

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**"ALQUILACIÓN DE ISOBUTANO CON  
ISOBUTILENO EN UN PROCESO CÍCLICO  
HETEROGÉNEO"**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

**LUIS ARTURO CARBAJAL AVILA**



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. Martín Guillermo Hernández Luna
Vocal	Prof. Carlos Guzmán de las Casas
Secretario	Prof. Luis Cedeño Caero
1 <sup>er</sup> Suplente	Prof. Rodolfo Ruiz Trejo
2 <sup>o</sup> Suplente	Prof. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

Sitio donde se desarrolló el tema el tema:

Laboratorio 223 Conjunto E. Facultad de Química.

Asesor del tema:

Sustentante:



Handwritten signature of the advisor, appearing to be 'M. G. Hernández Luna'.



Handwritten signature of the student, appearing to be 'Luis Cedeño Caero'.

A mis padres, que me apoyaron durante toda la carrera y siempre han estado ahí para ayudarme.

A todos los profesores que hicieron posible este trabajo con sus asesorías y consejos, especialmente el Dr. Martín Hernández Luna y el Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos.

A Valeria y Raúl por estar conmigo durante todo este tiempo haciendo más agradables las clases y trabajos. A Natalia, Paulina, Kasia, Tere, Kikin, Juan: son los mejores chicos.

En fin a todas las personas que siempre tuvieron palabras de aliento para mi, dedico esta tesis con profundo cariño y agradecimiento.

## *Índice*

<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>OBJETIVOS</b>	3
<b>CAPÍTULO 1</b>	
<b>Fundamentos de Alquilación</b>	
1.1 Procesos comerciales de alquilación	4
1.2 Química de la reacción de alquilación	5
1.3 Desventajas de catalizadores actuales	10
<b>CAPÍTULO 2</b>	
<b>Metodología Experimental</b>	
2.1 Preparación del catalizador: Alúmina fluorada (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -F)	12
2.2 Descripción y diagrama de flujo del equipo experimental	15
2.3 Carga al reactor	18
2.4 Activación	18
2.5 Operación del ciclo (reacción-regeneración)	19
2.6 Pruebas de caracterización	19
2.7 Evaluación del comportamiento catalítico	20
<b>CAPÍTULO 3</b>	
<b>Resultados</b>	
3.1 Análisis de la actividad y selectividad del catalizador en 8 ciclos con 25% de hidrocarburos en la mezcla de reactivos	25
3.2 Análisis de la actividad y selectividad del catalizador en 4 ciclos con 25% de hidrocarburos en la mezcla de reactivos	27
3.3 Análisis de la actividad y selectividad del catalizador en 5 ciclos con 25% de hidrocarburos en la mezcla de reactivos	29

3.4	Análisis de la actividad y selectividad del catalizador en ciclos con 25% de hidrocarburos en la mezcla de reactivos a diferentes temperaturas	
3.5	Estudio del efecto de la temperatura de regeneración con O <sub>2</sub>	30
3.6	Análisis de la actividad y selectividad del catalizador en ciclos utilizando O <sub>2</sub> como gas regenerador a 600°C	37
3.7	Pruebas de caracterización de los catalizadores	37
		40

## **CAPÍTULO 4**

### **Análisis de Resultados**

4.1	Análisis de la actividad y selectividad del catalizador en 8 ciclos con 25% de hidrocarburos en la mezcla de reactivos	48
4.2	Análisis de la actividad y selectividad del catalizador en 4 ciclos con 25% de hidrocarburos en la mezcla de reactivos	
4.3	Análisis de la actividad y selectividad del catalizador en 5 ciclos con 25% de hidrocarburos en la mezcla de reactivos	48
4.4	Análisis de la actividad y selectividad del catalizador en ciclos con 25% de hidrocarburos en la mezcla de reactivos a diferentes temperaturas	49
		50
4.5	Estudio del efecto de la temperatura de regeneración con O <sub>2</sub>	
4.6	Análisis de la actividad y selectividad del catalizador en ciclos utilizando O <sub>2</sub> como gas regenerador a 600°C	52
4.7	Pruebas de caracterización de los catalizadores	52
		53

## **CAPÍTULO 5**

<b>Conclusiones</b>	55
---------------------	----

<b>REFERENCIAS</b>	59
--------------------	----

<b>APÉNDICE 1</b>	61
-------------------	----

<b>APÉNDICE 2</b>	62
-------------------	----

## ***Introducción***

El término alquilado se usa en la industria para designar aquella mezcla de parafinas ramificadas (con especial interés en los isómeros de ocho carbonos) producida por la adición de olefinas a parafinas. Este producto se caracteriza por poseer presión de vapor baja y altos números de octano, principal atractivo para su uso como componente de mezcla en gasolinas reformuladas.<sup>1</sup> El alquilado no contiene olefinas ni aromáticos, consiste exclusivamente de isoalcanos y dado que la tendencia en la formulación de gasolina para motores demanda que el contenido de olefinas, aromáticos e impurezas como azufre y nitrógeno sean cada vez menores, el alquilado de isobutano seguirá siendo un componente deseable.

La alquilación de isobutano fue descubierta a principios de la década de los 30's. Los catalizadores empleados en los primeros estudios fueron combinaciones de ácidos fuertes de Lewis como el  $\text{AlCl}_3$  o el  $\text{BF}_3$ , con una fuente de protones como el  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  o  $\text{H}_2\text{O}$  sin embargo, el ácido sulfúrico y el  $\text{HF}$  anhidro han sido los catalizadores empleados en la alquilación de isobutano a nivel industrial desde que ésta adquirió importancia durante la segunda guerra mundial en la producción de combustibles de aviación. Actualmente el  $\text{HF}$  y el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dominan completamente el mercado de la alquilación de isobutano. La facilidad para mantener la actividad catalítica y los bajos costos han contribuido al éxito de estos ácidos<sup>2</sup>.

El interés por establecer nuevas tecnologías ha surgido de la necesidad de un catalizador más seguro para remplazar en ácido fluorhídrico y el ácido sulfúrico. Los catalizadores sólidos son más atractivos desde un punto de vista de seguridad, y aunque se ha puesto mucho esfuerzo en su búsqueda, este trabajo ha tenido poco éxito hasta el momento. Prácticamente todos los sólidos de acidez fuerte han sido estudiados e inclusive algunos han sido patentados para la alquilación de isobutano, sin embargo, ningún proceso basado en catálisis sólida ha sido capaz de superar las tecnologías basadas en ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico. La mayoría de los trabajos en la alquilación de isobutano con dichos catalizadores han fracasado a nivel planta piloto o incluso antes.

Cuatro de los procesos desarrollados para la alquilación de isobutano merecen una mención especial. Todos estos procesos han sido probados en plantas piloto e involucran la

---

<sup>1</sup> Filippini Moya, A. (2004) p. 11

<sup>2</sup> Hommeltoft, S. I. (2001) p. 421

movilidad de al menos algunos sitios ácidos. CR&L han probado un catalizador que contiene  $\text{SbF}_5$  y algunos derivados de ese compuesto; por su parte Catalytica, Vonoco y Neste han trabajado con  $\text{BF}_3$  soportado en alúmina; UOP han presentado un proceso que incluye la combinación de cloruro de aluminio y alúmina con grupos de platino metálico como catalizador en la hidrogenación; y Haldor Topsøe ha presentado tecnología de un ácido sulfónico fluorado soportado en un sólido<sup>3</sup>.

Al menos dos factores han dificultado la introducción de nuevas tecnologías para la alquilación de isobutano. En muchas refinerías la unidad de alquilación juega un rol clave como unidad de descarga de los cortes  $\text{C}_3\text{-C}_4$  de la operación FCC. Esto ocasiona que cualquier falla en la producción de alquilado haga complicada la operación del FCC lo cual sería sumamente perjudicial para la refinería. Por otro lado en la mayoría de las refinerías los márgenes de ganancia se han reducido drásticamente en los últimos años, lo que hace difícil encontrar capital para este tipo de inversiones<sup>4</sup>.

Por lo tanto, y aunque existe el deseo de emplear procesos alternativos a los establecidos actualmente, es sumamente complicado introducir nuevas tecnologías. No importa lo amigable que sea para el ambiente o lo segura que la nueva tecnología resulte, tiene que ser económicamente competitiva y viable. Una operación más segura requiere menores precauciones y podría contribuir a hacer dicha tecnología económicamente competitiva. Por otro lado, debido a las deficiencias inherentes a las tecnologías actuales, una nueva tecnología es deseable. Debido a esto, en cuanto una nueva tecnología demuestre ser exitosa, es muy probable que se convierta en el proceso más empleado para el futuro.

---

<sup>3</sup> Hommeltoft, S.I. (2001) p. 425

<sup>4</sup> Ibidem. P. 421

## ***Objetivos***

Este proyecto es la continuación de una investigación hecha desde hace varios años en la que se estudia la actividad catalítica de la alúmina fluorada para la reacción de alquilación de isobuteno con isobutano. Previamente se han realizado pruebas determinando la preparación, el pretratamiento del sólido y las condiciones a las cuales se lleva a cabo la reacción.

La reacción se realiza en un reactor tubular con una concentración de 10% de hidrocarburos en la alimentación, hasta el momento este sistema ha permitido llevar a cabo varios ciclos (reacción-regeneración-reacción). Si bien estos resultados son alentadores, las condiciones en el laboratorio se encuentran aún muy alejadas a las condiciones reales de operación, donde la alimentación es completamente de hidrocarburos además de no ser reactivos puros.

Los objetivos de este trabajo son los siguientes:

- Explorar la selectividad hacia trimetilpentanos –compuestos importantes por su elevado número de octano- empleando una concentración de hidrocarburos en la alimentación de 25% con relación isobutileno/isobutano de 1:10.
- Encontrar las mejores condiciones de operación –flujo, tiempo de reacción- realizando la reacción a 80°C
- Estudiar el comportamiento catalítico a temperaturas mayores: 100 a 150 °C
- Realizar pruebas de actividad utilizando O<sub>2</sub> como gas de regeneración.
- Caracterizar los catalizadores utilizados, tanto frescos como gastados.

# CAPÍTULO 1

## Fundamentos de Alquilación

### 1.1 Procesos Comerciales de Alquilación

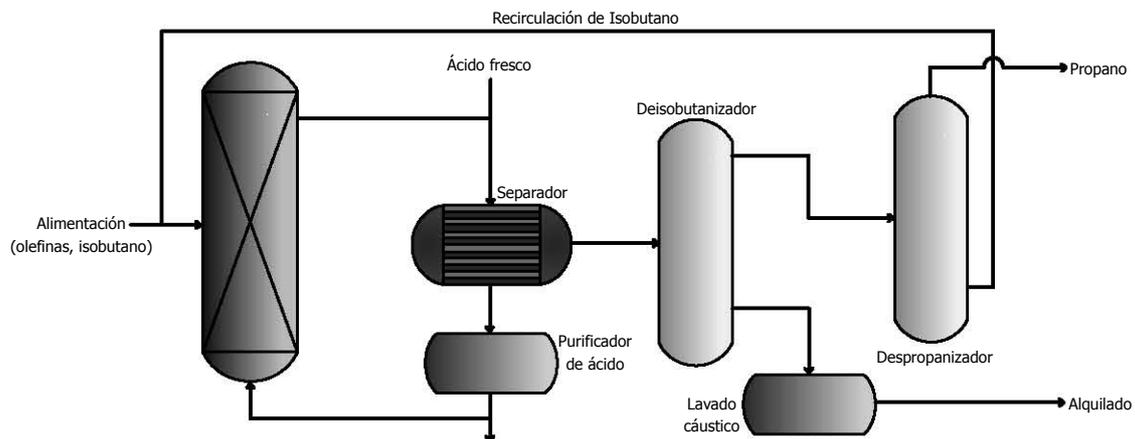


Figura 1.1. Proceso de Alquilación utilizando HF

Actualmente existen muchos procesos comerciales para producir alquilado, uno de ellos es el empleado por la empresa Phillips que utiliza como catalizador ácido fluorhídrico, en donde el isobutano es alquilado con butenos, propileno y amilenos para producir gasolina de alto octanaje. A la entrada del reactor (que funciona también como separador) son mezcladas la olefina con una fuente comercial de butano y la recirculación de isobutano; la relación isobutano/olefina es de 13:1 a 14:1. Esta alimentación es dispersada en ácido fluorhídrico, donde la conversión de los reactivos se efectúa casi de manera instantánea (ver figura 1.1).

Las condiciones de operación no son extremas, la temperatura de reacción se encuentra entre 2.5 y 8 °C arriba de la temperatura del agua fría y la presión ligeramente arriba de la necesaria para mantener los fluidos en fase líquida –entre 85 y 120 psia o 590 y 820 kPa-. La fase acuosa rica en ácido fluye por gravedad, mientras que la fase orgánica que contiene propano, isobutano reciclado, butano y alquilado pasa a un fraccionador y posteriormente a un despropanizador. El propano contiene trazas de HF por lo que pasa a un absorbedor para que éste sea removido y posteriormente pasa al almacenaje. El isobutano es retirado del fraccionador principal y enviado de vuelta al reactor; el alquilado del fondo del fraccionador principal es enviado para realizar la mezcla que finalmente se convierte en gasolina.

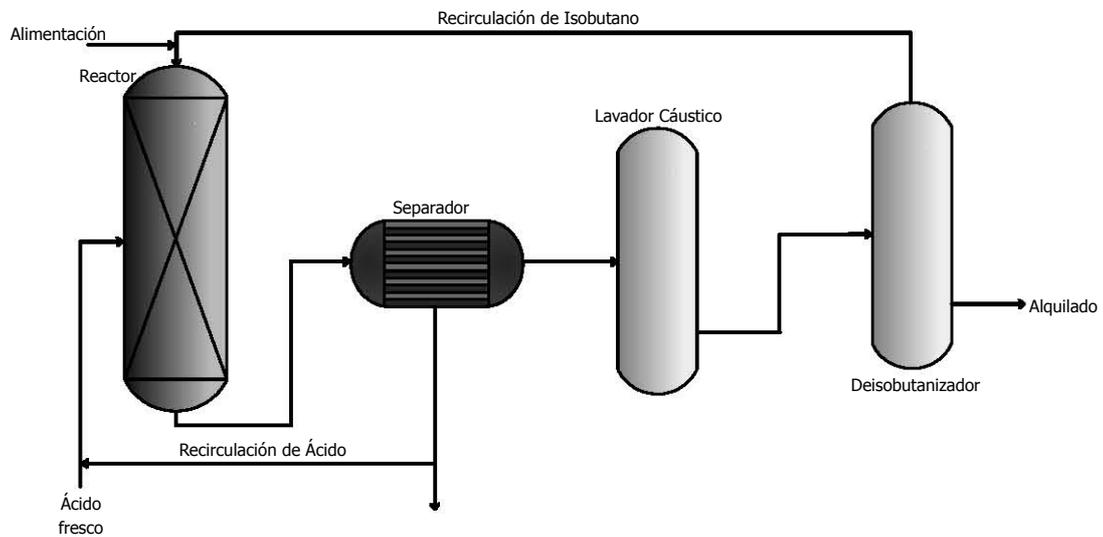


Figura 1.2. Proceso de Alquilación utilizando  $H_2SO_4$

En el caso del proceso con ácido sulfúrico se lleva a cabo en unidades tipo cascada donde la alimentación incluye, al igual que para el caso del ácido fluorhídrico, propileno, butileno, amileno e isobutano fresco. Esta alimentación entra en contacto en el reactor con el ácido sulfúrico concentrado (en concentraciones del 85% a 95% para garantizar una buena operación y minimizar la corrosión). El reactor está dividido en zonas, con alimentación de olefina a través de distribuidores para cada zona, y el ácido sulfúrico y el isobutano fluye de una zona a otra (ver figura 1.2).

El efluente del reactor es separado en dos fases, una rica en hidrocarburo y la otra en ácido para recircular el ácido al reactor. La fase orgánica es lavada con agua caliente y una base que controla el pH antes de ser retirarse el propano, isobutano y butano sucesivamente. El alquilado obtenido después de que se le retira el isobutano puede utilizarse directamente como combustible de para motor o bien ser tratado para producir combustible con grado de aviación. El isobutano obtenido en la separación es recirculado a la alimentación.

## 1.2 Química de la Reacción de Alquilación

La distribución de productos en los procesos establecidos exhibe más alta selectividad hacia iso-octanos a la termodinámicamente predicha, por lo que se infiere que la cinética de la

reacción y no la termodinámica es lo que la determina. La alquilación es acompañada por otras reacciones ácidas catalizadas como la oligomerización de olefinas, productos de desintegración e isomerización, lo que conlleva a la formación de productos de menor peso molecular que el octano. Consecuentemente, la alquilación de isobutano es mucho más sensible a la elección del catalizador que muchos otros procesos catalíticos<sup>1</sup>.

El mecanismo de reacción usualmente citado para la alquilación de isobutano tanto en ácidos líquidos como sólidos<sup>2</sup> involucra un mecanismo en cadena del ión carbonio iniciado por la protonación de la olefina (ver figura 1.3). Para los ácidos líquidos, el alqueno lineal forma el intermediario éster correspondiente, en el caso de los alquenos ramificados, se cree que no forman ésteres, sino que se protonan y polimerizan fácilmente. Para el caso de catalizadores sólidos la adsorción del alqueno culmina en una superficie de alcóxido y no en un ion carbonio adsorbido. Los sitios ácidos tipo Brønsted son considerados como la fuente del protón para el caso de la alquilación sólida ácida.

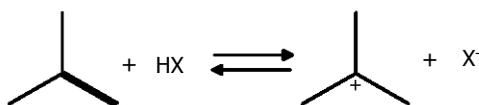


Figura 1.3. Protonación de isobuteno

El ión carbenio formado dependerá del tipo de olefina que reaccione, cuando ésta es isobutano, el catión terciario es formado directamente, si se utilizan n-butenos se produce un catión secundario que se puede isomerizar por medio de un desplazamiento de metilo (ver figura 1.4) o por la transferencia de hidruro (ver figura 1.5).

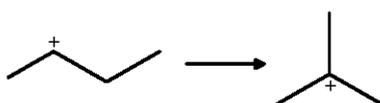


Figura 1.4. Isomerización por transferencia de metilo

1 Hommeltoft, S.I. (2001) p. 423

2 Zuazo, I. (2004) p. 2

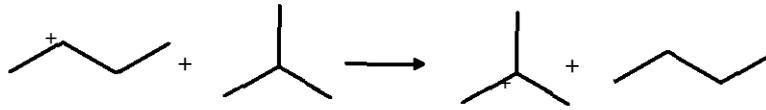


Figura 1.5. Isomerización por transferencia de hidruro

Se cree que la isomerización se debe principalmente a la transferencia de hidruro, ya que para lograr el desplazamiento del metilo es necesario pasar por un estado transitorio cuya energía de activación es alta y que a las condiciones de alquilación no es favorable.

La pasivación catalítica ha sido siempre un hecho en los procesos catalíticos pero, en la alquilación de isobutano, este aspecto requiere especial atención ya que la reacción es acompañada de la formación de aceites ácidos solubles (ASO por sus siglas en inglés) o aceite rojo. Este material contiene hidrocarburos cíclicos insaturados que rápidamente pasivan el catalizador ácido. Mediante un extenso pretratamiento de la alimentación se puede disminuir la formación de ASO. Una de las claves de los ácidos líquidos como catalizadores es que el catalizador pasivado es reemplazado sin interrupción de la operación de alquilación.

Al inicio de la reacción, se consume muy poco isobutano mientras el alqueno reacciona inmediatamente formando un conjunto de polímeros provenientes de la oligomerización (ASO). Esta es una mezcla compleja de hidrocarburos ramificados con enlaces simples y dobles así como anillos de cinco y seis átomos de carbono. Los compuestos individuales tienen peso molecular de entre 265 y 360. Si al iniciar la reacción el ácido ya contiene estos ASO el alquilado se obtendrá con una mejor calidad.

Una vez formado el carbocatión terciario, este reacciona por medio de una adición electrofílica con un alqueno (ver figura 1.6).

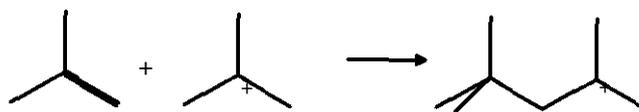


Figura 1.6. Adición electrofílica

La reacción de adición electrofílica es exotérmica y la principal responsable del calor de la reacción. De nuevo, el catión que se obtenga va a depender del isómero que reaccione. Si se alimenta 2-buteno nos dará 2,2,3-TMP como producto principal, en los distintos ácidos examinados este compuesto se encuentra en muy poca cantidad, los TMP's mayormente obtenidos son el 2,3,3-, 2,3,4- y el 2,2,4- con la selectividad dependiendo del catalizador y las condiciones de reacción. Es altamente probable que ocurran reacciones de isomerización principalmente cuando el tiempo de residencia es largo.

El último paso de la reacción y el más crucial de todos es la transferencia de hidruro, pues es el que garantiza la formación de compuestos saturados así como la continuación del ciclo catalítico (ver figura 1.7). Resulta un poco difícil determinar qué es lo que propicia esta reacción, debido a que en el sistema existen muchas variables que no se pueden controlar, mismas que de manera directa o indirecta afectan el proceso. Entre las características que podemos mencionar esta que la transferencia de hidruro entre átomos de carbono terciarios es mucho más rápida que entre átomos de carbono secundarios, esto debido a la estabilidad de los cationes. En fase gaseosa la reacción exhibe dos regímenes principalmente, una cinética rápida a bajas temperaturas y una lenta a altas temperaturas. La razón de esto es que la reacción en esta fase procede en dos pasos involucrando un intermediario. En el caso de la reacción en fase líquida esta reacción ocurre con una energía de activación baja.

