



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
INGENIERIA

FACULTAD DE QUIMICA

DIMERIZACION CATALITICA DE ISOAMILENOS

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERIA**

INGENIERIA QUIMICA - PROCESOS

P R E S E N T A :

**I.Q. RAUL MONTESANO LOPEZ**

TUTOR:

**DR. MARTIN GUILLERMO HERNANDEZ LUNA**

2009





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: Dr. Pedro Roquero Tejeda  
Secretario: Dra. Aida Gutiérrez Alejandre  
Vocal: Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita  
1<sup>er.</sup> Suplente: M. C. Carlos Guzmán de las Casas  
2<sup>do.</sup> Suplente: Dr. Martín Guillermo Hernández Luna

**Lugar donde se realizó la tesis:**

Laboratorio 223. Conjunto E. Departamento de Ingeniería  
Química. Facultad de Química. UNAM.

**Tutor de tesis:**

---

Dr. Martín Guillermo Hernández Luna

**Sustentante:**

---

I.Q. Raúl Montesano López

## **Agradecimientos**

A mi mamá, a mi tía y a Ana: Por limitaciones del español –o por limitaciones mías al usarlo-, no encuentro palabras para expresar la totalidad de mi agradecimiento. Las quiero muchísimo.

A mi papá: Gracias por tu apoyo incondicional y por ayudarme a cumplir mis sueños. Gracias por todo el amor. Te quiero y estoy muy orgulloso de que seas mi papá.

A Diana por todo el amor y el apoyo. Por compartir todos los momentos: alegres, estresantes, tristes... aunque a tu lado es muy raro que haya momentos tristes. Por tus valiosos comentarios y por tu ayuda para realizar esta tesis.

A mi tío Javier por su apoyo durante toda mi formación profesional y por las sugerencias hechas a los borradores de esta tesis.

A mis amigos y amigas por acompañarme, aconsejarme y enseñarme.

Al Dr. Martín Hernández Luna por su asesoría para elaborar esta tesis. Por todos los conocimientos, por el apoyo y por los consejos brindados.

Al Dr. Jorge Alcaráz por compartir sus conocimientos conmigo. Por toda la ayuda al realizar las pruebas experimentales, investigación teórica y análisis de los resultados.

A los miembros del jurado por la amabilidad que siempre mostraron. Por sus valiosos comentarios, su disponibilidad y su comprensión.

A la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México.

A CONACYT por el apoyo económico que hizo posible que finalizara mis estudios de posgrado.

**A toda mi familia,**

**A Diana,**

*"On s'envolera du même quai  
les yeux dans les mêmes reflets  
pour cette vie et celle d'après  
tu seras mon unique projet"*

# Índice

	Página
<b>Resumen</b>	1
<b>Introducción</b>	2
<b>Objetivos</b>	4
<b>Lista de símbolos</b>	5
<b>1. Aspectos relevantes de la dimerización de isoamilenos</b>	
1.1 Importancia industrial de los diisoamilenos	8
1.2 Antecedentes en el estudio de la dimerización de isoamilenos	13
1.3 Mecanismo de dimerización de olefinas	15
1.4 Alúmina fluorada como catalizador	17
1.5 Resinas de intercambio iónico como catalizadores	19
1.6 Reacciones de dimerización catalizadas por metales	24
Referencias	25
<b>2. Preparación, caracterización y equipo de evaluación de los catalizadores</b>	
2.1 Catalizadores: preparación, características y tratamiento	30
2.1.1 Alúmina fluorada	30
2.1.2 Amberlyst 15	32
2.2 Pruebas de actividad catalítica	33
2.2.1 Descripción del sistema de experimentación	33
2.2.2 Procedimiento experimental	35
2.2.3 Monitoreo del desempeño catalítico	37
2.3 Pruebas de caracterización del catalizador	38
2.3.1 Adsorción de nitrógeno	38
2.3.2 Quimisorción de amoníaco	39
Referencias	39

<b>3. Identificación y cuantificación de productos</b>	
3.1 Identificación de productos	41
3.1.1 Detección selectiva de masas (GC-MSD)	41
3.1.2 Método topológico semi-empírico	43
3.1.3 Inyección de olefinas patrón	44
3.2 Análisis cuantitativo	45
3.2.1 Análisis de la corriente de salida del reactor	45
3.2.2 Estándar interno	46
Referencias	48
<b>4. Estudio de la actividad catalítica de la alúmina fluorada en la dimerización de isoamilenos</b>	
4.1 Desempeño de la alúmina en presencia de isopentano	50
4.2 Conversión, selectividad y estabilidad catalítica de la alúmina fluorada	54
4.3 Balance de materia: concordancia con el esquema de reacción	58
4.4 Determinación de los parámetros cinéticos de la dimerización de isoamilenos sobre alúmina fluorada con 2.5%	59
4.5 Desactivación de la alúmina fluorada	62
4.6 Regeneración de la alúmina fluorada	70
Referencias	73
<b>5. Estudio de la actividad catalítica de la resina Amberlyst 15 en la dimerización de isoamilenos</b>	
5.1 Desempeño de la resina Amberlyst 15 en presencia de isopentano	75
5.2 Análisis de la distribución de los productos	78
5.3 Determinación de parámetros cinéticos de la dimerización de isoamilenos a partir de valores de cinética inicial	83
5.4 Determinación de los parámetros cinéticos de desintegración de diisoamilenos en presencia de resina Amberlyst 15	86
5.5 Sistema de reacciones y balance de materia	91
5.6 Estabilidad catalítica de la resina Amberlyst 15	94

5.7 Comparación del desempeño catalítico entre la alúmina fluorada y la resina Amberlyst 15	97
5.8 Estudio del desempeño catalítico de la resina Amberlyst 15 intercambiada con iones sodio	100
5.9 Propuesta de un proceso continuo para la producción de diisoamilenos con alta pureza	104
5.9.1 Balance de materia de reactor catalítico tubular	104
5.9.2 Simulación de un proceso continuo para la producción de diisoamilenos	106
Referencias	108
<b>6. Conclusiones</b>	<b>112</b>
<b>Anexo A. Aspectos difusionales de las pruebas catalíticas</b>	
A.1 Transferencia de masa externa	115
A.2 Transferencia de masa interna	117
Referencias	119

## Resumen

Se llevó a cabo la dimerización en fase gas de 2-metil-2-buteno con énfasis en alimentaciones diluidas de reactivo ( $< 25\%$  mol). Los catalizadores empleados fueron la alúmina fluorada al 2.5% w/w y la resina catiónica Amberlyst 15. Los experimentos se efectuaron a temperaturas constantes de 100°C, 110°C y 120°C, en un reactor tubular de lecho fijo. La presión de operación fue de 585 mmHg en todas las pruebas. Los tiempos de contacto variaron entre 0.3 y 7.5 segundos. El desempeño de los catalizadores se monitoreó con un cromatógrafo GC-FID/MSD acoplado a la salida del reactor. Los sólidos fueron caracterizados por adsorción de  $N_2$ , quimisorción de  $NH_3$  y termogravimetría.

La distribución de productos es la misma para ambos sólidos. Los compuestos del efluente son mezclas isoméricas de olefinas de seis, nueve, diez y quince carbonos. Se propone un esquema de reacción que permite explicar las observaciones hechas. En alimentaciones de isoamilenos diluidas con i-pentano y n-heptano, las parafinas no participaron en reacción alguna ni afectaron la actividad de los catalizadores.

El análisis cinético de la dimerización permitió obtener un modelo de primer orden para la reacción sobre alúmina fluorada a 100°C. La ecuación cinética de la resina a 100°C y a 110°C resultó ser de segundo orden. Además, para este último catalizador se obtuvieron rapidezces de primer orden para la desintegración de los dímeros en hexenos y nonenos.

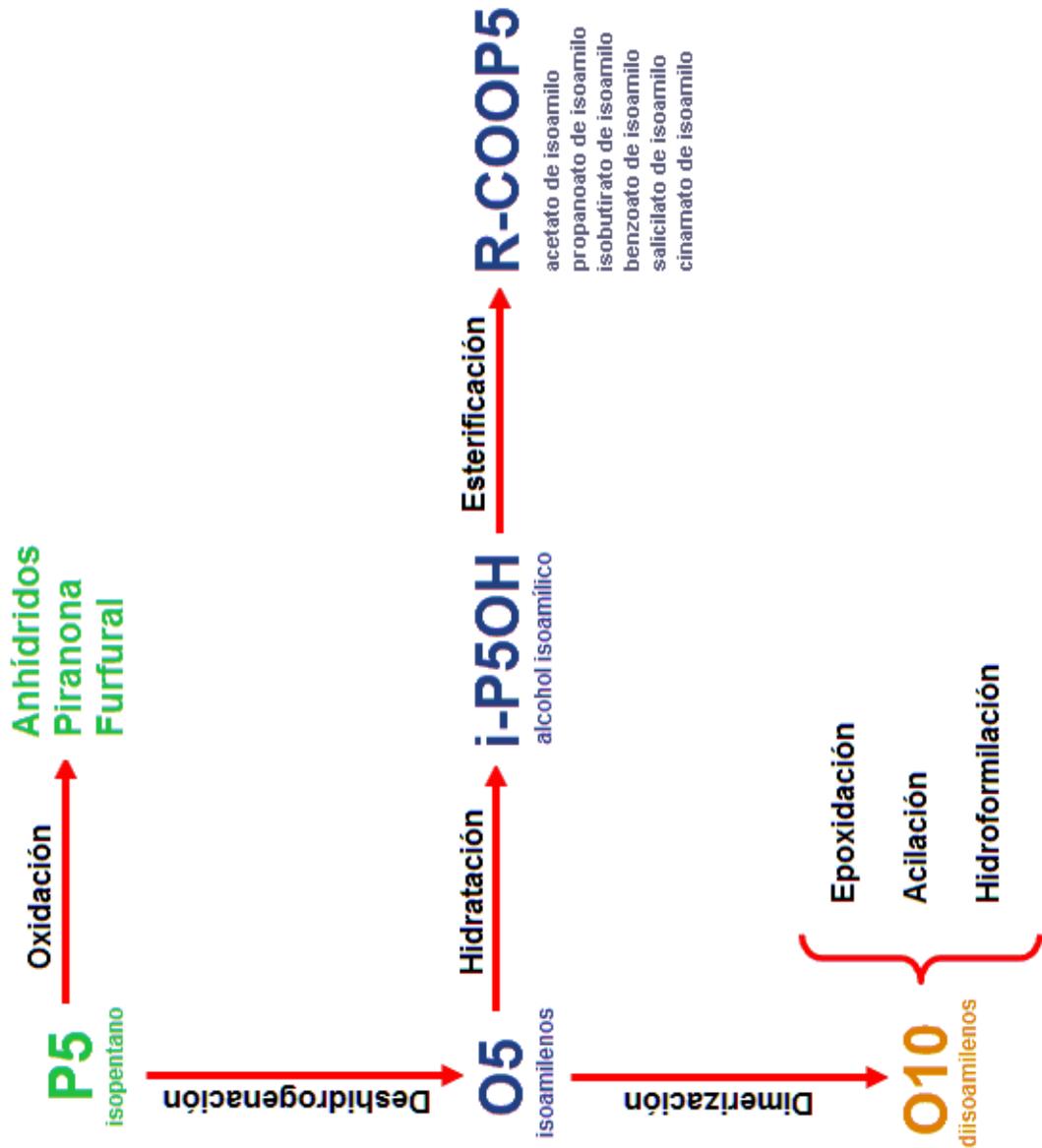
A las condiciones típicas de la experimentación, la alúmina fluorada pierde totalmente su actividad después de diez horas de estar en contacto con la corriente de alquenos. Por su parte, la conversión del Amberlyst 15 pasa de un valor inicial de 22% a 15%, con selectividades mayores a 85%, en un lapso de veintidós horas. De las dos opciones probadas, la resina de intercambio fue elegida como el catalizador adecuado para desarrollar un proceso continuo de producción de diisoamilenos debido a su lenta desactivación.

## Introducción

En la actualidad, los isómeros de pentano procedentes de la refinación del petróleo reciben aplicaciones de poca relevancia económica. La transformación química de estos compuestos permitiría obtener sustancias que son materia prima para diversos productos. Recientemente se ha desarrollado, a nivel laboratorio, un esquema de aprovechamiento de pentano cuya columna vertebral es la deshidrogenación catalítica para la producción de isoamilenos. La mezcla isomérica de olefinas que resulta de dicho proceso puede ser transformada en dímeros, alcoholes, éteres y otros compuestos útiles (figura I). En este sentido la dimerización de penteno es una de las ramas que mayor interés despierta ya que da lugar a derivados de muy alto valor comercial.

Los diisoamilenos encuentran sus principales usos en los campos de perfumería, cosméticos y saborizantes. Mediante reacciones de epoxidación, acilación, hidroformilación, entre otras, es posible obtener -a partir de los dímeros-, aditivos capaces de incrementar, modificar o matizar aromas y sabores para la elaboración de varios artículos. Actualmente dichas sustancias son extraídas de productos naturales mediante procesos costosos, presentando variaciones de calidad propias de las fuentes. Por lo anterior, la posibilidad de sintetizar los componentes fundamentales de estas formulaciones bajo estándares controlados es una opción sumamente atractiva a nivel industrial.

A pesar de que la dimerización de isoamilenos constituye una excelente área de oportunidad, existen pocos desarrollos científicos al respecto. En el presente trabajo se exploró la ingeniería de la reacción con miras a diseñar un proceso de escala industrial. Se desea emplear catalizadores de bajo costo y de fácil disponibilidad, capaces de llevar a cabo la reacción en condiciones de operación moderadas, es decir, a presión atmosférica y temperaturas entre 80°C y 120°C. La viabilidad del uso de la alúmina fluorada y la resina Amberlyst 15 fue evaluada. Las propiedades ácidas de dichos sólidos los convierten en catalizadores promisorios. El estudio realizado permitió sentar las bases para la producción de diisoamilenos en una planta piloto.



