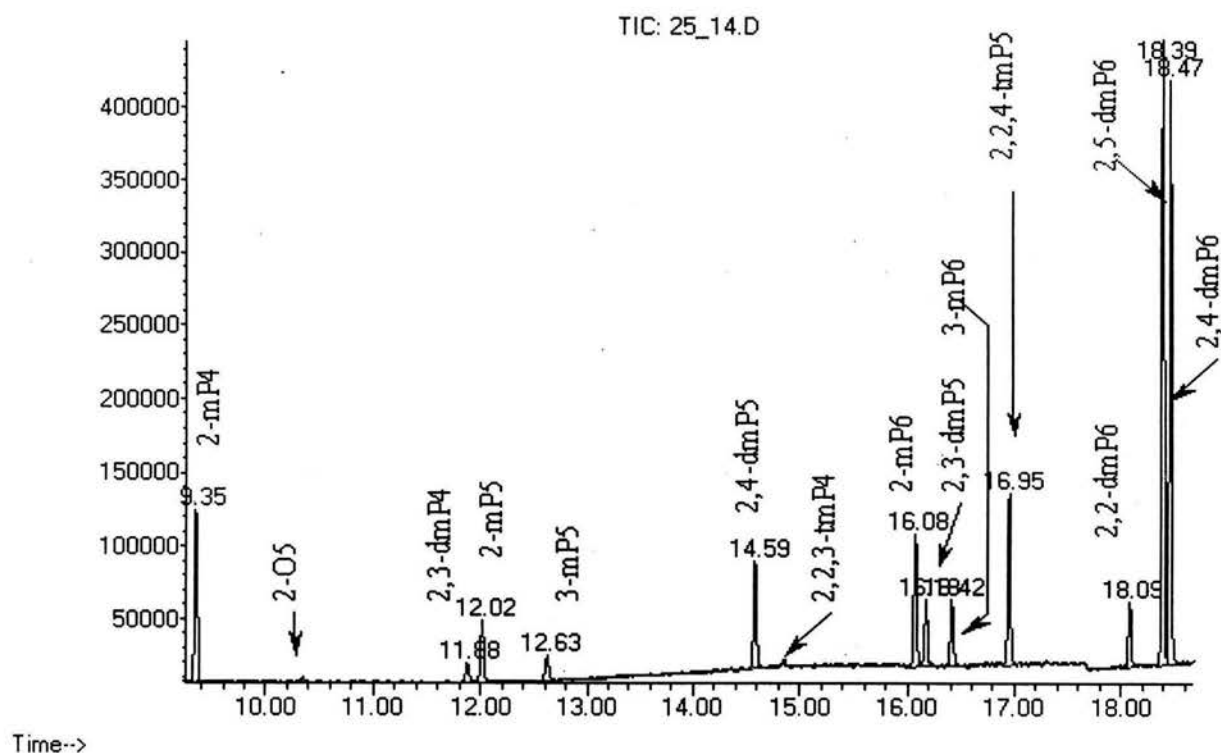
Variante 3. Efecto de un cambio pequeño en T^0 y grande en rd .

Variante 4. Efecto de disminución de T^0 .

El método de análisis establecido se utiliza en las corridas 7-14 (cuyos parámetros de reacción se indican en la Tabla 1). Se presentan a continuación 2 cromatogramas típicos: uno resultado de análisis con MSD (Fig. 10) y el otro de análisis con FID (Fig. 11), ambos muestran los productos de la alquilación $i-C_4/2-C_4$ a iguales condiciones de reacción y mismo método de análisis (método B, Tabla 2).

Cabe mencionar que, una vez conocido el tiempo de retención propio de cada compuesto, se logró la comparación cualitativa, entre corridas con detector MSD y corridas con FID, del orden de elusión de los hidrocarburos separados. De esta forma se homologó cada pico en los cromatogramas obtenidos de los análisis de MSD a los de FID, incluso en ciertos casos en que los tiempos de retención variaron considerablemente entre los análisis debido principalmente a cambios de configuración del cromatógrafo de gases - en particular la longitud de la columna - .

Abundance



Abundance

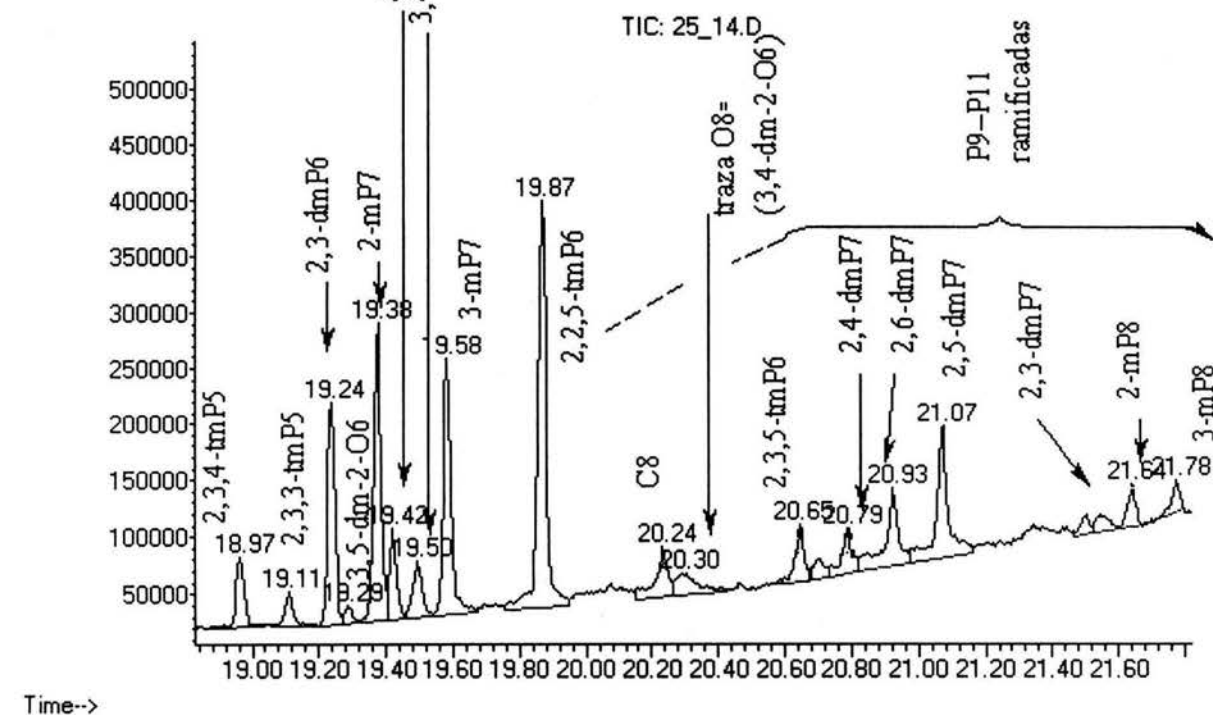


Fig. 10. Cromatograma resultante de análisis con MSD (corrida 7).

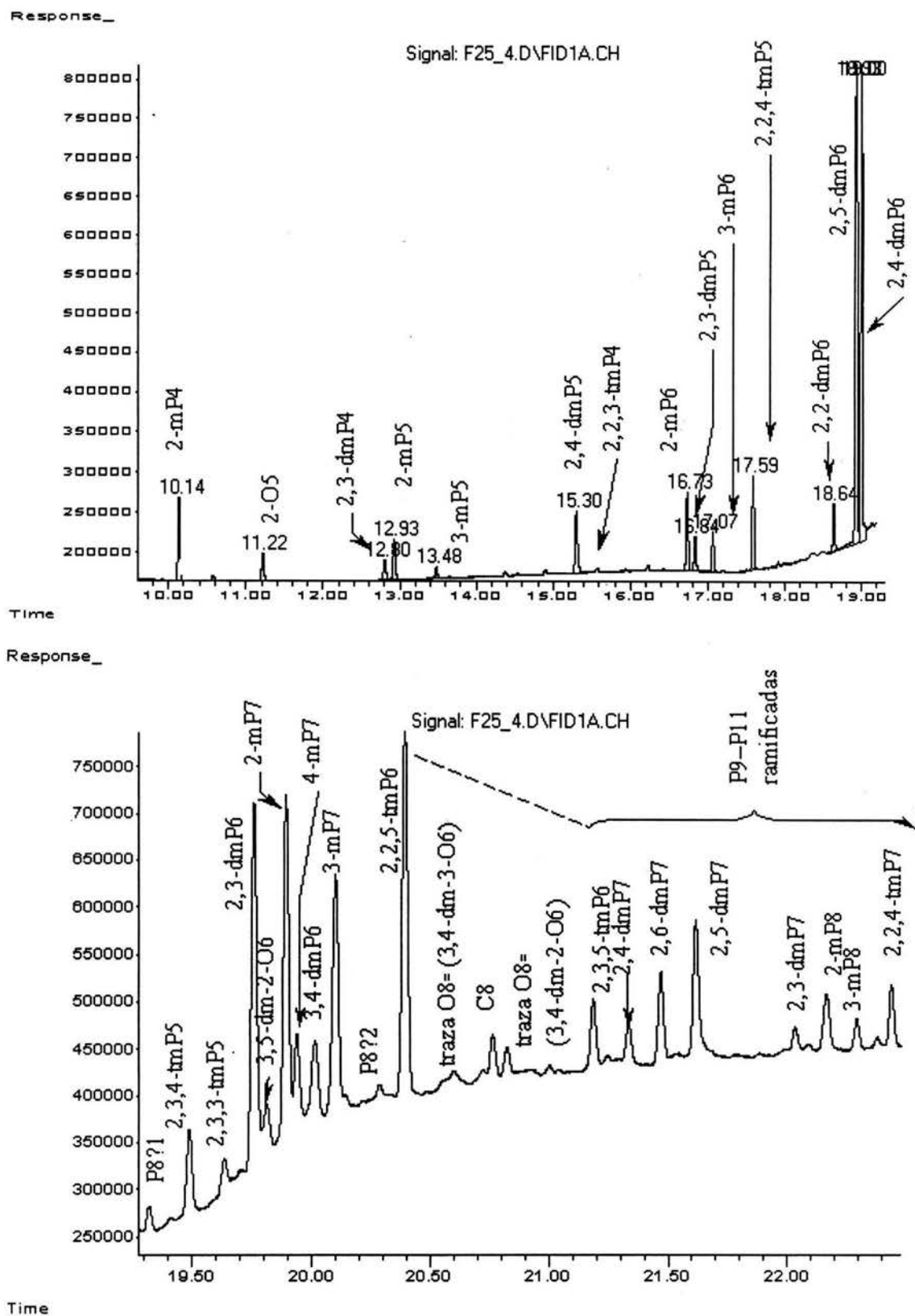


Fig. 11. Cromatograma resultante de análisis con FID (corrida 8).

3.5. Influencia de los parámetros de reacción sobre la composición del alquilado

Los parámetros de reacción evaluados en este apartado se refieren a los parámetros operativos y al contenido de flúor (que confiere ciertas características de acidez al catalizador que habrán de influir en su desempeño en reacción) indicados en la Tabla 1 para las corridas 8-14.

Como se señala en 3.2, para cada una de las corridas analizadas a continuación se sometió el catalizador a una etapa de activación *in situ* previa a reacción consistente en un tratamiento térmico del sólido a 700 °C durante 30 min en atmósfera inerte. Estas condiciones demostraron ofrecer ventajas concretas para la reacción de alquilación $i\text{-C}_4/2\text{-C}_4=$, como es la obtención de un perfil parafínico de productos (Tabla 5) que incluye el perfil de productos encontrado en una muestra de alquilado industrial (cuyo análisis de componentes mayoritarios se reporta en la Tabla 3.2 del Apéndice 3.2) a excepción de las parafinas de 12 y 13 carbonos y del 2,2,3-trimetilpentano que no fueron encontrados en ninguna de las corridas realizadas en este trabajo de tesis.

Se utilizó una relación de alimentación $i\text{-C}_4$ a $2\text{-C}_4=$ ($R_{i/O}$) de 14 en las corridas reportadas en las siguientes secciones, con excepción de la sección 3.5.4 donde se comparan 2 corridas con valores de $R_{i/O}$ de 14 y de 70 respectivamente.

3.5.1. Balance de moles y de átomos de carbono

Para las corridas 8-10 y 13-14, en las que se usó FID para detección de hidrocarburos por CG, se hicieron los balances de moles y de átomos de carbono partiendo de la base de que el $2\text{-C}_4=$ es el reactivo limitante.