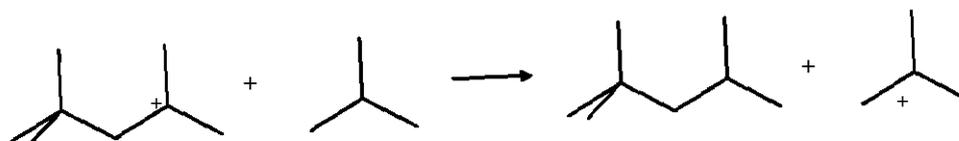


Figura 1.7. Transferencia de Hidruro

La entalpía de la reacción de transferencia de hidruro tiene regularmente un valor bajo y la naturaleza exotérmica o endotérmica va a depender de la estabilidad y naturaleza de los carbocationes, los iones ramificados son más estables que los lineales, de la misma manera iones más largos serán más estables que los cortos. Se cree que el isobutano no es el único compuesto proveedor de hidruro, los compuestos cíclicos e insaturados son también importantes donadores, y éstos se encuentran en el conjunto de polímeros (ASO) formados por la serie de reacciones que se presentan en el sistema, de hecho son considerados una reserva de iones hidruro. Por esta razón es que se presenta un comportamiento tal que

cuando en el catalizador, ya sea líquido o sólido, se encuentran presentes, en pequeñas cantidades, estos compuestos la calidad del alquilado es mayor que cuando el catalizador esta completamente limpio.

Desafortunadamente el sistema no es tan simple, reacciones de oligomerización, desintegración o auto-alquilación por mocionar algunas, también están presentes (ver figura 1.8). El caso particular de la oligomerización es la que produce la serie de compuestos que pueden funcionar como una reserva de iones hidruro, sin embargo demasiados pueden ser dañinos para cualquiera de los catalizadores, líquidos o sólidos. En el primer caso la fuerza ácida se ve mermada cuando la concentración de estos se incrementa provocando que la capacidad de alquilar desaparezca casi por completo; con los catalizadores sólidos es altamente probable que estos mismos compuestos bloqueen los sitios ácidos necesarios para la reacción de alquilación, reduciendo la calidad del alquilado en un principio, para finalmente evitar que se dé.

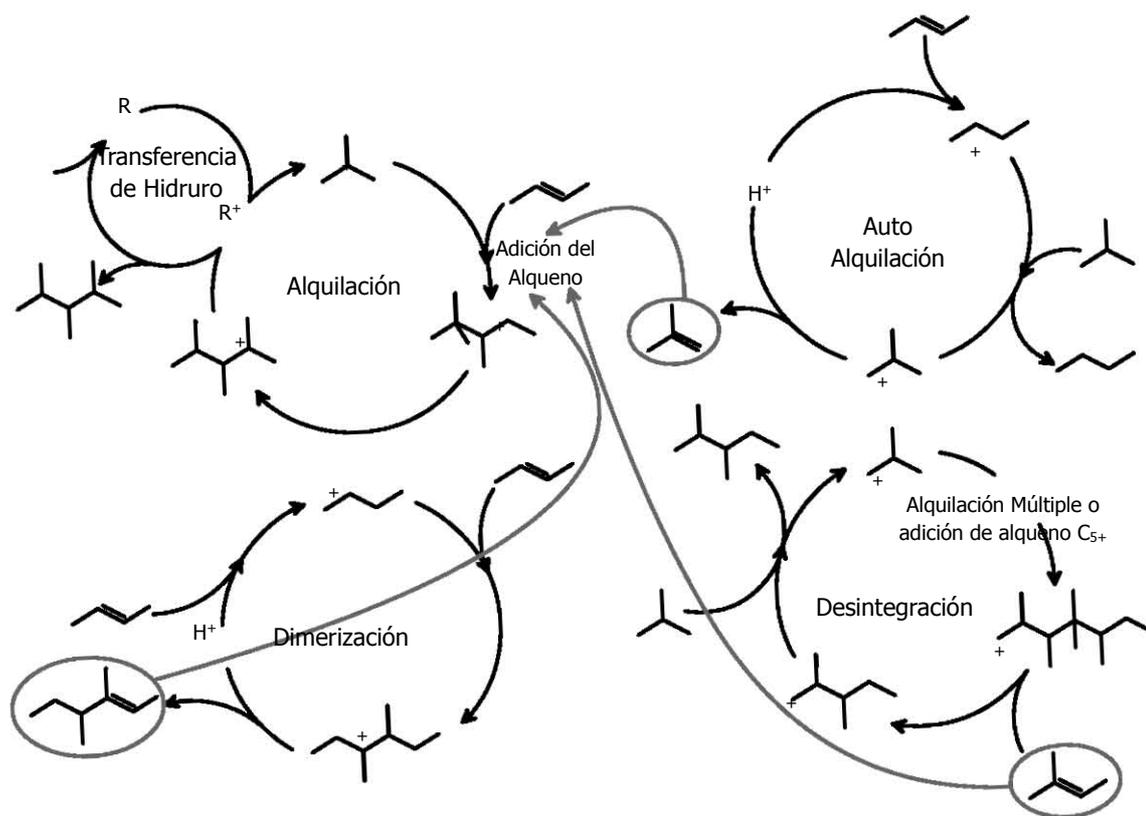


Figura 1.8. Diferentes reacciones durante el proceso de alquilación incluidas: alquilación, auto-alquilación, desintegración, dimerización y transferencia de hidruro

Solo en el caso de los catalizadores líquidos se forma un intermediario tipo éster (ver figura 1.9). El papel principal de la formación del éster es prevenir la formación de una olefina. Cuando una olefina se topa con un sitio ácido Brønsted como los utilizados en el catalizador, tiene lugar una reacción rápida en la que la molécula de ácido se une a la olefina para formar un éster (paso 1). Dada la rápida reacción de formación del éster, la actividad ácida se mantiene baja, tanto como la olefina este presente. El éster reacciona subsecuentemente con el isobutano en una reacción catalítica ácida para formar alquilado a través de una compleja serie de reacciones del ión carbonio similares a las reacciones tradicionalmente presentadas como el mecanismo de la alquilación de isobutano (paso 2). Ya que la reacción del éster con isobutano requiere de una catálisis ácida fuerte, esta reacción tiene lugar sólo cuando la actividad ácida es alta la cual se obtiene únicamente cuando la olefina está ausente. De esta manera se previene la oligomerización de la olefina. En el caso de los ácidos Brønsted líquidos, la alquilación de isobutano por los ésteres ocurre principalmente en la fase ácida<sup>3</sup>.

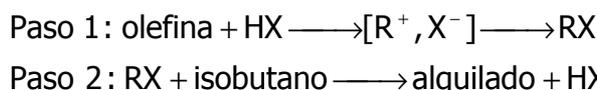


Figura 1.9. Esquema de reacción de alquilación en fase líquida

### 1.3 Desventajas de Catalizadores Actuales

La alquilación basada en tecnología de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se considera relativamente segura cuando se compara con la alquilación catalizada con HF. Las tecnologías que usan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalizador producen grandes cantidades de ácido gastado que debe ser regenerado, la mayor desventaja de este ácido es su alto consumo en el proceso de alquilado el cual es entre 70 y 100 kg de ácido por tonelada de alquilado. El transporte de ácido fresco y gastado para regeneración en la planta ha llevado a las refinerías a establecer plantas de regeneración de ácido sulfúrico cerca de la unidad de alquilación. Sin embargo, ninguna mejora mayor ha sido introducida en la tecnología de alquilación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en relación con el ácido gastado. El costo de la regeneración de ácido es de dos a tres veces más el precio de mercado de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Aproximadamente una tercera parte del total de costos de operación de estas unidades se atribuyen al consumo de ácido. Por otra parte el ácido sulfúrico es muy sensible a la

<sup>3</sup> Zuazo, I. (2004) p. 423-425

composición de la alimentación de alcanos, lo cual lleva a un consumo más variable de ácido y a octanajes más bajos en el alquilado.

El uso de HF anhidro como catalizador ha causado preocupación debido a su toxicidad, punto de ebullición cercano a la temperatura ambiente, alta presión de vapor y su tendencia a formar aerosoles que se esparcen a nivel del suelo a lo largo de varios kilómetros. En 1987 una liberación accidental de HF en la ciudad de Texas ocasionó una emergencia que afectó a varios cientos de personas, desde entonces, plantas refinadoras de alquilación con HF han sido presionadas para instalar costosos sistemas de mitigación que minimicen el peligro de fugas. Aún más, autoridades en muchos países industrializados han retirado la licencia a plantas de alquilación de esta tecnología<sup>4</sup>.

Como el HF desde el punto de vista químico es un buen catalizador y además es barato, se han hecho varios intentos para mejorar la seguridad del proceso. Uno de estos intentos dio lugar a que a partir de 1990 se usaran aditivos que redujeran la presión de vapor del HF y minimizaran la cantidad de ácido liberado a la atmósfera en caso de accidente<sup>5</sup>.

Los equipos resistentes a la corrosión, el transporte y almacenamiento así como la amabilidad ambiental asociados con la disposición del ácido gastado son desventajas para ambos procesos.

Por más de treinta años estos aspectos han sido la fuerza impulsora de investigación a nivel industrial y académica tratando de encontrar reemplazos adecuados para los catalizadores líquidos ácidos. Las zeolitas, zirconias sulfatadas, ácidos de Brønsted y Lewis promovidos en varios soportes, heteropoliácidos y resinas orgánicas han sido estudiados para dicho efecto. Todos ellos han mostrado una desactivación rápida y algunos de ellos también han resultado peligrosos para la salud y el ambiente. El relativo éxito que se ha tenido en este proyecto en el uso en varios ciclos de reacción-regeneración-reacción de alúmina fluorada, invita a continuar el estudio de dicho catalizador a condiciones más cercanas a las de planta. Cabe mencionar que si bien existe pérdida en la actividad de la alúmina fluorada a lo largo de los ciclos, dicha desactivación es bastante más lenta que la que se reporta en la literatura para muchos de los sólidos anteriormente mencionados.

---

<sup>4</sup> Feller, A., et.al. 2004, pp. 223-224

<sup>5</sup> Idem.



## **CAPÍTULO 2**

### ***Metodología Experimental***

La metodología experimental utilizada en este proyecto ha sido desarrollada por distintas personas a lo largo del mismo, encontrando parámetros y condiciones que permitieron tener mejores resultados, por lo que el procedimiento para probar la actividad catalítica del sólido, su caracterización, así como las diferentes condiciones empleadas en este trabajo se encuentran de alguna manera fijas. La experimentación involucra la preparación del catalizador, la carga al reactor con un pretratamiento in-situ (activación), pruebas de actividad y finalmente la caracterización del sólido.

El catalizador utilizado es preparado, como se menciona anteriormente, en el laboratorio y se hace siguiendo siempre la misma metodología, de manera que los sólidos obtenidos tengan finalmente las mismas características. Para corroborar lo último se realizan algunas pruebas de caracterización que se mencionarán posteriormente, y que nos permite saber que efectivamente los diferentes sólidos son parecidos entre sí y que por tanto los resultados obtenidos no dependen del sólido, sino de otras variables que se modificaron en el proceso.

#### **2.1 Preparación del Catalizador: Alúmina Fluorada (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-F)**

La impregnación es el proceso en el cual, mediante NH<sub>4</sub>F (Mallinckrodt 99.9%) se modifica la superficie de la alúmina (γ-alúmina DeseCamen) confiriéndole propiedades ácidas que mejoran su actividad catalítica. La impregnación del sólido se hace con una solución en exceso de NH<sub>4</sub>F, por medio de la cual la alúmina adquiere un porcentaje teórico de flúor del 2.5 %<sup>1</sup>, de acuerdo a la ecuación:

$$m_{\text{NH}_4\text{F}} = m_{\text{Al}_2\text{O}_3} \frac{37}{19} \left( \frac{0.025}{1 - 0.025} \right) \quad (1)$$

---

<sup>1</sup> Filippini Moya, A. (2004) p. 54

donde  $m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  son los gramos de alúmina que se desean preparar,  $m_{\text{NH}_4\text{F}}$  son los gramos de fluoruro de amonio que debe contener la solución, los números 19 y 37 son las masas molares del flúor y el fluoruro de amonio respectivamente.

La cantidad de flúor incorporada al catalizador produce distintas especies en el material fluorado; así, contenidos bajos de flúor provocan sólo el reacomodo de grupos  $\text{OH}^-$  en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; contenidos intermedios -cercaos al 10%- provocan la formación de hidroxifluoruros de amonio y de trifluoruro de aluminio en moderada cantidad; altos contenidos de flúor –mayores al 20%- resultan en la transformación de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en  $\text{AlF}_3$ <sup>2</sup>.

Cabe mencionar que 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 por impregnación en solución acuosa de  $\text{NH}_4\text{F}$  aumenta la fuerza ácida de los sitios Lewis y Brønsted. Es bien sabido que la  $\gamma$ -alúmina contiene una concentración significativa de grupos ( $\text{OH}^-$ ) unidos al aluminio, y que una cantidad significativa de ellos es removida durante la fluoración por aniones  $\text{F}^-$ , llevándose a cabo un proceso de sustitución  $\text{OH}^-/\text{F}^-$  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 flúor respecto al hidroxilo.

La calcinación es un paso de la activación del catalizador, a alta temperatura, resultando en cambios físicos y químicos; funciona a la vez como medio para eliminar iones inestables o volátiles y otras sustancias ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) cuya presencia no se desea en el catalizador final. Se reducen, en distinta medida dependiendo de la temperatura utilizada, tanto el área superficial como el tamaño de poro del catalizador, lo cual hace crítico este paso en su síntesis. El procedimiento es el siguiente (ver también figura 2.1):

1. Triturar alúmina y tamizar con malla 40
2. Pesar cantidad de alúmina deseada ( $m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ) y colocarla en un matraz Erlenmeyer.

---

<sup>2</sup> Filippini Moya, A. (2004) p. 54

3. Calcular cantidad de fluoruro de amonio ( $m_{\text{NH}_4\text{F}}$ ) necesaria para impregnar la alúmina mediante ecuación 1.
4. Adicionar el fluoruro de amonio calculado en el paso 3 a un volumen de agua destilada y des-ionizada tal que por cada 10 g de alúmina se tengan 100 mL de solución. Por ejemplo, si se quieren preparar 25 g de catalizador se requerirá una solución de 250 mL que contendrá 1.2483 g de  $\text{NH}_4\text{F}$ .
5. Agregar la solución de fluoruro de amonio al matraz con alúmina y poner en agitación durante 5 horas.
6. Filtrar el sólido y lavarlo hasta que la solución tenga un pH de 5
7. Dejar en una estufa  $\sim 120^\circ\text{C}$  durante una noche para que seque
8. Colocar el sólido en una celda a la cual se conecte un flujo de aire extraseco de 50 mL/min y calcinarlo a  $500^\circ\text{C}$  en una mufla durante 4 horas.<sup>3</sup>
9. Dejar enfriar el sólido con el flujo de aire y una vez frío, almacenar el catalizador en un frasco que se guardará en un desecador.

---

<sup>3</sup> Filippini Moya, A. (2004) p. 23

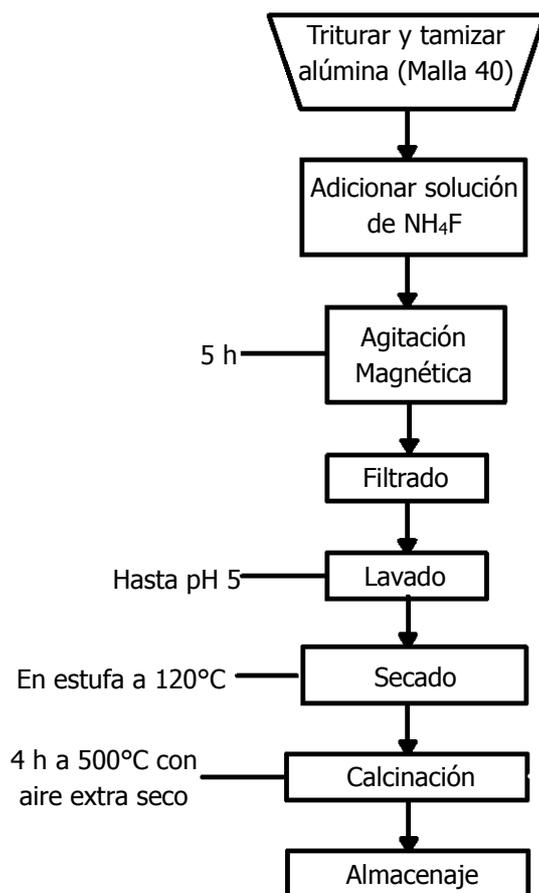


Figura 2.1. Diagrama de flujo de la preparación del catalizador

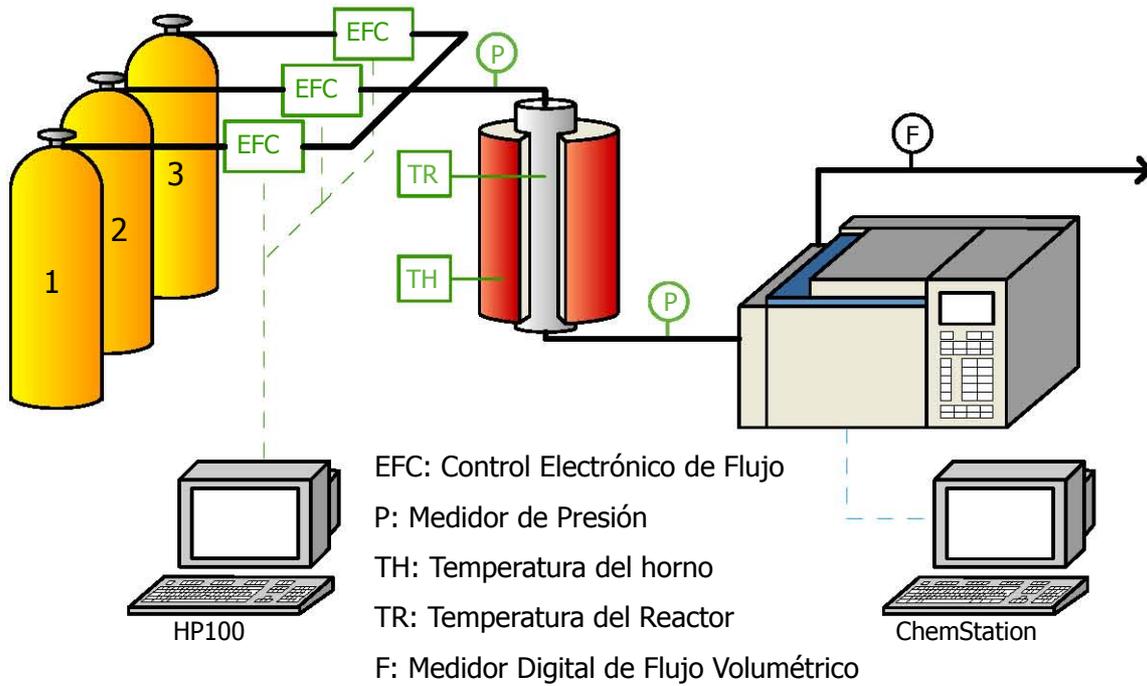
Para este trabajo se prepararon 4 lotes de catalizador de 25 g cada uno, preparados según la técnica anteriormente mencionada:

Catalizador
LR01
LR02
LR03
LR04

## 2.2 Descripción de Diagrama de Flujo Experimental

El equipo experimental consta de un reactor tubular (ISRI: In Situ Research Instruments) en cuya entrada están conectados tres tanques: hidrógeno, nitrógeno y la mezcla de hidrocarburos. La salida del reactor está conectada en línea a un cromatógrafo con detector de ionización de flama (FID) de modo que las inyecciones pueden hacerse de manera

automática. Tanto la alimentación de reactivos como la temperatura del reactor están controladas por un programa de cómputo (HP100).