**Figura I.** Transformaciones químicas involucradas en el esquema global de aprovechamiento de isopentano

## Objetivos

En el presente trabajo se explora el desempeño de la alúmina fluorada y de la resina catiónica Amberlyst 15 para evaluar la viabilidad de su uso como catalizadores en un proceso continuo de dimerización de isoamilenos. Dichos alquenos son obtenidos en la deshidrogenación catalítica de isopentano. La información aportada servirá para sentar las bases de ingeniería de la reacción, a fin de escalar el estudio a nivel de planta piloto. Se busca contrastar las ventajas y desventajas operativas de ambos catalizadores mediante pruebas -realizadas a nivel laboratorio- que reproduzcan lo más fielmente posible las condiciones que se prevén para el proceso industrial. Con estas perspectivas, los objetivos particulares planteados son:

- Determinar las transformaciones químicas que ocurren en presencia de los catalizadores, empleando alimentaciones de isoamilenos diluidos en isopentano. Establecer un esquema de reacción validado por una rigurosa cuantificación de los compuestos en el efluente.
- Realizar un estudio preliminar de la cinética de la dimerización de isoamilenos en fase gas, sobre alúmina fluorada y resina Amberlyst 15. Determinar los parámetros cinéticos de las reacciones involucradas.
- Comparar la estabilidad catalítica de ambos materiales.
- Simular, a partir de la información generada, un proceso industrial empleando el catalizador más adecuado de los dos que se probaron.

## Lista de símbolos

<b>A15</b>	Resina catiónica Amberlyst 15
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-F</b>	Alúmina impregnada con 2.5% peso de flúor
<b>A'</b>	Área externa de la partícula catalítica [m <sup>2</sup> ]
<b>a'</b>	Área superficial específica de la partícula catalítica [m <sup>-1</sup> ]
<b>C<sub>i</sub></b>	Concentración molar del componente i [mol·L <sup>-1</sup> ]
<b>c<sub>b</sub></b>	Concentración de reactivos en el seno del fluido [mol·m <sup>-3</sup> ]
<b>c<sub>s</sub></b>	Concentración de reactivos en la superficie del catalizador [mol·m <sup>-3</sup> ]
<b>D1</b>	3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno
<b>D2</b>	2,3,4,4-tetrametil-2-hexeno
<b>D3</b>	2,6-dimetil-7-octeno
<b>D4</b>	3,4,4,5-tetrametil-2-hexeno
<b>D5</b>	2,4,6-trimetil-3-hepteno
<b>D<sub>AB</sub></b>	Difusividad molecular del gas. Isoamilenos en nitrógeno [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
<b>D<sub>K</sub></b>	Difusividad Knudsen de los reactivos [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
<b>D<sub>ef</sub></b>	Difusividad efectiva de los reactivos [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
<b>d<sub>p</sub></b>	Diámetro de la partícula catalítica [m]
<b>F<sup>o</sup><sub>i</sub></b>	Flujo molar de alimentación del componente i [mol·min <sup>-1</sup> ]
<b>F<sub>i</sub></b>	Flujo molar del componente i [mol·min <sup>-1</sup> ]
<b>F<sub>Ri</sub></b>	Factor de respuesta teórico
<b>G</b>	Energía libre de Gibbs [J·mol <sup>-1</sup> ]
<b>I<sub>r</sub></b>	Índice de retención cromatográfico
<b>k<sub>m</sub></b>	Coefficiente de transferencia de masa [m·s <sup>-1</sup> ]
<b>k<sub>p</sub></b>	Constante de rapidez cinética en términos de las presiones parciales
<b>k<sub>i</sub>'</b>	Constante cinética de coquización
<b>K<sub>i</sub></b>	Constante de adsorción del compuesto i
<b>L</b>	Longitud característica del catalizador [m]
<b>M<sub>AB</sub></b>	Masa molecular promedio

$n_H/n_C$	Cociente de hidrógenos y carbonos en las moléculas de coque
$n$	Orden de la reacción
<b>O5</b>	Mezcla isomérica de olefinas de cinco carbonos (isoamilenos)
<b>O6</b>	Mezcla isomérica de olefinas de seis carbonos
<b>O9</b>	Mezcla isomérica de olefinas de nueve carbonos
<b>O10</b>	Mezcla isomérica de olefinas de diez carbonos (diisoamilenos)
<b>P5</b>	Isopentano
<b>P7</b>	n-heptano
<b>P</b>	Presión de operación [atm]
$P^{\circ}_D$	Presión de vapor de los dímeros [mmHg]
$P^{\circ}_i$	Presión parcial inicial del componente i [atm]
$P_i$	Presión parcial del componente i [atm]
<b>Q</b>	Flujo volumétrico [ $L \cdot \text{min}^{-1}$ ]
<b>q</b>	Concentración de sitios ácidos bloqueados [ $\text{mmol H}^+/\text{g}_c$ ]
$q^{\circ}$	Concentración de sitios ácidos bloqueados en el catalizador totalmente desactivado [ $\text{mmol H}^+/\text{g}_c$ ]
$r_c$	Rapidez de desactivación del catalizador [ $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ]
$r_c^{\circ}$	Rapidez inicial de desactivación del catalizador [ $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ]
$r_i$	Rapidez de consumo o formación del compuesto i [ $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ]
$r_j$	Ecuación de rapidez global de la reacción j [ $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ]
$r_{\text{obs}}$	Rapidez de reacción observada por unidad de volumen de la partícula catalítica [ $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
<b>R</b>	Constante universal de los gases; $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
<b>T</b>	Temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ]
<b>TOS</b>	Tiempo de reacción [min]
$t_r$	Tiempo de retención cromatográfico [min]
<b>u</b>	Velocidad del fluido [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$V_A$	Volumen molar líquido de los diisoamilenos [ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
$V_p$	Volumen de la partícula catalítica [ $\text{m}^3$ ]
$w_i$	Fracción masa del componente i

<b>W</b>	Masa del catalizador [g]
<b>W/F<sub>05</sub></b>	Tiempo de residencia en el reactor catalítico [g·min·mol <sup>-1</sup> ]
<b>x</b>	Conversión molar del reactivo
<b>z<sub>i</sub></b>	Fracción mol del componente i en la alimentación

*Números adimensionales*

<b>Ca</b>	Número de Carberry
<b>Re<sub>p</sub></b>	Número de Reynolds de la partícula
<b>Sc</b>	Número de Schmidt
<b>Sh</b>	Número de Sherwood

*Letras griegas*

<b>γ</b>	Parámetro de Voorhies
<b>ε</b>	Porosidad
<b>ε<sub>j</sub></b>	Avance de la reacción j [mol·min <sup>-1</sup> ]
<b>η</b>	Factor de efectividad
<b>μ</b>	Viscosidad dinámica del gas que se difunde [kg·m <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
<b>ν<sub>ij</sub></b>	Coefficiente estequiométrico del componente i en la reacción j
<b>ρ</b>	Densidad de los diisoamilenos en fase líquida [g·cm <sup>-3</sup> ]
<b>ρ<sub>p</sub></b>	Densidad de la partícula catalítica [g·cm <sup>-3</sup> ]
<b>σ</b>	Tensión superficial de los diisoamilenos [dina·cm <sup>-1</sup> ]
<b>σ<sub>AB</sub></b>	Longitud característica de las moléculas que se difunden [Å]
<b>τ</b>	Tortuosidad
<b>φ</b>	Módulo de Thiele
<b>Δn<sub>i</sub> <sub>j</sub></b>	Cantidad de sustancia de i por unidad de tiempo que se transforma en la reacción j [mol·min <sup>-1</sup> ]
<b>Φ</b>	Módulo de Wheeler-Weisz
<b>Ω<sub>D</sub></b>	Integral de colisión de difusión

# 1. Aspectos relevantes de la dimerización de isoamilenos

## 1.1 Importancia industrial de los diisoamilenos

Los dímeros de isoamileno son empleados como materia prima en la producción de sustancias con un alto valor comercial y muy demandadas por las industrias de saborizantes, perfumería, entre otras. Actualmente dichos compuestos se obtienen a partir de aceites naturales mediante costosos procesos de extracción. Asimismo, la calidad de estos productos es objeto de variaciones usuales en las fuentes de donde proceden. Por esto, desde hace varios años existen esfuerzos por lograr sintetizar en laboratorios sustancias que puedan sustituir a los productos naturales en sus diversas aplicaciones. De este modo sería posible aumentar la oferta, manteniendo estándares de calidad adecuados y proveyendo de propiedades uniformes a los artículos terminados.

En la industria de los saborizantes, la síntesis de cetonas y oxotiolanos a partir de mezclas de diisoamilenos da lugar a productos químicos capaces de proporcionar (modificar, aumentar o enfatizar) sabores y aromas en artículos comestibles o medicinales. Estas sustancias son estables, no tóxicas y pueden formar parte de los consumibles sin disminuir la contribución del resto de los ingredientes y sin participar con matices no deseados en las formulaciones. Se prefiere que las composiciones empleadas ocurran en la naturaleza de modo que la seguridad de ingestión pueda ser reconocida fácilmente. Entre los aditivos más importantes, sintetizados a partir de mezclas de dímeros, se encuentran los sabores de ron con pasas, caramelo, vainilla, floral, cilantro, frutal, cedro, pasa y balsámico cuyas principales aplicaciones se encuentran en la fabricación de tabaco, gomas de mascar, helados y yogurts.<sup>1,2,3</sup>

En perfumería son de gran interés las cetonas, aldehídos insaturados, epóxidos y alcoholes derivados de alquenos de diez carbonos. Dichas sustancias proveen aromas como madera, cítrico, floral, pino, cedro, pachulí,

## 1. Aspectos relevantes de la dimerización de isoamilenos

herbal, entre otros. La estabilidad y durabilidad de los matices aromáticos que se incorporan en las formulaciones los hacen sumamente útiles en la fabricación de jabones sólidos y líquidos (aniónicos, catiónicos y no-iónicos), polvos cosméticos, preparaciones para cabello así como aditivos suavizantes.<sup>1,2,3,4,5,6</sup>

Los diisoamilenos también son empleados en la fabricación de detergentes, herbicidas, aceites sintéticos, lubricantes y plásticos.<sup>7</sup> La tabla 1.1-1 presenta un resumen de las aplicaciones de cada derivado. La tabla 1.1-2 muestra las reacciones mediante las cuales se obtienen los derivados mencionados.

**Tabla 1.1-1.** Aplicaciones de los derivados de diisoamileno<sup>8</sup>

Proceso	Aplicaciones		
	Perfumería	Saborizantes	Otros
Epoxidación	Perfumes, colonias, detergentes, jabones, suavizantes, productos para el cabello, desodorantes y polvos cosméticos. [aroma: menta, eucalipto y madera]	-	Dioles, hidroxieteres y aminas
Acilación	Perfumes, colonias, detergentes, jabones, suavizantes, productos para el cabello, desodorantes y polvos cosméticos. [aroma: madera, cítrico, floral, incienso, oriental, uva, pino, frutal y ron]	Comestibles, goma de mascar, medicinas, tabaco y pasta de dientes. [sabor: madera, cítrico, floral, incienso, oriental, uva, pino, frutal, ron y especias]	-
Producción de aldehídos insaturados	Perfumes, colonias, detergentes, jabones, suavizantes, productos para el cabello, polvos cosméticos. [aroma: fruta, pino y floral]	-	-
Producción de olefinas ramificadas alifáticas [dioxolanos, ditiolanos, oxatiolano]	Perfumes, colonias, detergentes, jabones, suavizantes, productos para el cabello, desodorantes, polvos cosméticos. [aroma: cedro, ambar, madera, dulce y pachulí]	Comestibles, goma de mascar, medicinas, tabaco y pasta de dientes. [sabor: almendra, terroso, madera, balsámico, nuez fresca y dulce]	-
Hidroformilación	Perfumes, colonias, detergentes, jabones, suavizantes, productos para el cabello, desodorantes, polvos cosméticos. [aroma: cítrico, melón, herbal, madera y cacahuate]	-	Ácidos, detergentes y alcoholes [aldehídos] PVC [alcoholes]
Oligomerización	-	-	Aceites sintéticos y lubricantes
Producción de mercaptanos	-	-	Herbicidas y plásticos
Preparación de 3,4,5,6,6-pentametil-2-heptanol	Perfumes, colonias, detergentes, jabones, suavizantes, productos para el cabello, desodorantes y polvos cosméticos. [aroma: madera, ambar, especias, oriental, fresco, frutal y cítrico]	Comestibles, goma de mascar, medicinas, tabaco y pasta de dientes. [sabor: cítrico, oriental, dulce, frutal y especias]	-

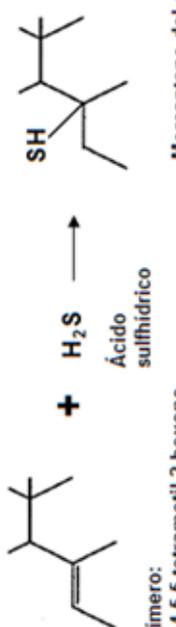
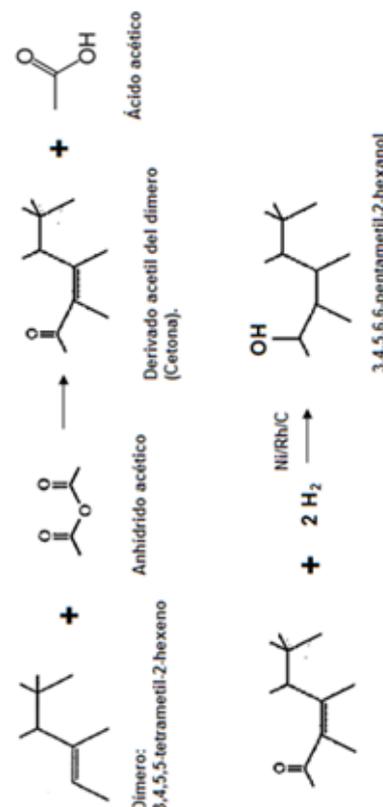
Tabla 1.1-2. Reacciones de transformación de diisoamilenos<sup>8</sup>