En el balance de moles, ecuación (6), se plantea que la cantidad de moles de $2\text{-C}_4=$ consumidas (lado izquierdo de la ecuación) es igual a la suma total de moles producidas, dado

que la reacción de $i\text{-C}_4$ con 2-C_4 da lugar a un sistema de reacciones complejas; se expresa el balance, para fines prácticos, en términos de fracciones molares:

$$y_{2\text{-C}_4}^0 - y_{2\text{-C}_4} = y_{P3-4} + y_{P5} + y_{P6} + y_{P7} + y_{P8} + y_{P9} \quad (6)$$

donde

y_i : fracción mol del componente i en la corriente de salida del reactor, calculada de la ecuación (4)

Para conocer la composición molar inicial de olefinas en la alimentación, $y_{2\text{-C}_4}^0$, se utilizó un blanco a las condiciones de reacción. Dicho blanco se realizó, para mayor exactitud en el cálculo de moles de 2-C_4 convertidas, cada vez que se hizo una nueva mezcla de reactivos aunque, en promedio para una $R_{i/O} = 14$, $y_{2\text{-C}_4}^0$ resultó ser 0.062 (equivalente a una concentración molar de $2.66\text{E-}3 \text{ M}$).

El balance de átomos de carbono, ecuación (7), se debe a una supuesta estequiometría propuesta para la producción de la mezcla tan compleja de isoalcanos que constituyen el alquilado. El principio de dicha estequiometría consiste en suponer que cada molécula de los distintos productos de la reacción de alquilación se forma a partir de determinado número de moléculas de olefinas (cis y $\text{trans-}2\text{-C}_4$); por lo tanto, este balance se expresará en términos de cuántas moléculas de olefinas involucra la formación de una molécula de determinado producto del sistema de reacciones complejas. Aunque el balance está concebido en términos de moléculas, los cálculos en la ecuación (7) utilizan valores relacionados con moles - fracciones molares -, manteniendo inalterable la igualdad en esa ecuación por ser igual para ambos lados de la ecuación el factor que transformaría moles a moléculas (el número de Avogadro).

$$y_{2\text{-C}_4}^0 - y_{2\text{-C}_4} = (5/4)y_{C5} + (6/4)y_{C6} + (7/4)y_{C7} + (8/4)y_{C8} + (9/4)y_{C9} \quad (7)$$

donde

y_i : fracción mol del componente i en la corriente de salida del reactor, calculada de la ecuación (4)

Ambos balances se reportan, para las corridas ya mencionadas, en las Tablas 6 y 7.

3.5.2. Perfil de productos bajo las condiciones de activación más favorables

En las corridas evaluadas en esta sección (corridas 8-14), se detectaron los componentes de la mezcla gaseosa de salida del reactor usando FID. Posteriormente, se identificaron los picos que aparecieron en los cromatogramas resultantes, de acuerdo al orden de elusión presentado por los mismos picos en corridas de MSD. En la Tabla 5, se muestra el perfil de productos observado en las corridas 7-14 de la Tabla 1 que utilizan para la activación *in situ* una temperatura de 700 °C durante 30 min (condiciones encontradas como las más favorables); los productos que lo constituyen están incluidos en el análisis de productos mayoritarios del alquilado industrial, salvo los metilheptanos y algunos de los productos contenidos en la categoría P₉⁺ cuya presencia es probable en el alquilado industrial en carácter de trazas.

A partir de la cuantificación de productos, reportada en las Tablas 6 y 7 para las corridas 8-14, se denominan arbitrariamente *productos mayoritarios* aquellos cuya composición molar en la mezcla de productos (f_i) sea igual o superior al 20%, mientras que los *productos minoritarios* serán aquellos cuya f_i sea menor a ese valor. Se indican además, como parte de esas mismas tablas, los balances de moles y de átomos de carbono correspondientes.

Hay que resaltar que el perfil de productos está conformado por isoparafinas, con las solas excepciones del *n*-C₄, el 1-C₄= (presentes desde la mezcla de reactivos como impurezas, este último se produce en cantidades que lo caracterizan como *producto mayoritario* en casi todas las corridas salvo la 8 y la 14), y el 2-penteno que es detectado en cantidades insignificantes al igual que las trazas de 3 olefinas de 8 carbonos (O₈=). Se detecta además sólo un par de parafinas de 8 carbonos que no fueron identificadas mediante el software del MSD debido a su baja concentración.

La distinción entre productos *mayoritarios* y *minoritarios* será importante en algunas figuras y tablas que reportan la distribución de composiciones molares de los distintos productos, como ayuda para visualizar con mayor facilidad el efecto que los distintos parámetros de reacción en estudio ejercen sobre dicha distribución.

A este respecto, cabe añadir que han sido designadas como *productos mayoritarios* las parafinas de 8 carbonos (P₈) en todas las corridas reportadas en las Tablas 6 y 7 salvo por la corrida 11 de temperatura de reacción T = 150 °C, único caso en que se observa la producción de C₃ (además en carácter de *mayoritario*). La fracción P₅₋₇ pertenece en todos los casos a los *productos minoritarios*.

Tabla 5

Perfil parafínico de productos, agrupados por categorías según su número de carbonos, obtenido de las corridas 7-14

Categoría	Nombre abreviado	Nombre completo	Categoría	Nombre abreviado	Nombre completo
				trazas O ₈ =	(3,5-dm-2-O6; 3,4-dm-3-O6; 3,4-dm-2-O6)
P ₄	n-C ₄	n-butano			
O ₄ =	1-C ₄ =	1-buteno			
P ₅	2-mP4	2-metilbutano			
	2-O5	2-penteno			
P ₆	2,3-dmP4	2,3-dimetilbutano			
	2-mP5	2-metilpentano			
	3-mP5	3-metilpentano			
P ₇	2,4-dmP5	2,4-dimetilpentano			
	2,2,3-tmP4	2,2,3-trimetilbutano			
	2-mP6	2-metilhexano			
	2,3-dmP5	2,3-dimetilpentano			
	3-mP6	3-metilhexano			
P ₈	2,2,4-tmP5	2,2,4-trimetilpentano			
	2,2-dmP6	2,2-dimetilhexano			
	2,5-dmP6	2,5-dimetilhexano			
	2,4-dmP6	2,4-dimetilhexano			
	P8?1				
	2,3,4-tmP5	2,3,4-trimetilpentano			
	2,3,3-tmP5	2,3,3-trimetilpentano			
	2,3-dmP6	2,3-dimetilhexano			
	2-mP7	2-metilheptano			
	4-mP7	4-metilheptano			
	3,4-dmP6	3,4-dimetilhexano			
	3-mP7	3-metilheptano			
	P8?2				
	C ₈	octano			
			P ₉ +	2,2,5-tmP6	2,2,5-trimetilhexano
				3,3-dmP7	3,3-dimetilheptano
				2,3,5-tmP6	2,3,5-trimetilhexano
				2,4-dmP7	2,4-dimetilheptano
				2,6-dmP7	2,6-dimetilheptano
				2,5-dmP7	2,5-dimetilheptano
				2,3-dmP7	2,3-dimetilheptano
				2-mP8	2-metiloctano
				3-mP8	3-metiloctano
			(P ₁₀)	2,2,4-tmP7	2,2,4-trimetilheptano
				3,4-dmP8	3,4-dimetiloctano
				3,3,5-tmP7	3,3,5-trimetilheptano
				2,3,6-tmP7	2,3,6-trimetilheptano
				2,5-dmP8	2,5-dimetiloctano
				2,7-dmP8	2,7-dimetiloctano
				3-mP9	3-metilnonano
				4-mP9	4-metilnonano
				2,4,6-tmP7	2,4,6-trimetilheptano
				2,2-dmP8	2,2-dimetiloctano
				3,3-dmP8	3,3-dimetiloctano
				2,2,5,5-tmP6	2,2,5,5-tetrametilhexano
				2,6-dmP8	2,6-dimetiloctano
			(P ₁₁)	2,5,6-tmP8	2,5,6-trimetiloctano
				2,6,6-tmP8	2,5,6-trimetiloctano
				3,7-dmP9	3,7-dimetilnonano

Tabla 6

Actividad catalítica de alúminas con distinto contenido de flúor, en la alquilación i-C₄/2-C₄⁼; resultados a régimen permanente para corridas 8-12

%F	2.5	3.2	4	7.5	0
Corrida	8	9	10	11	12
Consumo de 2-C ₄ ⁼ ($y_i \times 10^2$) ^c :					
$y_{2-C_4}^0 - y_{2-C_4}$	4.25	2.87	4.06	-	2.86
Balances ($y_i \times 10^2$) ^c					
de moles: Σy_{P3-9+}	0.951	0.413	0.583	1.22	-
de átomos de carbono: ec. (7)	1.73	0.632	0.909	1.51	-
Conversión 2-C ₄ ⁼ (%)	62	52	59	-	52
Composición molar de productos (%)					
C ₃	-	-	-	-	-
1-C ₄ ⁼	16.3	30.8	29.2	50.9	100
n-C ₄	5.4	10.8	7.6	10.9	consumido parcialmente
P ₅₋₇	7.1	16.0	13.4	5.5	0
P ₅	2.4	5.1	4.1	2.5	0
P ₆	1.5	6.8	3.0	1.2	0
P ₇	3.2	4.1	6.3	1.7	0
P ₈	44.5	31.5	37.9	20.0	0
TMP ^a	3.6	2.2	4.0	1.8	0
DMH+MP ₇ + trazas P ₈ ? ^b	40.9	29.3	33.9	17.2	0
P ₉ ⁺	26.7	10.9	11.9	12.7	0

^a TMP = trimetilpentanos.

^b DMH = dimetilhexanos, MP₇ = metilheptanos.

^c y_i = fracción mol en la corriente de salida del reactor

Tabla 7

Actividad catalítica de alúmina fluorada a varias temperaturas de reacción (T) en la alquilación i-C₄/2-C₄=; resultados a régimen permanente de las corridas 10, 13 y 14

Variable de operación	T (°C) ^c		
	60	80	150
Corrida	13	10	14
Consumo de 2-C ₄ = ($y_i \times 10^2$) ^d :			
$y_{2-C_4}^0 - y_{2-C_4}$	3.95	4.06	3.88
Balances ($y_i \times 10^2$) ^d			
de moles: $\Sigma y_{P_{3-9}}$	0.362	0.583	2.35
de átomos de carbono: ec. (7)	0.554	0.909	2.85
Conversión 2-C ₄ = (%)	58	59	57
	Composición molar de productos (%)		
C ₃	-	-	46.4
l-C ₄ =	48.2	29.2	17.2
n-C ₄	-	7.6	-
P ₅₋₇	7.7	13.4	12.6
P ₅	2.3	4.1	6.0
P ₆	1.5	3.0	2.6
P ₇	3.9	6.3	4.0
P ₈	25.3	37.9	12.1
TMP ^a	3.0	4.0	0.4
DMH+MP ₇ +trazas P ₈ ? ^b	22.3	33.9	11.7
P ₉₊	18.8	11.9	11.7

^a TMP = trimetilpentanos.

^b DMH = dimetilhexanos, MP₇ = metilheptanos.

^c Condiciones fijas: %F = 4, R_{v/o} = 14.

^d y_i = fracción mol en la corriente de salida del reactor

Respecto a los balances en las Tablas 6 y 7, cabe mencionar que la estequiometría 1:1 (1 mol de 2-C₄= reaccionada por cada mol de producto con determinado número de carbonos) que se propone en las ecuaciones utilizadas para dichos balances - ecs. (6) y (7) - no explicó favorablemente el consumo de la olefina que es el reactivo limitante de la reacción en estudio. De desarrollarse una correcta estequiometría, se posibilitarían estudios cinéticos posteriores a fin de mejorar la selectividad del catalizador hacia la producción de P₈ y de TMP, pues no debe olvidarse que la meta central del estudio de las características y desempeño de catalizadores

sólidos ácidos en la reacción de alquilación $i-C_4/2-C_4=$ es ofrecer ventajas para competir contra el proceso vigente que utiliza catalizadores en fase líquida.

3.5.3. Efecto del contenido de flúor

Se presenta a continuación (Fig. 12) la distribución molar en la mezcla de productos, a régimen permanente, para las corridas 8-11 con catalizadores de alúmina de distinto contenido de flúor (%F). Con el catalizador de alúmina 0 %F (corrida 12) no se obtienen productos en las fracciones P_4-P_9+ ; en este caso, se produce únicamente $1-C_4=$, a costa del consumo de $2-C_4=$ y $n-C_4$.