#### Gases de Alimentación

Gas (1): Reactivo. Praxair  
25.00 cmol/mol isobutano  
2.553 cmol/mol isobutileno  
Balance N<sub>2</sub>  
Gas (2): Hidrógeno comprimido. Praxair  
Gas (3): Nitrógeno comprimido. Praxair

#### Cromatógrafo (Software HP ChemStations) HP 6890.

- Columna HP-1
- Longitud de la columna: 98 m
- Diámetro interior (ID): 0.25 μm
- Espesor de película: 0.5 μm

#### Sistema de control (Software HP100)

- Controles de flujo: control de flujo másico
- Controles de temperatura en el horno
- Medidor de temperatura (termopar)
- Medidor de presión: entrada y salida del reactor

#### Sistema Reactor-Horno

- Reactor: tubo de acero inoxidable(  $\Phi=1.08$  cm) con malla para sostener catalizador sólido
- Horno: (*Applied Test System*) Temp. máx.: 900°C

Figura 2.2. Diagrama del equipo experimental

El método de análisis del cromatógrafo utilizado para la corriente de salida dura 101 minutos y consta de dos inyecciones realizadas una al inicio del análisis (minuto 0) y la segunda a los 55 minutos; lo que implica que se toman muestras aproximadamente cada hora. El programa de temperaturas del horno es el siguiente (ver tabla 2.1 figura 2.3):

Tabla 2.1. Programa de temperaturas del horno del cromatógrafo

Rampa [°C/min]	Temperatura [°C]	Tiempo [min]
	35	12.00
16.5	134	10.00
10.0	240	4.75
60.0	35	20.00
16.5	134	10
10.0	240	4.75
60.0	35	0.20

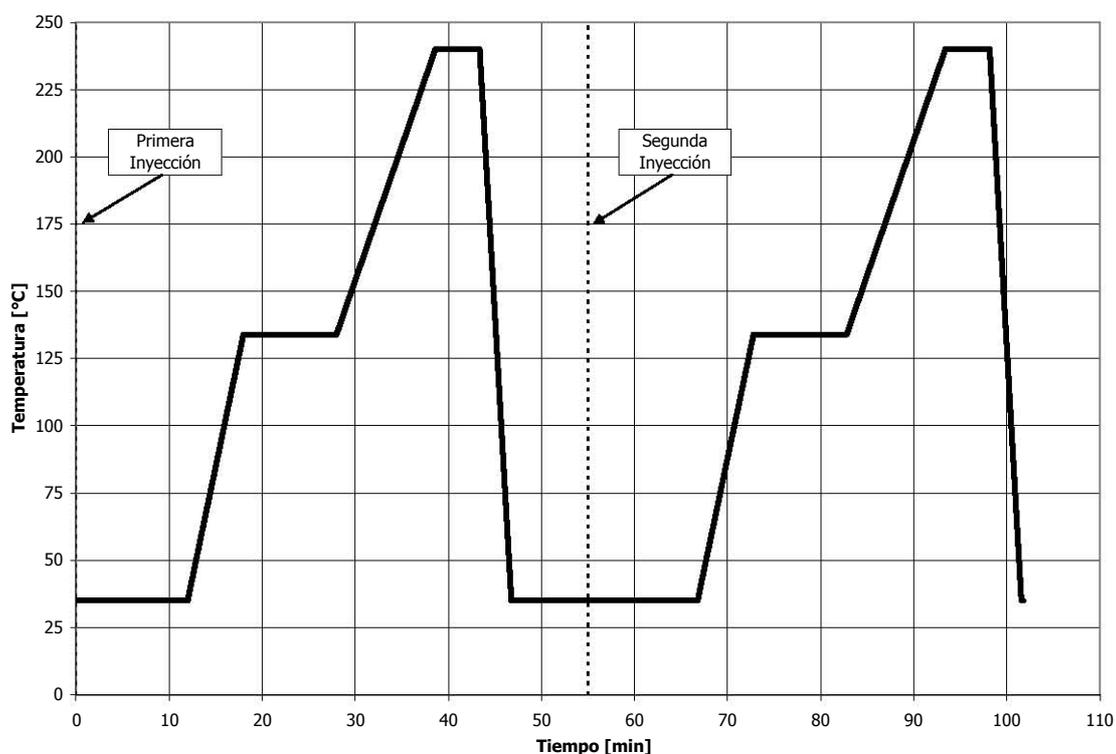


Figura 2.3. Programa de temperaturas del horno e inyecciones a los 0 y 55 minutos.

### **2.3 Carga al Reactor**

El reactor se carga con 2 g de catalizador calcinado; el tamaño de partícula no debe ser mayor que el obtenido con un tamiz malla 14 (en caso de tener catalizador con partículas más pequeñas o en polvo, será necesario hacer pastillas y triturarlas hasta el tamaño deseado).

El sistema se presuriza con nitrógeno para corroborar que no existan fugas durante la operación y una vez hecho esto, está listo para operar. Cuando el reactor no se encuentra en operación se mantiene presurizado con nitrógeno (~110 psig) para garantizar que ni humedad del ambiente o alguna otra sustancia se deposite en la superficie del catalizador.

### **2.4 Activación**

La activación es un tratamiento in situ que se le da al catalizador tan pronto es cargado al reactor. Este tratamiento previo sirve para eliminar la humedad que pueda quedar en la superficie del catalizador debido a su exposición con el ambiente así como modificar las propiedades ácidas del catalizador. La incorporación de este paso es relativamente reciente y a partir entonces se han obtenido mejores resultados. El procedimiento es el siguiente:

1. Alimentar N<sub>2</sub> (nitrógeno comprimido Praxair grado 4.8)
2. Elevar la temperatura del reactor hasta 700°C
3. Ajustar la presión en 65 psi y el flujo en 50 mL/min
4. Dejar en estas condiciones durante 45 min
5. Disminuir la temperatura del reactor a hasta la temperatura ambiente
6. Detener el flujo de N<sub>2</sub>

## **2.5 Operación del Ciclo (Reacción-Regeneración)**

1. Alimentar N<sub>2</sub>
2. Elevar la temperatura del reactor hasta 80°C
3. Detener el flujo de N<sub>2</sub> y alimentar la mezcla de hidrocarburos (isobutano-isobutileno)
4. Ajustar el flujo y la presión del reactor (de acuerdo al experimento que se vaya a realizar)
5. Dejar en esas condiciones durante 5 horas
6. Suspender el flujo de hidrocarburos y alimentar H<sub>2</sub> (hidrógeno comprimido Praxair grado 4.5)
7. Elevar la temperatura del reactor hasta 450 °C
8. Ajustar la presión en 65 psi y el flujo en 26 mL/min
9. Dejar en estas condiciones durante 4 horas
10. Detener el flujo de H<sub>2</sub> y alimentar N<sub>2</sub>
11. Bajar la temperatura del reactor hasta temperatura ambiente
12. Presurizar el reactor con N<sub>2</sub> antes de apagar el equipo

## **2.6 Pruebas de Caracterización**

Para la caracterización de los catalizadores se realizaron cuatro pruebas: Análisis de distribución de fuerza ácida, medición de área BET, distribución de poro y determinación de cantidad de flúor por energía de dispersión de rayos-x (USAI).

La distribución de fuerza ácida se estudió por medio de la desorción de  $\text{NH}_3$  (amoníaco 4.03 % mol, balance con He) del catalizador a temperatura programada ( $\text{NH}_3$ -TPD). El equipo utilizado es el Chembet-3000 de Quantachrome Instruments y el programa de cómputo TPD. Cuando se trata catalizador gastado se utilizan aproximadamente 200 mg de muestra y se colocan en una celda de cuarzo que es calentada hasta 300 °C con un flujo de He (helio grado 5). Después de tres horas a estas condiciones se enfría hasta alcanzar la temperatura ambiente, que son las condiciones a las cuales se realiza la adsorción. La muestra se satura con un flujo de amoníaco de características anteriormente descritas por 50 minutos y después se hace pasar helio hasta que la señal detectada en el equipo no cambia, dicho proceso dura 60 minutos aproximadamente. Finalmente el amoníaco es desorbido calentando aproximadamente hasta 900°C a una rapidez de 20°C /min. Este equipo mide valores de temperatura contra señal en mV, dado que el peso de las muestras no es exactamente el mismo, la señal es normalizada de acuerdo al peso que tiene cada muestra para de esta manera permitir que los datos sean comparables.

El mismo procedimiento se realiza con el catalizador fresco, la única diferencia esta en el pretratamiento, el cual consiste en pasar un flujo de nitrógeno a 700°C durante 45 minutos, que corresponde al tratamiento dado en el reactor en el proceso de activación del catalizador.

La medición de área BET y distribución de poro se determinó mediante la adsorción de amoníaco. El equipo utilizado es el Autosorb-1 de Quantachrome y el programa de cómputo Autosorb 1.

## **2.7 Evaluación del Comportamiento Catalítico**

### *2.7.1 Análisis de la actividad y selectividad del catalizador en 8 ciclos con 25% de hidrocarburos en la mezcla de reactivos*

Los resultados obtenidos con el catalizador preparado en el laboratorio y probado con una mezcla de 10% de concentración de hidrocarburos ha dado pie para continuar con la experimentación, sin embargo, como ya se mencionó anteriormente estas condiciones están aún alejadas de las condiciones reales de operación. Para tratar de acercarnos un poco más a

éstas, la concentración se aumentó en más del doble y la razón de hacer este experimento es corroborar que nuestro sólido tenga actividad catalítica con esta nueva concentración.

La primera prueba fue realizar los ciclos a las mismas condiciones de flujo, presión y temperatura que cuando se trabajaba con concentración más baja, el tiempo de 5 horas de reacción y 4 de regeneración se respetó también. Por razones que se explicarán posteriormente, en los últimos tres ciclos la presión de operación se redujo hasta 25 psig. Se realizaron en total 8 ciclos, lo que corresponde a 35 horas de reacción. Las condiciones de operación son las siguientes:

Presión = 65 psi

Temperatura = 80°C

Flujo = 16 mL/min

Relación hidrocarburos en mezcla = 0.25; razón o/p= 1:10

#### *2.7.2 Análisis de la actividad y selectividad del catalizador en 4 ciclos con 25% de hidrocarburos en la mezcla de reactivos*

Se realizan tres y medio ciclos de reacción-regeneración con el mismo WHSV utilizado para la mezcla de 10% de concentración de hidrocarburos. Para mantener la presión de operación fija, el flujo fue la variable modificada. Las condiciones de operación son las siguientes:

Presión = 65 psi

Temperatura = 80°C

Flujo = 7 mL/min

Relación hidrocarburos en mezcla = 0.25; razón o/p= 1:10

#### *2.7.3 Análisis de la actividad y selectividad del catalizador en 5 ciclos con 25% de hidrocarburos en la mezcla de reactivos*

Se quiere ahora conocer si en la evolución de TMP a lo largo de cinco ciclos con tiempos de reacción muy largos la tendencia en la producción de TMP es siempre creciente, se llega a un máximo constante o se llega a un máximo y después decrece. Por lo que la

siguiente carga de catalizador, la modificación se hizo en el tiempo de reacción que en esta prueba es de más de diez horas de reacción entre cada regeneración. Las condiciones de operación son las siguientes:

Presión = 65 psi

Temperatura = 80°C

Flujo = 7 mL/min

Relación hidrocarburos en mezcla = 0.25; razón o/p= 1:10

#### *2.7.4 Estudio del comportamiento del sistema catalítico con 25% de hidrocarburos en la mezcla de reactivos a diferentes temperaturas*

Dados los resultados obtenidos en los ciclos de reacción-regeneración realizados a 80°C con 25% de hidrocarburos en la alimentación, se decidió aumentar la temperatura de reacción para garantizar que los productos no se condensaran en el catalizador o en algún lugar del reactor o las líneas. El rango de temperaturas en el que se trabajó fue entre 80 y 150°C. Para cada una de las corridas se utilizó el mismo lote de catalizador (LR04) en tres diferentes cargas; la primera para la reacción a 80°C (5° ciclo), la segunda para 100 (5° ciclo), 120 (4° ciclo) y 150°C (2° ciclo) y una tercera para 110 (1° ciclo) y 135°C (3° ciclo). Las condiciones de operación son las siguientes:

Presión = 65 psi

Temperatura = 80 a 150°C

Flujo = 7 mL/min

Relación hidrocarburos en mezcla = 0.25; razón o/p= 1:10

#### *2.7.5 Estudio del efecto de la temperatura y empleo de O<sub>2</sub> durante la regeneración del catalizador*

En los experimentos realizados a lo largo de esta investigación se ha llegado a un punto en el cual el catalizador empleado en la reacción de alquilación puede ser regenerado para volver a obtener productos, permitiendo que sea capaz de actuar durante muchas horas a lo largo de los ciclos. Sin embargo, se tiene la certeza que la regeneración del catalizador no es total, entre otras cosas porque llega el momento en el cual la alúmina deja de ser activa al

menos para la reacción de alquilación. Dado que los compuestos que se depositan en el catalizador son los que hacen que éste cambie sus características superficiales y por ende pierda su actividad, se cree que si se reduce la cantidad de compuestos adsorbidos se va a prolongar la su actividad.

El gas de regeneración utilizado hasta el momento ha sido hidrógeno, cuya acción es remover los compuestos adsorbidos en la superficie de la alúmina. Por la naturaleza de los compuestos que quieren eliminarse (hidrocarburos), utilizar oxígeno parece ser un opción viable, ya que daría pie a que ocurrieran reacciones de oxidación en las que los compuestos se quemarían haciendo más fácil su desorción.

En este experimento se pretendió encontrar la temperatura óptima a la cual se regenera el catalizador utilizando una mezcla de oxígeno-nitrógeno 21% v/v. Para esto se realizan dos ciclos con regeneración a 600 y 700 °C respectivamente. El criterio para seleccionar la temperatura de regeneración es la distribución de productos obtenidos. Las condiciones de reacción son 80°C, 65 psig de presión, flujo de 16 mL/min con una mezcla de 10% hidrocarburos y una relación olefina/parafina 1:10, el lote de catalizador empleado es LR01.

#### *2.7.6 Análisis de la actividad y selectividad del catalizador en ciclos utilizando O<sub>2</sub> como gas regenerador a 600°C*

Se realizan ciclos de reacción-regeneración utilizando oxígeno como gas de regeneración durante cinco ciclos. La intención es analizar el comportamiento de la actividad del catalizador así como la distribución de productos cuando se cambia el gas de regeneración. La hipótesis que la cantidad de producto va a aumentar debido a que se espera que oxígeno limpie mejor del catalizador. Las condiciones de operación son las siguientes:

Presión = 65 psi

Temperatura = 80°C

Flujo = 16 mL/min

Relación hidrocarburos en mezcla = 0.1; razón o/p= 1:10

### *2.7.7 Pruebas de caracterización de los catalizadores*

La alúmina fluorada utilizada como catalizador sufre muchos cambios después de haber sido sometida a los ciclos de reacción-regeneración, para tratar de determinar estos cambios se realizaron varias pruebas de caracterización.

Se determinó la distribución de fuerza ácida por medio del NH<sub>3</sub>-TPD, tanto a los frescos como a los gastados y a algunos de ellos se les midió también el área BET así como la distribución de poro.

## **CAPÍTULO 3**

### ***Resultados***

#### **3.1 Análisis de la actividad y selectividad del catalizador en 8 ciclos con 25% de hidrocarburos en la mezcla de reactivos**

La gráfica 3.1 nos muestra el perfil de productos obtenido durante las cinco horas de reacción en el séptimo ciclo. La figura 3.2 muestra el comportamiento obtenido para el catalizador LR02 a lo largo de ocho ciclos en cuanto a obtención de 2,2,4-trimetilpentano. Tanto en éstos, como en los gráficos subsecuentes, se grafica el área obtenida en la integración del cromatograma contra el tiempo de reacción (TOS) en horas. El área obtenida en el análisis es proporcional al número de moles de cada uno de los compuestos presentes en la muestra tomada, y dado que el volumen de ésta es siempre constante y que el análisis se hace a las mismas condiciones, el área es entonces proporcional a la concentración de cada uno de los compuestos en la corriente de salida. Por practicidad a la hora de leer los gráficos se ha decidido que el eje tome el nombre de "concentración" y no tiene unidades en el entendido de que se trata del área de integración.

El objetivo principal de este trabajo es identificar el comportamiento del catalizador al aumentar la concentración de reactivos, y ya que se espera una mayor cantidad de productos (dado que la concentración de hidrocarburos es mayor), la magnitud del área nos da cuenta de la cantidad de producto presente y nos permitirá comparar las diferentes corridas realizadas.

Las condiciones de reacción son las siguientes:

Presión = 65 psi

Temperatura = 80°C

Flujo = 16 mL/min

Relación hidrocarburos en mezcla = 0.25; razón o/p= 1:10

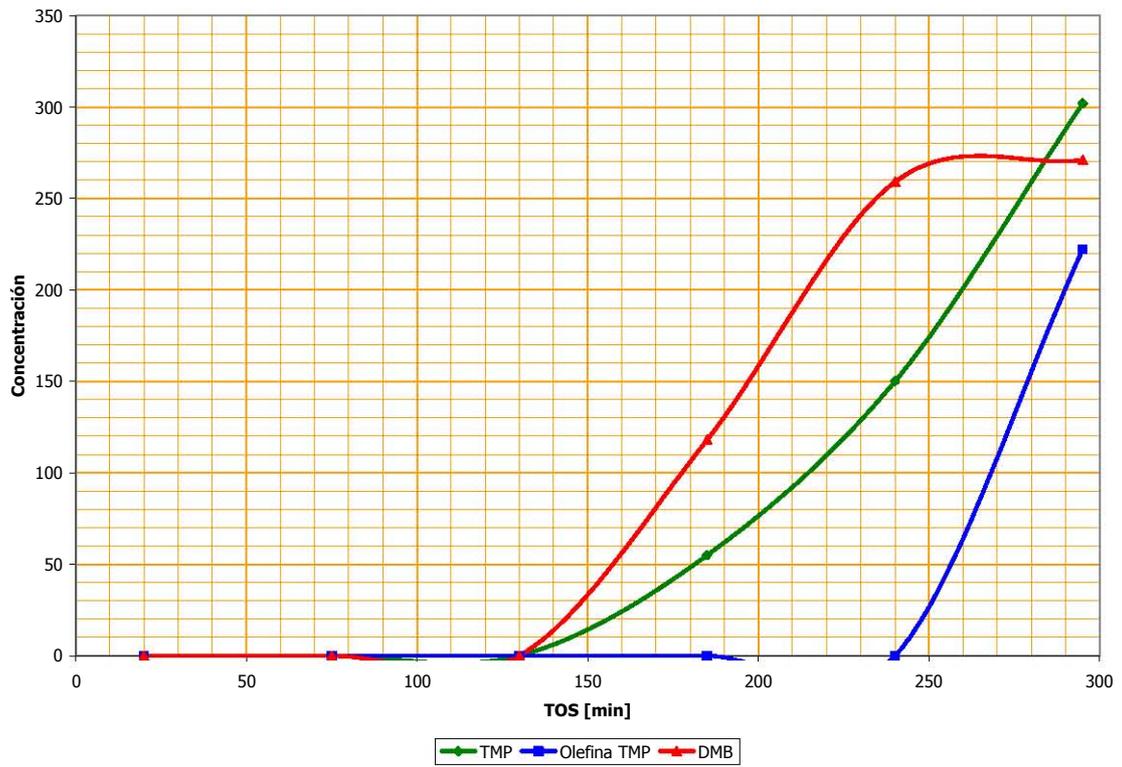


Figura 3.1 Perfil de productos durante cinco horas de reacción en el 7º ciclo

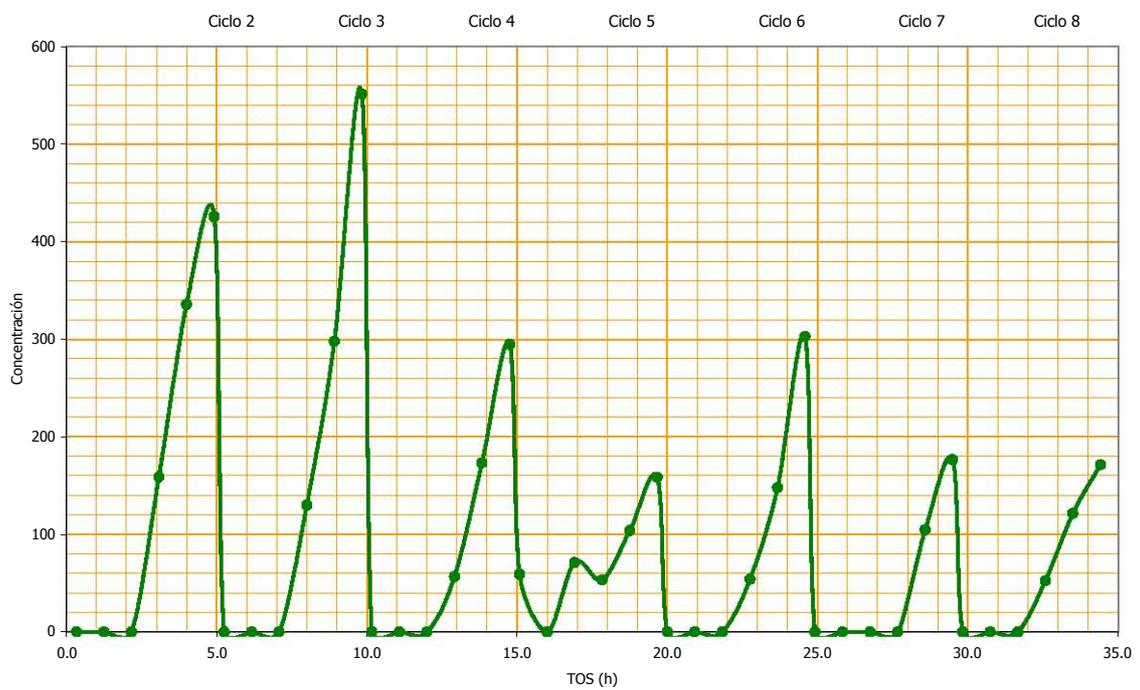


Figura 3.2 Comportamiento de 2,2,4-trimetilpentano a lo largo de ocho ciclos

### 3.2 Análisis de la actividad y selectividad del catalizador en 4 ciclos con 25% de hidrocarburos en la mezcla de reactivos

La figura 3.3 muestra el perfil de productos obtenidos en el segundo ciclo. La figura 3.4 muestra el comportamiento obtenido para el catalizador LR03 a lo largo de cuatro ciclos en cuanto a obtención 2,2,4-trimetilpentano. En esta corrida se decidió dejar la presión de operación fija y modificar el flujo a fin de igualar las condiciones de WHSV con las que se trabajó con una alimentación de reactivo de 10%. Las condiciones de reacción empleadas son:

Presión = 65 psi

Temperatura = 80°C

Flujo = 7 mL/min

Relación hidrocarburos en mezcla = 0.25; razón o/p= 1:10

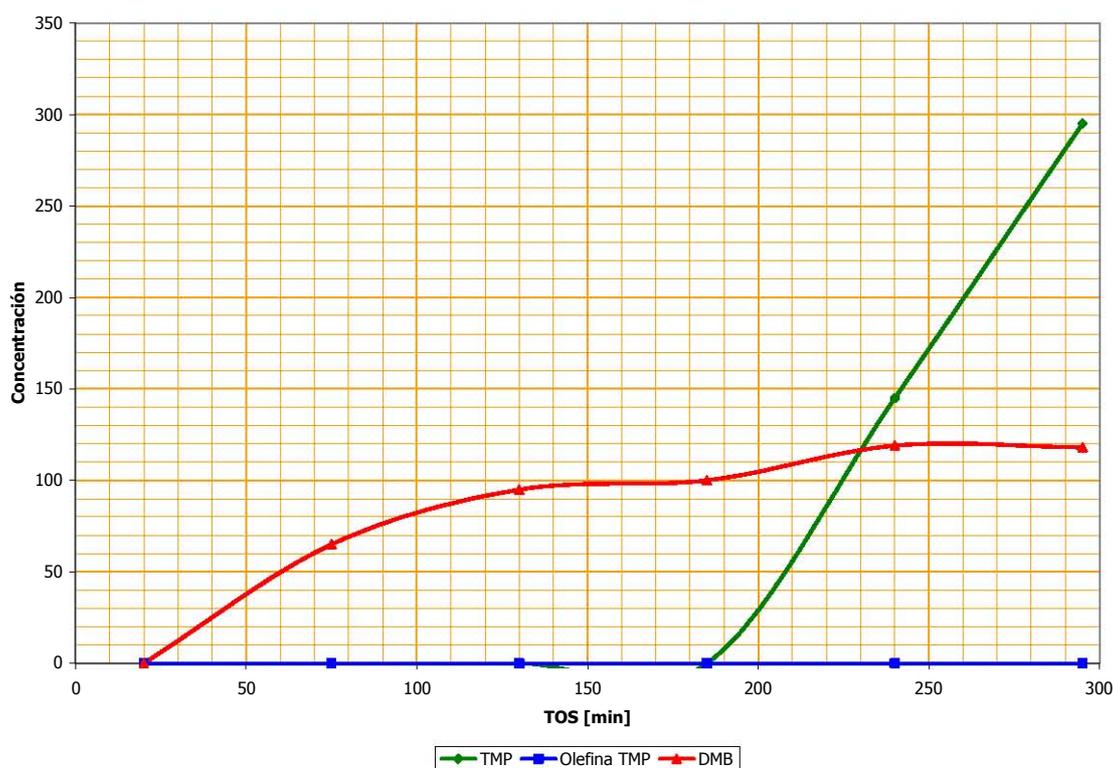


Figura 3.3 Perfil de productos durante cinco horas de reacción en el 2º ciclo

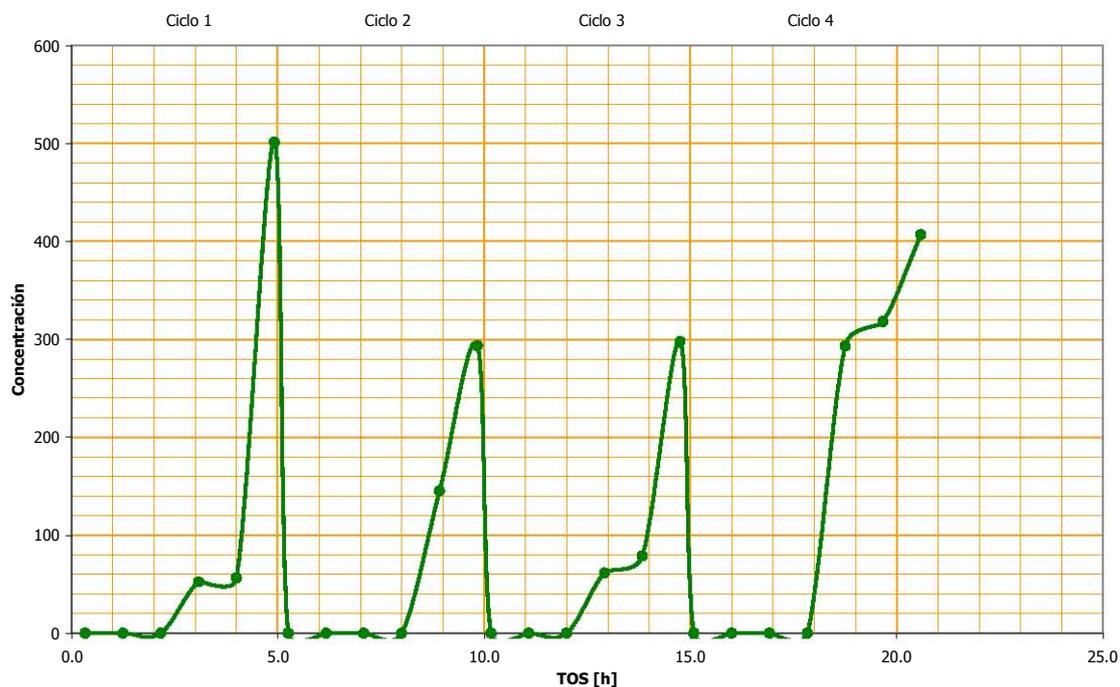


Figura 3.4 Comportamiento de 2,2,4-trimetilpentano a lo largo de tres ciclos y medio

La tabla 3.1 presenta una comparación entre las condiciones de operación y el área obtenida de TMP para las diferentes corridas experimentales.

Tabla 3.1 Comparación entre condiciones de operación y producción de TMP

<b>Catalizador</b>	<b>Área de TMP (Ciclo 4)</b>	<b>WHSV [mol<sub>ole</sub>/g<sub>cat</sub> min]</b>	<b>Relación hidrocarburos/mezcla</b>
D05	772.70	1.20E-05	10%
LR02	294.75	3.04E-05	25%
LR03	407.00	1.33E-05	25%

Ya que los mejores resultados para la mezcla de 25% de hidrocarburos se obtuvieron a las condiciones de presión de 65 psi y flujo de 7 mL/min (catalizador LR03), resulta conveniente utilizar estas mismas condiciones pero con tiempos de reacción mayores a cinco horas.

### 3.3 Análisis de la actividad y selectividad del catalizador en 5 ciclos con 25% de hidrocarburos en la mezcla de reactivos

La figura 3.5 es representativa de la distribución de productos durante el quinto ciclo del experimento. La figura 3.6 muestra la evolución de TMP durante los cinco ciclos realizados a diferentes tiempos de reacción (TOS). Las condiciones de operación son las siguientes:

Presión = 65 psi

Temperatura = 80°C

Flujo = 7 mL/min

Relación hidrocarburos en mezcla = 0.25; razón o/p= 1:10

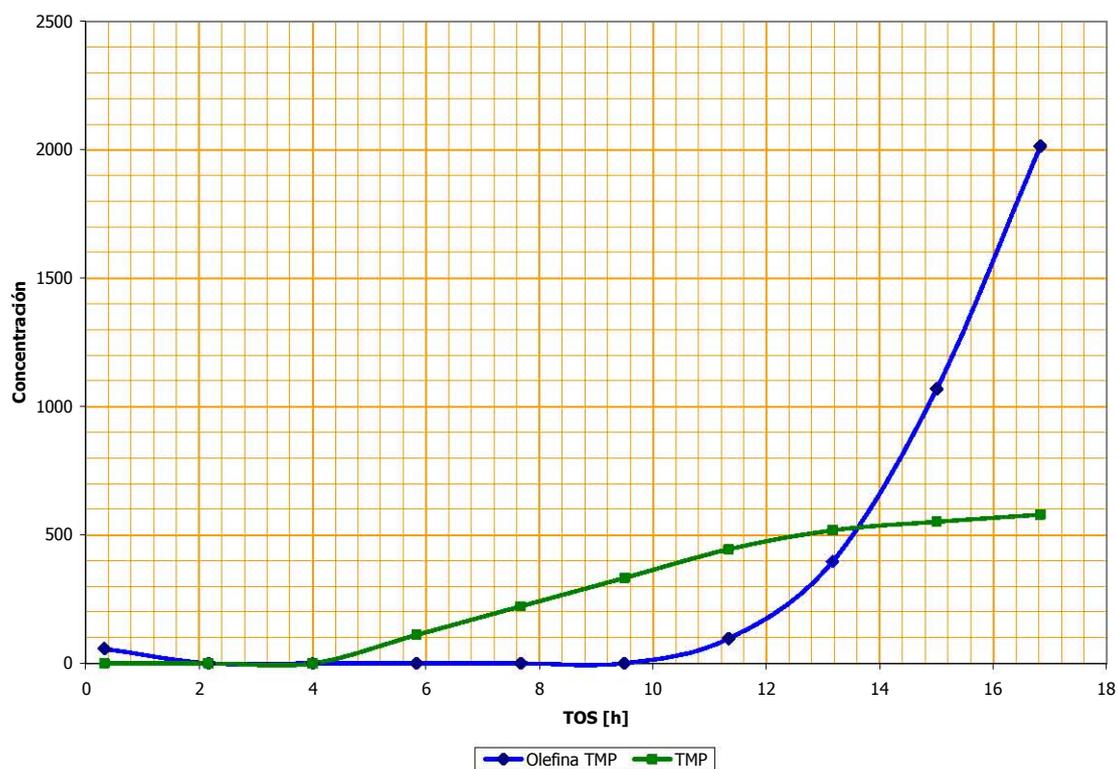


Figura 3.5 Perfil de productos durante diecisiete horas de reacción en 5º ciclo

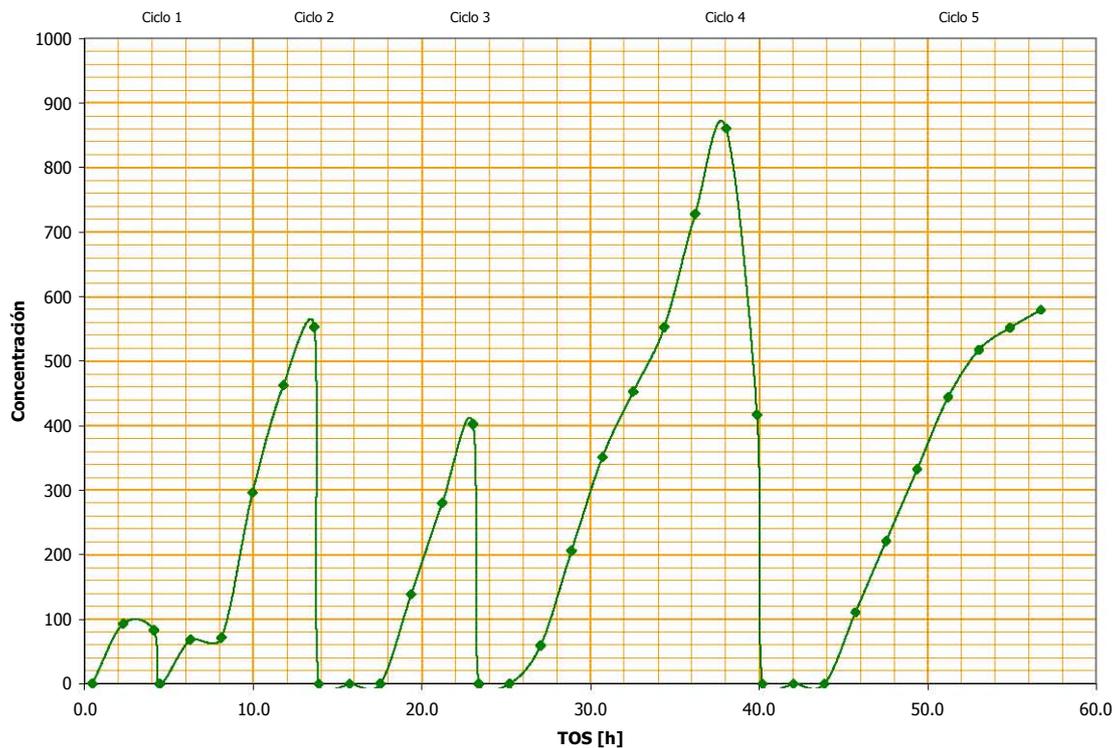


Figura 3.6 Comportamiento del 2,2,4-TMP a lo largo de 5 ciclos

### 3.4 Análisis de la Actividad y Selectividad del Catalizador en Ciclos con 25% de Hidrocarburos en la Mezcla de Reactivos a Diferentes Temperaturas

La figura 3.7 muestra el comportamiento de la obtención del compuesto de interés 2,2,4-trimetilpentano a diferentes temperaturas y tiempos de reacción (TOS). Las condiciones de operación son las siguientes:

Presión = 65 psi

Temperatura = 80 a 150°C

Flujo = 7 mL/min

Relación hidrocarburos en mezcla = 0.25; razón o/p= 1:10

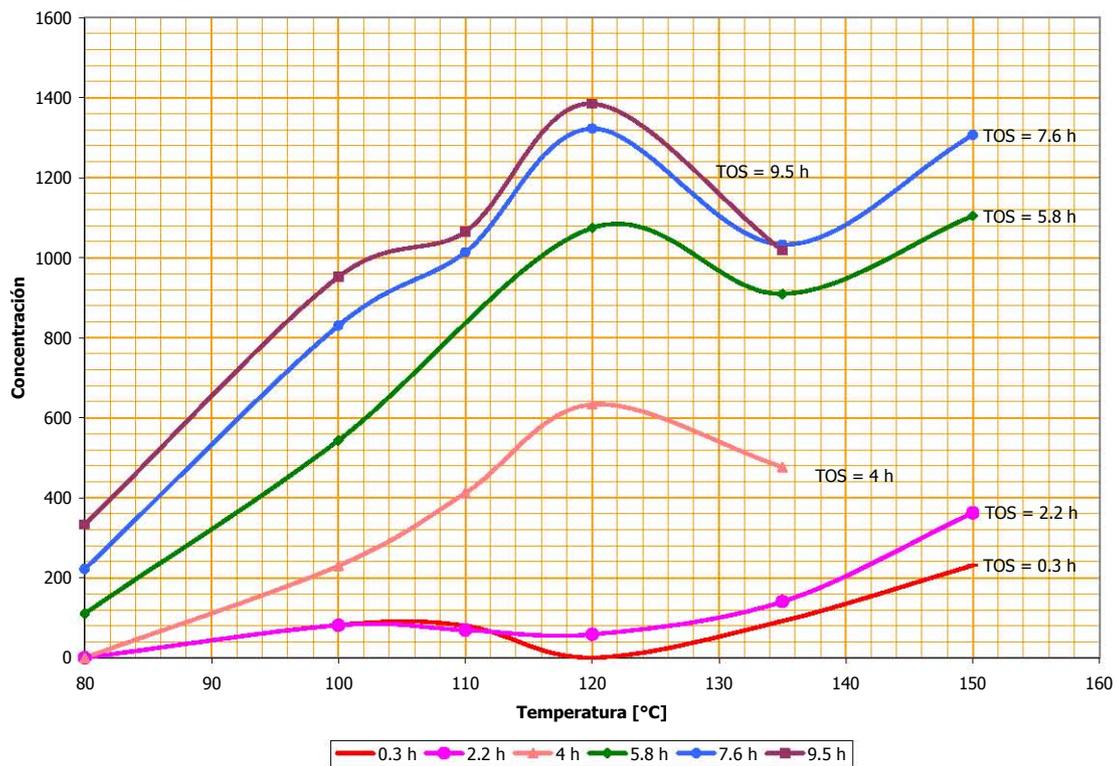


Figura 3.7 Variación de la obtención de 2,2,4-Trimetilpentano con la temperatura

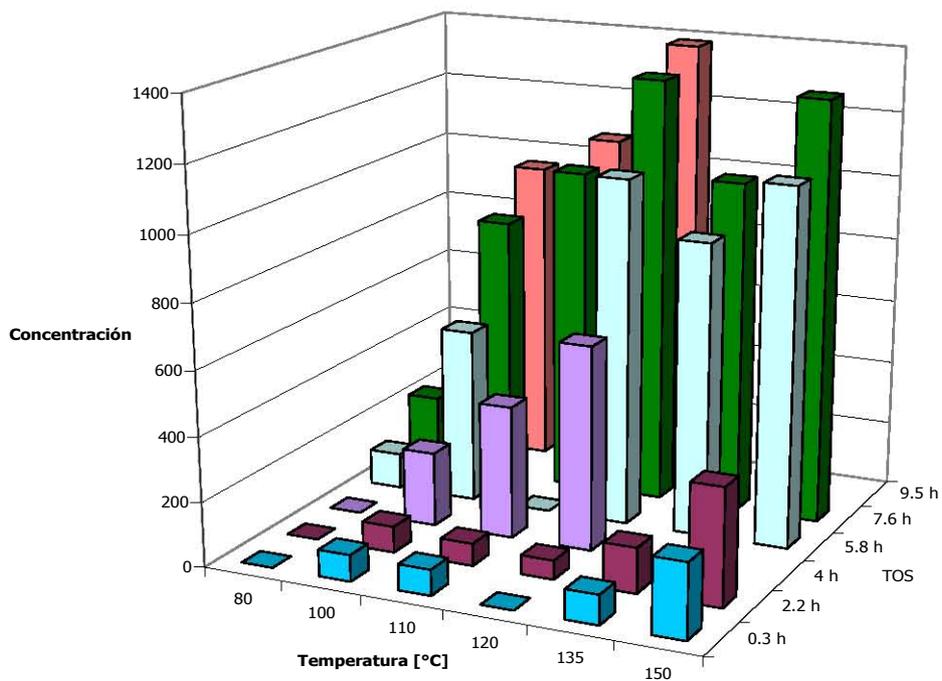


Figura 3.8 Variación de 2,2,4-Trimetilpentano con la temperatura y el tiempo de reacción

Las siguientes figuras muestran otro compuesto de interés, el 2,2,4 Trimetilpenteno (olefina del TMP) afectado tanto por la temperatura como por el tiempo de reacción.

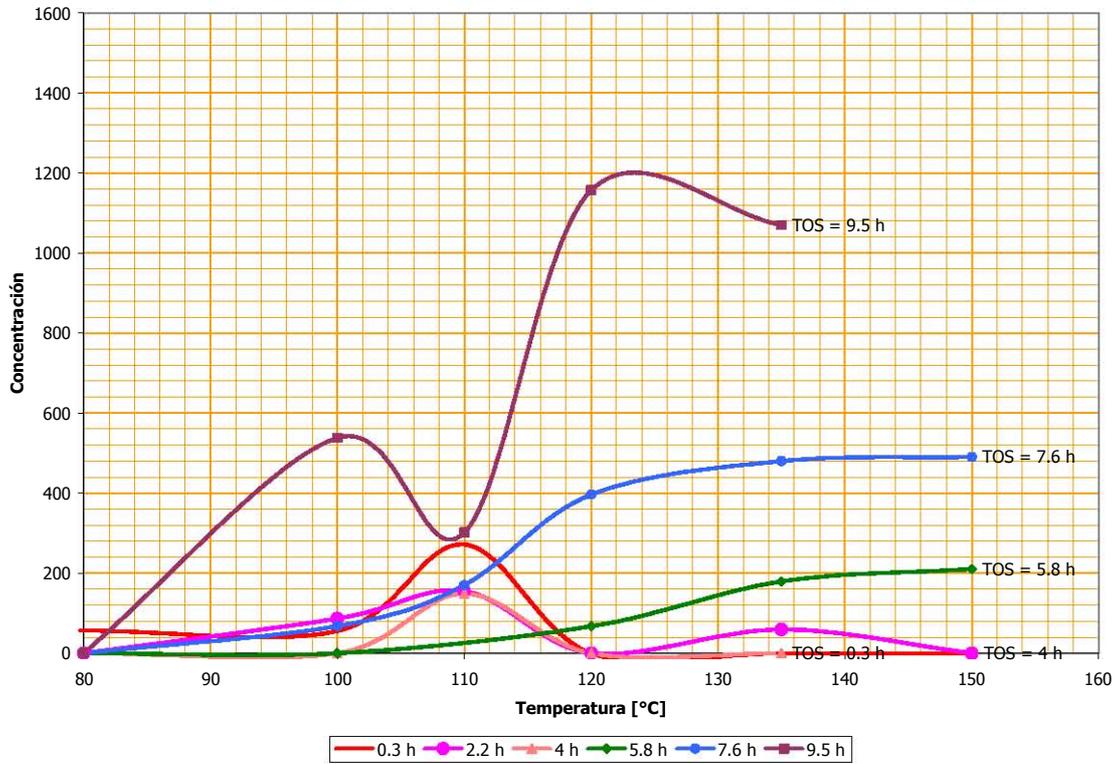


Figura 3.9 Variación de 2,2,4-Trimetilpenteno (olefina del TMP) con la temperatura y el tiempo de reacción

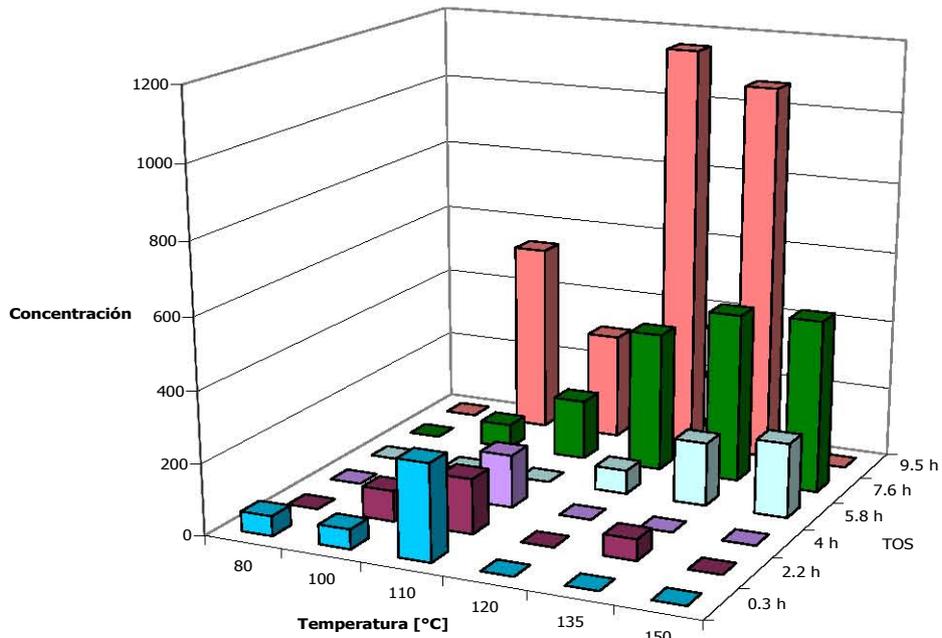


Figura 3.10 Variación de 2,2,4-Trimetilpenteno (olefina TMP) con la temperatura y el tiempo de reacción

A continuación se presenta la distribución de productos para cada una de las temperaturas durante las primeras 10 horas de reacción. Las gráficas están a la misma escala para que pueda apreciarse el cambio en la distribución cuando cambia la temperatura.