Proceso	Reactivo	Producto	Ejemplo de Reacción.
Epoxidación	Peroxiácido	Epóxido [C <sub>10</sub> ]	<p>Dimero: 3,4,5-tetrametil-2-hexeno</p> <p>Ácido peroxiacético</p> <p>Epóxido del dimero</p> <p>Ácido acético</p>
Aclación	Haluro de acilo Anhídrido de ácido Anhídrido de ácido mixto	Cetona ramificada insaturada	<p>Dimero: 3,4,5-tetrametil-2-hexeno</p> <p>Anhídrido acético</p> <p>Derivado acetil del dimero (Cetona).</p> <p>Ácido acético</p>
Producción de aldehídos insaturados	Formaldehído	Aldehído insaturado	<p>Dimero: 3,4,5-tetrametil-2-hexeno</p> <p>Formaldehído</p> <p>Anhídrido acético</p> <p>Éster del dimero</p> <p>Alcohol del dimero</p> <p>Aldehído insaturado del dimero</p>

Tabla 1.1-2 (cont.). Reacciones de transformación de diisoamilenos<sup>8</sup>

Proceso	Reactivo	Producto	Ejemplo de Reacción.
Producción de olefinas ramificadas alifáticas [dioxolanos, ditolanos, oxatolanos]	Óxido de alqueno alifático	Dioxolano, ditolano, oxatolano	<p>           Dimer: 3,4,5-tetrametil-2-hexeno + Anhídrido acético → Derivado acetil del dímero (Cetona) + Ácido acético            Derivado acetil del dímero (Cetona) + Propileno óxido de propileno → Propileno Ketal de acetil del dímero (Dioxolano)         </p>
Hidroformilación	CO/H <sub>2</sub> [Aldehídos] 2CO/H <sub>2</sub> [Alcoholes]	Aldehídos y alcoholes ramificados [C <sub>11</sub> ]	<p>           Dimer: 3,4,5-tetrametil-2-hexeno + CO + H<sub>2</sub> → Aldehído del dímero [Dioundecanal]            Dimer: 3,4,5-tetrametil-2-hexeno + CO + 2 H<sub>2</sub> → Alcohol del dímero [Dioundecanol]         </p>

Tabla 1.1-2 (cont.). Reacciones de transformación de diisoamilenos<sup>8</sup>

Proceso	Reactivo	Producto	Ejemplo de Reacción.
Oligomerización	Isoamileno	Trímeros	$C_{10}H_{20} \xrightarrow{H^+} C_{15}H_{30}$ <p>Dímeros + <math>C_5H_{10}</math> Trímeros</p>
Producción de mercaptanos	$H_2S$	Mercaptanos	 <p>Dímero: 3,4,5-tetrametil-2-hexeno</p> <p>Ácido sulfhídrico</p> <p>Mercaptano del dímero</p>
Preparación de 3,4,5,6,6-pentametil-2-heptanol	Anhídrido de ácido / $H_2$	3,4,5,6,6-pentametil-2-heptanol	 <p>Dímero: 3,4,5-tetrametil-2-hexeno</p> <p>Anhídrido acético</p> <p>Derivado acetil del dímero (Cetona).</p> <p>Ácido acético</p> <p><math>Ni/Rh/C</math></p> <p><math>+ 2 H_2</math></p> <p>3,4,5,6,6-pentametil-2-heptanol</p>

## 1.2 Antecedentes en el estudio de la dimerización de isoamilenos

La oligomerización de isoamilenos ha recibido poca atención si se compara con los estudios que al respecto existen para el resto de las olefinas ligeras (etileno, propileno e isobuteno). Inicialmente era abordada únicamente como una reacción no deseada en la extracción de alquenos de la corriente C<sub>5</sub> de refinación para la producción de isopreno. No fue sino hasta finales de los noventa que la producción de diisoamileno cobró importancia por sus aplicaciones en perfumería, saborizantes y obtención de gasolinas limpias con alto octanaje.

La dimerización de isoamilenos fue reportada por primera vez a finales del siglo XIX y durante el primer cuarto del siglo XX. Estos estudios, realizados en presencia de ácido sulfúrico, demostraron que tanto el 2-metil-1-buteno como el 2-metil-2-buteno reaccionan para producir olefinas de diez carbonos. En la década de 1930, UOP desarrolló el proceso Catpoly para obtener gasolinas de alto octanaje a partir de alquenos del corte C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> empleando ácido fosfórico sólido como catalizador.<sup>9</sup>

Whitmore y Mosher<sup>10</sup> estudiaron la dimerización de isoamilenos y la desintegración de los productos en presencia de ácido sulfúrico durante la recuperación de pentenos en refinerías. Innes y Swift<sup>11</sup> ahondaron en las reacciones y mecanismos involucrados en el proceso, evaluando la actividad catalítica de arcillas y aluminio-silicatos en la desintegración de los dímeros.

Murphy y Lane<sup>12</sup> hicieron el primer estudio cinético de la oligomerización de 2-metil-2-buteno. Emplearon como catalizadores ácido sulfúrico y mezclas de ácidos sulfúrico y fosfórico en un intervalo de temperatura de 25-50°C. Encontraron que la dimerización sigue una cinética de primer orden y correlacionaron la rapidez de reacción con la fuerza ácida del catalizador mediante la función de acidez de Hammett.

## 1. Aspectos relevantes de la dimerización de isoamilenos

Renzi y colaboradores<sup>13</sup> describieron la dimerización homogénea de 2-metil-2-buteno usando el complejo catiónico de platino (II)  $[\text{Pt}(\text{MeCN})_4][(\text{BF}_4)_2]$  en una solución de nitrometano. Las pruebas se realizaron a 25°C y presión atmosférica, obteniéndose altas selectividades con conversiones moderadas.

Los primeros trabajos en sistemas catalizados por sólidos corresponden a los procesos patentados por Hatakeyama<sup>14</sup> con aluminio-silicatos y por Boden<sup>15</sup> con intercambiadores catiónicos. En este sentido Shah y Sharma<sup>16</sup> plantearon la cinética de dimerización catalizada por la resina Amberlyst 15 y por la arcilla Engelhard F-24. El modelo de primer orden fue explicado mediante un mecanismo Eley-Rideal.

Cruz y colaboradores<sup>17,18,19</sup> realizaron varios estudios respecto al aumento en la selectividad de la dimerización al agregar diversos alcoholes en la mezcla reaccionante. Emplearon resinas ácidas como catalizadores en pruebas por lotes en fase líquida. A partir de los resultados obtenidos concluyeron que los alcoholes se adsorben rápidamente en los sitios activos del catalizador, retardando la dimerización de amilenos y favoreciendo la producción de éteres. Una vez que la eterificación alcanza el equilibrio -lo que ocurre rápidamente- la dimerización se vuelve la reacción principal. El consumo continuo de olefina provoca la descomposición del éter en isoamileno y alcohol de acuerdo con el principio de Le Châtelier. Esto da lugar a una baja producción de éter en el proceso. Se asume que, de manera global, el efecto del alcohol es reducir la fuerza ácida de la resina.<sup>20</sup>

La investigación más importante realizada recientemente es la de Iruretagoyena.<sup>8</sup> Este trabajo, llevado a cabo en un reactor tubular en fase gas, empleó alúmina fluorada como catalizador. Se determinó la cinética de la reacción que resultó ser de primer orden. La visión global de un proceso industrial se incluyó en dicho estudio.

## 1. Aspectos relevantes de la dimerización de isoamilenos

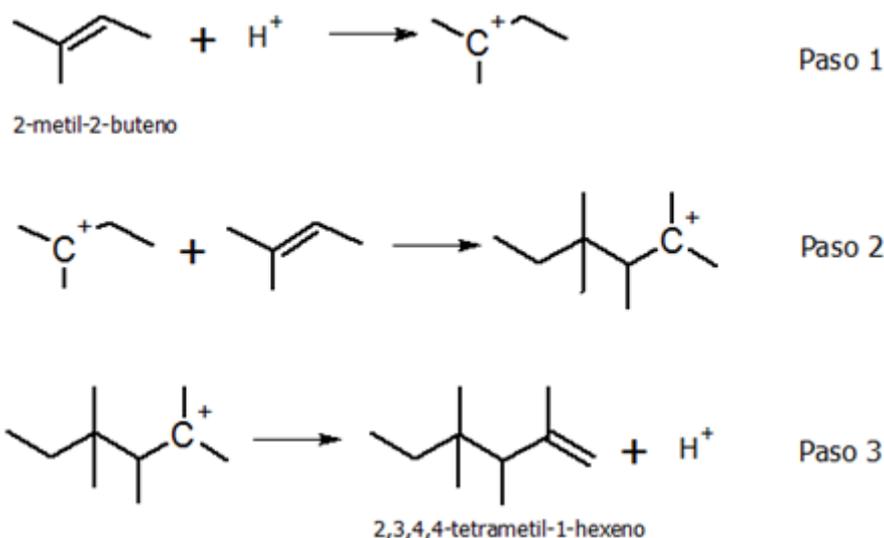
Cabe mencionar que industrialmente existen numerosos procesos de oligomerización de alquenos  $C_3-C_5$  para la producción de combustibles de alto octanaje. Los procesos catalizados por sólidos ácidos (aluminosilicatos) más comunes son: MOGD de Mobil, Selectopol de IFP e Iso-OctAne de Eni-Technology. Generalmente se requieren altas presiones ( $\approx 5$  MPa) y alimentaciones gaseosas a una temperatura cercana a  $220^\circ\text{C}$ . Recientemente IFP desarrolló el proceso Dimersol que emplea complejos de níquel en un proceso catalítico homogéneo. Asimismo, el proceso Octol de Hüls/UOP emplea níquel soportado en arcilla para oligomerizar corrientes líquidas de olefinas ligeras.<sup>21</sup>

### 1.3 Mecanismo de dimerización de olefinas

Las reacciones químicas en las cuales se enlazan repetidamente varios grupos iguales de átomos se conocen como reacciones de oligomerización. Si el número de unidades constitutivas en el producto es dos, la reacción recibe el nombre de dimerización (del griego *di* = dos; *meros* = partes). Cuando la dimerización es catalizada por ácidos, generalmente es acompañada por otras reacciones como la isomerización, la desintegración y la co-oligomerización.

Es ampliamente aceptado que la dimerización ocurre a través un mecanismo simple de ión carbonio. La primera etapa involucra la protonación de la olefina en un sitio ácido de Brønsted, obedeciendo a la regla de Markovnikov.<sup>22</sup> El carbocatión resultante puede actuar como electrófilo y reaccionar con el enlace insaturado -rico en electrones- de los alquenos presentes. La adición de monómero a través de la formación de enlaces covalentes da lugar al crecimiento de la cadena hidrocarbonada (propagación). La oligomerización termina al formarse un doble enlace en la molécula orgánica. Esto transfiere un protón hacia el catalizador y regenera al sitio ácido.<sup>23</sup> El mecanismo de reacción se ejemplifica en el esquema 1.3-1 para el 2-metil-2-buteno ( $\beta$ -isoamileno).

1. Aspectos relevantes de la dimerización de isoamilenos



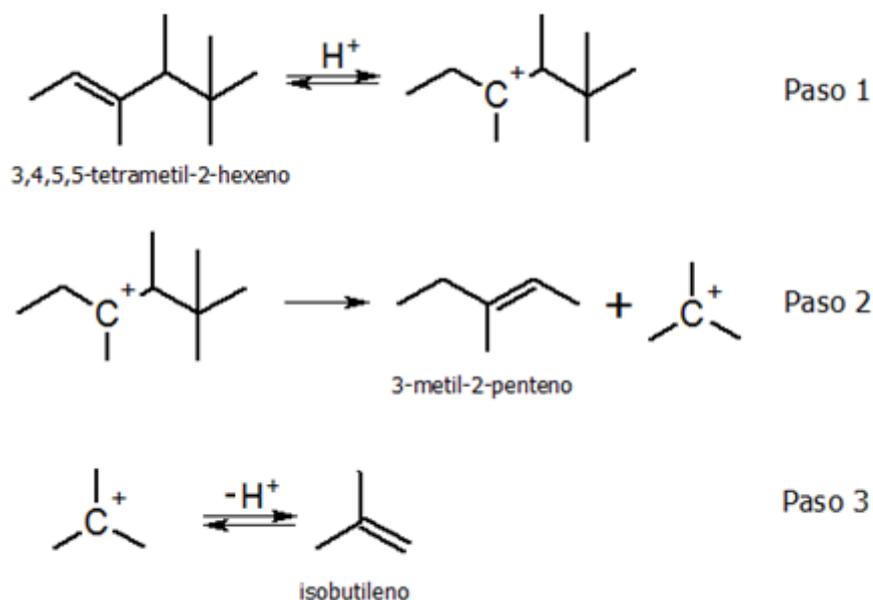
**Esquema 1.3-1.** Mecanismo general de dimerización de  $\beta$ -isoamileno<sup>11</sup>

La isomerización de los reactivos y de los productos ocurre mucho más rápidamente que la dimerización. En el desarrollo de modelos cinéticos es común asumir que los isómeros de un determinado número de carbonos están en equilibrio termodinámico. Esto permite agrupar a los productos de acuerdo con la longitud de su cadena.<sup>24</sup> Sin embargo, algunos rearrreglos en las moléculas son más complicados que otros. Por orden de dificultad creciente, se observan isomerizaciones *cis* – *trans*, de doble enlace y de cadena en presencia de catalizadores ácidos.<sup>25</sup> Debido a esto, se ha observado experimentalmente que para bajas conversiones o poca acidez del catalizador, los isómeros de cadena no alcanzan el equilibrio químico.