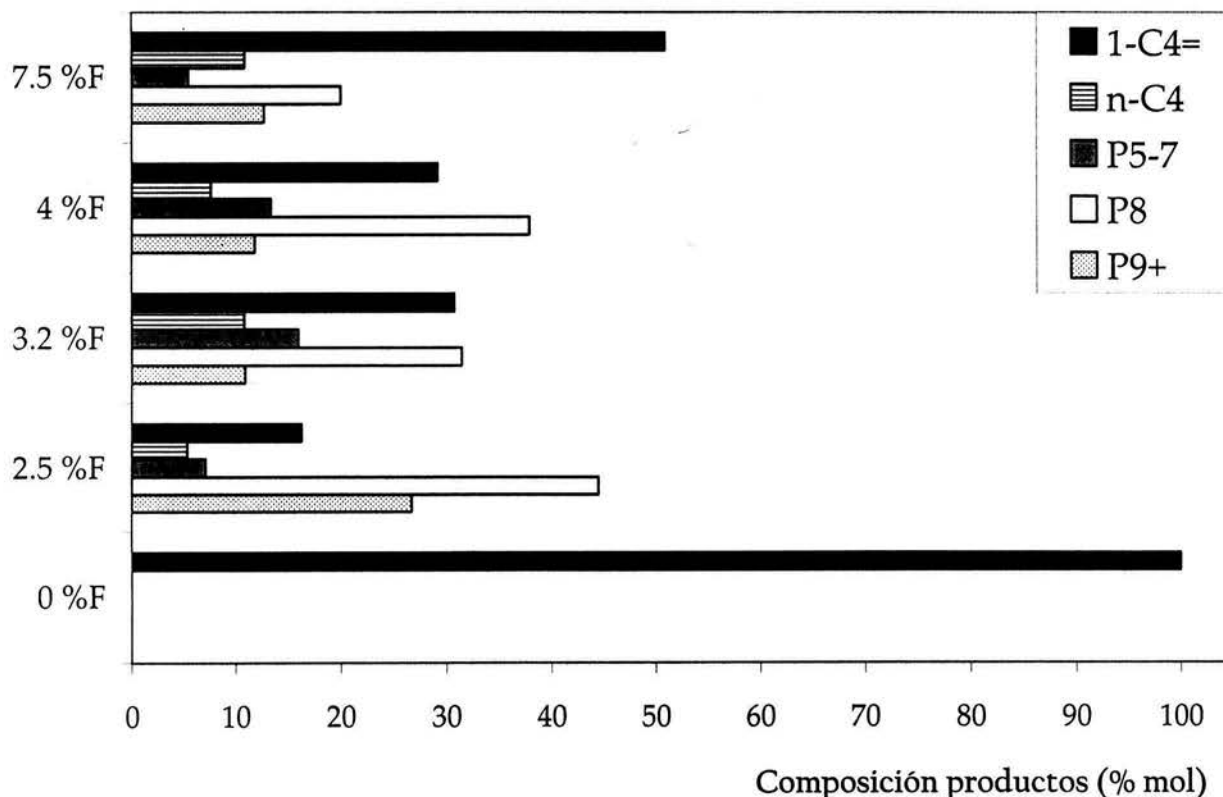


Fig. 12. Distribución (% mol) de productos obtenidos en la alquilación $i-C_4/2-C_4=$, con alúminas de distinto contenido de flúor ($R_{1/0} = 14$, $T = 80$ °C; productos en orden descendente: $1-C_4=$, $n-C_4$, P_{5-7} , P_8 , P_{9+}).

La Fig. 12 muestra la misma tendencia para los productos en P_8 y P_{9+} : aumento en la concentración de productos conforme disminuye el contenido porcentual de flúor del catalizador; obteniéndose la mayor composición molar de P_8 en el alquilado mediante la alúmina 2.5 %F. El $1-C_4=$ observa el comportamiento opuesto, con una disminución considerable de composición en el alquilado, hasta alrededor de 15 % molar, en el caso del uso de la alúmina 2.5 %F. En cambio, a los demás catalizadores reportados con distinto %F corresponde el $1-C_4=$, lo mismo que P_8 , como productos mayoritarios con composiciones molares superiores al 20 %; en particular, el catalizador de alúmina 0 %F presenta al $1-C_4=$ como único producto de reacción.

Por otro lado, los productos en las categorías P_5-P_7 y el $n-C_4$ se hallan, en comparación con los productos en P_8 y el $1-C_4=$, en baja proporción independientemente del contenido de flúor del catalizador, y son considerados productos minoritarios.

La alúmina 2.5 %F muestra el mejor desempeño en reacción en relación a los catalizadores de otros contenidos de flúor, como se observa del predominio de la reacción de alquilación sobre la de isomerización resultando en una baja producción de $1-C_4=$. Adicionalmente, mediante este catalizador se obtienen las mayores producciones tanto de P_8 como de trimetilpentanos (Tabla 6).

3.5.4. Efecto de la relación $i-C_4/2-C_4= (R_{i/0})$ en la alimentación

Se utilizan, en este caso, los resultados a régimen permanente ofrecidos por las corridas 4 y 8; cuyas concentraciones y distribuciones molares de productos, respectivamente, se reportan en la Tabla 3.1 de la sección de Apéndices y en la Tabla 6. Dado que el $1-C_4=$ y $n-C_4$ son productos minoritarios de la reacción con catalizador de alúmina 2.5 %F a una temperatura de reacción de 80 °C, resulta válido el análisis comparativo (Fig. 13) de las fracciones P_5-P_{9+} cuantificadas como componentes de la corriente de alquilado producido correspondiente, ya sea para la corrida 4 o para la corrida 8.

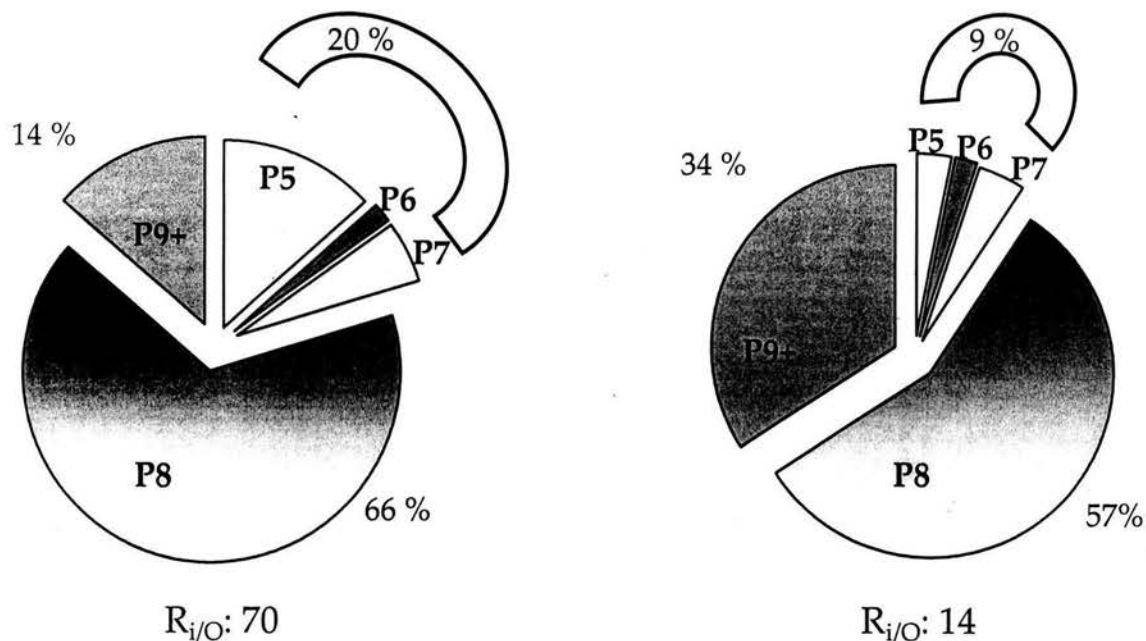


Fig. 13. Composiciones molares de las fracciones P₅-P₉₊ en la corriente de alquilado producido, a distinta relación de hidrocarburos alimentados al reactor (T = 80 °C).

Se observa de la Fig. 13 que, al aumentar grandemente la relación molar de alimentación $i\text{-C}_4/2\text{-C}_4=$ ($R_{i/O}$) hasta un valor de 70, el producto de reacción contiene una menor proporción de P₉₊ y, al mismo tiempo, mayor proporción de P₈ en comparación con la obtenida usando una $R_{i/O}$ de 14. Este hecho era de esperarse como resultado de evitar más eficientemente la reacción secundaria de oligomerización a elevadas relaciones de alimentación, aun a costa de una considerable baja en la producción total de alquilado. El uso de una $R_{i/O}$ de 70, resulta también en una mayor proporción de productos P₅-P₇, que llevaría a un aumento en la presión de vapor Reid del alquilado, lo cual en principio es indeseable.

A pesar del aumento en la proporción de P₈ obtenida con una $R_{i/O}$ de 70, el índice de octano (RON) del alquilado producido es menor en comparación con el obtenido a una $R_{i/O}$ de 14 (Tabla 8). El RON del alquilado fue calculado como una sumatoria del producto del RON de cada componente individual en la mezcla de productos por su fracción molar en dicha mezcla [32]; para los componentes individuales se usaron los RON de mezcla de cada hidrocarburo [29], complementados en su defecto con los contenidos en una base de datos usada por *Analytical*

Control. Los valores de RON de mezcla de los hidrocarburos, fueron confirmados en escasos casos también en [30] y [31].

Tabla 8

Índice de octano (RON) del alquilado producido, a relaciones de alimentación $i-C_4/2-C_4$ ($R_{i/O}$) de 70 y 14

Categoría	Componente ^a	RON _i ^b	Fracción molar de <i>i</i>	
			$R_{i/O} = 70$	$R_{i/O} = 14$
P ₄	n-C ₄	113	-	5.36E-02
O ₄ =	1-C ₄ =	122	-	1.63E-01
P ₅	2-mP ₄	99	1.33E-01	1.72E-02
	2-O ₅	89	0	6.52E-03
P ₆	2,3-dmP ₄	96	0	5.50E-03
	2-mP ₅	84	1.43E-02	7.74E-03
	3-mP ₅	86	2.85E-03	2.11E-03
P ₇	2,4-dmP ₅	89	1.53E-02	1.02E-02
	2,2,3-tmP ₄	113	1.54E-02	6.38E-04
	2-mP ₆	48	1.16E-02	1.10E-02
	2,3-dmP ₅	87	6.20E-03	4.97E-03
	3-mP ₆	56	4.05E-03	5.49E-03
P ₈	2,2,4-tmP ₅	100	2.18E-02	1.14E-02
	2,2-dmP ₆	67	3.65E-03	5.16E-03
	2,5-dmP ₆	67	2.29E-01	6.85E-02
	2,4-dmP ₆	67	6.39E-02	5.28E-02
	P8?1	88	0	2.13E-02
	2,3,4-tmP ₅	102.7 ^c	2.57E-02	1.22E-02
	2,3,3-tmP ₅	106.1 ^c	1.92E-02	1.20E-02
	2,3-dmP ₆	100	6.79E-02	5.10E-02
	2-mP ₇	25	3.85E-02	4.66E-02
	4-mP ₇	25	0	2.05E-02
	3,4-dmP ₆	76.3 ^c	1.70E-01	2.92E-02
	3-mP ₇	25	2.22E-02	5.61E-02
	P8?2	88	0	4.25E-02
C ₈	-18	0	1.56E-02	

Categoría	Componente ^a	RON _i ^b	Fracción molar de <i>i</i>	
			R _{i/O} = 70	R _{i/O} = 14
P ₉	2,2,5-tmP6	100	1.58E-02	5.31E-02
	3,3-dmP7	88	0	1.47E-02
	2,3,5-tmP6	88	0	2.26E-02
	2,4-dmP7	88	0	1.67E-02
	2,6-dmP7	88	0	1.22E-02
	2,5-dmP7	88	0	1.96E-02
	2,3-dmP7	90	0	3.10E-03
	2-mP8	88	0	6.07E-03
	3-mP8	88	0	2.33E-03
P ₁₀ ⁺		90	1.20E-01	1.17E-01
RON del alquilado			79.4	84.1

^a Nombre completo en la Tabla 5.

^b RON_i = RON de mezcla del componente *i*.

^c RON del componente puro, [30].