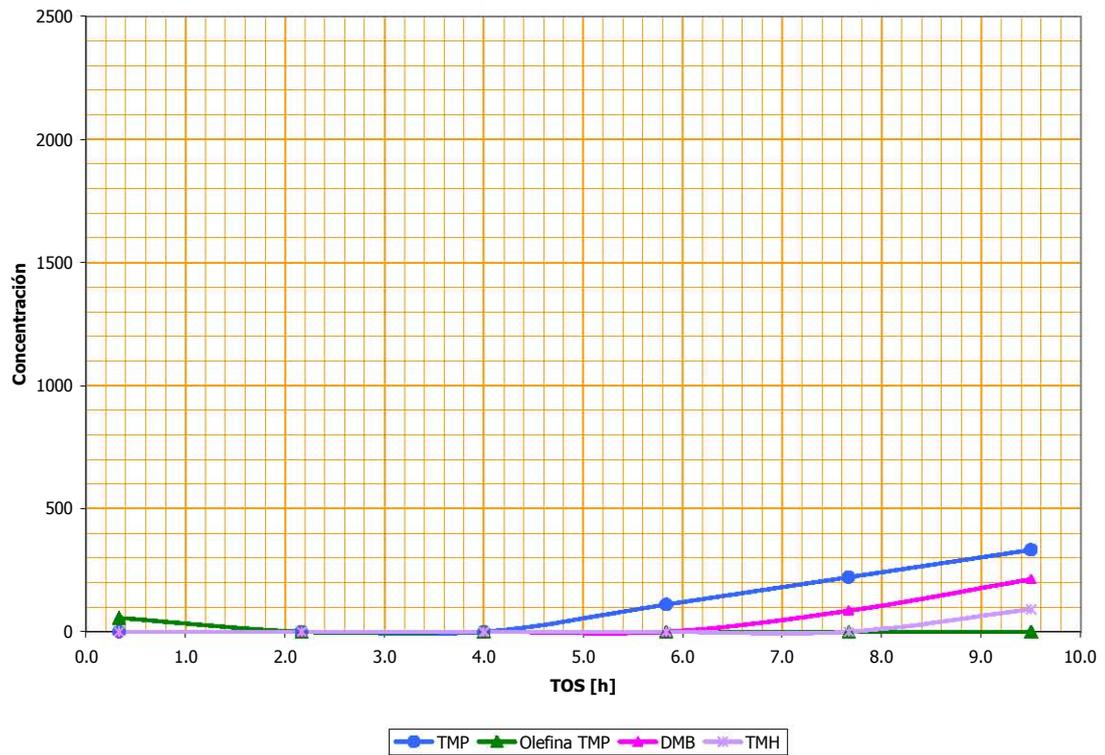


Figura 3. 11 Distribución de productos a 80°C

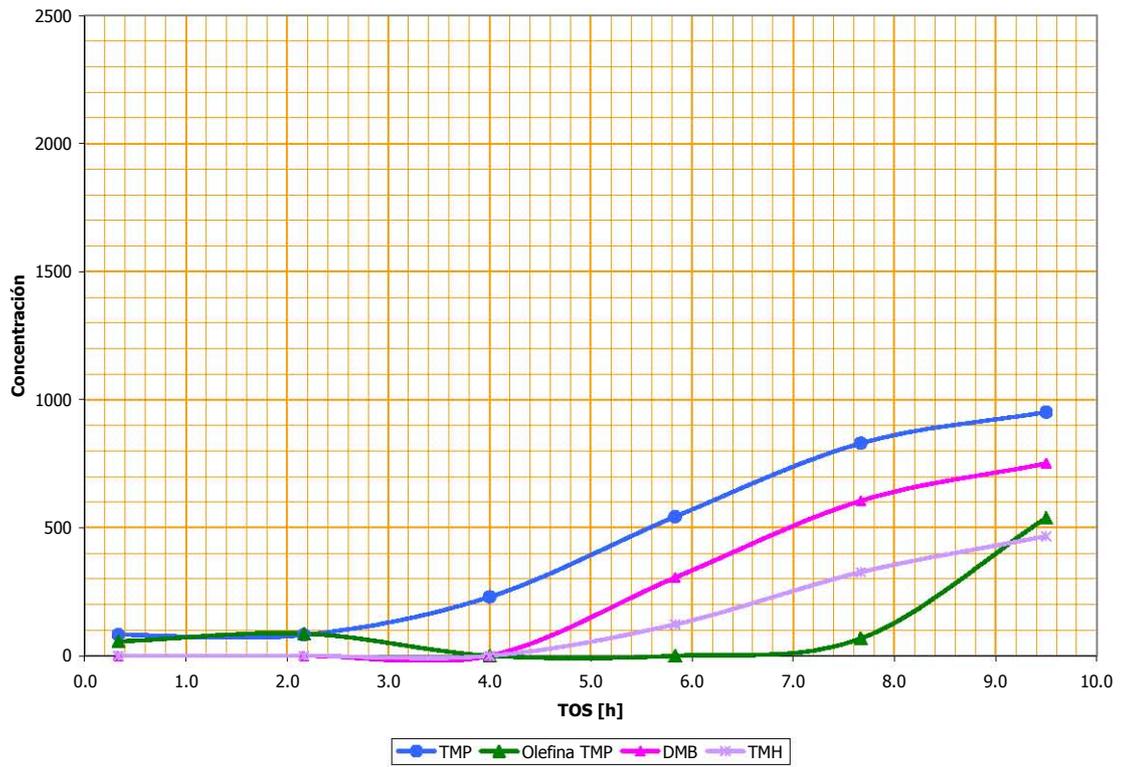


Figura 3. 12 Distribución de productos a 100°C

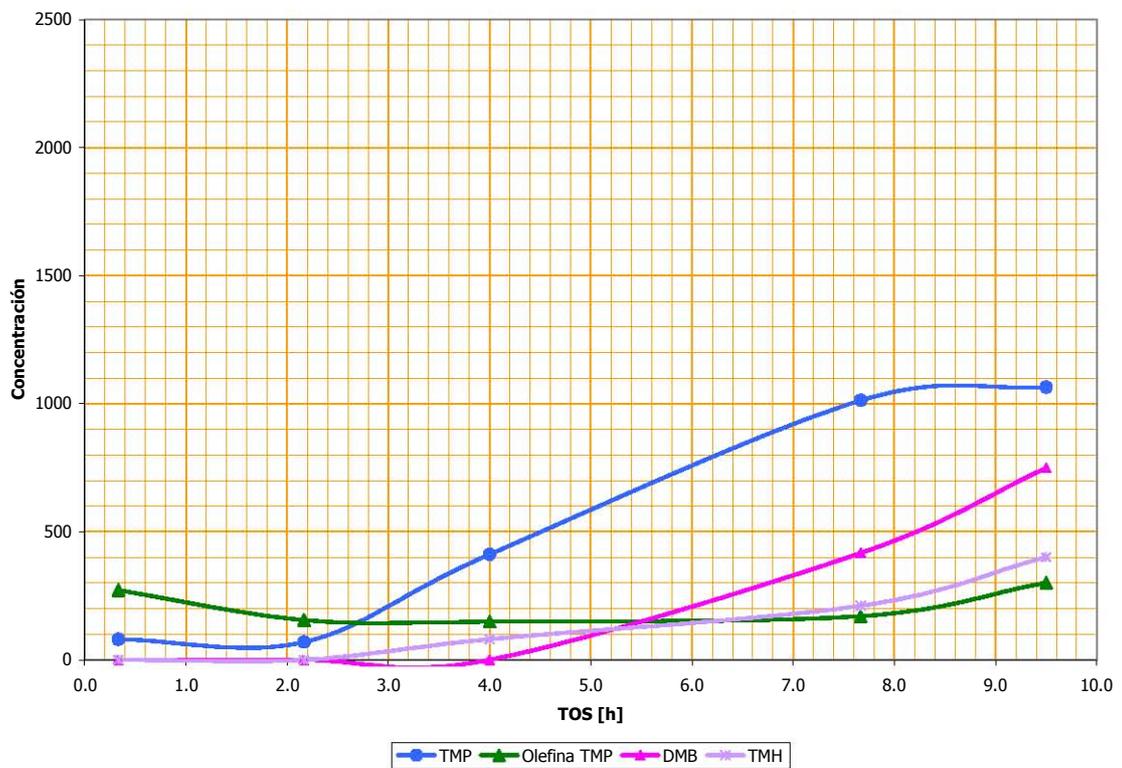


Figura 3. 13 Distribución de productos a 110°C

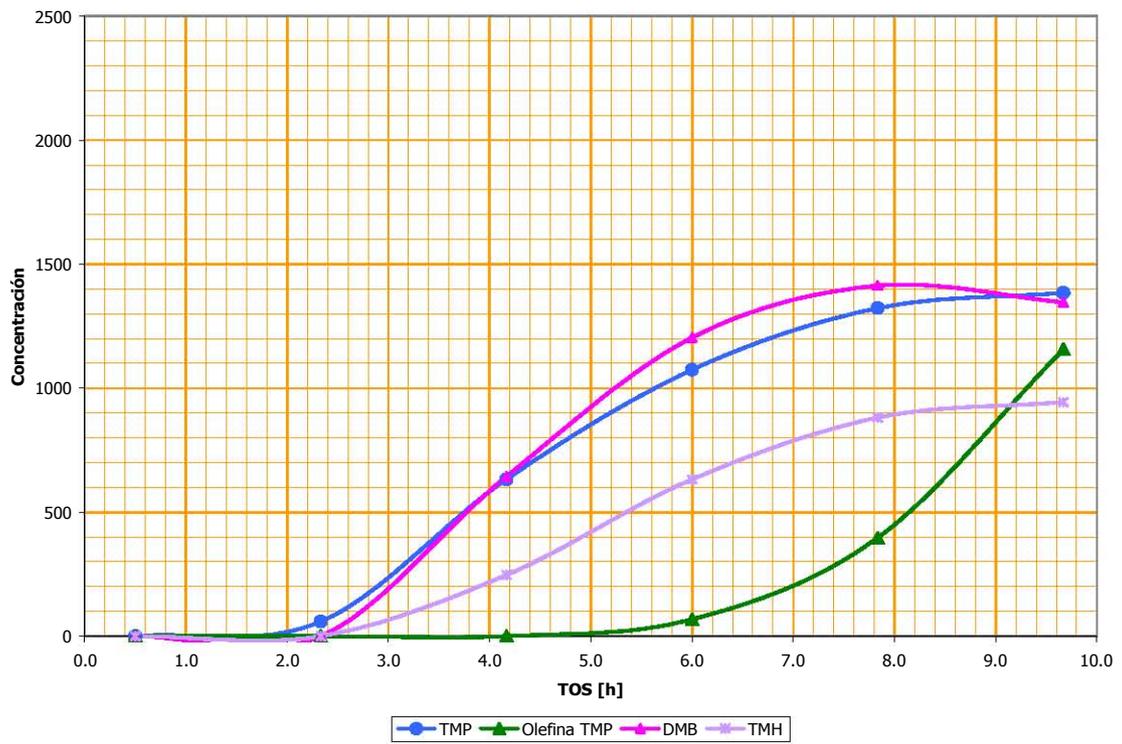


Figura 3.14 Distribución de productos a 120°C

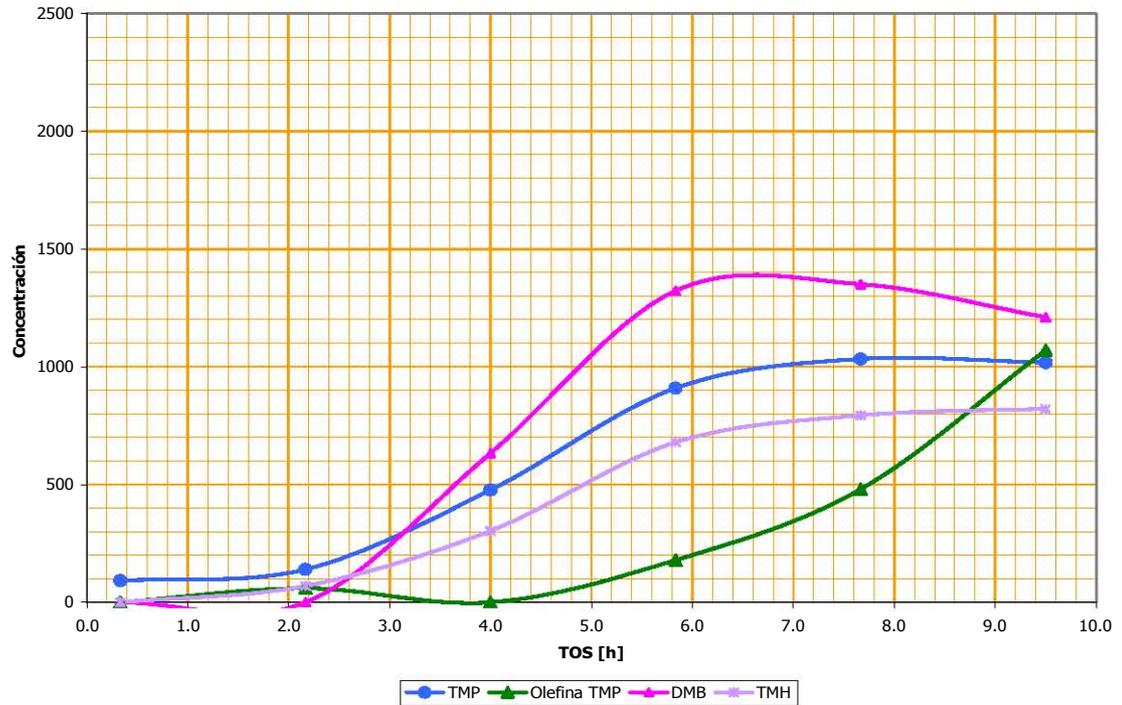


Figura 3.15 Distribución de productos a 135°C

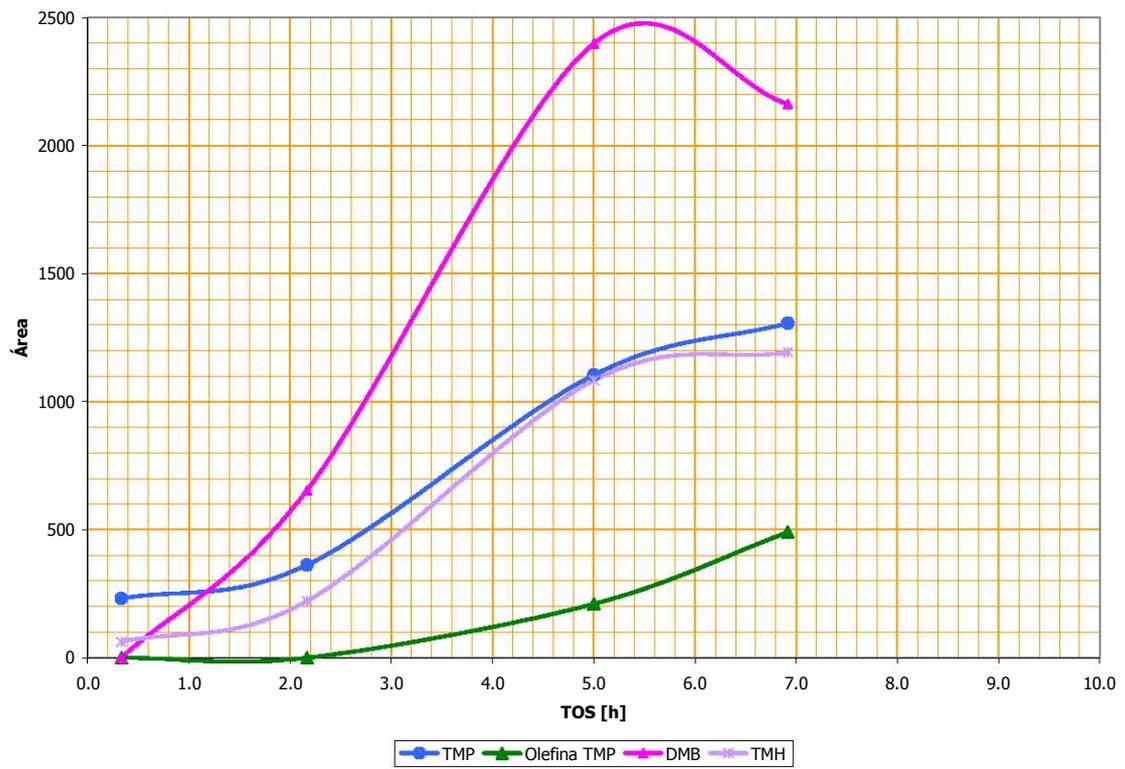


Figura 3.16 Distribución de productos a 150°C

### 3.5 Estudio del efecto de la temperatura de regeneración con O<sub>2</sub>

La figura 3.17 muestra el termograma obtenido por la técnica NH<sub>3</sub>-TPD para cada uno de los sólidos empleados en la reacción con regeneración a 600 y 700°C. Se Agrega también el termograma del mismo catalizador fresco para poder comparar las curvas obtenidas en cada uno de los casos.

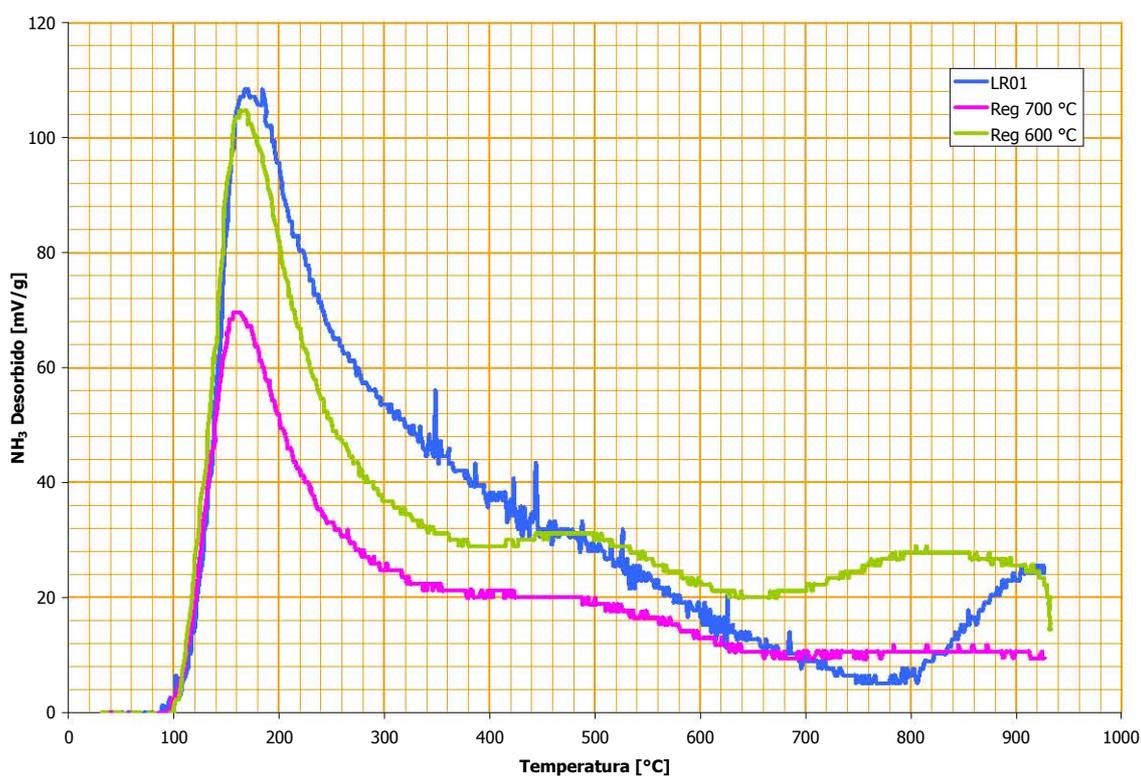


Figura 3.17 Termograma (NH<sub>3</sub>-TPD) para catalizador fresco LR01 y regenerado con O<sub>2</sub> a 600°C y 700°C

### 3.6 Análisis de la actividad y selectividad del catalizador en ciclos utilizando O<sub>2</sub> como gas regenerador a 600°C

La tabla 2 y la figura 4 muestran el comportamiento obtenido para el catalizador LR01 a lo largo de cinco ciclos en cuanto a obtención de 2,2,4-trimetilpentano, la primera y la segunda inyección corresponde aproximadamente a un TOS de 2 y 4 horas respectivamente. Las condiciones de operación son las siguientes:

Presión = 65 psi

Temperatura = 80°C

Flujo = 16 mL/min

Relación hidrocarburos en mezcla = 0.1; razón o/p= 1:10

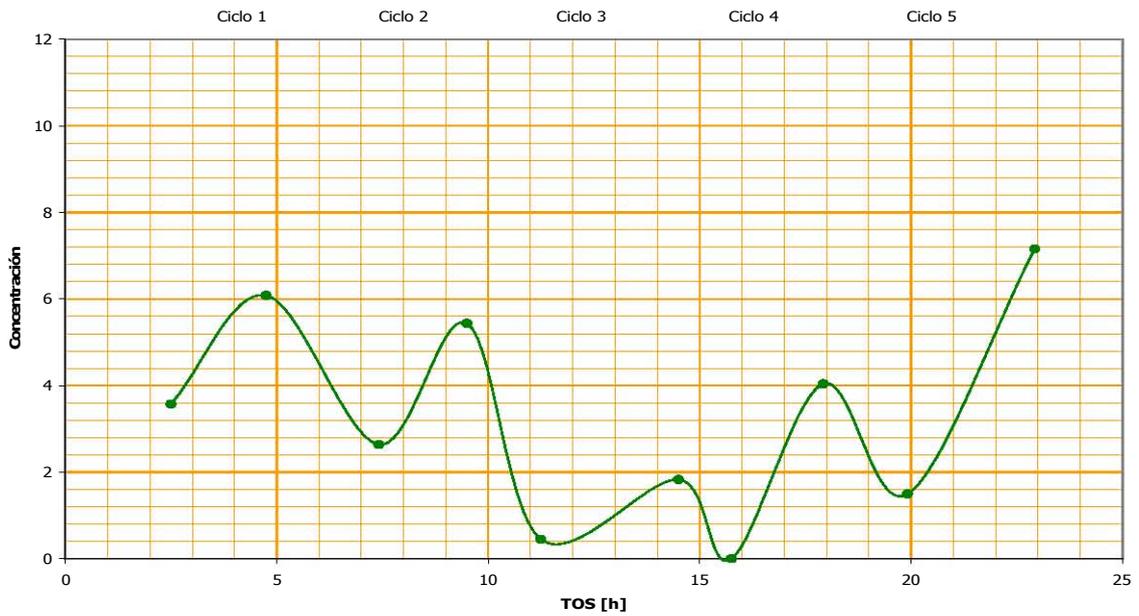


Figura 3.18 Comportamiento de 2,2,4-trimetilpentano a lo largo de cinco ciclos

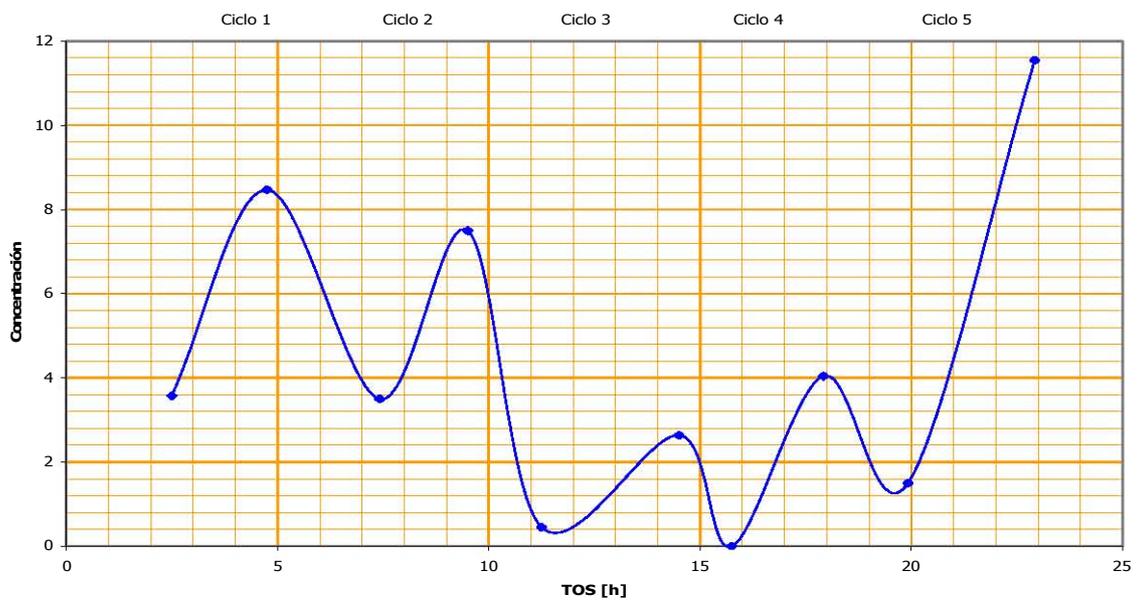


Figura 3.19 Comportamiento de parafinas 8 o mayores a lo largo de cinco ciclos

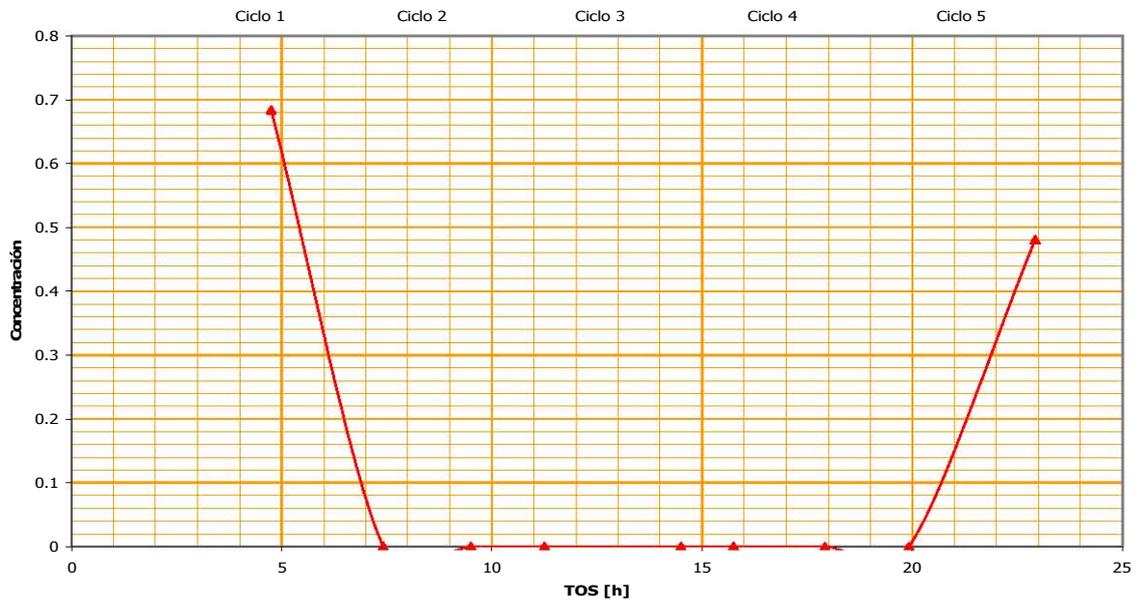


Figura 3.20 Comportamiento de olefinas a lo largo de cinco ciclos

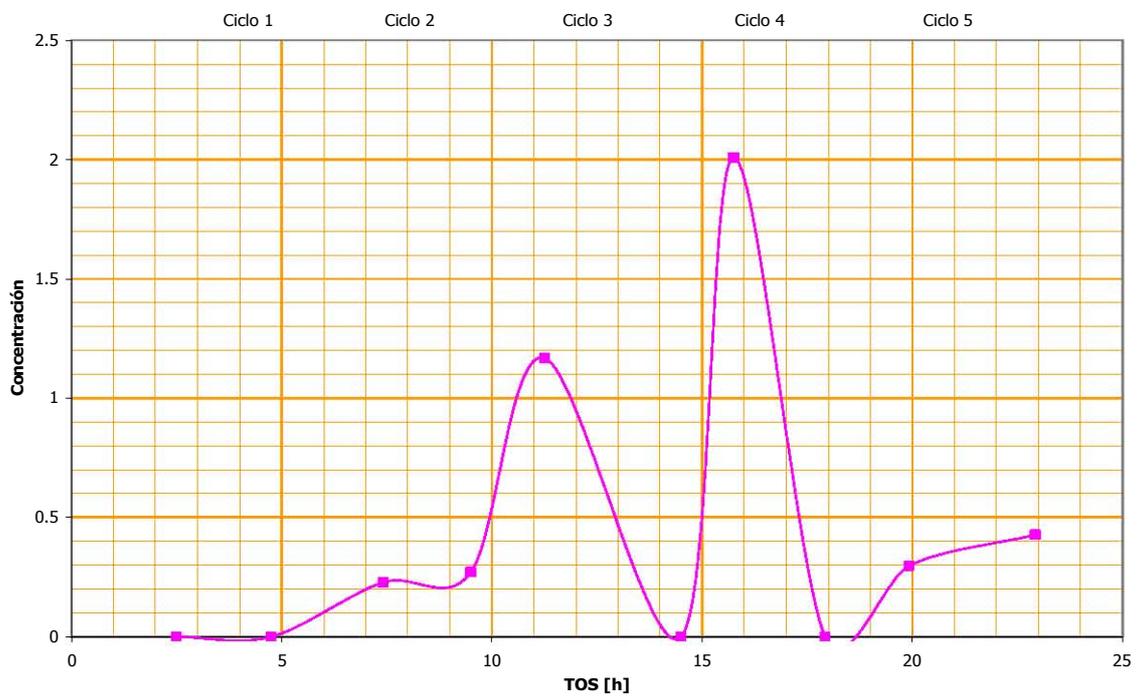


Figura 3.21 Comportamiento de pesados a lo largo de cinco ciclos

La figura 3.22 muestra el comportamiento global de los productos a lo largo de los cinco ciclos. En el tercer ciclo se presentaron problemas de operación con el reactor (caídas y subidas repentinas de presión) lo cual hace que los puntos correspondientes no sean fiables. Lo más prudente es descartarlos pero se ha decidido incluirlos como reporte de lo ocurrido.

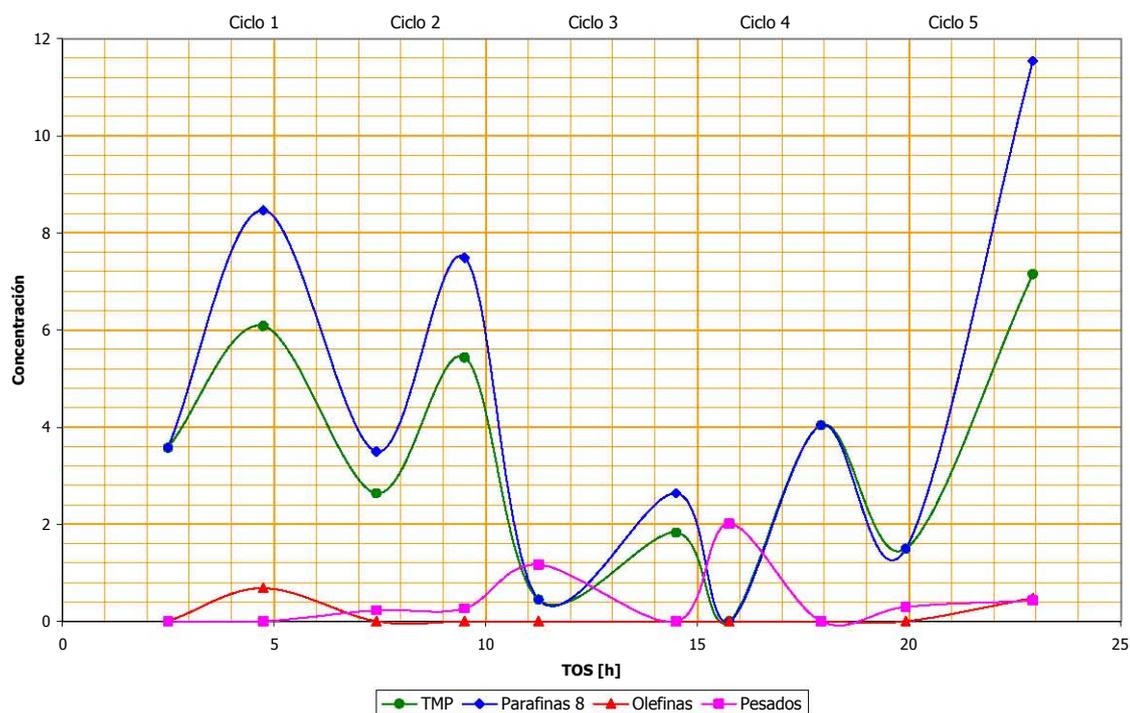


Figura 3.22 Perfil de productos a lo largo de 5 ciclos

### 3.7 Pruebas de caracterización de los catalizadores

Todos los lotes de catalizador preparados (LR01, LR02, LR03, LR04) presentan características parecidas al resto de los catalizadores que se han preparado anteriormente en el laboratorio para la reacción de alquilación. Por lo tanto, para las pruebas de caracterización efectuadas hasta el momento no existe una diferencia significativa, lo que conduce a pensar que los resultados de la reacción de alquilación no se ven afectados por el lote de catalizador empleado.

La figura 3.23 presenta los termogramas correspondientes a los catalizadores frescos LR01, LR02, LR03 y LR04. Estas gráficas nos muestran la distribución de acidez para cada sólido, y dado que se trata de catalizadores que no han sido sometidos a ninguna prueba de actividad y que se ha pretratado de la misma manera que se hace en el reactor, nos muestra las condiciones en las que se encuentra nuestro sólido antes de comenzar la reacción.

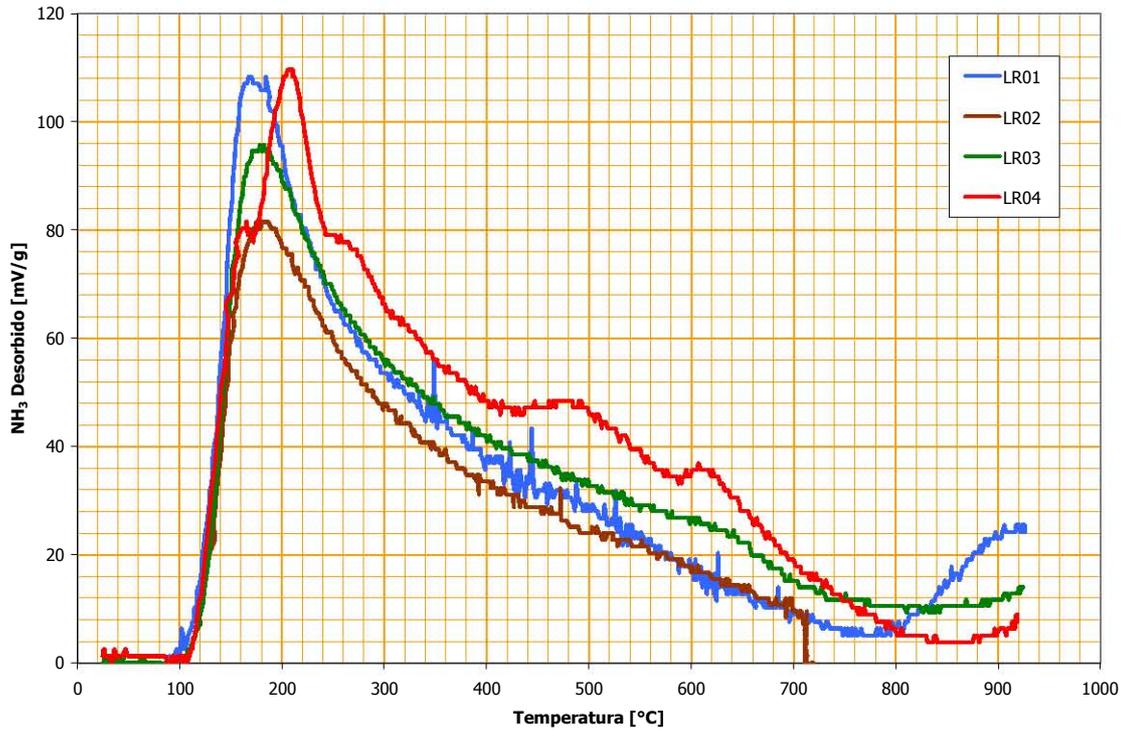


Figura 3.23 Termograma para catalizadores frescos LR01, LR02, LR03 y LR04 por la técnica de  $\text{NH}_3$ -TPD

La siguiente tabla muestra la distribución de fuerza ácida obtenida de los termogramas correspondientes (figura 3.23) para cada uno de los catalizadores preparados. La acidez débil comprende las temperaturas menores a 200 °C, la acidez media entre 200 y 400 °C y la acidez fuerte arriba de 400 °C.

Tabla 3.2 Distribución de la fuerza ácida para catalizadores frescos [% de NTSA]

Catalizador	Acidez débil	Acidez media	Acidez fuerte
LR01	20	50	30
LR02	21	48	31
LR03	19	42	39
LR04	16	45	39

A continuación se presentan gráficas correspondientes al catalizador LR02 en diferentes ciclos.

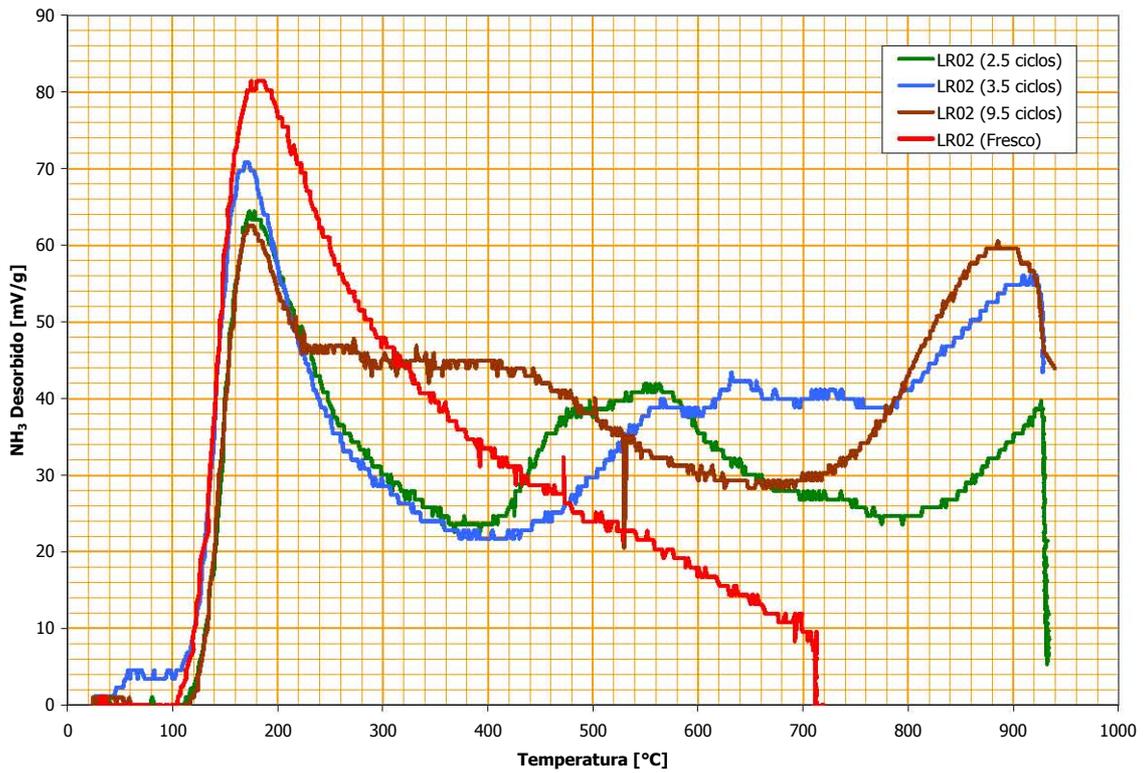


Figura 3.24 Termograma (NH<sub>3</sub>-TPD) para catalizador LR02 fresco, 2.5 ciclos, 3.5 ciclos y 9.5 ciclos

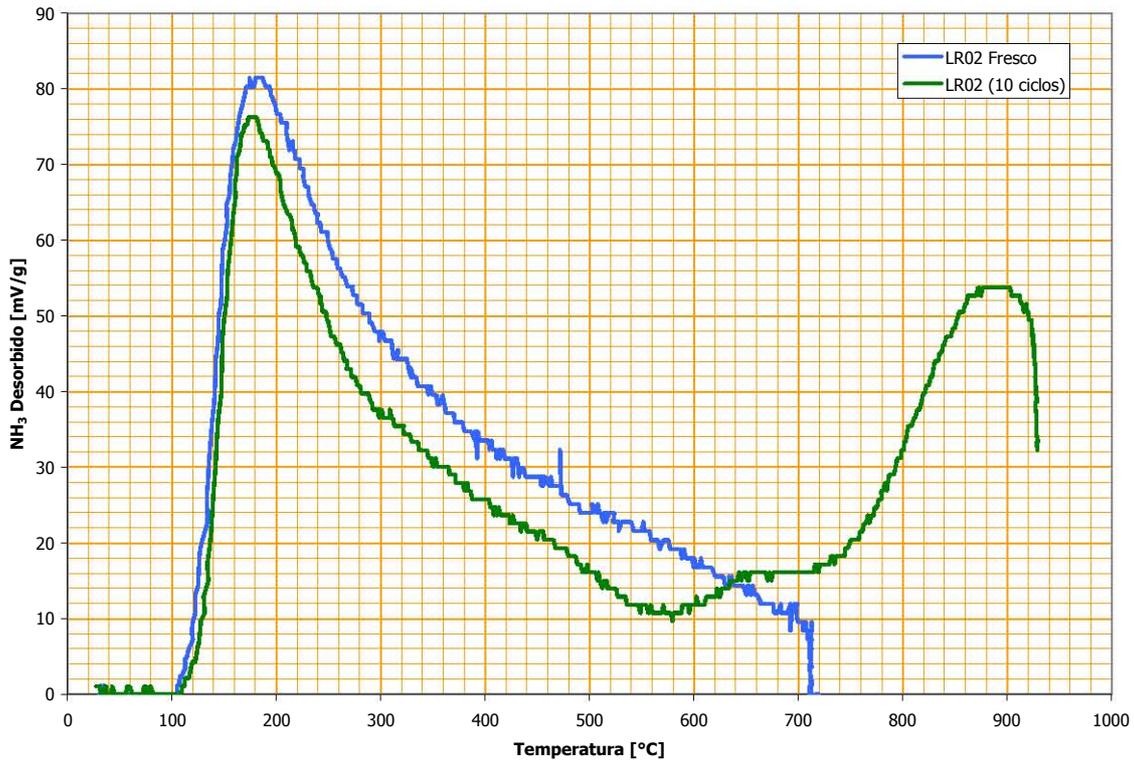


Figura 3.25 Termograma (NH<sub>3</sub>-TPD) de catalizador LR02 fresco y 10 ciclos

Las figura 3.26 presenta una comparación de fuerza ácida determinada por adsorción de amoníaco para catalizador fresco LR03 y el mismo sometido a un proceso de alquilación de 3.5 ciclos. El comportamiento es idéntico al presentado anteriormente.