La desintegración de los productos ocurre también de manera importante. Para el caso de la dimerización de isoamileno se han reportado productos de desintegración desde cuatro hasta nueve carbonos, siendo los más abundantes los isómeros de hexeno y noneno.<sup>8,10,11,12,16,17</sup> Esta gama de productos puede ser explicada por la formación de un carbocatión, preferentemente terciario, tras la transferencia de un protón desde el catalizador. La desintegración posterior sigue la regla de la escisión  $\beta$ , de modo que la molécula se rompe a dos átomos de distancia del carbono cargado positivamente.<sup>25</sup> La regeneración del sitio activo ocurre de manera análoga al

## 1. Aspectos relevantes de la dimerización de isoamilenos

mecanismo de dimerización. Lo anterior se puede apreciar claramente en el esquema 1.3-2.



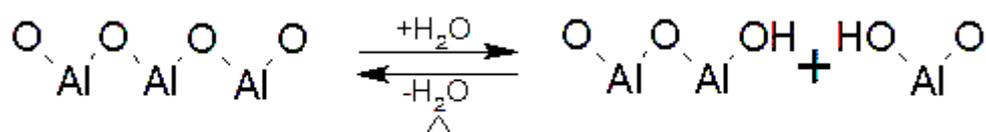
**Esquema 1.3-2.** Mecanismo de desintegración de 3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno<sup>10,11</sup>

Al menos dos de los productos principales de la dimerización de isoamilenos (ver sección 4.1), el 3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno y el 3,4,4,5-tetrametil-2-hexeno, dan lugar a cadenas de cuatro y seis carbonos durante su desintegración.<sup>11</sup> El hecho de que en las mezclas de productos reportadas haya poca cantidad de C<sub>4</sub> y gran abundancia de C<sub>9</sub> permite suponer la adición por co-oligomerización de un isoamileno al isobuteno formado.

### 1.4 Alúmina fluorada como catalizador

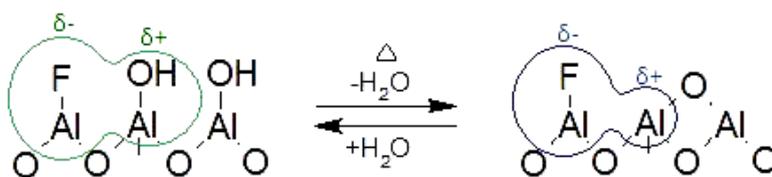
La alúmina es un sólido amorfo o cristalino con fórmula condensada Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta gran área superficial (cerca a 250 m<sup>2</sup>/g), lo que la hace atractiva para la catálisis heterogénea gas-sólido. Sin embargo, la alúmina pura es sólo ligeramente activa para catalizar reacciones orgánicas debido a su poca fuerza ácida. La fuerza ácida se define como la habilidad de cambiar una base orgánica neutra, adsorbida sobre el sólido, en la forma ácida conjugada correspondiente. Esto puede ocurrir por la transferencia de un protón desde un sitio ácido de Brønsted, o por la transferencia de un par electrónico de una molécula adsorbida a un sitio ácido de Lewis.<sup>26</sup>

La superficie de la alúmina está formada por cationes metálicos no-coordinados que actúan como ácidos de Lewis. En general, en todos los óxidos metálicos no estequiométricos, estas insaturaciones son tan reactivas que de manera inmediata adsorben agua del ambiente. De este modo, la acidez Lewis desaparece completamente, dando lugar a la formación de grupos -OH superficiales. Estos hidroxilos no presentan acidez fuerte pero son potencialmente sitios Brønsted. El proceso anteriormente descrito se muestra en la figura 1.4-1.



**Esquema 1.4-1.** Reacciones interfaciales  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ <sup>27</sup>

Se ha encontrado experimentalmente que la incorporación de flúor en la alúmina por adsorción de gas o por impregnación con sales fluoradas aumenta la actividad catalítica de ésta en reacciones de isomerización, alquilación, oligomerización y desintegración.<sup>28</sup> El efecto de esta modificación consiste en incrementar la fuerza ácida del catalizador, si bien no se aumenta el número total de sitios activos.<sup>26</sup> El halógeno sustituye preferentemente a los grupos hidroxilos más básicos de la superficie, con lo cual se introduce una densidad de carga que polariza la red.<sup>29</sup> Debido a su electronegatividad, el flúor incorporado atrae a los electrones de los átomos de aluminio circundantes, lo que provoca una densidad de carga positiva que resulta en una mayor acidez de los sitios Lewis. Esta polarización influye también la vibración de los grupos hidroxilo superficiales, otorgándoles acidez tipo Brønsted. La figura 1.4-2 esquematiza dicho fenómeno.



**Esquema 1.4-2.** Reacciones interfaciales  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}/\text{H}_2\text{O}$ . [Adaptada de referencia 28]

La acidez Brønsted en la alúmina fluorada ha sido revelada por estudios de infrarrojo con diferentes moléculas sonda (piridinas, benceno y dioxano). La desaparición de las bandas debidas a los grupos hidroxilo menos ácidos, y el desplazamiento de las bandas asignadas a aceptores de protones (benceno y dioxano) a frecuencias más bajas conforme se aumenta la cantidad de flúor, demuestran el fortalecimiento de sitios Brønsted debido a la fluoración.<sup>29</sup> Desplazamientos análogos se han observado durante la adsorción de CO, nitrilos y piridina en sitios apróticos, evidenciando un aumento en la fuerza ácida de Lewis.<sup>29,30,31</sup>

La fluoración de la alúmina da lugar a una reducción en área superficial atribuida a la formación de la especie  $\text{AlF}_3$ . La naturaleza de esta fase depende del tratamiento de la alúmina. Cuando la alúmina se impregna con cantidades mayores al 5% de  $\text{NH}_4\text{F}$ , se forma una cantidad considerable de la fase  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ , que se transforma durante la calcinación en  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  ( $300^\circ\text{C}$ ),  $\gamma\text{-AlF}_3$  ( $500^\circ\text{C}$ ) y finalmente  $\alpha\text{-AlF}_3$  ( $600^\circ\text{C}$ ).<sup>29</sup>

La naturaleza de los sitios activos en las reacciones de dimerización es aún motivo de debate. Sin embargo, es ampliamente aceptado que son los sitios Brønsted los que participan en la formación del ión carbonio necesario en el mecanismo. Esto ha sido demostrado por varios grupos de investigación a través de estudios de infrarrojo y por envenenamiento selectivo empleando 2,6-dimetilpiridina.<sup>32,33,34,35</sup>

## 1.5 Resinas de intercambio iónico como catalizadores

Las resinas de intercambio iónico son estructuras poliméricas tridimensionales insolubles en agua. Poseen grupos funcionales susceptibles de reemplazar sus iones por otros de la misma carga presentes en el entorno. Si el ión que se intercambia es el catión, entonces la resina es ácida; por el contrario, si se intercambia el anión la resina es básica. Existen también polímeros anfotéricos que poseen ambos grupos funcionales. El uso de estos

es sumamente específico, por ejemplo, en la separación por retardación iónica.<sup>36</sup>

Los sólidos intercambiadores de iones están integrados por dos partes esenciales: 1) la matriz polimérica, que estructura al sólido y 2) el grupo funcional, que aporta el ión intercambiable (contraión). Las propiedades del material derivan de la combinación de ambas características. Para los fines del presente trabajo son de interés las resinas catiónicas con  $H^+$  como contraión. Las propiedades ácidas de estos materiales hacen posible su uso como catalizadores en una amplia variedad de reacciones orgánicas como alquilación, dimerización, esterificación, eterificación, entre otras.<sup>37</sup>

### 1.5.1 Clasificación de las resinas de intercambio catiónico

Por lo general, los intercambiadores iónicos se clasifican de acuerdo con los grupos funcionales presentes y a la estructura de la matriz.

#### a) Clasificación por grupos funcionales

La facilidad con la que un sitio Brønsted cede protones se conoce como fuerza ácida.<sup>38</sup> La fuerza ácida depende de la naturaleza química del grupo funcional unido a la matriz polimérica. La clasificación de las resinas respecto al grupo ionógeno presente se muestra en la tabla 1.5.1-1.

**Tabla 1.5.1-1.** Tipos de resinas catiónicas según los grupos funcionales<sup>39,40</sup>

Tipo de resina	Grupo funcional	Ácido comparable	Ejemplo
Ácido débil	$-COO^-H^+$	$CH_3COOH$	Amberlite IRC-84
Ácido fuerte	$-SO_3^-H^+$ <sup>A</sup>	$H_2SO_4$ (40%)	Amberlyst 15
Superácido	$-SO_3^-H^+$ <sup>B</sup>	$H_2SO_4$ (100%)	Nafion

<sup>A</sup> Matriz polimérica estireno - divinilbenceno

<sup>B</sup> Matriz polimérica tetrafluoretileno - alquil-vinil-éter perfluorado

## 1. Aspectos relevantes de la dimerización de isoamilenos

### b) Clasificación por estructura de la matriz<sup>41</sup>

Por la morfología de la red polimérica las resinas de intercambio se clasifican en: 1) tipo gel o microrretícula (poros 0.5 – 20 nm) y 2) macroporo o macrorretícula (poros 20 – 200 nm).

Los geles presentan una densidad polimérica homogénea en toda la red. Aunque regularmente no poseen una estructura porosa definida, los espacios vacíos entre las cadenas hidrocarbonadas de escala nanométrica se conocen como poros. Si la resina está en solución, el solvente llena los huecos y la estructura porosa es apreciable. Por el contrario, cuando el gel está seco los poros colapsan y desaparecen.

Las resinas macroporosas tienen una estructura heterogénea con dos fases diferenciables: 1) a escala nanométrica las cadenas poliméricas son densas, con una estructura idéntica a la de los geles; 2) a escala micrométrica se forman poros que no colapsan aunque la resina se seque.

Los sólidos macrorreticulares se sintetizan en presencia de un líquido inerte que disuelve al monómero pero precipita al copolímero en crecimiento. En el curso de la polimerización, la mezcla -inicialmente homogénea- se separa en dos fases: el polímero entrecruzado y el disolvente puro. Cuando se evapora el líquido ocluido en la matriz durante la precipitación, se define una estructura porosa relativamente constante en su forma. Los grupos funcionales se agregan en una etapa posterior. La sulfonación con ácido sulfúrico provee aproximadamente un grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  por anillo de benceno a la resina ( $\sim 5 \text{ meqH}^+/\text{g}$ ).<sup>42</sup> Estas resinas tienen gran aplicación en catálisis ya que su estructura de poros abiertos facilita el acceso de las moléculas de reactivo.

### 1.5.2 Propiedades de las resinas ácidas

El desempeño de los intercambiadores iónicos como catalizadores depende de las características del sólido y de las condiciones de operación.<sup>43</sup> A continuación se presentan las propiedades más comunes de las resinas ácidas.

a) Capacidad

La capacidad de intercambio nominal es el número de equivalentes de  $H^+$  por unidad de peso de resina seca y es un parámetro constante para cada intercambiador. Sin embargo, el número real de iones intercambiables depende del medio en el cual se encuentre el sólido. Por esto, se define la capacidad aparente como el número de equivalentes de contraión intercambiables por unidad de peso de resina a las condiciones de operación.<sup>39</sup>

La capacidad de una resina está determinada por el número de grupos funcionales unidos a la matriz polimérica.

b) Grado de entrecruzamiento

Cuando una resina lineal o ramificada es puesta en contacto con un solvente, las interacciones del sólido con las moléculas circundantes dan lugar a su disolución. Para evitar esto, la matriz se prepara a partir de monómeros vinílicos y divinílicos (copolimerización) que se entrecruzan.<sup>44</sup> Entre mayor sea el entrecruzamiento más estable será la matriz pero habrá una menor cantidad de sitios disponibles para los grupos ionógenos, lo que se traduce en una menor capacidad de intercambio.

c) Grado de dilatación

La afinidad de los solventes ya sea hacia la matriz polimérica (hidrofóbica) o hacia los grupos funcionales (hidrofílicos), da lugar a interacciones que provocan deformaciones en la estructura de las partículas. Las deformaciones suelen observarse como una dilatación de la red polimérica. Si las moléculas del disolvente son polares, tenderán a solvatar los grupos ionógenos, pero no interactuarán con la matriz. Esto da lugar a tensiones dentro de la red que se traducen en un aumento en el volumen de la resina.