3.5.5. Efecto de la temperatura

Se analizan los resultados a este respecto mediante las Fig. 14–15 y la Tabla 9; corresponden a datos a régimen permanente de las corridas 13, 10 y 14, que se reportan en la Tabla 7. En la Fig. 14, aparecen todos los productos de reacción obtenidos a excepción del C₃ (que sólo es mayoritario a T = 150 °C); se muestra además, en la misma figura, la selectividad molar P₈/1-C₄=- definida en 2.3.4, p. 41 - hacia la formación de parafinas de 8 carbonos (P₈) respecto al 1-C₄= a distintas temperaturas de reacción. Por otro lado, la Fig. 15 estudia en particular las composiciones molares de hidrocarburos dentro de la categoría de P₈: los trimetilpentanos (TMP), dimetilhexanos (DMH) y metilheptanos (MP₇); asimismo, aparecen en esa misma categoría las trazas de parafinas no identificadas y de olefinas de 8 carbonos (P₈?/O₈=), al igual que el octano (C₈) producido en pequeña cantidad.

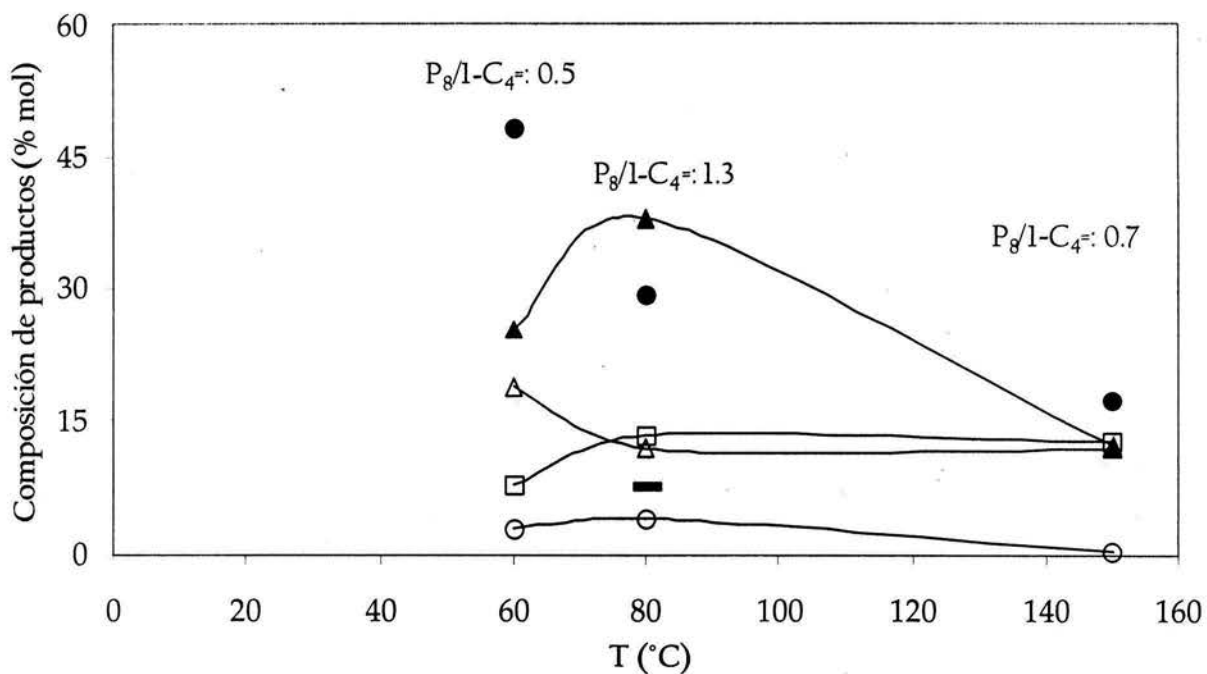


Fig. 14. Distribución de productos de la alquilación $i\text{-C}_4/2\text{-C}_4$ a distintas temperaturas de reacción ($R_{V/O} = 14$, catalizador: alúmina 4 %F) (○, TMP; ●, 1-C₄; 7, P₈; 8, P₉+; □, P₅₋₇; ▴, n-C₄).

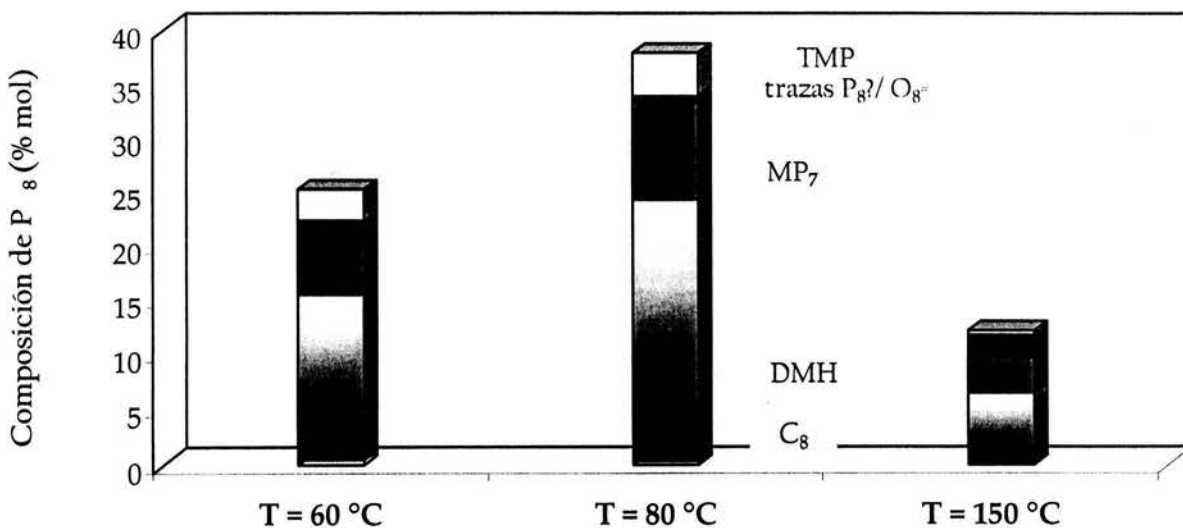


Fig. 15. Composiciones molares (%) de productos en la categoría P₈, obtenidas a distintas temperaturas de reacción en la alquilación $i\text{-C}_4/2\text{-C}_4$ ($R_{V/O} = 14$, catalizador: alúmina 4 %F).

En la Tabla 9, se resumen los productos mayoritarios que corresponden a pruebas de actividad a las distintas temperaturas de reacción (T); aparecen en ella 4 productos en particular que, según la temperatura de reacción utilizada, se clasifican en mayoritarios (composición molar superior a 20 %) o minoritarios.

Tabla 9

Productos mayoritarios de la alquilación i-C₄/2-C₄= a varias temperaturas de reacción (R_{V/O} = 14, alúmina 4 %F)

Producto/ Categoría	T = 60 °C		T = 80 °C		T = 150 °C	
	Clasificación m ^b	f ^a (%) M ^c	Clasificación m ^b	f ^a (%) M ^c	Clasificación m ^b	f ^a (%) M ^c
C ₃	-	-	-	-	X	46.4
1-C ₄ =		X 48.2		X 29.2	X	17.2
P ₈		X 25.3		X 37.9	X	12.1
P ₉₊	X	18.8	X	11.9	X	11.7

^a f = Composición molar, %

^b m = minoritario.

^c M = mayoritario.

La Fig. 14 muestra que, al aumentar la temperatura de reacción de 80 °C a 150 °C, se observa el C₃ como componente mayoritario, con la consecuente disminución en la producción tanto de TMP como de P₈, a un punto tal que los productos en P₈ son minoritarios en este caso (Tabla 9).

Con la disminución de temperatura de reacción de 80°C a 60 °C, aumenta en gran proporción la cantidad de 1-C₄= producido y disminuye a la vez la selectividad a P₈, produciéndose en estas condiciones (60 °C) sólo la mitad de P₈ respecto a la cantidad producida de 1-C₄=; cabe señalar que la producción de TMP presenta sólo una pequeña variación (Fig. 15). Por otro lado, la composición de P₉₊ no es de gran magnitud en ninguno de los casos.

La temperatura de reacción de 80°C resulta ser la más conveniente, por promover altas selectividades hacia P₈ y TMP; a esta temperatura corresponde una selectividad P₈/1-C₄= de 1.3 (que significa una producción de P₈ 30% superior a la de 1-C₄=), y se observan máximos en las composiciones molares de P₈ y TMP. Mediante esta temperatura de reacción, se cumple a la vez con una baja producción de P₉₊ (otra de las reacciones en competencia).

Las Fig. 16-17, resumen el conjunto de resultados obtenidos en cuanto al efecto sobre la conversión y selectividades causado por 2 de los parámetros de reacción estudiados: contenido de flúor en la alúmina y temperatura de reacción, en la alquilación $i\text{-C}_4/2\text{-C}_4$ a una relación de alimentación ($R_{i/O}$) de 14.

En primer lugar, la Fig. 16 - presentada a continuación - estudia la influencia de la temperatura de reacción (T) y del contenido de flúor del catalizador ($\%F$) sobre la conversión de 2-C_4 . Por otra parte, la Fig. 17 muestra las selectividades molares respecto a los demás productos de reacción para 2 de los componentes de interés (por provenir de reacciones en competencia) en el alquilado producido en este trabajo: los productos parafínicos de 8 carbonos (P_8) y el 1-C_4 , en una gráfica en función de T y del $\%F$.

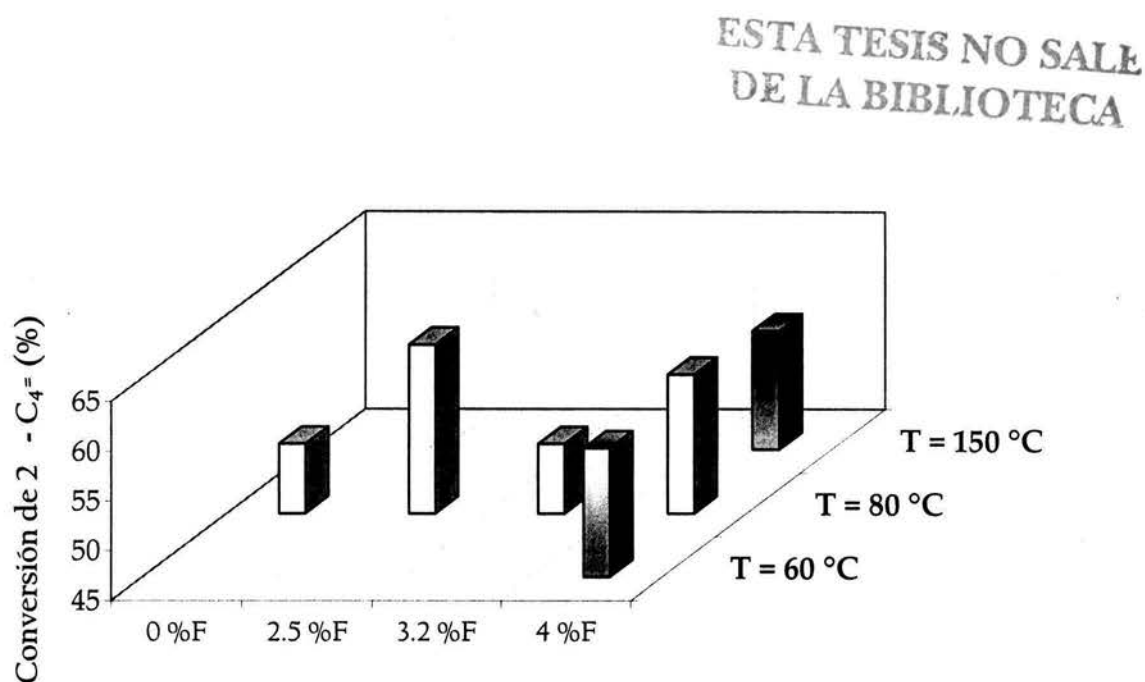


Fig. 16. Conversión de 2-C_4 (%) en la alquilación $i\text{-C}_4/2\text{-C}_4$ a diversas temperaturas de reacción y alúminas con distinto contenido de flúor, a régimen permanente ($R_{i/O} = 14$).