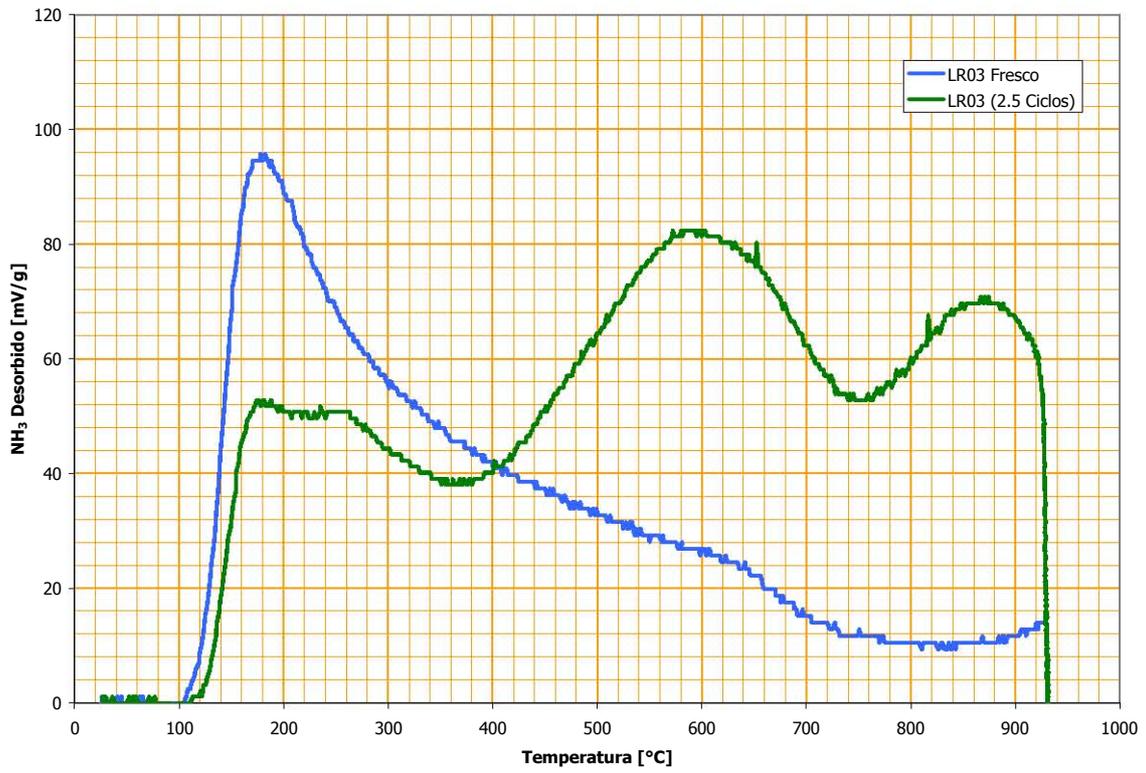


Figura 3.26 Termograma (NH<sub>3</sub>-TPD) de catalizador LR03 fresco y 3.5 ciclos

Las figura 3.27 presenta una comparación de fuerza ácida determinada por adsorción de amoníaco para catalizador fresco LR04 y el mismo sometido a un proceso de alquilación de 5 ciclos.

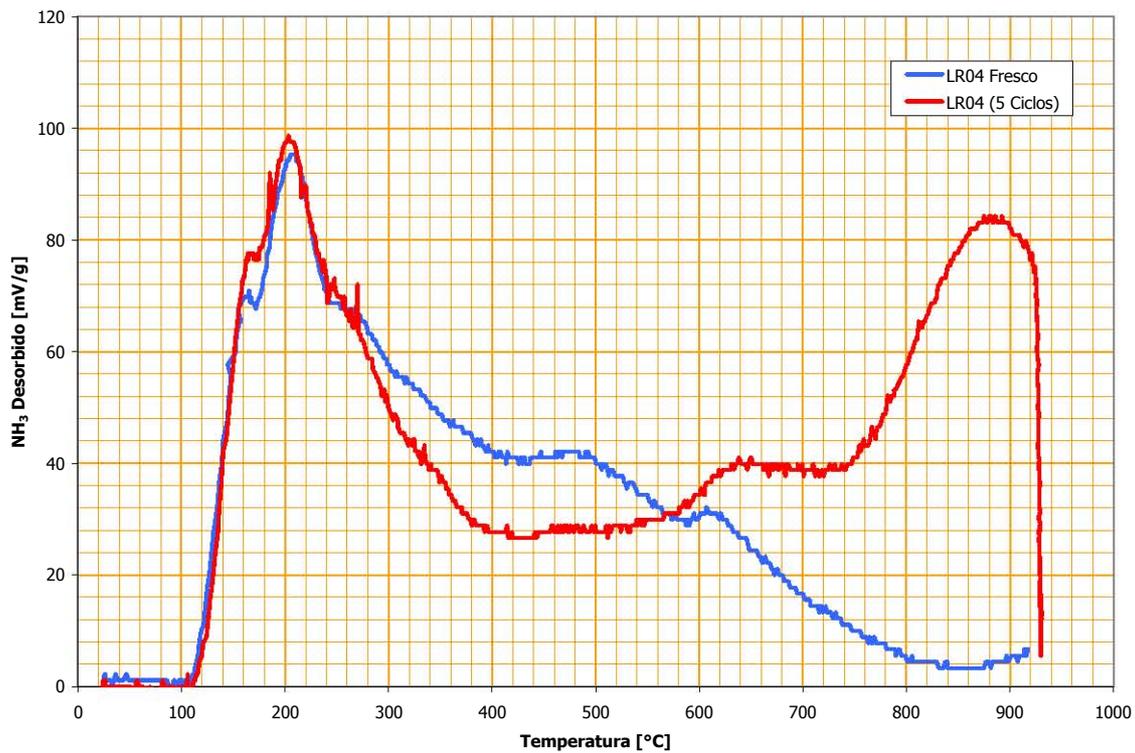


Figura 3.27 Termograma (NH<sub>3</sub>-TPD) de catalizador LR04 fresco y 5 ciclos

Al igual que el resto de catalizadores empleados para este experimento la acidez débil se recupera prácticamente en su totalidad, como se puede ver la parte de acidez media es la que se ve mermada por el uso del catalizador.

Las figura 3.28 muestra la comparación de isotermas para el catalizador LR02 fresco y el mismo después de ser sometido a diez ciclos. Las figura 3.29 muestra la comparación de distribución de poro para las mismas muestras. La tabla 9 presenta de manera condensada información característica de la superficie del catalizador.

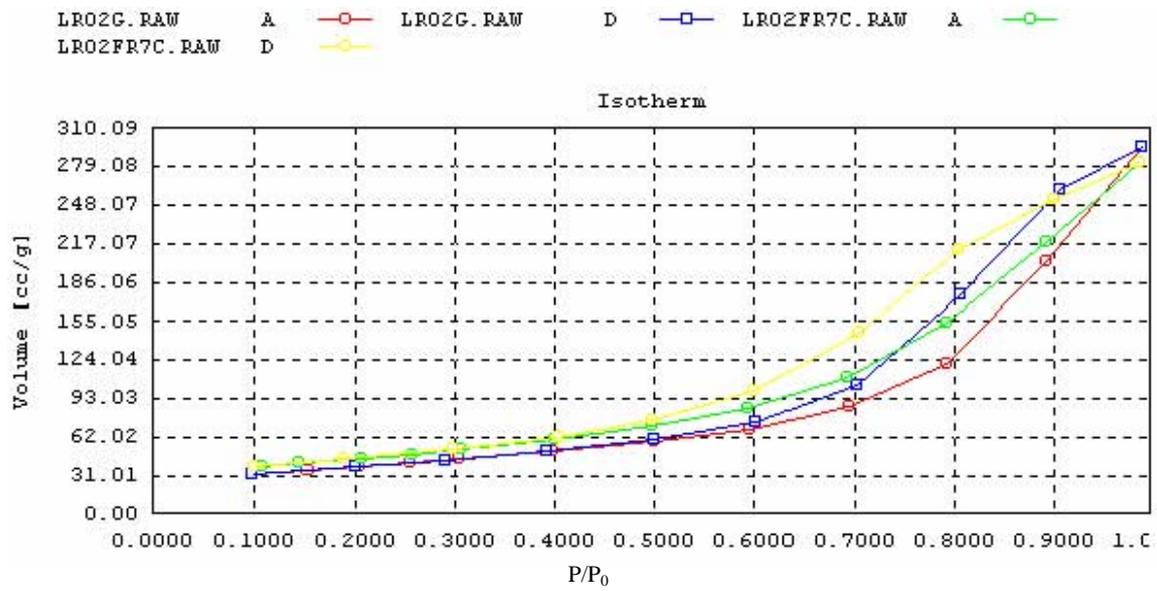


Figura 3.28 Isotermas de adsorción-desorción para catalizador fresco LR02 (verde y amarillo) y el mismo empleado durante diez ciclos (rojo y azul).

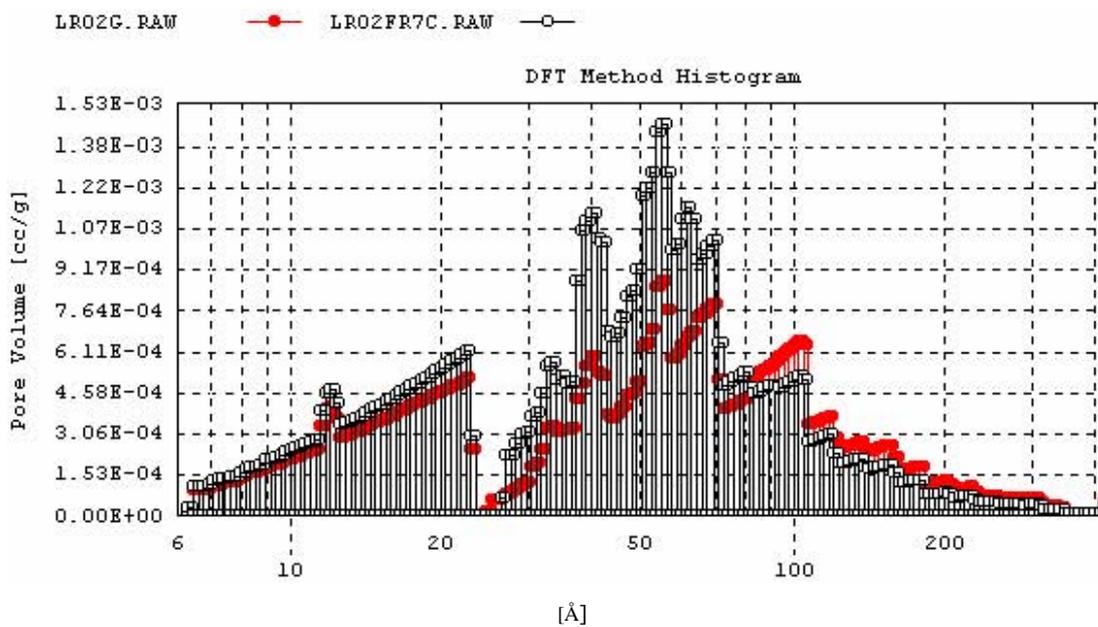


Figura 3.29 Comparación de la distribución de poro para catalizador fresco LR02 (negro) y el mismo empleado durante diez ciclos (rojo).

Tabla 3.3 Características de la superficie

<b>Catalizador</b>	<b>Área BET [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>Volumen de poro [cm<sup>3</sup>/g]</b>	<b>Diámetro de poro [Å]</b>
LR04 (Fresco)	178.0	0.4200	94.4
LR04 (4.5 ciclos)	121.5	0.3488	131.0
LR04 (5 ciclos)	118.7	0.4154	140.0

## **CAPÍTULO 4**

### ***Análisis de Resultados***

#### **4.1 Análisis de la actividad y selectividad del catalizador en ciclos con 25% de hidrocarburos en la mezcla de reactivos**

En el gráfico 3.2 se observa la evolución del 2,2,4-trimetilpentano a lo largo de 8 ciclos cuyo TOS suma 35 horas de reacción. En los primeros 5 ciclos las condiciones de reacción fueron las mismas a las utilizadas cuando la concentración de hidrocarburos en la mezcla de reactivos era de 10%, lo que implica una modificación en el WHSV. En estos primeros 5 ciclos se puede observar un perfil de compuestos obtenidos prácticamente igual al obtenido con una concentración de 10% y una tendencia decreciente en cuanto a la obtención del TMP. Al disminuir la presión de operación en los últimos tres ciclos a 25 psig igualando ahora el WHSV, se observa que la producción de TMP se recupera un poco, pero se obtienen también olefinas en grandes cantidades. Es importante notar también que la cantidad de TMP obtenido con estas condiciones de WHSV es menor a la mitad obtenido cuando se trabajaba con 10% de concentración de hidrocarburos en la alimentación (ver tabla 3.1).

Aunque los resultados obtenidos no son los que se esperaban en cuanto a la cantidad de producto obtenido, es importante notar que la alúmina no perdió la capacidad de alquilar en las cuarenta horas que duró la reacción. Si tomamos en cuenta que una de las principales debilidades que presentan otros sólidos utilizados para esta reacción, es que pierden su actividad muy rápido, muchos de ellos durando sólo minutos, es notable que éste catalizador mantenga su actividad.

#### **4.2 Análisis de la actividad y selectividad del catalizador en 4 ciclos con 25% de hidrocarburos en la mezcla de reactivos**

Para esta corrida se utilizó un WHSV igual al utilizado cuando se trabajaba con una concentración de reactivo de 10%, dicho efecto se logró reduciendo el flujo. En la figura 3.4 se observa la evolución del TMP a lo largo veinte horas de reacción. Se obtuvo una mayor concentración de producto a la salida, sin embargo, no es tan alta como la obtenida utilizando concentración más baja de reactivos (ver tabla 3.1). La tendencia general entre ciclos es

decreciente. Tanto en el gráfico 3.3 como en el 3.4 se observa para un mismo ciclo dos características importantes en la curva de obtención de TMP. La primera es que el TMP no se produce desde el inicio de la reacción, sino que tarda poco más de tres horas en salir; la segunda es que, una vez que sale, la tendencia en la producción es siempre ascendente lo cual indica que no se ha llegado a un punto máximo en la producción. La producción máxima a la que se llega es siempre la obtenida a las cinco horas de reacción y esto es porque éste es el momento en el que se interrumpe la reacción.

#### **4.3 Análisis de la actividad y selectividad del catalizador en 5 ciclos con 25% de hidrocarburos en la mezcla de reactivos**

La obtención de TMP en estos ciclos donde el tiempo de reacción es mayor a 5 horas se muestra en la figura 3.6. Es importante notar que el tiempo de reacción en cada uno de los cinco ciclos es distinto, siendo los más largos los últimos dos con diecisiete horas. La producción de TMP aumentó superando –aunque por muy poco- la cantidad obtenida trabajando a una concentración de 10%; no obstante esta producción es mantenida por muchas horas. Aunque el perfil de TMP tiene la misma tendencia a 10 o 25 % de concentración de hidrocarburos, es importante notar que cuando el catalizador esta fresco en el reactor y después de cada regeneración se empieza a producir TMP a partir de la cuarta hora de reacción. Así mismo, durante éstos ciclos notamos la presencia de otro compuesto importante, la olefina 2,2,4-trimetilpenteno que en ciclos de cinco horas de reacción no era detectable –a veces se obtenía hasta la última hora de reacción y en concentraciones muy bajas-. Notamos ahora que la presencia de esta olefina es nula hasta la décima hora de reacción, sin embargo, su crecimiento es mucho más rápido que el crecimiento de TMP, por lo que cuatro horas después de su aparición sus concentraciones ya son iguales y en cualquier tiempo subsecuente la concentración de olefina es mucho mayor a la de TMP.

La presencia de este compuesto indica que aunque la producción de TMP se mantiene, sería imposible operar con la misma carga de catalizador durante todas esas horas pues llegaría un momento en el que se produciría mucha más olefina (2,2,4-trimetilpenteno e isómeros) que parafina (2,2,4-trimetilpentano) y esto haría de nuestro alquilado un producto de baja calidad. Además si este proceso fuera llevado a nivel industrial el retraso de cuatro horas en la salida del producto resultaría muy nocivo para el proceso pues implicaría un ocho

horas muertas si tomamos en cuenta las cuatro horas que toma regenerar el catalizador entre cada reacción-.

A partir de la figura 3.5 es posible determinar que el tiempo óptimo de reacción se encuentra entre las diez y las doce horas de reacción, que es cuando el TMP tiene concentración alta y productos indeseables como la olefina del TMP son prácticamente nulos.

#### **4.4 Análisis de la actividad y selectividad del catalizador en ciclos con 25% de hidrocarburos en la mezcla de reactivos a diferentes temperaturas**

La figura 3.7 muestra el comportamiento de la obtención de 2,2,4-Trimetilpentano entre 80 y 120 °C. Cada una de las curvas representa un tiempo de reacción, la línea más cercana al eje de las abscisas representa el tiempo más corto (20 min) y la línea más alejada, el tiempo más largo (9.5 h). El aumento de temperatura permite a los productos una mayor desorción, lo que repercute directamente en el tiempo al cual aparecen los productos. Aún con el aumento en la temperatura, cabe notar que la distribución de productos principales para todas las temperaturas es casi misma, las variaciones observadas son únicamente en relación a la cantidad de productos (ver figuras 3.11 a 3.16).

El aumento de 2,2,4-trimetilpentano es considerable si se eleva la temperatura de reacción. La cantidad de TMP obtenida entre 80 y 120 °C es casi triplicada. Si subimos aún más la temperatura el aumento en el área ya no es tan significativo respecto a 120°C, por lo que, si tomamos en cuenta este parámetro, ésta temperatura sería la óptima para trabajar con una concentración de 25% de hidrocarburos en la alimentación.

La figura 3.8 muestra claramente el aumento en la producción de TMP debido a dos variables, la temperatura de reacción y el tiempo de reacción. El TMP aumenta al incrementarse el tiempo de reacción y también aumenta si se eleva la temperatura de reacción. Este aumento no es siempre tan marcado, pues a pesar de que la temperatura de reacción se eleve (más de 120°C), el valor del área permanece aproximadamente en 1300 unidades. Los productos se observan desde la primera inyección al cromatógrafo, misma que se realiza aproximadamente 20 minutos después de haber iniciado la reacción. Esto indica que trabajar a una mayor temperatura acarrea dos beneficios al proceso; por un lado eleva la

cantidad de producto y, por otro, los productos se obtienen prácticamente al momento de comenzar la reacción.

En las figuras 3.9 y 3.10 se muestra el comportamiento del 2,2,4-Trimetilpenteno (olefina del TMP) a diferentes temperaturas. Como se puede ver, hasta las 7.6 horas de reacción la cantidad producida de esta olefina es notoriamente menor a la de TMP y es hasta las 9.5 horas donde la presencia de este compuesto se eleva, rebasando en algunos casos, la cantidad de TMP. En la figura 3.10 es clara la aparición de esta olefina hasta las 5.8 horas de reacción lo cual comprueba que el tiempo de reacción es tal y como se había estado manejando anteriormente –5 horas de reacción-.

Mediante las corridas realizadas a diferente temperatura, se pueden mejorar o comprobar distintos aspectos de la operación del reactor. Como sabemos el problema inmediato que intentó solucionarse con este cambio fue el retraso de productos. Se puede ver en los gráficos 3.11 a 3.16 de distribución de productos, a partir de los 100°C hay una notoria mejoría, haciendo totalmente recomendable aumentar la temperatura de reacción.

Otra mejoría que presentó el sistema fue que la cantidad de productos aumentó en casi tres veces para tiempos de reacción arriba de 7 horas. Dado que la cantidad de TMP es prácticamente la misma a partir de 120°C, la temperatura más recomendable resulta ser ésta, pues además de que se invierte menos energía (que si se realizara a 135 o 150°C) la cantidad de olefina es poca y el TMP es siempre el producto más abundante. Cuando la temperatura se eleva más de 120°C el dimetilbutano (DMB) aumenta su producción por arriba del TMP lo cual provocaría un alquilado de mucho menor octanaje, además de que la cantidad de olefina de TMP aparece mucho más rápido (~3 horas).

Finalmente, cabe mencionar que la carga del catalizador utilizada duró seis ciclos que es en promedio lo que duraba una carga de catalizador anteriormente (con concentración de 10% de hidrocarburos en la alimentación), con la significativa diferencia que es que el tiempo de reacción en estos seis ciclos es del doble del tiempo, lo cual implica que haciendo ciclos con únicamente cinco horas de reacción la carga podría durar un par de ciclos más.

#### **4.5 Estudio del efecto de la temperatura de regeneración con O<sub>2</sub> en la recuperación de acidez total**

La figura 3.17 presenta una comparación del termograma entre el catalizador LR01 fresco y el mismo después de haber sido sometido a un ciclo (reacción-regeneración) utilizando aire como gas regenerador a 600°C y 700°C respectivamente. Ambas curvas presentan un perfil muy parecido; la acidez débil es la más grande de todas y va decreciendo conforme aumenta la temperatura. Esta similitud no nos permite discernir entre una u otra temperatura para realizar la regeneración con oxígeno. Lo que sí podemos decir es que al no presentarse ninguna diferencia significativa la mejor temperatura sería entonces la menor, 600°C, debido a que resulta más económico para el proceso, además de ahorrar tiempo de operación, ya que tarda menos el reactor en alcanzar dicha temperatura.