## 1. Aspectos relevantes de la dimerización de isoamilenos

En el caso de que el disolvente sea orgánico existirá afinidad de las moléculas en solución hacia la matriz debido a interacciones de London. Por otro lado, la resina -que puede ser vista como una solución concentrada de iones- tiene la tendencia de diluirse a sí misma adsorbiendo solvente del medio. Esto se debe a la existencia de una diferencia de presión osmótica entre el interior del intercambiador y la solución externa.<sup>36,45,46,47</sup>

El grado de dilatación de la resina es afectado por varios factores como el tipo de polímero, el grado de entrecruzamiento, la presencia y tipo de grupos funcionales, la naturaleza química y la composición del solvente, así como por la temperatura del sistema<sup>47</sup>. La dilatación hace posible el intercambio de iones en sitios funcionales inaccesibles cuando la partícula está seca. Así se provoca un aumento en la capacidad de intercambio del sólido que se aprecia principalmente en geles.<sup>39,41</sup>

### 1.5.3 Catálisis con resinas de intercambio catiónico

Las propiedades catalíticas de las resinas de intercambio iónico son ampliamente conocidas y aprovechadas desde hace varios años. Encuentran su mayor aplicación en reacciones orgánicas catalizadas por ácidos debido a la presencia de grupos  $H^+$ . Además, su porosidad y dilatación ofrecen suficiente superficie de contacto de modo que incluso moléculas orgánicas grandes pueden acceder a los sitios activos en el interior de las partículas. En este sentido debe ponerse especial atención en los intercambiadores del tipo Amberlyst de Rohm and Haas Co., que por su estructura macrorreticular resultan adecuados para catálisis heterogénea en sistemas no acuosos.<sup>46</sup>

La catálisis de reacciones acuosas con sólidos intercambiadores puede ser explicada en términos de la actividad de los contraiones de manera análoga a la catálisis por ácidos disueltos.<sup>48</sup> Los grupos ionógenos en contacto con un líquido polar se disocian, de modo que el mecanismo de la reacción es muy similar al de un catalizador electrolítico en un sistema homogéneo. En caso de

## 1. Aspectos relevantes de la dimerización de isoamilenos

que no exista exceso de disolvente, los grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  permanecen anclados a la red actuando como sitios catalíticos en sólidos.<sup>42</sup>

Para reacciones de gases y vapores sobre resinas, el mecanismo común es la formación de un carbocatión previa adsorción de los hidrocarburos sobre los sitios activos. Aunque existe controversia respecto a si en verdad se forman iones carbonio o si solamente las moléculas se polarizan, es un hecho que existe transferencia de protones desde el sólido hacia el reactivo y viceversa. Este carácter Brønsted es la característica principal que permite a las resinas catiónicas actuar como catalizadores.<sup>48</sup>

El uso de resinas de intercambio en catálisis presenta grandes ventajas operativas. Entre los beneficios más importantes están: 1) el producto puede ser separado del catalizador por simple filtración; 2) se puede operar de manera continua; 3) no se requiere de equipos anticorrosión comunes en los sistemas homogéneos catalizados por ácidos; 4) se obtienen selectividades y conversiones aceptables; 5) las resinas pueden ser utilizadas repetidamente y en caso de contaminación o desactivación por residuos orgánicos, estos pueden ser fácilmente removidos lavando con solventes adecuados.<sup>39,49</sup> Entre las limitaciones que presentan dichos sólidos se encuentra su temperatura máxima de operación ( $130^\circ\text{C}$ ). Más allá de este límite se produce la degradación química de la resina. Por otro lado, no pueden catalizar reacciones donde estén presentes agentes fuertemente oxidantes pues provocan la ruptura de los enlaces cruzados de la matriz.<sup>36</sup> Finalmente, en algunas reacciones de adición se ha observado la obstrucción irreversible de los poros.<sup>49</sup>

### 1.6 Reacciones de dimerización catalizadas por metales.<sup>23,24</sup>

No todas las reacciones de dimerización son catalizadas por ácidos. El uso de iones metálicos ha arrojado resultados experimentales positivos tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos. En particular, los catalizadores sólidos de níquel preparados por impregnación de alúmina, sílice, zeolitas o arcillas han mostrado excelente desempeño catalítico. La selectividad de estos

sistemas es controlada mediante la acidez del soporte: entre mayor sea la fuerza ácida, los oligómeros formados poseerán mayor masa molecular y el rango de hidrocarburos en los productos aumentará por favorecerse la desintegración.

El mecanismo mediante el cual los metales catalizan estas reacciones no es totalmente claro. La controversia principal estriba en la naturaleza de los sitios activos. Se ha propuesto que se trata de un ión níquel (I) coordinativamente insaturado o bien de un complejo de hidruro metálico formado durante la reacción. Independientemente de dicha naturaleza, el sitio protona al alqueno dando lugar a un complejo isoalquil-metal. El posterior crecimiento de la cadena sobre el complejo formado da lugar a la formación selectiva de dímeros. Las reacciones secundarias de desintegración y co-oligomerización ocurren en los sitios ácidos del soporte.

---

## Referencias

<sup>1</sup> Boden, R.M. Branched Ketones and their Organoleptic Uses. U.S. Patent 4346237, 1982; *Chem. Abstr.* **1983**, *98*, 8094c.

<sup>2</sup> Boden, R.M. Aliphatic Branched Olefin Dioxolanes, Dithiolanes and Oxothiolanes and their Uses in Augmenting or Enhancing the Aroma and/or Taste of Consumable Materials. U.S. Patent 4390462, 1983; *Chem. Abstr.* **1982**, *99*, 88186t.

<sup>3</sup> Boden, R.M. 3,4,5,6,6-Pentamethyl-2-heptanol, its Alkyl Homologs and their Organoleptic Uses. U.S. Patent 4391999, 1983; *Chem. Abstr.* **1983**, *99*, 121806v.

<sup>4</sup> Boden, R.M.; Bekker, L.; Schmitt, F.L.; Van, L.; Augustinus, G. Mixture of Aliphatic C10-Branched Olefin Epoxides and their Organoleptic Use in Augmenting or Enhancing the Aroma of Perfumes and/or Articles. U.S. Patent 4335009, 1982; *Chem. Abstr.* **1982**, *97*, 98176n.

<sup>5</sup> Klemarczyk, P.T.; Belko, R.P.; Boden, R.M. Unsaturated Aldehydes and their Organoleptic Uses. U.S. Patent 4374053, 1983; *Chem. Abstr.* **1983**, *98*, 160248p.

---

<sup>6</sup> Boden, R.M.; Geiger, J.H. Aliphatic C11-Branched Chain Aldehydes and Alcohols and Uses Thereof in Augmenting or Enhancing the Aroma of Perfumes, Colognes and/or Perfumed Articles. U.S. Patent 4357247, 1982; *Chem. Abstr.* **1983**, *98*, 59764d.

<sup>7</sup> Al-Jarallah A.M., *et al.* Ethylene Dimerization and Oligomerization to Butene-1 and Linear  $\alpha$ -Olefins. *Catal. Today.* **1992**; *14* : 1-47

<sup>8</sup> Iruretagoyena, D. (2009). *Dimerización de pentenos con alúmina fluorada.* Tesis: Maestría en Ingeniería. Facultad de Química-UNAM

<sup>9</sup> Schmerling L., Ipatieff V.N., The Mechanism of Polymerization of Alkenes. *Adv. Catal.* **1950**; *2* (21)

<sup>10</sup> Whitmore F.C., Mosher W.A., The Depolymerization of 3,4,5,5-tetramethyl-2-hexene and 3,5,5-trimethyl-2-heptene in Relation to the Dimerization of Isoamylenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**; *68* (281)

<sup>11</sup> Innes B. A., Swift H. E. The Cracking of Diisoamylenes, American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry **1972**; *17* (2)

<sup>12</sup> Murphy D.E., Lane P.C., Oligomerization of 2-methyl-2-butene in Sulfuric and Sulfuric-Phosphoric Acid Mixtures, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* **1975**; *14* (3)

<sup>13</sup> Renzi A.D., *et al.* Catalytic Dimerisation of Olefins by Cationic Platinum (II) Complex. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**; *47* (2)

<sup>14</sup> Hatakeyama, K.; Mamoru, Y. Oligomerization of Lower Hydrocarbons. Jpn. Patent 0124890, 1989; *Chem. Abstr.* **1990**, *112*, 59498c.

<sup>15</sup> Boden, R.M. Branched Chain Olefinic Alcohols, Thiols, Esters and Ethers, Organoleptic Uses Thereof, and Intermediates Therefor. U.S. Int. Patent 4375005, 1983; *Chem. Abstr.* **1983**, *99*, 5194v.

<sup>16</sup> Shah N. F., Sharma M. M., Dimerization of isoamylenes: Ion exchange resins and acid-treated clay as catalysts, *React. & Funct. Polym.* **1993**; *19* : 181

<sup>17</sup> Cruz V. J., Izquierdo J. F., *et al.*, Acid Ion-exchange Resins Catalysts for the Liquid-phase Dimerization/Etherification of Isoamylenes in Methanol or Ethanol Presence, *React. & Funct. Polym.* **2005**; *65* : 149-160

<sup>18</sup> Cruz V. J., Izquierdo J. F., *et al.*, Conversion, Selectivity and Kinetics of the Liquid-phase Dimerisation of Isoamylenes in the Presence of C<sub>1</sub> to C<sub>5</sub> Alcohols Catalysed by a Macroporous Ion-exchange Resin, *J. Catal.* **2006**; *238* : 330-341

<sup>19</sup> Cruz V. J., Izquierdo J. F., *et al.*, Kinetic Modelling of the Liquid-Phase Dimerization of Isoamylenes on Amberlyst 35, *React. & Funct. Polym.* **2007**; *67* : 210-224

<sup>20</sup> Honkela M. L., Krause A. O. I., Influence of Polar Components in the Dimerization of Isobutene, *Catal. Lett.* **2003**; *87* : 3-4

<sup>21</sup> Hunszinger P., *et al.*, Case history: Converting an MTBE unit to isooctane operation, *Hydrocarbon Process.* **2003**; *82* (9)

<sup>22</sup> McMurry, J. *Química Orgánica*. 3<sup>ra</sup> ed.; Thomson Internacional: México, 2005

<sup>23</sup> Corma, A., Iborra, S. (2006). Oligomerization of Alkenes. In G. Roberts, I. Kozhevnikov, E. Derouane (Ed.), *Catalysts for Fine Chemical Synthesis* (vol. 5). Weinheim, Germany: John Wiley & Sons Ltd.

<sup>24</sup> O'Connor, C.T. (1997). Oligomerization and Metathesis. In G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Ed.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (vol. 4). Sussex, England: Wiley-VCH

<sup>25</sup> Germain, J.E. *Conversión Catalítica de Hidrocarburos*. Editorial Trillas: México, 1980

<sup>26</sup> Satterfield, C.N. *Heterogeneous Catalysis in Practice*. McGraw-Hil: New York, 1980

<sup>27</sup> Trueba M., Trasatti S. P.,  $\gamma$ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *87* (4): 539-589

- 
- <sup>28</sup> Gosh A.K., Kydd R. A., Fluorine-Promoted Catalysts, *Catal. Rev.* **1985**: 3393-3403
- <sup>29</sup> Scokart P.O., *et al.*, The Chemistry and Surface Chemistry of Fluorinated Alumina, *J. Colloid Interface Sci.* **1979**: 70 (209)
- <sup>30</sup> Peri, J.B., The Effect of Fluoride on Surface "Acid" Sites on  $\gamma$ -Alumina and Silica-Alumina, *J. Phys. Chem.* **1968**: 72 (4)
- <sup>31</sup> Kerkhof, F.P.J.M., *et al.* Structure and Activity of Fluorinated Alumina; 1. Determination of the Number of Protonic Sites and Infrared Study of Adsorbed Pyridines, *J. Colloid Interface Sci.* **1980**: 77 (1)
- <sup>32</sup> Kerkhof, F.P.J.M., *et al.* Structure and Activity of Fluorinated Alumina; 2. Nature of Active Sites for 2-Methylpropene Oligomerization, *J. Colloid Interface Sci.* **1980**: 77 (1)
- <sup>33</sup> Obald, A.G., *et al.* (1958). In P.H. Emmet (Ed.), *Catalysis* (vol. 4). New York: Reinhold
- <sup>34</sup> Sato, M., *et al.* (1958). In W.H.M Sachtler, G.C.A. Schuit, P. Zwietering (Eds.), *Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Congress on Catalysis* (vol. 2). Amsterdam, Holland: North-Holland
- <sup>35</sup> Moreno, M., *et al.* Identification of Active Sites of Fluorinated Alumina Catalysts Dedicated to n-Butene/Isobutene alkylation, *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**: 261 369-383
- <sup>36</sup> Helfferich, F. *Ion Exchange*. McGraw-Hill: Series in Advanced Chemistry: New York, 1962
- <sup>37</sup> Amberlyst 15 Wet—Technical Data Sheet.  
[https://www.rohmhaas.com/assets/attachments/business/process\\_chemicals/amberlyst/amberlyst\\_15wet/tds/amberlyst\\_15wet.pdf](https://www.rohmhaas.com/assets/attachments/business/process_chemicals/amberlyst/amberlyst_15wet/tds/amberlyst_15wet.pdf) (Online 2008)
- <sup>38</sup> Rayner-Canham, G. *Descriptive Inorganic Chemistry*. 2<sup>nd</sup> ed.; W.H. Freeman & Co.: New York, 2000

<sup>39</sup>Agüero, T. (1981). *Catálisis con resinas de intercambio iónico*. Tesis: Título de Ingeniero Químico. FES Cuautitlán-UNAM

<sup>40</sup> Sharma M. M., Some novel aspects of cationic ion-exchange resins as catalysts. *React. & Funct. Polym.* **1995**; *26* : 3-23

<sup>41</sup> Zagarodni, A.A. *Ion Exchange Materials: Properties and Applications*. Elsevier: Amsterdam, Holland. 2007

<sup>42</sup> Gates, B.C. (2008). Catalysis by Ion-Exchange Resins. In G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Ed.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (vol. 1). Sussex, England: Wiley-VCH

<sup>43</sup> Wheaton, R.M., Seamster, A.H. (1966). Ion Exchange. En *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (2nd ed., Vol. 11, pp. 874-880). New York: John Wiley & Sons Inc.

<sup>44</sup> Kitchener, J.A. *Ion-Exchange Resins*. Butler & Tanner Ltd.: London, U.K. 1957

<sup>45</sup> Lijla J., Murzina E., *et al.* The Selective Sorption of Solvents on Sulphonic Acid Polymer Catalyst in Binary Mixtures. *React. & Funct. Polym.* **2005**; *64* : 111-118

<sup>46</sup> Konrad, D. *Ion Exchangers: Properties and Applications*. Ann Arbor Science: Ann Arbor, MI. 1972

<sup>47</sup> Mazzotti M., Morbidelli M., *et al.* Kinetics of Liquid-Phase Esterification Catalized by Acid Resins. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**; *36* : 3-10

<sup>48</sup> Osborn, J.H. *Synthetic Ion-Exchangers: Recent Developments in Theory and Application*. 2<sup>nd</sup> ed.; Chapman & Hall: London, U.K. 1962

<sup>49</sup> Kunin, R. *Ion Exchange Resins*. 2<sup>nd</sup> ed.; R.E. Krieger: Malbar, FL. 1990

## 2. Preparación, caracterización y equipo de evaluación de los catalizadores

Se estudió la dimerización catalítica en fase vapor de isoamilenos empleando como catalizadores alúmina fluorada 2.5% y resina ácida Amberlyst 15 (*Rohm and Haas*, Chauny, Francia). Las actividades experimentales incluyeron: 1) carga del catalizador y tratamiento previo in situ; 2) pruebas de actividad catalítica (análisis cuantitativo y cualitativo de los productos); y 3) pruebas de caracterización del catalizador. Los intervalos en los cuales fueron modificados los parámetros de estudio se presentan en la tabla 2-1.