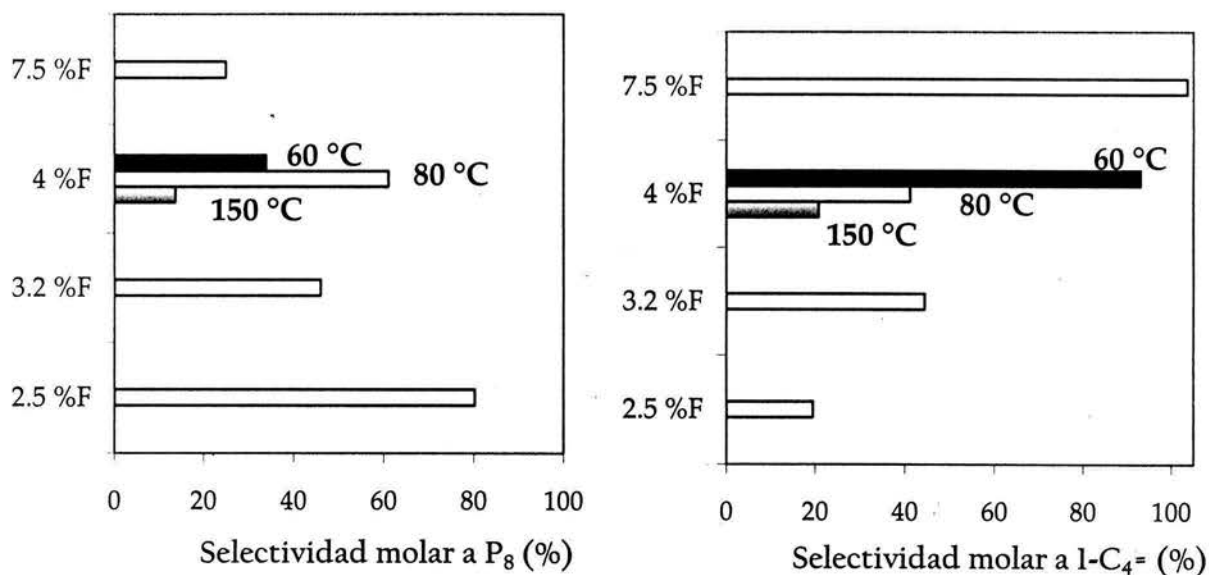


Fig. 17. Selectividades molares (%) de productos parafínicos de 8 carbonos (P_8) y del $i-C_4=$, respecto a los compuestos restantes en la mezcla de productos, en función del contenido de flúor (%F) y la temperatura de reacción ($R_{i/O} = 14$).

Cabe resaltar, de la Fig. 16, que aun al variar la temperatura de reacción, permanece invariable la conversión de $2-C_4=$ para el catalizador de 4 %F. La variación del contenido de flúor en la alúmina tampoco produce cambios significativos de conversión de 2.5–4 %F, según muestran los resultados a $T = 80$ °C.

La Fig. 17 permite distinguir claramente las condiciones de reacción que conllevan a los resultados más favorables para la reacción de alquilación $i-C_4/2-C_4=$ en estudio, una vez que se ha seleccionado previamente la relación de alimentación ($R_{i/O}$) de 14: alúmina fluorada de 2.5 %F y $T = 80$ °C; bajo estas condiciones se obtiene la más alta selectividad hacia P_8 y la más baja en $i-C_4=$ (que disminuye a menor contenido de flúor, hasta 2.5 %F). El uso de una temperatura de reacción de 60 o 150 °C resulta desfavorable: en el primer caso por la alta selectividad a $i-C_4=$; en el segundo, por el valor tan bajo de selectividad a P_8 .

3.5.6. Reacción alimentando *i*-C₄ puro como reactivo

Se realizó la corrida 15 para evaluación catalítica del catalizador de alúmina fluorada en presencia de *i*-C₄; bajo las siguientes condiciones de reacción: contenido de flúor en la alúmina (%F) de 2% y temperatura (T) de 80 °C.

El catalizador no mostró actividad en las condiciones mencionadas.

3.6. Estabilidad catalítica de alúmina fluorada

Se utilizan las Fig. 18-20 para analizar la estabilidad catalítica respecto al tiempo de reacción (TOS) de las alúminas fluoradas sometidas a pruebas de actividad; en lo referente a composiciones molares (f) en la corriente de productos de la alquilación *i*-C₄/2-C₄= y conversión de 2-C₄=.

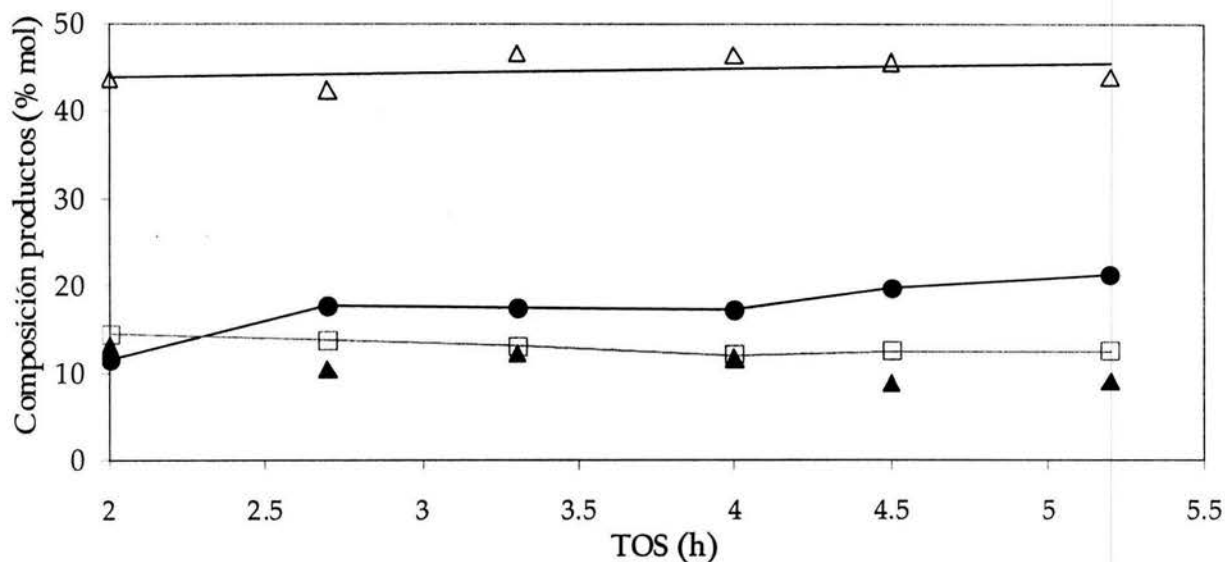


Fig. 18. Estabilidad catalítica a T = 150 °C, respecto a la composición molar de productos principales (R_{i/O} = 14, alúmina 4%F) (□, P₈; 7, P₉+; 8, C₃; ●, 1-C₄=).

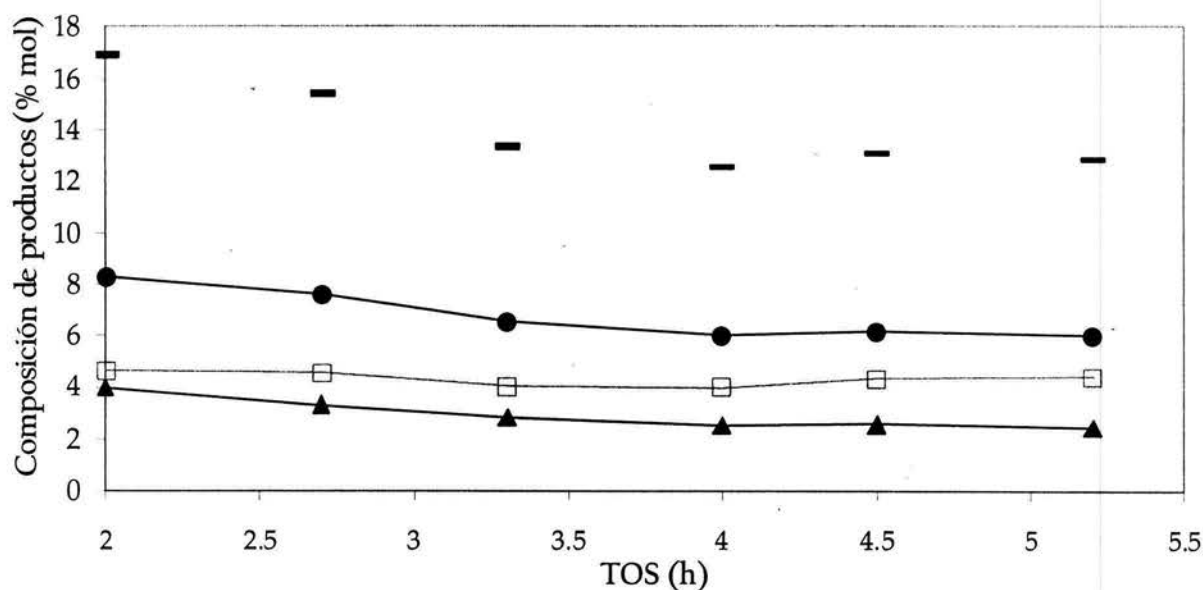


Fig. 19. Estabilidad catalítica a $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, respecto a la composición molar de productos minoritarios de la alquilación $i\text{-C}_4/2\text{-C}_4=$ ($R_{i/O} = 14$, alúmina 4%F) (\bullet , P₅; \square , P₇; \blacktriangle , P₆; \blacksquare , P₅₋₇).

De las Fig. 18–19 se observa que, después de un tiempo de reacción (TOS) de 4.5 h aproximadamente, la composición en % mol (f) de P₉₊ y P₈ producidos sufre una baja de pequeña magnitud, como resultado de la disminución en la conversión de 2-C₄= a partir de dicho TOS (Fig. 20). Únicamente la f de 1-C₄= presenta un continuo aumento una vez alcanzado un TOS = 4.5 h, no obstante haber sido invariable a un TOS de 2.7–4 h (Fig. 18).

Por su parte, la f de C₃ se mantiene prácticamente constante hasta el máximo TOS estudiado (5.2 h); del comportamiento de f para productos en P₅, P₆ y P₇ se observa que es prácticamente el mismo para los 3 casos (curva que representa P₅₋₇ de la Fig. 19): al inicio existe una marcada baja en la f de dichos productos hasta alcanzar un TOS de aproximadamente 3 h, y a partir de este tiempo se mantiene el régimen permanente.

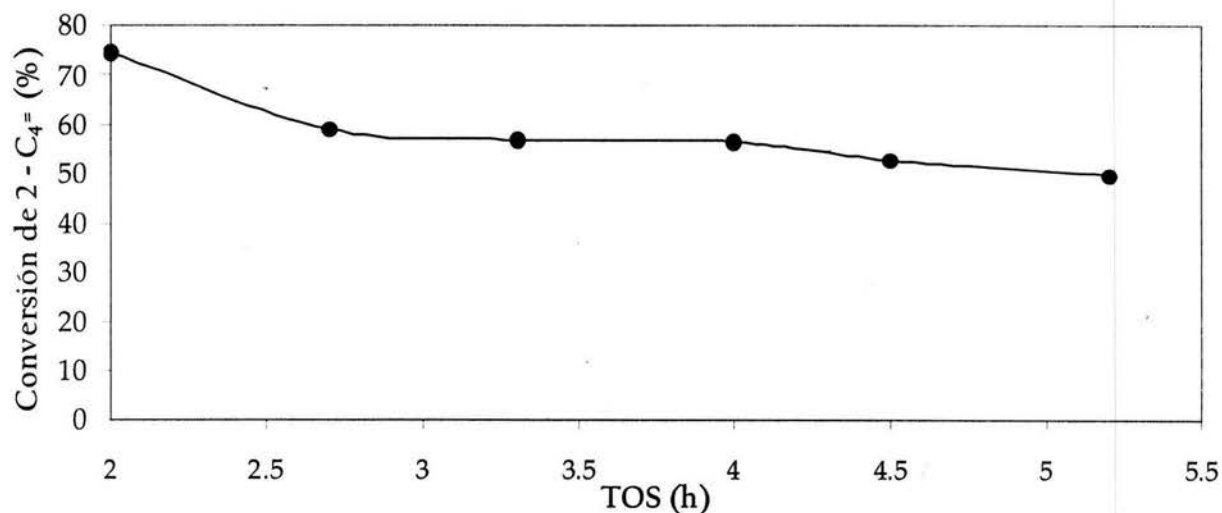


Fig. 20. Comportamiento de la conversión de 2-C₄= (%) en función del TOS durante la alquilación i-C₄/2-C₄= (R_{V/O} = 14, T = 150 °C, alúmina 4%F).

De la Fig. 20, se observa un decaimiento en la conversión de 2-C₄= hasta alcanzar un tiempo de reacción (TOS) de 2.5 h; a partir de ese TOS y hasta un TOS = 4 h, la actividad catalítica es estable. Luego, a un TOS de alrededor de 4.5 h, el catalizador de alúmina fluorada inicia una continua disminución de actividad; sin embargo, esta desactivación es poco importante comparada con pruebas de actividad de otros sólidos ácidos, en las cuales la escasa duración de su estabilidad catalítica ha restringido los estudios cinéticos respectivos a periodos de minutos. En la literatura se mencionan particularmente los casos de las zeolitas y zirconias [35].