#### **4.6 Análisis de la actividad y selectividad del catalizador en ciclos con regeneración con O<sub>2</sub> a 600°C**

No sólo la distribución ácida del catalizador se tomó en cuenta para este análisis, más importante aún fue la distribución de productos obtenida en las pruebas de actividad (figura 3.22). En una prueba típica, la cantidad de TMP obtenida se incrementa conforme el número de ciclos avanza o en el peor de los casos se mantiene, sin embargo la producción de TMP sufre un decremento que se observa claramente en la figura 3.18, al menos durante los primeros tres ciclos. También que se obtuvieron olefinas en cantidades importantes haciendo que el desempeño del catalizador sea menor al que se obtiene cuando se trabaja con hidrógeno.

Es claro que la regeneración con oxígeno no es viable. Por un lado aunque la distribución de productos es similar en cuanto a parafinas, la cantidad de éstas en efluente resulta un poco mermada. Así mismo se obtuvieron compuestos indeseables en un alquilado como lo son los pesados. Utilizar este gas como regenerador acarrea además otros problemas operativos como es la oxidación del termopozo (el cual debe ser limpiado cada vez que se carga nuevo catalizador) y el hecho de que la mezcla oxígeno-hidrocarburos sea explosiva. Finalmente, al llevar este proceso a nivel industrial, resultaría mucho más costoso el empleo de

aire seco como regenerador si tomamos en cuenta que existen varios procesos al interior de la refinería que obtienen hidrógeno en grandes cantidades como producto.

#### **4.7 Pruebas de caracterización de los catalizadores**

En la figura 3.23 se muestra el termograma de cada uno de los lotes de catalizador preparados, el pretatamiento es el mismo para todos ellos. El catalizador LR01 presenta mayor acidez débil que el resto de los catalizadores y el lote LR03 presenta mayor acidez media. La tabla 8 muestra una comparación entre las áreas bajo cada una de las curvas para los distintos rangos de acidez expresada en porcentajes, como se puede ver estos valores son muy parecidos entre sí, lo cual nos da cuenta de la uniformidad de los catalizadores preparados y nos permite descartar la preparación del catalizador como variable que afecte los resultados obtenidos.

La figura 3.24 presenta una comparación de acidez entre los catalizadores sin regenerar, es decir los ciclos 2.5, 3.5 y 9.5 y el catalizador fresco del mismo lote. Se observa un decremento de la acidez, principalmente media, y un aumento del área en la región de acidez fuerte que se explica por la desorción de productos que quedan en el catalizador. Se observa que a lo largo de los 10 ciclos se recupera prácticamente toda la acidez débil del catalizador de acuerdo con la gráfica 3.25 y existe una pequeña pérdida de acidez media. Aunque se presume que la pérdida de acidez media es una causa de la desactivación del catalizador, la figura 3.25 muestra pequeña diferencia en acidez media del catalizador empleado por diez ciclos respecto al catalizador fresco. Esto hace pensar que las pruebas de caracterización hechas hasta el momento en este rubro no son del todo adecuadas. Por lo tanto se planea hacer pruebas para distinguir la concentración de sitios ácidos Brønsted y Lewis en el catalizador. Cabe mencionar que existe referencia de estas pruebas con alúmina fluorada fresca, si bien no se hicieron estudios al respecto en este proyecto<sup>13</sup>. Por otra parte, en este catalizador se estudió por energía de dispersión de rayos-x (EDS-X) la composición del sólido buscando una posible pérdida de flúor a lo largo de 9 ciclos. No se observó ninguna modificación en la composición de la alúmina, ya que las variaciones en las cantidades de flúor, hidrógeno y oxígeno entre el catalizador fresco y el gastado se encuentran dentro de los límites de la desviación estándar.

---

<sup>13</sup> Moreno, M. (2003) pp. 370

En la figura 3.29 se muestran gráficas de la curva de adsorción y en la tabla 3.9 mediciones del área BET esta prueba de caracterización se ven que las características morfológicas del catalizador cambian a lo largo de los ciclos. Los tres parámetros, área BET, volumen y diámetro de poro disminuyen, lo cual indica que, debido a los compuestos que se quedan en la superficie del catalizador, los poros se obstruyen disminuyéndose así estos parámetros.

## CAPÍTULO 5

### *Conclusiones*

Después de haber realizado las pruebas de actividad correspondientes **las mejores condiciones de operación encontradas realizando la reacción a 80°C fueron de 65 psig de presión y 7 mL/min de flujo**, ya que los resultados fueron aceptables y la presión empleada corresponde a una presión parcial de reactivos similar a la presión atmosférica. A estas condiciones la distribución de productos obtenida con una concentración de hidrocarburos de 25 % en la alimentación es prácticamente la misma que la obtenida con una concentración de 10%. La cantidad de productos es ligeramente mayor lo cual concuerda con el hecho de que se está alimentando mayor cantidad de reactivos, sin embargo, no es sino hasta después de casi cuatro horas de reacción que comienzan a observarse. Esto indica que existe un retraso respecto al tiempo en el cual se obtenían los productos cuando se trabajaba a concentración de 10 %. Por lo tanto, el tiempo de reacción que permitía una buena distribución y cantidad de productos con una concentración de 10% (cinco horas), se modificó a ocho horas trabajando con concentración de 25% a 80°C.

**Estas condiciones no son idóneas, debido a que el proceso tiene varias horas en las que no se obtienen productos de la reacción y si a esto le aunamos las cuatro horas de regeneración, los tiempos muertos se vuelen enormes.** No obstante, es notable el hecho de operar con la misma carga de catalizador durante más de 30 horas, y más importante aún es, que el criterio para cambiar la carga de catalizador no es su desactivación, sino que el efluente del reactor tiene grandes cantidades de olefinas, es decir, la selectividad se modifica.

**Este cambio en la selectividad del catalizador es un factor que vemos presente también a lo largo de cada reacción. El catalizador parece presentar dos grandes etapas, la primera de alquilación en donde el producto principal es el TMP y la segunda de dimerización, después de horas de reacción donde el principal producto es la olefina del TMP.** Al inicio de la reacción, y como ya se mencionó anteriormente, no se observan productos, esta podría ser otra etapa en la selectividad del catalizador en donde éste adquiere las condiciones idóneas para poder realizar la reacción de alquilación, se observa también que esta etapa dura más entre más baja es la temperatura de

operación, por lo que a 80°C se tiene que esperar más tiempo para obtener productos, mientras que a 150°C se obtienen productos casi instantáneamente.

En la etapa en la que la reacción está arrancando y no se observan productos, es claro que el paso del reactivo por el catalizador está modificándolo de manera tal que después de más de tres horas el sólido está listo para alquilar. Esta modificación se puede deber a la creación de compuestos que se quedan adsorbidos en la superficie del catalizador, misma que una vez modificada, nos da productos de alquilación. Al aumentar la temperatura de operación estos compuestos se forman más rápido dejando la superficie lista para alquilar después de unos minutos de iniciada la reacción, por esta razón esta etapa tiende a acortarse a medida que la temperatura aumenta.

En pruebas realizadas anteriormente en el laboratorio con concentración de reactivo de 10%, se comenzaba a obtener productos una hora después de haber iniciado la reacción, lo que implica que cuando se trabaja a 25% de concentración este retraso crece. Es probable que dado el aumento en la cantidad de reactivo, la superficie del catalizador esté más impedida, y el tiempo que tarda el catalizador en estar listo para alquilar sea mayor.

**Aún cuando se realizaron distintas pruebas de caracterización a los sólidos, tanto frescos como gastados, no se tienen muchos indicios de la razón por la cual el catalizador se modifica,** se sabe que, tras cierto número de ciclos, el catalizador pierde un poco de actividad y la selectividad no se mantiene, sin embargo la distribución de fuerza ácida determinada mediante la técnica de NH<sub>3</sub>-TPD, tan sólo nos indica que efectivamente, tenemos depósitos de compuestos en la superficie catalizador, que se desorben principalmente después de 450°C, pero la distribución parece conservarse debajo de esta temperatura. Con la prueba de distribución de poros ocurre algo similar. Esto no quiere decir que no esté ocurriendo nada en el sólido, tan sólo que las variables medidas en las pruebas de caracterización no son ideales para determinar lo que causa que el sólido ya no sirva más para la reacción de alquilación. Sería recomendable realizar otro tipo de pruebas, por ejemplo, infrarrojo para medir la relación de sitios Brønsted/Lewis.

**Durante las pruebas realizadas a diferentes temperaturas, y como se menciona anteriormente, se pudo corregir el problema del atraso de los productos, se trabajó en un rango que comprende desde 80 hasta 150°C determinando 120°C**

**la temperatura más idónea para realizar la reacción.** Estas condiciones obedecen al hecho de que los productos se obtienen desde los primeros minutos de la reacción, el perfil de productos no se modifica y la cantidad de TMP se eleva dramáticamente. También se observó una modificación en la distribución de productos, pues si se opera con tiempos de reacción largos, a pesar de la tendencia siempre ascendente en la formación de TMP, se forman compuestos indeseables como la olefina del TMP, cuya rapidez de reacción es mucho mayor a la del TMP. Lo cual hace de la aparición de la olefina, como variable clave en la determinación del tiempo de reacción óptimo.

**Los resultados obtenidos en este trabajo son positivos ya que mejoran el desempeño del proceso catalítico, por un lado se aumentó el tiempo en el que el catalizador permanece activado dando la selectividad adecuada y por el otro ahora sabemos que es posible realizar, con la misma carga de catalizador, por lo menos diez ciclos de reacción-regeneración, lo cual indica que el catalizador es susceptible de usarse industrialmente.** Así mismo, fue posible demostrar que los resultados obtenidos con una mezcla de hidrocarburos de 10% son reproducibles bajo otras condiciones de alimentación, más cercanas a las de operación en refinerías.

**Se comprobó que el hidrógeno es el mejor gas de regeneración en el proceso después de haber probado oxígeno.** A lo largo del trabajo experimental que aquí se reporta se intentó regenerar con oxígeno pensando en que permitiría oxidar los compuestos formados en la superficie del catalizador. Sin embargo, la selectividad del catalizador no resultaba favorable, además de que las condiciones de operación para realizar esta regeneración son más extremas. Por lo que se concluyó que el hidrógeno como gas de regeneración a una temperatura de 450°C es el mejor de los gases probados hasta el momento. Sin embargo, y si se quiere ahondar en este tema sería importante realizar estudios de TGA para garantizar de manera cuantitativa cuál de los gases es el que retira mejor los compuestos adsorbidos o depositados en la superficie del catalizador.

Existen varias incógnitas por resolver en trabajos posteriores. Por esto, sería conveniente explorar la evolución de la acidez del catalizador identificando la variación de ácidos Brønsted y Lewis entre cada ciclo reacción-regeneración, en vez de únicamente entre cada carga. La razón de esta sugerencia es que aún no se han podido detectar las condiciones idóneas para que nuestro catalizador sea selectivo a TMP ni tampoco la razón por la cual

después de varios ciclos el catalizador ya no alquila. De querer llevar a cabo esto sería importante tomar muestras del sólido entre cada uno de los ciclos, lo que llevaría a hacer modificaciones en el equipo experimental. Estas modificaciones podrían ser el precedente para mejorar la estabilidad del catalizador durante la operación y poder obtener productos desde el inicio de la reacción a cualquier temperatura.

Finalmente, dado que se intenta proponer un proceso que se pueda aplicar en una refinería, es importante acercarse aún más a las condiciones reales de proceso. Para esto, es necesario emplear una concentración de reactivos mucho más alta, inclusive utilizar una alimentación líquida y finalmente utilizar alguna mezcla de reactivos parecida a la de la planta, es decir, no utilizar reactivos puros.

## Referencias

1. Feller, A.; Lercher, J. A. "*Chemistry and Technology of Isobutane/Alkene Alkylation Catalyzed by Liquid and Solid Acids*". *Adv. Catal.* 48 (2004) pp. 229-295.
2. Filippini Moya, Alejandra. "*Tesis: Catalizadores de alúmina fluorada para la producción de alquilado mediante la reacción de isobutano con butenos con especificaciones para su uso en gasolinas reformuladas*". UNAM, México, 2004.
3. Hommeltoft, S. I. "*Isobutane Alkylation recent developments and future perspectives*". *Applied Catalysis A: General* 221 (2001) pp. 421-428.
4. Mantilla-Ramírez, A; Ferrat G; Domínguez J.M; Aldana, C. "*Influence of reaction parameters and comparison of fluorinated alumina and silica supports in the heterogeneous alkylation of isobutane with olefins*". *Applied Catalysis A: General* 143 (1996) pp. 203-214.
5. Meyers, Robert A. "*Handbook of petroleum refining processes*". Nueva York, McGraw Hill, 1936, pp.1-10 a 1-32.
6. Moreno, M.; Rosas, A; Alcaráz, J;; Hernández, M. "*Identification of the active acid sites of fluorinated alumina catalysts dedicated to n-butene/isobutane alkylation*". *Applied Catalysis A: General* 251 (2003) pp. 369-383.
7. Nassionou, G.A. Doka. "*Comparative study of coking and regeneration of HEMT and HFAU zeolitas*". *Microporous and Mesoporous Materials* 22 (1998) pp. 389-398.
8. Nivarthi, Gautam S., Feller, A.; Lercher, J. "*Alkylation of isobutane with light olefins catalyzed by zeolite beta*". *Microporous and Mesoporous Materials* 35-36 (2000) pp.75-87.
9. Platon, A. "*Solid acid characteristics and isobutane/butene alkylation*". *Applied Catalysis A: General* 282 (2005) pp. 93-100.

10. Querini, C.A.; Roa, E. " *Deactivation of solid acid catalysts during isobutane alkylation with C4 olefins*". Applied Catalysis A: General 163 (1997) pp. 199-215.
11. Zuazo, I. " *Disertación: Deactivation Routes in Zeolite Catalyzed Isobutane/2-Butene Alkylation and Regeneration Procedures*". Technische Universität München, 2004.

## **APÉNDICE 1**

### ***Siglas Utilizadas***

ASO: Acid Soluble Oil (Aceites ácidos solubles)

BET: Brunauer-Emmet-Teller

CR&L: Chemical Research Licensing

DMB: Dimetilbutano

FCC: Fluid Catalytic Cracking (Desintegración catalítica de hidrocarburos)

FID: Flame Ionization Detector (Detector de ionización de flama)

ISRI: In Situ Research Instruments

TMH: Trimetilheptano

TMP: Trimetilpentano

TOS: Time on Stream

TPD: Temperatura Programmed Desorption (Desorción a temperatura programada)

UOP: Universal Oil Products

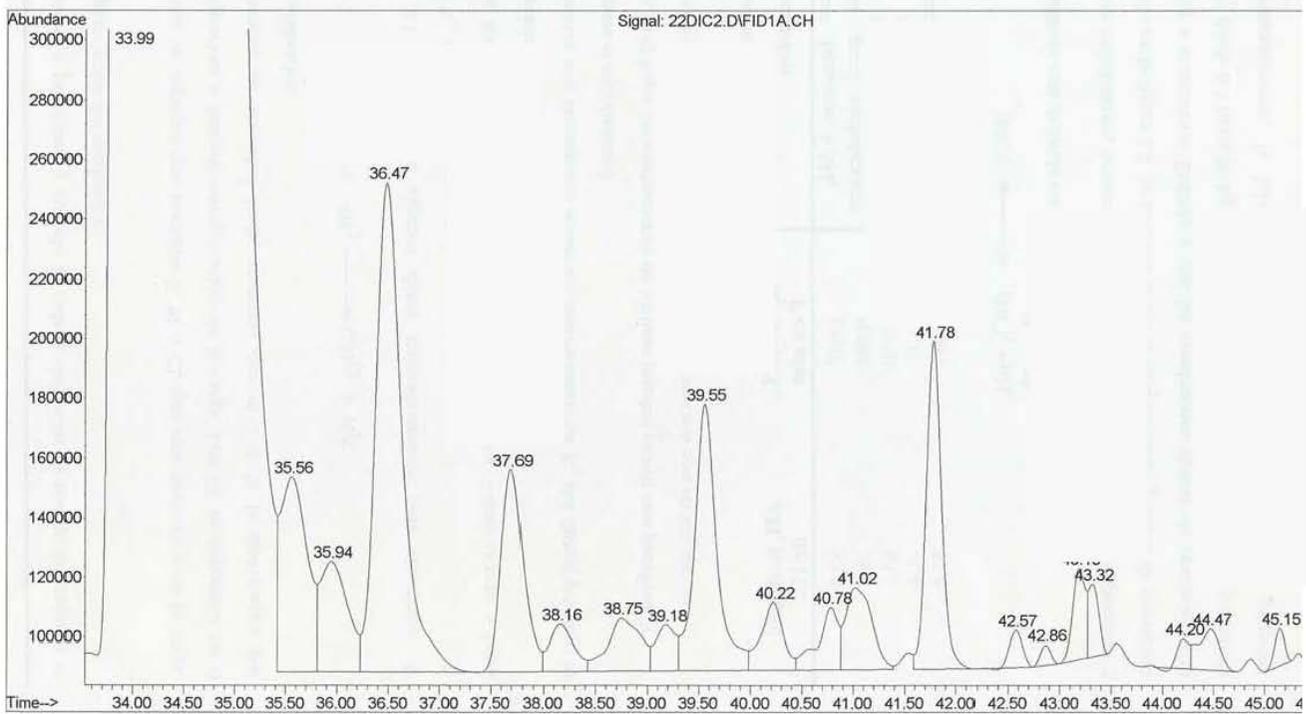
USAI: Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación

WHSV: Weight Hourly Space Velocity

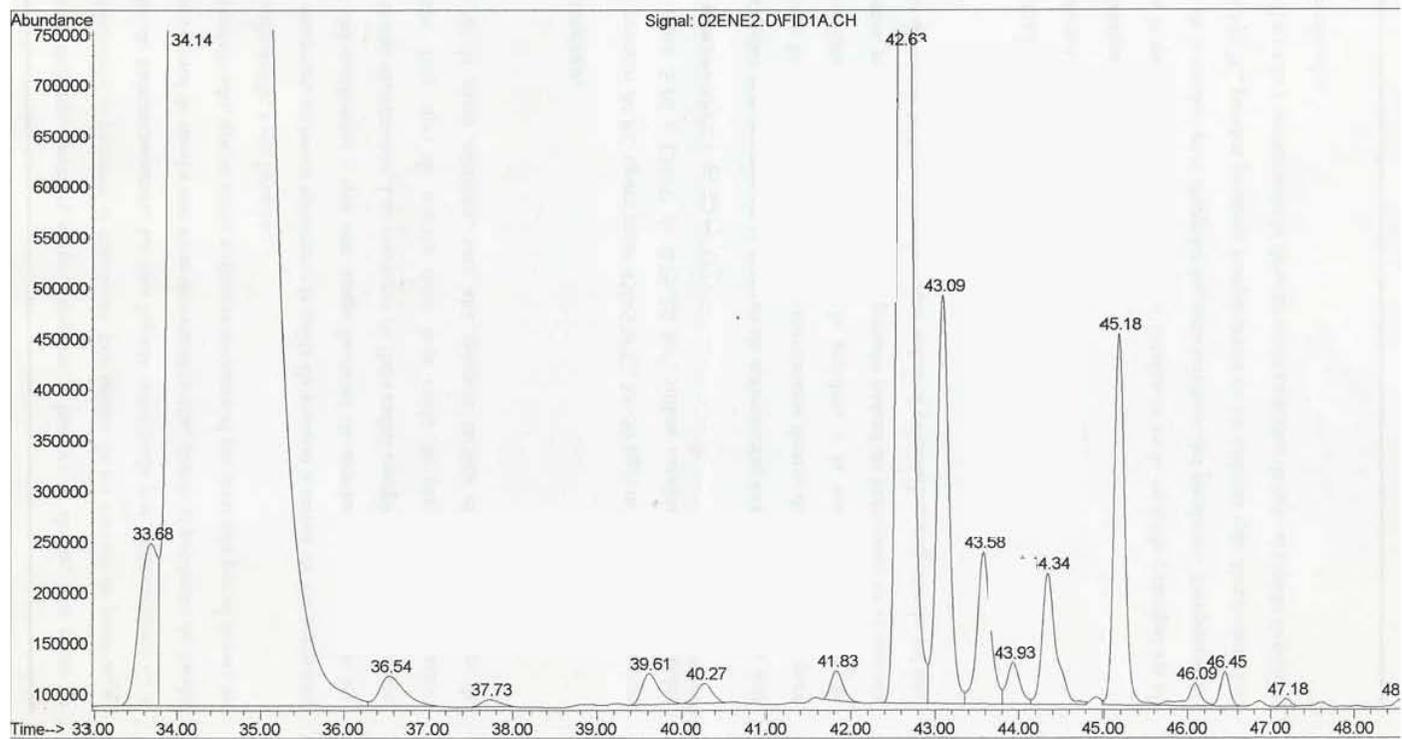
**APÉNDICE 2**  
***Ejemplo de Cromatograma***

Cromatograma de reacción a 135°C a un tiempo de reacción de 360 minutos (6 horas)

File : D:\MSDCHEM\1\DATA\RG02\22DIC2.D  
Operator : LR  
Acquired : 22 Dec 2006 14:00 using AcqMethod ALKYL  
Instrument : Instrumen  
Sample Name: TOS= 360 min  
Misc Info : T=135 °C; split 1; P= 58.7 psig  
Vial Number: 1



File : D:\MSDCHEM\1\DATA\RG02\02ENE2.D  
Operator : LR  
Acquired : 2 Jan 2007 12:56 using AcqMethod ALKYL  
Instrument : Instrumen  
Sample Name: TOS= 250 min  
Misc Info : T=120°C; split 0.5; P= 5.3 psi  
Vial Number: 1



Cromatograma de reacción a 120°C a un tiempo de reacción de 250 minutos (4 horas)