Tabla 2-1. Parámetros del estudio catalítico

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -F (2.5%)	Amberlyst 15
Temperatura [°C]	100 - 120	100 - 120
Presión [atm]	0.76	0.76
W/F <sub>O5</sub> ° [g·min·mol <sup>-1</sup> ]	500 - 14,200	200 - 7,000
Fracción mol O5 en alimentación Z <sub>O5</sub> °	0.10 - 0.55	0.10 - 0.35
Tiempo de contacto [s]	3.0 - 7.0	0.6 - 2.5

### 2.1 Catalizadores: preparación, características y tratamiento

#### 2.1.1 Alúmina fluorada

Numerosos trabajos previos han permitido optimizar la fluoración de alúmina para obtener un material ácido altamente activo en la catálisis de reacciones de alquilación y dimerización.<sup>1,2,3,4</sup> El método empleado es el de impregnación con exceso de solución, el cual consta de tres etapas:<sup>5</sup> 1) Poner en contacto el soporte ( $\gamma$ -alúmina; *DeseCamen*) con la solución de impregnación (NH<sub>4</sub>F; *Mallinckrodt 99.9%*) durante cinco horas a fin de lograr

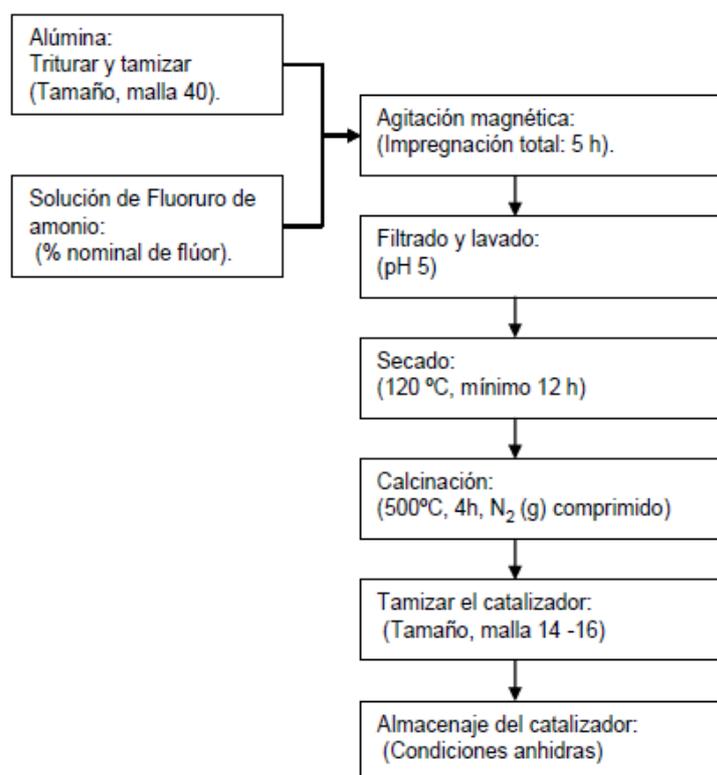
## 2. Preparación, caracterización y equipo de evaluación de los catalizadores

una impregnación total; 2) secado del soporte para remover el líquido remanente previa filtración y lavado; 3) remoción del precursor e impurezas mediante calcinación a 500°C.

Se emplean 100 mL de la solución de impregnación por cada 10 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La concentración de la solución depende del porcentaje nominal de flúor que se requiera. La masa de fluoruro de amonio necesario para impregnar determinada cantidad de alúmina se obtiene mediante la ecuación

$$m_{\text{NH}_4\text{F}} = m_{\text{Al}_2\text{O}_3} \frac{PM_{\text{NH}_4\text{F}}}{PM_{\text{F}}} \left( \frac{x_{\text{F}}}{1 - x_{\text{F}}} \right) \quad 2.1.1\text{-A}$$

donde  $m_{\text{NH}_4\text{F}}$  es la masa de fluoruro de amonio requerida y  $m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  es la masa de alúmina que se desea preparar;  $PM_{\text{NH}_4\text{F}}$  y  $PM_{\text{F}}$  son el peso molecular del fluoruro de amonio y del flúor respectivamente; y  $x_{\text{F}}$  es el porcentaje nominal de fluoración (2.5%). El método de preparación empleado se presenta en el esquema 2.1.1-1.



Esquema 2.1.1-1. Diagrama de flujo de la preparación de alúmina fluorada<sup>4</sup>

Las características físicas y químicas de los diversos lotes de alúmina fluorada empleados se presentan en la tabla 2.1.1-1.

**Tabla 2.1.1-1.** Propiedades típicas de la alúmina fluorada<sup>4</sup>

<b>Propiedades ácidas</b>	
Porcentaje de flúor (% peso)	2.5 (nominal) 0.68 (EDS)
Concentración de sitios ácidos	≈ 0.2 meq/g
<b>Propiedades superficiales</b>	
Área superficial	175 - 180 m <sup>2</sup> /g
Diámetro promedio de poro	62 Å
Intervalo de diámetro de poro	20 a 250 Å
Volumen de poro	≈ 0.457 mL/g

### 2.1.2 Amberlyst 15

La actividad del catalizador Amberlyst 15 (A15) en la dimerización de isoamilenos ha sido reportada con anterioridad.<sup>4,6,7,8</sup> Se trata de una resina sulfonada macrorreticular con una matriz copolimérica de estireno y divinilbenceno. La resina A15 es fuertemente ácida y su estructura macroporosa permite el continuo acceso de reactivos líquidos o gaseosos, incluso bajo condiciones de poca dilatación (disolventes orgánicos). Las características del catalizador se presentan en la tabla 2.1.2-1.

**Tabla 2.1.2-1.** Propiedades típicas de la resina Amberlyst 15<sup>9,10</sup>

<b>Propiedades ácidas</b>	
Grupo funcional en la resina	—SO <sub>3</sub> H
Concentración de sitios activos	≈ 4.7 meq/g ≈ 1.7 meq/mL
<b>Propiedades superficiales</b>	
Área superficial	45 - 53 m <sup>2</sup> /g
Diámetro promedio de poro	250 - 300 Å
Intervalo de diámetro de poro <sup>A</sup>	60 a 300 Å
Volumen de poro	0.358 mL <sub>p</sub> /mL <sub>r</sub> 0.400 mL <sub>p</sub> /g <sub>r</sub>
Dilatación	60 - 70% (agua) 10 - 15% (hexano)

<sup>A</sup> Intervalo de tamaño de poro entre 5% y 95% de la porosidad total al máximo volumen de poro

## 2.2 Pruebas de actividad catalítica

### 2.2.1 Descripción del sistema de experimentación

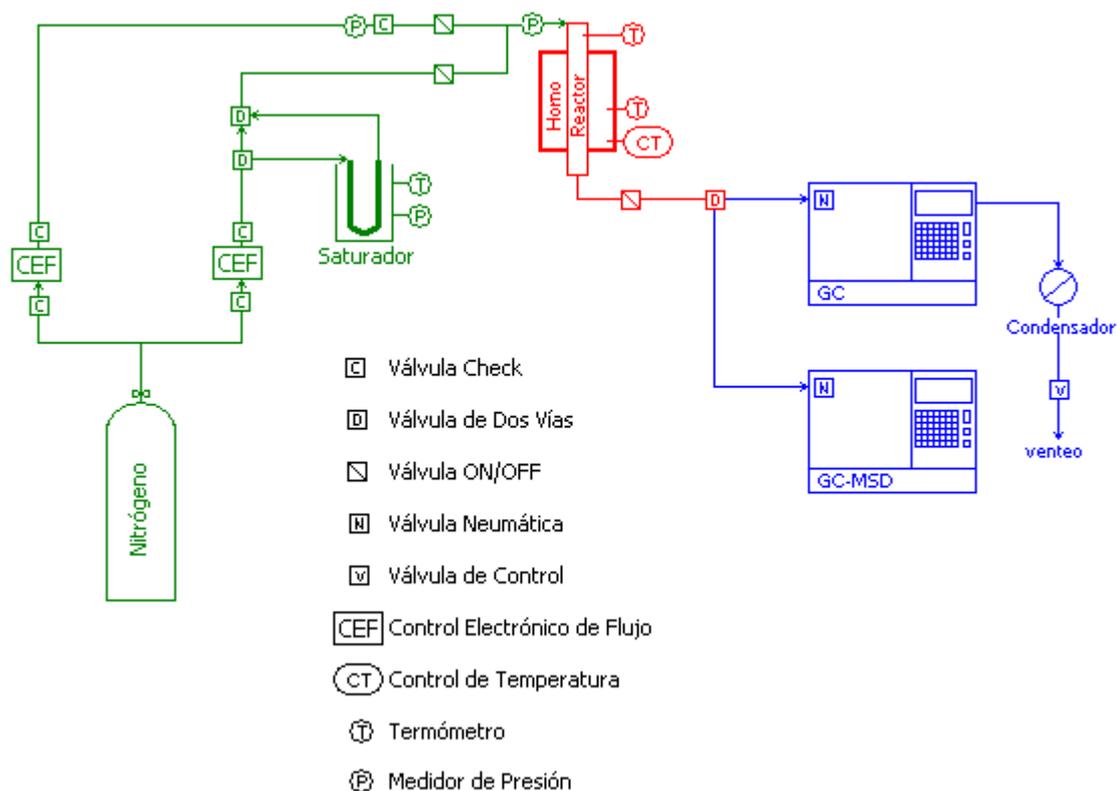
Los estudios de actividad se llevaron a cabo en un reactor experimental tubular de lecho fijo (*In Situ Research Instruments ISRI*, acero inoxidable, diam. 1.08 cm con malla para soportar sólidos). Las pruebas se realizaron a presión atmosférica y en condiciones isotérmicas gracias a un horno eléctrico concéntrico (*Applied Test System*,  $T_{\max}$ : 900°C, control electrónico).

La alimentación al sistema consistió en nitrógeno gaseoso (*Praxair*, grado 4.8). La corriente de nitrógeno fue dividida en dos líneas. El flujo en cada tubería del by-pass fue regulado mediante controles de flujo másico electrónicos (*Brooks Instruments* 5850E series; Software: HP100). La línea principal de nitrógeno fue alimentada a un saturador de vidrio sumergido en un baño frío a 16°C. El nitrógeno de esta corriente fue burbujeado en 2-metil-2-buteno (*Sigma-Aldrich*, tech., 90%. CAS 513-35-9) contenido en el saturador. La corriente saturada corresponde a la alimentación de olefina. El by-pass de nitrógeno se conectó a la entrada del reactor a fin de diluir el isoamileno alimentado. De este modo, variando el flujo en esta segunda línea, fue posible fijar a conveniencia la concentración de entrada del reactivo. Ambas líneas contaban con válvulas on/off y controladores de flujo que permitían realizar la alimentación por separado o simultáneamente.

Los equipos de análisis se acoplaron en línea a la salida del reactor. El seguimiento del desempeño de cada catalizador se hizo mediante un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama –FID– (*Agilent* HP6890 plus, columna HP-5 (Crosslinked 5%) PH ME Siloxano 30m x 0.32mm x 0.25µm film). Una válvula de inyección neumática permitió realizar muestreos automáticamente. La línea de salida del reactor contaba con una válvula de tres vías, colocada antes del cromatógrafo, que permitía desviar el efluente hacia un cromatógrafo de gases con detector selectivo de masas acoplado GC-MSD (Cromatógrafo: *Agilent* HP6890, columna Petrocol DH 100m x 0.25mm x

0.50 $\mu$ m film; Detector selectivo de masas: 5973 *Network* MSD, acarreador He). Este equipo también contaba con una válvula de inyección neumática. Cabe mencionar que por lo general los análisis se hicieron empleando el primer cromatógrafo descrito. Las inyecciones al equipo GC-MSD se efectuaron únicamente durante la etapa de identificación de productos. Los programas de análisis de ambos equipos fueron controlados por estaciones de cómputo (HP ChemStation).

Un condensador metálico de coraza y tubos (0.8 m<sup>2</sup>) se instaló a la salida del sistema de reacción. La condensación permitió capturar los dímeros y hacer otros análisis cualitativos de la mezcla de productos. La identificación de las sustancias en el efluente se corroboró a través del estudio de los condensados. El esquema del sistema experimental se presenta en la figura 2.2.1-1.



**Figura 2.2.1-1.** Esquema del sistema de experimentación. *Verde: alimentación N<sub>2</sub> y 2-metil-2-buteno; rojo: zona de reacción; azul: equipos de análisis y condensación*

### 2.2.2 Procedimiento experimental

1. Carga de catalizador y activación: El catalizador se pesa y se coloca en el reactor experimental tubular de lecho fijo. El sólido es sometido al tratamiento *in situ* correspondiente.