3.7. Caracterización del catalizador

Para las pruebas de caracterización, se tomaron muestras de 0.2 g de catalizadores de alúmina fluorada preparados por impregnación y calcinados a 500 °C durante 4 h.

El contenido de flúor (%F) fue determinado a muestras nuevas de catalizadores de 2.5–7.5 %F nominal (Tabla 10) mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS), utilizando una columna JEOL JSM-S900LV conectada a un detector de EDS silicio-litio.

La Fig. 21 muestra los análisis termogravimétricos/térmico diferenciales (TG/DTA) de muestras nuevas de las alúminas de 0 %F y 1.5 %F nominal, que fueron realizados para estudiar el comportamiento térmico de esos sólidos; estos análisis se llevaron a cabo en un equipo STAR System de Mettler Toledo, en atmósfera inerte y con una rampa de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 900 °C.

Para medición del área superficial y propiedades texturales (Tabla 11), se utilizó un equipo Autosorb-1 de Quantachrome Corp.; realizando dichas mediciones tanto a muestras nuevas de catalizador (sometidas a un pretratamiento de 650 °C) como a muestras de catalizadores usados en reacción previa activación *in situ* a 700 u 800 °C.

Por otra parte, la acidez del catalizador fue medida por desorción a temperatura programada (TPD) de amoníaco, en un sistema equipado con detector de conductividad térmica (TCD). Las muestras de alúmina fluorada fueron sometidas primeramente a un pretratamiento (a 650 °C para las muestras nuevas que se indican en la Tabla 12, y a 400 °C para muestras usadas y una muestra nueva de alúmina 2 %F) bajo flujo de helio durante 90 min. Se hizo pasar amoníaco (150 cc/min) a 25 °C durante 30 min, para posteriormente remover el amoníaco físicamente adsorbido mediante un flujo de helio de 150 cc/min a 25 °C durante 90 min. Para el análisis de TPD se utilizó una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde 25 °C hasta 650 °C; todos los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 12 y gráficas comparativas para el catalizador 0 %F y 2 %F se presentan en las Fig. 22–23.

La densidad de sitios ácidos, cuantificada como número total de sitios ácidos (NTSA) por unidad de masa, corresponde al área bajo la curva del análisis de TPD (ver Fig. 22–23) en un rango de temperatura de 25–650 °C.

A muestras nuevas del catalizador de alúmina 4 %F se realizaron adicionalmente pruebas de FT-IR para medición de acidez de Brønsted y acidez Lewis (Tabla 13).

Tabla 10

Contenidos de flúor, medidos por EDS, en alúminas fluoradas preparadas por impregnación y calcinadas a 500 °C

Contenido de flúor (% en peso)	
F nominal	F medido por EDS
2.5	1.126
4	1.411
7.5	2.387

Tabla 11

Áreas superficiales y propiedades texturales para alúminas con distintos contenidos de flúor (%F), preparadas por impregnación y calcinadas a 500 °C

<i>Catalizador de alúmina fluorada</i>				
%F nominal	Muestra pretratada a 650 °C			Área BET después de reacción TOS = 5 h (m ² /g)
	Volumen de poro (cc/g)	Diámetro de poro (Å)	Área BET (m ² /g)	
0	0.386	87.7	176.3	-
1.5	0.401 ^a	105.3 ^a	-	152.2 ^a
2	0.419	87.2	192.3	172.7 ^b / 159.3 ^a
3.2	0.395	82.5	191.5	-
4	0.396	81.3	194.5	-

TOS = tiempo continuo de reacción

^a Usado en reacción (TOS = 5 h), previa activación *in situ* a 800 °C.

^b Usado en reacción (TOS = 5 h), previa activación *in situ* a 700 °C.

Tabla 12

Distribución de fuerza ácida en alúminas con distintos contenidos de flúor (%F), obtenida de análisis por TPD de muestras pretratadas a 650 °C, y a 400 °C en los casos indicados; NTSA = número total de sitios ácidos

<i>Catalizador de alúmina fluorada</i>				
%F nominal	Distribución de Fuerza Ácida (% sitios ^a)			NTSA (mmol NH ₃ /g)
	D	M	F	
0	37.8	38.0	24.2	0.290
1.5 ^{b,c}	34.6	42.7	22.8	0.278
2 ^c	30.8	44.9	24.3	-
2	28.0	40.6	31.5	0.280
3.2	-	-	-	0.287
4 ^{b,c}	-	-	-	0.345

^a D: débiles (25 – 200 °C); M: medios (200 – 400 °C); F: fuertes (> 400 °C)

^b Usado en reacción (TOS = 5 h), previa activación *in situ* a 700 °C.

^c Pretratamiento térmico a 400 °C para análisis por TPD.

Tabla 13

Acidez Brønsted y Lewis medida por adsorción de piridina, seguida por FT-IR, para la alúmina fluorada de contenido de flúor 4 %F (nominal)

Alúmina fluorada, 4 %F nominal

T de análisis (°C)	Muestra sin pretratamiento térmico (mmol /g cat)		Muestra pretratada a 700 °C (mmol /g cat)	
	Sitios Lewis	Sitios Brønsted	Sitios Lewis	Sitios Brønsted
50	0.705	a	0.477	a
100	0.214	a	0.138	a
200	0.097	a	0.050	a
300	0.088	a	0.044	a
400	0.061	a	0.037	a
500	0	a	0	a

^a No cuantificados debido a incertidumbre en la medición

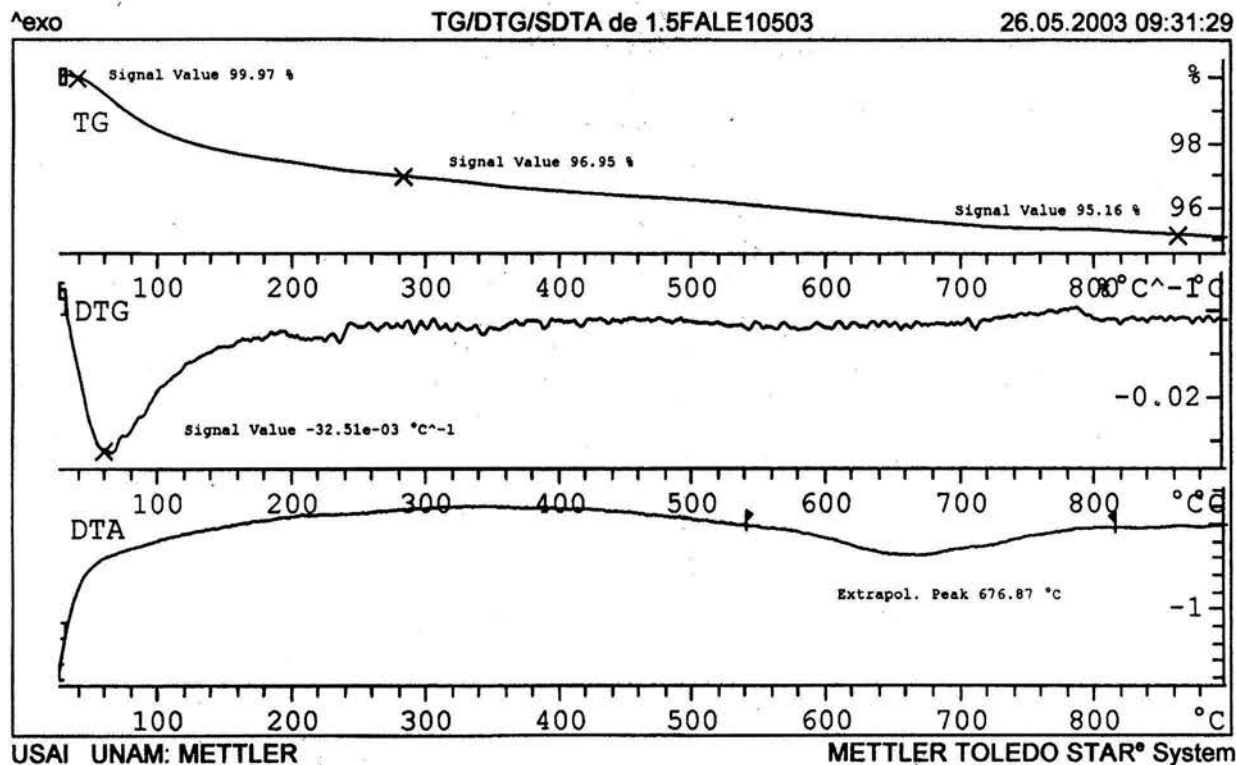
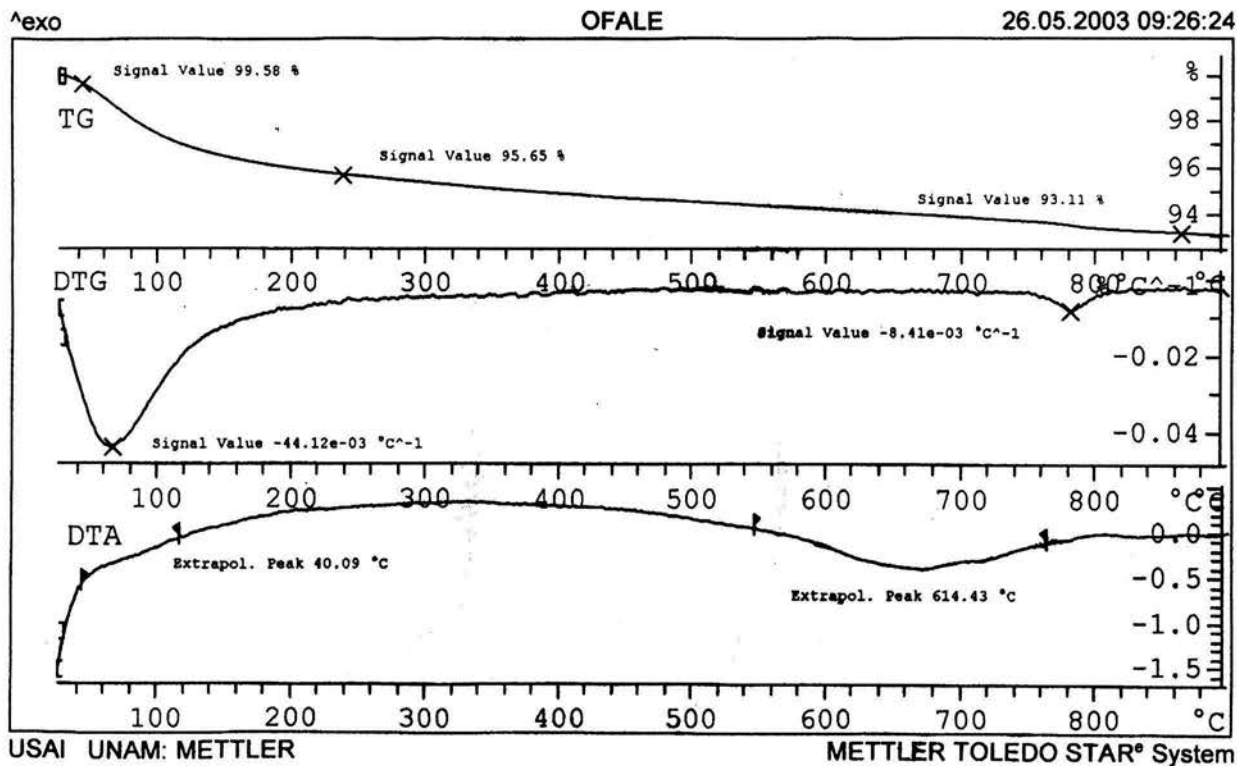


Fig. 21. Análisis termogravimétrico/térmico diferencial (TG/DTA) de los catalizador con contenido de flúor nominal 0 %F y 1.5 %F, respectivamente, sintetizados por método II.