#### Alúmina fluorada

El pretratamiento consiste en someter al catalizador a un flujo de N<sub>2</sub> de 60 mL/min, una temperatura de 450°C y presión atmosférica durante una hora. El objetivo es remover moléculas de agua que pudieran estar adsorbidas debido a las propiedades higroscópicas del material. El agua en la superficie abate completamente la acidez de los sitios Lewis como se explicó en la sección 1.4. Además, se sabe que la exposición a la humedad ambiental da lugar a la formación de la especie H<sub>9</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> sobre los sitios ácidos próticos modificando las características Brønsted. Esto hace que la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-F sea muy poco activa en la catálisis de reacciones orgánicas de adición.<sup>11</sup> Métodos similares de activación de alúmina fluorada han sido descritos por diversos autores.<sup>4,12,13</sup>

#### Amberlyst 15

Doce horas antes de realizar cualquier prueba catalítica, la resina se almacenó en una estufa a 75°C y 12 mmHg (*Cole-Parmer* 60648). Posteriormente, la masa de sólido que sería empleada en la corrida experimental se midió en una balanza digital (*Ohaus* AP210S. ±0.0001 g). Una vez cargado el catalizador en el reactor tubular, se sometió a un flujo de N<sub>2</sub> de 65 mL/min y una temperatura de 100°C durante una hora. El objetivo de este tratamiento *in situ* es desorber impurezas que pudieran estar presente en la superficie de la resina, por ejemplo, agua adsorbida en el proceso de pesado que solvate a los grupos hidrofílicos -SO<sub>3</sub>H. La presencia de agua resulta poco favorable en sistemas no acuosos ya que disminuye la actividad catalítica de las resinas y promueve reacciones indeseables. Esto se debe a que el agua compite con los reactivos -que son bases más débiles- por los sitios activos,

limitando la oportunidad de que se forme un enlace entre la olefina y el grupo funcional.<sup>8,14,15</sup>

2. Carga del saturador: El saturador vacío se sumerge en un baño frío a 16°C. Posteriormente es llenado con 2-metil-2-buteno. La masa de reactivo es medida en una balanza digital. Se conecta el saturador a la línea principal de nitrógeno pero las válvulas se alinean de tal forma que el gas no burbujee.
3. Acondicionamiento del reactor: La temperatura del reactor es ajustada de acuerdo con los requerimientos de la prueba por realizar. Se verifica que las válvulas de control de flujo a la salida del equipo estén completamente abiertas de modo que se trabaje a presión atmosférica con un flujo total de N<sub>2</sub> de 67 mL/min.
4. Etapa de reacción: Las válvulas de tres vías en el saturador se alinean de modo que el burbujeo de nitrógeno comience. Mientras la reacción se lleva a cabo se vigila que la temperatura y la presión, tanto en el reactor como en el saturador, se mantengan constantes. De ser requerido, el equipo de condensación es puesto en marcha empleando salmuera como líquido de enfriamiento.
5. Muestreo: Se realizan inyecciones automáticas al cromatógrafo cada ochenta minutos.
6. Fin de la reacción: Una vez finalizada la prueba, se determina la masa de 2-metil-2-buteno aún contenida en el saturador. De esta manera es posible conocer la cantidad promedio de reactivo alimentado por unidad de tiempo. El catalizador es descargado del reactor y almacenado en un desecador para posteriores pruebas de caracterización. Las líneas del sistema experimental y los equipos de análisis son limpiados sometiéndolos a temperatura y flujo de nitrógeno altos (300°C, 250 mL/min).

### 2.2.3 Monitoreo del desempeño catalítico

El seguimiento del comportamiento de cada sólido ácido se hizo empleando el cromatógrafo GC-FID descrito anteriormente. Las condiciones de análisis cromatográfico empleadas a lo largo de cada corrida experimental se presentan en las tablas 2.2.3-1 y 2.2.3-2.

**Tabla 2.2.3-1.** Condiciones del método cromatográfico

<b>Puerto de inyección</b>	
Temperatura [°C]	165
Presión [psi]	2.4
Cociente de dilución (split ratio) <sup>A</sup>	10
Flujo total [mL/min]	4.8
<b>Válvula auxiliar (inyección neumática)</b>	
Temperatura [°C]	170
<b>Columna</b>	
Dimensiones	30m x 0.32mm x 0.25µm FT
Presión [psi]	2.4
Flujo [mL/min]	0.4
Velocidad [cm/s]	9
Modo	Flujo constante
<b>Detector (FID)<sup>B</sup></b>	
Temperatura [°C]	250
Flujo H <sub>2</sub> [mL/min]	50
Flujo aire [mL/min]	400
Modo	Enmascaramiento constante N <sub>2</sub>
Flujo enmascaramiento [mL/min]	15

<sup>A</sup> El cociente de dilución (split ratio) consiste en mezclar la muestra inyectada con N<sub>2</sub> a fin lograr una mejor separación de los compuestos en la columna cromatográfica y obtener una señal transducida de menor amplitud. Un cociente de dilución de 10 implica que la muestra inyectada es dividida en 11 partes iguales de las cuales una se inyecta y diez van a venteo.

<sup>B</sup> FID: Detector de ionización de flama

**Tabla 2.2.3-2.** Método cromatográfico.  
Programa de temperaturas en el horno

Rampa [°C/min]	Temperatura [°C]	Tiempo temp. constante [min]	Tiempo total [min]
-	35	11.0	11.00
7	70	15.0	31.00
15	250	20.2	63.20
60	35	25.0	91.78
7	70	15.0	11.78
5	115	0.2	120.00
60	250	25.0	148.23

NOTA: Las inyecciones de muestra se hacen a los 0 min y a los 80.78 min

## 2.3 Pruebas de caracterización del catalizador

Las propiedades morfológicas y ácidas de los materiales empleados fueron determinadas. El área superficial, el volumen específico y la distribución de tamaño de poro se midieron mediante la adsorción de nitrógeno a 77 K. El número total de sitios ácidos en el sólido se determinó por quimisorción de amoniaco.

### 2.3.1 Adsorción de nitrógeno<sup>A,B</sup>

La prueba se realizó a la temperatura normal de ebullición del N<sub>2</sub> (77 K). El equipo utilizado fue un sistema de sorción de gases (Autosorb-1C *Quantachrome*. Software: Autosorb-1). Todas las muestras caracterizadas fueron pretratadas a 105 mmHg durante veinticuatro horas. Se determinó el área superficial específica por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET); el volumen y el tamaño de poro por el modelo de Barrett-Joiner-Halenda (BJH); y la distribución del tamaño de poro a través de la Teoría de Funcionales de Densidad (DFT).

<sup>A</sup> Practice for Calculation of Pore Size Distribution of Catalysts from Nitrogen Desorption Isotherms. *2003 Annual Book of ASTM Standards*. vol. **05.05**; D4641

<sup>B</sup> Test Method for Surface Area of Catalysts. *2003 Annual Book of ASTM Standards*. vol. **05.05**; D3663

### 2.3.2 Quimisorción de amoniaco<sup>C</sup>

El equipo utilizado fue un sistema de sorción de gases (Autosorb-1C *Quantachrome*. Software: Autosorb-1). Todas las muestras caracterizadas fueron pretratadas a 105 mmHg y 80°C durante veinticuatro horas. El gas empleado como sonda fue amoniaco (*Praxair* Pureza 99.99%). Las pruebas se llevaron a cabo a 35°C. Se determinó el número total de sitios ácidos por el método de doble isoterma (Bracketing).

---

#### Referencias

- <sup>1</sup> Filippini, A. (2004). *Catalizadores de alúmina fluorada para la producción de alquilado mediante la reacción de isobutano con butenos con especificaciones para su uso en gasolinas reformuladas*. Tesis: Maestría en Ingeniería. Facultad de Química-UNAM
- <sup>2</sup> Bobadilla, D. (2007). *Alquilación de isobutano en presencia de alúmina fluorada*. Tesis: Título de Ingeniero Químico. Facultad de Química-UNAM
- <sup>3</sup> Carbajal, L.A. (2007). *Alquilación de isobutano con isobutileno en un proceso cíclico heterogéneo*. Tesis: Título de Ingeniero Químico. Facultad de Química-UNAM
- <sup>4</sup> Iruretagoyena, D. (2009). *Dimerización de pentenos con alúmina fluorada*. Tesis: Maestría en Ingeniería. Facultad de Química-UNAM
- <sup>5</sup> Perego C., Villa P., Catalyst preparation methods, *Catal. Today*. **1997**; *34* : 281
- <sup>6</sup> Cruz V. J., Izquierdo J. F., *et al.*, Acid ion-exchange resins catalysts for the liquid-phase dimerization/etherification of isoamylenes in methanol or ethanol presence, *React. & Funct. Polym.* **2005**; *65* : 149-160
- <sup>7</sup> Cruz V. J., Izquierdo J. F., *et al.*, Conversion, selectivity and kinetics of the liquid-phase dimerisation of isoamylenes in the presence of C1 to C5 alcohols catalysed by a macroporous ion-exchange resin, *J. Catal.* **2006**; *283* : 330-341

---

<sup>C</sup> Test Method for Determination of Catalyst Acidity by Ammonia Chemisorption. *2003 Annual Book of ASTM Standards*. vol. **05.05**; D4824

<sup>8</sup> Shah N. F., Sharma M. M., Dimerization of isoamylene: Ion exchange resins and acid-treated clay as catalysts, *React. & Funct. Polym.* **1993**; *19*: 181

<sup>9</sup> Amberlyst 15 Wet—Technical Data Sheet.  
[https://www.rohmhaas.com/assets/attachments/business/process\\_chemicals/amberlyst/amberlyst\\_15wet/tds/amberlyst\\_15wet.pdf](https://www.rohmhaas.com/assets/attachments/business/process_chemicals/amberlyst/amberlyst_15wet/tds/amberlyst_15wet.pdf) (Online 2008)

<sup>10</sup> Agüero, T. (1981). *Catálisis con resinas de intercambio iónico*. Tesis: Título de Ingeniero Químico. FES Cuautitlán-UNAM

<sup>11</sup> Maschemeyer, T., van de Water, L. (2006). An Overview of Zeolite, Zeotype and Mesoporous Solids Chemistry: Design, Synthesis and Catalytic Properties. In G. Roberts, I. Kozhevnikov, E. Derouane (Ed.), *Catalysts for Fine Chemical Synthesis* (vol. 5). Weinheim, Germany: John Wiley & Sons Ltd.

<sup>12</sup> Scokart P.O., *et al.*, The Chemistry and Surface Chemistry of Fluorinated Alumina, *J. Colloid Interface Sci.* **1979**: 70 (209)

<sup>13</sup> Kerkhof, F.P.J.M., *et al.* Structure and Activity of Fluorinated Alumina; 2. Nature of Active Sites for 2-Methylpropene Oligomerization, *J. Colloid Interface Sci.* **1980**: 77 (1)

<sup>14</sup> Cruz V. J., Izquierdo J. F., *et al.*, Kinetic Modelling of the Liquid-Phase Dimerization of Isoamylenes on Amberlyst 35, *React. & Funct. Polym.* **2007**; *67*: 210-224

<sup>15</sup> Gates, B.C. (2008). Catalysis by Ion-Exchange Resins. In G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Ed.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (vol. 1). Sussex, England: Wiley-VCH

### 3. Identificación y cuantificación de productos

#### 3.1 Identificación de productos

La identificación adecuada de los diisoamilenos es complicada. La gran variedad de isómeros del deceno (setenta y cinco<sup>1</sup>) disminuye la precisión de los métodos para identificar la mezcla de productos. La obtención de cadenas C<sub>10</sub>H<sub>20</sub> de alta pureza para emplearlas como estándar es difícil ya que pocos laboratorios a nivel mundial ofrecen dichas sustancias. Por otra parte, la separación de la mezcla para el análisis mediante pruebas espectroscópicas es poco viable por lo que la detección selectiva de masas (MSD) previa separación cromatográfica en columna capilar resultó ser la herramienta de identificación más apropiada de cuantas estuvieron disponibles. A pesar de esto, los resultados obtenidos del análisis GC-MSD no son del todo contundentes al no disponer de bases de datos adecuadas para interpretar los espectros. Por esto, la técnica de caracterización fue complementada con el estudio semi-empírico de los tiempos de retención en la columna cromatográfica y con la inyección de olefinas lineales como patrón.

##### 3.1.1 Detección selectiva de masas (GC-MSD)

El equipo de análisis se acopló a la salida del reactor. La identificación de la mezcla se realizó en un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama (HP6890 GC-FID, columna Petrocol DH 100m x 0.32mm x 0.50µm film). Para corroborar los resultados se empleó un detector selectivo de masas (5973*Network* MSD, acarreador He).

El análisis cromatográfico del producto de reacción presenta señales en cuatro regiones. De acuerdo con los espectros de masas obtenidos, dichas regiones corresponden a los tiempos de elusión de reactivo, olefinas de seis carbonos (metil-penteno), olefinas de nueve carbonos (trimetil-hexeno), y olefinas de diez carbonos respectivamente.

### 3. Identificación y cuantificación de productos

Los alquenos de seis y nueve carbonos son poco abundantes en la mezcla (Sección 1.3). La presencia de estos productos ha sido reportada con anterioridad en la dimerización de isoamileno empleando alúmina fluorada<sup>2</sup> y resinas catiónicas<sup>3</sup> como catalizadores. Asimismo, se ha reportado la presencia de hidrocarburos insaturados de seis y nueve carbonos durante la desintegración de diisoamileno a baja temperatura en presencia de ácido sulfúrico y zeolitas.<sup>4,5</sup>

Los espectros de masas obtenidos corresponden al menos a doce isómeros del n-deceno. Debido a la falta de información en las bases de datos disponibles, algunas de las señales cromatográficas más importantes no pudieron ser identificadas de manera inobjetable. La identificación preliminar de los productos por el método GC-MSD se presenta en la tabla 3.1.1-1

**Tabla 3.1.1-1.** Identificación de productos mediante GC-MSD

	Nombre del compuesto	Tiempo de retención típico [min]	Abundancia típica
D1	Sin identificar	29.08	16%
D2	Sin identificar	29.65	9%
D3	2,6-dimetil-7-octeno (β diisoamileno)	32.13	32%
D4	3,4,4,5-tetrametil-2-hexeno	32.24	4%
D5	2,4,6-trimetil-3-hepteno	32.57	15%
Otros	3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno 2,3,4,4-tetrametil-1-hexeno 2-secbutil-3-metil-1-penteno 3,5,5-trimetil-2-hepteno 2,2,5,5-tetrametil-3-hexeno 3-metilen-nonano 3-metil-2-noneno 3-etil-2,3-dimetil-3-hexeno Sin identificar	-	23%

Cabe mencionar que para pruebas en las que el tiempo de residencia W/F<sub>05</sub> fue muy elevado se observaron débiles señales cromatográficas después

de la zona de decenos. Dichas señales fueron identificadas como cadenas insaturadas de quince carbonos (trímeros).