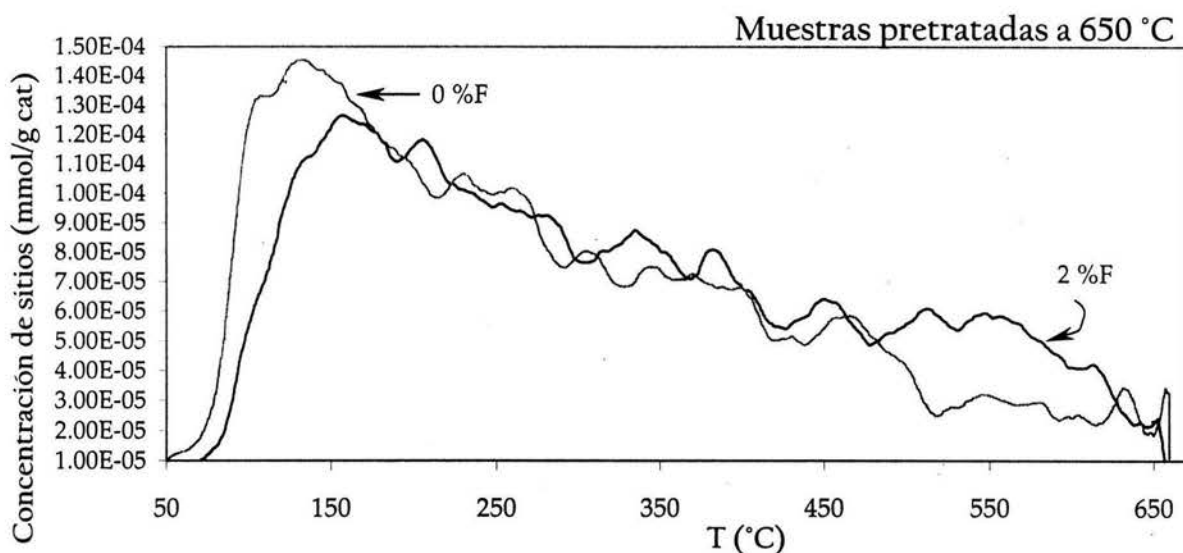


Fig. 22. Análisis por TPD de muestras pretratadas a 650 °C; contenidos de flúor 0 %F y 2 %F, síntesis por método II.

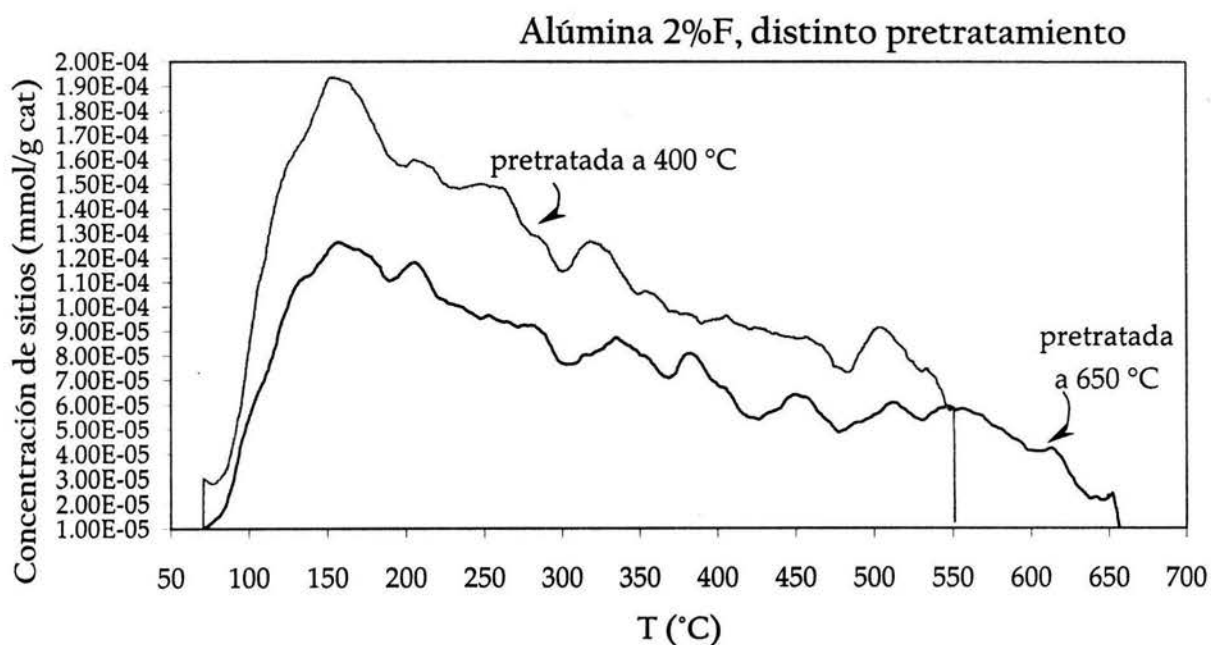


Fig. 23. Análisis por TPD correspondientes a la alúmina fluorada 2%F (síntesis por método II): muestras sometidas a pretratamiento térmico de 400 °C y 650 °C (temperaturas usadas en la etapa de activación previa a reacción).

De la Tabla 10, se observa una diferencia significativa entre los contenidos de flúor de los catalizadores de 2.5- y 7.5 %F nominal (1.1 y 2.4 %F medido, respectivamente), lo cual es congruente con las diferencias observadas en las pruebas de actividad de cada uno de esos sólidos.

Del análisis TG/DTA resulta que el catalizador de alúmina sufre una importante pérdida de peso a una temperatura de 677 °C, observada gráficamente dentro del rango de temperatura de 650 °C -700 °C (Fig. 21). Esta pérdida de peso se atribuye a una fuerte deshidratación a nivel estructural, que resulta en un cambio en la acidez del sólido.

Las propiedades texturales de alúminas con distinto contenido de flúor (%F), pretratadas para análisis a 650 °C, son prácticamente iguales (Tabla 11); mostrando los sólidos en general un área superficial (BET) de 192 m²/g, volumen de poro de 0.40 cc/g y diámetro de poro promedio entre 82-87 Å.

Por su parte, la densidad de sitios ácidos para alúminas con distinto %F (sometidas al pretratamiento térmico indicado, previo a análisis) sólo muestra variación significativa para la alúmina 4 %F, aumentando el NTSA de 0.28 a 0.35 mmol/g (Tabla 12). Sin embargo, resultados de TPD para alúmina 0 %F y 2 %F pretratadas a 650 °C - cuyo NTSA es prácticamente invariable - muestran distinta distribución de fuerza ácida, consecuencia de la presencia de flúor en la alúmina (Fig. 22): la alúmina 2 %F muestra mayor proporción de sitios de acidez fuerte en comparación con la alúmina 0 %F, que a su vez muestra una proporción de sitios de acidez débil comparativamente mayor. En los análisis de TPD de alúminas de 0- 2 %F (Tabla 12), la proporción de acidez media es prácticamente idéntica, de alrededor de 40%.

Adicionalmente, se observa que el pretratamiento térmico al cual es sometida la muestra, antes de iniciar el análisis por FT-IR (Tabla 13), ejerce influencia en sus propiedades de acidez. Por un lado se evidencia, en la cuantificación de sitios ácidos a las distintas temperaturas de análisis que van de 50-500 °C, una menor densidad de sitios ácidos en muestras pretratadas a alta temperatura (700 °C) en comparación con las de nulo pretratamiento térmico.

Por otro lado, en relación a la fuerza ácida, se observan en los análisis de TPD del catalizador de alúmina 2 %F diferencias importantes según la temperatura de pretratamiento de la muestra a analizar; se encuentra una proporción de sitios de acidez fuerte significativamente mayor en la muestra pretratada a 650 °C (Fig. 23) en relación con la pretratada a 400 °C.

4. CONCLUSIONES.

Del estudio del método de síntesis del catalizador de alúmina fluorada, se concluye que la etapa de impregnación es la etapa de la síntesis que presentó mayor influencia sobre las características propias del catalizador que promoverán cierta distribución de productos en el alquilado, siendo el contenido de flúor adicionado a la alúmina en esta etapa un agente crucial en su desempeño catalítico. Se obtuvo asimismo evidencia suficiente para afirmar que la etapa de secado deberá tomar sólo el tiempo necesario para eliminar exceso de humedad del sólido, y que es viable la omisión del pretratamiento térmico de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la etapa de síntesis.

Por otro lado, el cambio de condiciones en la calcinación no es suficiente para la síntesis de un catalizador sólido que lleve a la obtención del perfil de productos deseado (isoparafinas) a partir de la reacción de alquilación $i\text{-C}_4/2\text{-C}_4$.

El método analítico desarrollado para arreglos CG-FID/MSD, y configurado con una temperatura inicial del horno de 44 °C, rampa de calentamiento inicial de 16.5 °C/min y razón de dilución de 50 para una columna cromatográfica de 100 m de longitud (método analítico B), ofrece un excelente desempeño en cuanto a eficiencia de separación y resolución de picos de hidrocarburos; lo que permite conocer, de manera precisa y confiable, la identidad de cada componente individual en la mezcla de alquilado producida, al tiempo que se facilita su correcta cuantificación. Adicionalmente, se logró estudiar la sensibilidad del método de análisis a las variables cromatográficas exploradas para su desarrollo, mediante resultados gráficos y cuantitativos a partir de los cromatogramas obtenidos.

La temperatura de activación *in situ* a la cual se somete el catalizador de alúmina fluorada (como etapa previa a la reacción) demostró ser el único medio para modificar el perfil de productos en el alquilado, pues la elección adecuada de dicha temperatura permitió en este trabajo la obtención de un perfil de alquilado compuesto sólo de isoparafinas. En este sentido, se realizaron pruebas de actividad utilizando un rango de temperatura de activación *in situ* de 400–870 °C; de ellas resalta la conveniencia de una activación *in situ* a 700 °C durante 30 min que resulta en un perfil de productos parafínico, en contraste con la activación *in situ* a 400 °C cuyo perfil está compuesto de olefinas primordialmente.

Asimismo, una vez obtenido un perfil de productos parafínico, se logró modificar su distribución de composiciones por efecto de distintos contenidos de flúor en el catalizador a fin de obtener los componentes del alquilado en composición equiparable a la del producido industrialmente. En este caso, se realizaron pruebas de actividad con catalizadores de contenidos nominales de flúor entre 2.5–7.5 %F. La alúmina fluorada de 2.5 %F nominal (1.13 %F medido) resulta en la mayor selectividad para la producción de parafinas de 8 carbonos (P_8) y de trimetilpentanos (TMP), lo que sugiere que relativamente bajos contenidos de flúor mejoran la selectividad de catalizador. Se observa además, de las pruebas de actividad, que una alta selectividad hacia la producción de P_8 al disminuir el contenido de flúor en la alúmina (hasta 2.5 %F nominal), va asociada a una baja selectividad hacia la producción de $i-C_4=$.

Tanto para el contenido de flúor como para la temperatura de activación *in situ* del catalizador sólido, se observa la existencia de una correlación con la distribución de fuerza ácida responsable de las selectividades obtenidas en la producción de isoparafinas. Lo anterior se evidencia a través de las pruebas de caracterización correspondientes.

A su vez, las condiciones de operación (aunadas a la activación del catalizador *in situ* a 700 °C durante 30 min) que mostraron los mejores resultados en la producción tanto de P_8 como de TMP fueron: temperatura de reacción (T) de 80 °C y relación $i-C_4/2-C_4=$ en la alimentación ($R_{i/o}$) de 14; habiéndose estudiado estas variables dentro de los rangos 60–150 °C, y 14–70,

respectivamente. En el caso del uso de $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, ésta resulta en un máximo tanto en la producción de P_8 como en la selectividad de la reacción de alquilación sobre la de isomerización.

En la prueba de actividad utilizando $i\text{-C}_4$ puro como reactivo, la alúmina fluorada no mostró actividad. Además, fue posible comprobar que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tampoco muestra actividad hacia la alquilación; sin embargo, promueve tanto la isomerización de $n\text{-C}_4$ a $i\text{-C}_4$ como la de $2\text{-C}_4=$ a $1\text{-C}_4=$.

Se observa en general, para las alúminas fluoradas sometidas a pruebas de actividad, que el régimen permanente se alcanza a un tiempo de reacción (TOS) de 2.5 h, presentando un valor aproximado de conversión del 60%. La distribución de productos y conversión obtenida se mantienen invariables hasta un TOS de alrededor de 4.5 h, por lo cual se podría definir a la alúmina fluorada como un catalizador de alquilación de buena estabilidad catalítica al permanecer constante durante el periodo indicado. Lo anterior es importante si se compara la alúmina fluorada con otros catalizadores sólidos ácidos, cuyo periodo de estabilidad catalítica es del orden de minutos.

En vista de lo discutido anteriormente, surge la propuesta de una serie de trabajos futuros cuyas líneas de investigación serían las descritas a continuación.

En la etapa de síntesis, el sometimiento del catalizador sólido a temperaturas de calcinación superiores a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y cercanas a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (la temperatura de activación *in situ* encontrada como la más favorable); siendo indispensable para ello el uso de una atmósfera inerte que no interfiera en las propiedades ácidas del sólido, durante la calcinación del sólido y su posterior transferencia al sitio de reacción. Esto como posible vía para la obtención de un catalizador sólido con características similares a las desarrolladas durante la activación *in situ* previa a reacción, que en este caso se desarrollarían desde la síntesis.

Deberá estudiarse la posibilidad de regenerar los sitios ácidos inactivos después de determinado tiempo de reacción, así como dilucidar las causas de la desactivación en tiempos de reacción superiores a 5 h mediante estudios con corridas de mayor duración.

Referencias

- [1] A.R. Katritzky, E.S. Ignatchenko, R.A. Barcock, V.S. Lobanov, M. Karelson, *Anal. Chem.* 66 (1994) 1799.
- [2] J.T. Scanlon, D.E. Willis, *J. Chromatogr. Sci.* 23 (1985) 333.
- [3] Niessen, W.M.A. *Current Practice of Gas Chromatography-Mass Spectrometry*, N.Y., Marcel Dekker, 2001, (Chromatographic Science Series; v. 86), cap. 1, 3.
- [4] Novák, J. P. *Quantitative Analysis by Gas Chromatography*, N.Y., Marcel Dekker, 1988, 2a. ed., (Chromatographic Science Series; v. 41), cap. 4.
- [5] idem, *Quantitative Analysis by Gas Chromatography*, N.Y., Marcel Dekker, 1975, (Chromatographic Science Series; v. 5).
- [6] L. González-Bravo, D. Marrero-Delange, J.L. González-Guevara, *J. Chromatogr. A* 888 (2000) 159.
- [7] Ettre, L.S. *Gas Chromatography*, N.Y., Academic Press, 1962, p.307.
- [8] idem, *J. Chromatogr.* 8 (1962) 525.
- [9] Novák, J. P. *Quantitative Analysis by Gas Chromatography*, 2a. ed., (Chromatographic Science Series; v. 41), op. cit., cap. 3.
- [10] S. Rossini, *Catal. Today* 77 (2003) 467.
- [11] C. Brunnee, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 76 (1987) 125
-

-
- [12] D.M. Ginosar, D.N. Thompson, K.C. Burch, *Appl. Catal., A General* 262 (2004) 223.
- [13] C.A. Querini, *Catal. Today* 62 (2000) 135.
- [14] S.I. Hommeltoft, *Appl. Catal., A General* 221 (2001) 421.
- [15] M.F. Simpson, J. Wei, S. Sundaresan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 3861.
- [16] M. Jalali-Heravi, M.H. Fatemi, *J. Chromatogr. A* 825 (1998) 161.
- [17] Satterfield, C.N. *Heterogeneous catalysis in practice*, E.U.A., McGraw-Hill, 1980, (Chemical Engineering Series).
- [18] P.J. Chupas, C.P. Grey, *J. Catal.* 224 (2004) 69.
- [19] J.M. Saniger, N.A. Sánchez, J.O. Flores, *J. Fluorine Chem.* 88 (1998) 117.
- [20] II Congreso Nacional de la Asociación Mexicana para la Economía Energética, A.C. (AMEE), 1996, *Transiciones Energéticas en México, Centro y Sudamérica*, México, UNAM (Programa Universitario de Energía)/AMEE, 1997, p.206.
- [21] W. Chu, Z. Zhao, W. Sun, X. Ye, Y. Wu, *Catal. Lett.* 55 (1998) 57.
- [22] A. Mitsutani, *Catal. Today* 73 (2002) 57.
- [23] K. Tanabe, W.F. Hölderich, *Appl. Catal., A General* 181 (1999) 399.
- [24] J.S. Yadav, B.V.S. Reddy, M.S. Reddy, N. Niranjana, *J. Mol. Catal., A Chem.* 210 (2004) 99.
- [25] A. Corma, A. Martínez, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35 (4) (1993) 483.
-

-
- [26] P. Rao, S.P. Vatcha, *Oil Gas J.* 94 (3) (1996) 56.
- [27] J. Weitkamp, Y. Traa, *Catal. Today* 49 (1999) 193.
- [28] Yigong, He, Yufeng, He, *Appl. Cat., A General* 268 (2004) 115.
- [29] Antos, G.J., Aitani, A.M., Parera, J.M. *Catalytic Naphta Reforming: Science and Technology*, N.Y., Marcel Dekker, 1995, (Chemical Industries; v. 61.), cap. 3.
- [30] Hobson, G.D. *Modern Petroleum Technology*, s.l., Wiley, 1984, 5a. ed., (Parte II), p. 786.
Ref. citada en un artículo de internet (2004), dirección electrónica
http://www.refiningonline.com/EngelhardKB/crep/TCR4_29.htm
- [31] Satterfield. Op. cit. p. 241.
- [32] T. Hutson, R.S. Logan, *Hydrocarbon Processing*, septiembre de 1975, p. 107.
- [33] Niessen. Op. cit. p. 3.
- [34] Hernández, O. "Estudio de la reacción de alquilación $i\text{-C}_4/2\text{-C}_4=$ en presencia de BF_3 como catalizador", México, D.F., UNAM, Facultad de Química, 2001.
- [35] X. Xiao, J.W. Tierney, I. Wender, *Appl. Cat., A General* 183 (1999) 209.
-

Apéndices

A ppendice 2.5.1. Factores de equivalencia Concentración (M)/(unidad de área con MSD)

Las parafinas de 10 carbonos (P_{10}) que a continuación se reportan, así como trazas de O_8 , se encontraron en cantidades considerables sólo en la corrida 2. El octano se encuentra, en pequeña cantidad, sólo en la corrida 1. Parafinas de 11 carbonos se presentan en las corridas 2-4.

A falta de factores experimentales individuales para parafinas de 10 y de 11 carbonos se usó un sólo factor cuyo valor es de $3.37E-10$ M/(unidad de área con MSD) y pertenece al primer compuesto de 10 carbonos reportado en la Tabla 2.5.1.

Tabla 2.5.1

Factores de equivalencia Concentración (M)/(unidad de área con MSD) usados en las corridas 1-6 y 15 para productos agrupados por número de carbonos en la molécula

# C ^a	Nombre abreviado	Factor (CONC./aMSD) ^b	# C ^a	Nombre abreviado	Factor (CONC./aMSD) ^b
5	2-mP4	3.31E-10	9	2,4-dmP7	8.90E-10
	2-O5	3.37E-09		2,6-dmP7	3.12E-10
6	2-mP5	3.17E-10	2,5-dmP7	3.04E-10	
	3-mP5	2.31E-10	2,3-dmP7	4.03E-10	
7	2,4-dmP5	2.87E-10	2-mP8	3.32E-10	
	2,2,3-tmP4	2.03E-10	3-mP8	1.45E-10	
	2-mP6	2.67E-10	10	2,2,4-tmP7	3.37E-10
	2,3-dmP5	2.20E-10		3,4-dmP8	3.37E-10
	3-mP6	2.62E-10		3,3,5-tmP7	3.37E-10
8	2,2,4-tmP5	2.22E-10		2,3,6-tmP7	3.37E-10
	2,2-dmP6	2.76E-10		2,5-dmP8	3.37E-10
	2,5-dmP6	3.31E-10	2,7-dmP8	3.37E-10	
	2,4-dmP6	3.29E-10	3-mP9	3.37E-10	
	2,3,4-tmP5	4.71E-10	4-mP9	3.37E-10	
	2,3,3-tmP5	8.82E-10	2,4,6-tmP7	3.37E-10	
	2,3-dmP6	6.85E-10	2,2-dmP8	3.37E-10	
	2-mP7	4.67E-10	3,3-dmP8	3.37E-10	
	3,4-dmP6	1.23E-09	2,2,5,5-tmP6	3.37E-10	
	3-mP7	6.30E-10	2,6-dmP8	3.37E-10	
	octano	6.49E-10	11	2,5,6-tmP8	3.37E-10
	O8=	6.20E-10		2,6,6-tmP8	3.37E-10
	9	2,2,5-tmP6		3.42E-10	3,7-dmP9
2,3,5-tmP6		9.79E-10			

^a Número de carbonos en la molécula.

^b CONC. = concentración molar; aMSD = unidad de área registrada con MSD

A p ndice 3.1. Concentraciones molares de productos (corridas 1-6)

Tabla 3.1

Concentraciones $\times 10^4$ (M) de productos, a régimen permanente, agrupados por categorías según su número de carbonos; corridas 1-6

Categoría	Concentración $\times 10^4$ (M) en cada corrida					
	1	2	3	4	5	6
P ₅	6.50	6.69	3.08	2.53	-	-
P ₆	1.96	0.33	0.52	0.32	-	-
P ₇	3.42	0.87	1.34	0.99	0.03	0.26
P ₈	17.37	17.15	14.42	12.53	0.18	0.82
O ₈ ⁼	-	-	-	-	7.20	4.71
P ₉	0.43	4.36	0.49	0.30	-	-
P ₁₀ ⁺	0.00	1.42	1.38	2.28	-	-

Distribución de compuestos contenidos en P₈:

TMP ^a	1.82	1.34	1.77	1.26	0.06	0.75
DMH+MP ₇ ^b	15.56	15.81	12.65	11.27	0.12	0.06

^a TMP = trimetilpentanos.

^b DMH = dimetilhexanos, MP₇ = metilheptanos; sólo en el caso de la corrida 1, esta categoría incluye además octano en pequeña cantidad.

A

péndice 3.2.

Muestra de alquilado industrial

Tabla 3.2

Análisis con MSD de una muestra de alquilado industrial

# Pico	Tiempo de Retención, min	# C ^a	Nombre abreviado	ID Base de Datos ^b
1	7.15	5	2-mP4	2-metilbutano
2	8.19	6	2,3-dmP4	2,3-dimetilbutano
3	8.45	6	3-mP5	3-metilpentano
4	9.4	7	2,4-dmP5	2,4-dimetilpentano
5	10.57	7	2,3-dmP5	2,3-dimetilpentano
6	11.32	8	2,2,4-tmP5	2,2,4-trimetilpentano
7	12.99	8	2,5-dmP6	2,5-dimetilhexano
8	13.13	8	2,4-dmP6	2,4-dimetilhexano
9	13.29	8	2,2,3-tmP5	2,2,3-trimetilpentano
10	14.1	8	2,3,4-tmP5	2,3,4-trimetilpentano
11	14.43	8	2,3,3-tmP5	2,3,3-trimetilpentano
12	15.04	8	3,4-dmP6	3,4-dimetilhexano
13	15.79	9	2,2,5-tmP6	2,2,5-trimetilhexano
14	17.75	9	2,3,5-tmP6	2,3,5-trimetilhexano

# Pico	Tiempo de Retención, min	# C ^a	Nombre abreviado	ID Base de Datos ^b
15	21.73	13	2,2,6-tmP10	2,2,6-trimetildecano
16	21.91	12	2,2,7,7-tmP8	2,2,7,7-tetrametiloctano
17	22.2	10	2,2,4-tmP7	2,2,4-trimetilheptano
18	23.07	10	3,3,5-tmP7	3,3,5-trimetilheptano
19	25	10	4-mP9	4-metilnonano
20	26.44	10	2,2-dmP8	2,2-dimetiloctano
21	27.05	12	2,2-dmP10	2,2-dimetildecano
22	27.27	10	3,3-dmP8	3,3-dimetiloctano
23	27.91	12	5-mP11	5-metilundecano
24	28.05	9	3,3-dmP7	3,3-dimetilheptano
25	28.99	13	2,2,8-tmP10	2,2,8-trimetildecano
26	29.42	12	2,2,4,6,6-pmP7	2,2,4,6,6-pentametilheptano
27	29.8	13	2,2,9-tmP10	2,2,9-trimetildecano
28	30.07	12	3,7-dmP10	3,7-dimetildecano
29	30.63	13	2-m-5-propilP9	2-metil-5-propilnonano
30	30.9	12	5-e-2,2,3-tmP7	5-etil-2,2,3-trimetilheptano
31	31.15	10	2,6-dmP8	2,6-dimetiloctano
32	31.67	11	3,7-dmP9	3,7-dimetilnonano
33	32.01	12	4-mP11	4-metilundecano
34	32.13	13	2,3,8-tmP10	2,3,8-trimetildecano

^a Número de carbonos en la molécula.

^b Nombre dado por identificación en la base de datos de la biblioteca NIST, contenida en el software del MSD.