### 3.1.2 Método topológico semi-empírico<sup>6,7</sup>

Este método de contribución de grupos permite predecir la retención cromatográfica de alquenos ramificados. El fundamento teórico reside en la hipótesis de que el tiempo de elusión de los compuestos hidrocarbonados es función únicamente de las interacciones de cada átomo de carbono con la fase estacionaria. De este modo, introduciendo parámetros que den cuenta de los efectos estéricos (topológicos) de cada compuesto, es posible calcular un índice de retención teórico. El índice de retención experimental se calculó mediante la expresión<sup>8</sup>

$$I_r = 100C + 100 \left[ \frac{t_r - t_c}{t_{C+1} - t_c} \right] \quad 3.1.2-A$$

en donde  $I_r$  es el índice de retención,  $C$  es el número de carbonos de la  $n$ -parafina de referencia,  $t_r$  es el tiempo de retención del producto de dimerización,  $t_c$  el tiempo de retención de la  $n$ -parafina de referencia y  $t_{C+1}$  el tiempo de retención de la  $n$ -parafina que tiene un carbono más que la de referencia. La ecuación (3.1.2-A) es válida para condiciones de análisis no isotérmicas. Es recomendable que la señal del compuesto de dimerización se encuentre entre  $t_c$  y  $t_{C+1}$ . La comparación entre los índices de retención teóricos y experimentales se presenta en la tabla 3.1.2-1.

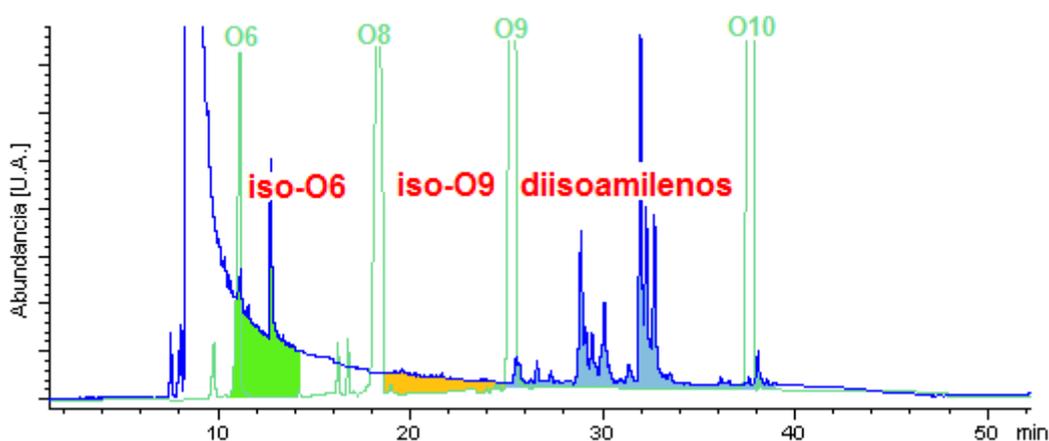
**Tabla 3.1.2-1.** Identificación de dímeros por método topológico. Comparación de índices de retención teóricos y experimentales

	Nombre del compuesto	$I_r$ exp	$I_r$ teo	Método de identificación
<b>D1</b>	3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno	920,90	923,24	Topológico
<b>D2</b>	2,3,4,4-tetrametil-2-hexeno	937,90	943,37	Topológico
<b>D3</b>	2,6-dimetil-7-octeno ( $\beta$ diisoamileno)	1011,84	940,05	GC-MSD
<b>D4</b>	3,4,4,5-tetrametil-2-hexeno	1015,12	954,38	GC-MSD
<b>D5</b>	2,4,6-trimetil-3-hepteno	1024,96	956,17	GC-MSD

Los compuestos identificados como D1, D2, y D4 coinciden con los productos de dimerización reportados por Cruz V. J.,<sup>9,10</sup> por Innes R. A.<sup>5</sup> y por Whitmore F.C.<sup>4</sup> para la reacción en fase líquida de 2-metil-1-buteno. Los métodos de identificación empleados por estos investigadores incluyen espectros de masas, infrarrojo y NMR de los diisoamilenos y de los correspondientes productos de ozonólisis (cetonas y aldehídos).

### 3.1.3 Inyección de olefinas patrón

Para los fines del presente estudio la identificación precisa de los productos es poco relevante. Por esto se decidió hacer agrupaciones de acuerdo con el número de carbonos presentes en las moléculas. Con este fin se analizaron  $\alpha$ -olefinas lineales de seis, ocho, nueve y diez carbonos. A las señales de los productos que aparecen entre dos patrones se les adjudicó el peso molecular de la  $\alpha$ -olefina de mayor número de carbonos (a excepción de los isómeros de hexeno, cuyo intervalo se fijó en función de los resultados del análisis GC-MSD). Las abundancias relativas de olefinas de seis carbonos O6, nueve carbonos O9 y diez carbonos O10 establecidas por este método coinciden a grosso modo con las abundancias determinadas por la detección de masas. La figura 3.1.3-1 muestra un cromatograma con la zona de elusión de cada grupo.



**Figura 3.1.3-1.** Agrupación de productos por peso molecular  
Distribución de productos típica. Catalizador: Amberlyst 15

La inyección de los alquenos lineales se efectuó de manera independiente a la del efluente del reactor para evitar ocultar señales de productos. Es posible que esto haya modificado ligeramente los tiempos de retención de las olefinas patrón y que de haber sido inyectadas ambas mezclas simultáneamente la elusión se hubiese adelantado o retrasado algunos segundos. Se consideró que estos efectos no modifican notablemente el tiempo de elusión de los productos.

### 3.2 Análisis cuantitativo

El balance de materia se verificó calculando la conversión de isoamileno a partir de la composición del efluente gaseoso empleando un factor de respuesta cromatográfico teórico. Por otro lado se empleó un estándar interno (n-heptano) para cuantificar el consumo de reactivo. Los resultados obtenidos por ambos métodos fueron comparados.

A continuación se detalla el método utilizado para comprobar el balance de materia en el sistema. Las figuras que se incluyen corresponden a corridas experimentales en las que se empleó resina A15 como catalizador. Para las pruebas realizadas con alúmina fluorada la estrategia de cálculo empleada fue exactamente la misma.

#### 3.2.1 Análisis de la corriente de salida del reactor

Se correlacionó el área integrada bajo cada señal cromatográfica ( $A_i$ ) con la fracción masa de cada compuesto a través del factor de respuesta teórico ( $F_{Ri}$ ). El factor de respuesta es un número adimensional que pondera las variaciones en la señal transducida dependiendo del tipo de muestra y el detector que se emplea. Para el caso del detector de ionización de flama y muestras hidrocarbonadas, este factor es función únicamente del número de átomos de carbono e hidrógeno presentes en la molécula detectada para series homólogas. La expresión empleada fue:

### 3. Identificación y cuantificación de productos

$$F_{Ri} = \frac{(12.011 \cdot n_C + 1.008 \cdot n_H)}{12.011 \cdot n_C} K_R \quad 3.2.1-A$$

donde  $n_C$  y  $n_H$  es el número de átomos de carbono e hidrógeno en la molécula respectivamente y  $K_R$  es una constante con valor de 0.83905 si los factores son referidos a la señal del n-heptano.<sup>2</sup>

La fracción masa ( $w_i$ ) de cada compuesto se obtuvo mediante la ecuación

$$w_i = \frac{A_i F_{Ri}}{\sum_{i=1}^{nc} A_i F_{Ri}} \quad 3.2.1-B$$

El flujo másico de reactivo alimentado se obtiene al multiplicar la fracción masa por la masa de isoamileno consumido por unidad de tiempo. Empleando el peso molecular de cada compuesto y la estequiometría de las reacciones es posible transformar los flujos másicos en molares. La conversión de reactivo se obtiene mediante alguna de las siguientes expresiones:

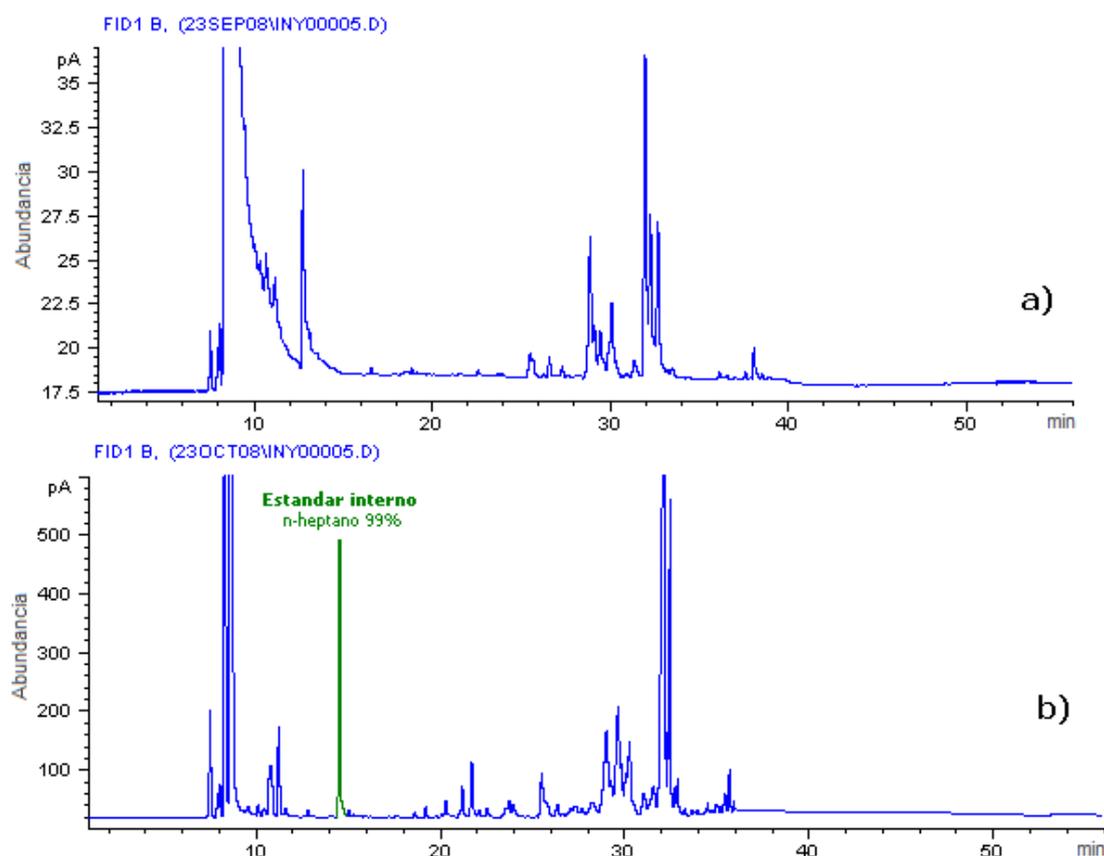
$$x = \frac{F_{O5}^o - F_{O5}}{F_{O5}^o} = \frac{\left(\frac{6}{5}\right)F_{O6} + \left(\frac{9}{5}\right)F_{O9} + 2F_{O10} + 3F_{O15}}{F_{O5}^o} \quad 3.2.1-C$$

en donde  $F_{O5}^o$  es el flujo molar de alimentación de isoamilenos y  $F_{O5}$ ,  $F_{O6}$ ,  $F_{O9}$ ,  $F_{O10}$  y  $F_{O15}$ , los flujos de salida de la olefina correspondiente.

#### 3.2.2 Estándar interno

Para comprobar el balance de materia, se agregó al reactivo en el saturador una cantidad conocida de n-heptano (Aldrich 99.9%) como estándar interno. La figura 3.2.2 presenta la comparación entre muestreos con y sin estándar interno. Resulta evidente en el cromatograma que la inyección del estándar interno no altera la distribución de los productos, lo que significa que el n-heptano es en efecto inerte.

### 3. Identificación y cuantificación de productos



**Figura 3.2.2 -1.**

a) Cromatograma sin estándar interno 0.1468 g A15, 110°C, 1 atm; b) Cromatograma con estándar interno 1.1472 g A15, 110°C, 1 atm

La aparición de señales en la figura 3.2.2-1(b) en el intervalo de 20 a 24 minutos se deben al aumento en la relación W/F respecto a la figura 3.2.2-1(a). De ninguna manera son atribuibles a la presencia del estándar interno.

Mediante un blanco se obtiene la relación P7/O5° sin reacción de dimerización. Dicha relación se mantiene constante entre cada muestreo independientemente de las variaciones en la composición de alimentación antes mencionadas. Posteriormente, se obtiene la razón O10/P7 en cada una de las inyecciones hechas para diferentes tiempos de reacción. Al hacer el producto de ambas relaciones, considerando el factor de respuesta de cada señal, se obtiene la relación másica O10/O5° la cual se compara con la relación másica obtenida a través del procedimiento descrito en la sección 3.2.1. La diferencia máxima encontrada por ambos métodos para diferentes corridas y los

### 3. Identificación y cuantificación de productos

diferentes catalizadores fue de 15%. El balance de materia del reactivo en régimen permanente para la prueba correspondiente a la figura 3.2.2-1a) arroja valores de 23.7% por el primer método y 21.9% por el segundo.

---

#### Referencias

- <sup>1</sup> Ballard, K. Computerized Isomer Enumeration of the Alkene Serie. [http://www.scctm.org/Awards/Ballard\\_Paper.pdf](http://www.scctm.org/Awards/Ballard_Paper.pdf) (Online 2008)
- <sup>2</sup> Iruretagoyena, D. (2009). *Dimerización de pentenos con alúmina fluorada*. Tesis: Maestría en Ingeniería. Facultad de Química-UNAM
- <sup>3</sup> Marchionna M., Di Girolamo M., Patrini R. Light Olefin Dimerization to High Quality Gasoline Components, *Catal. Today* **2001**; 65 (397-403)
- <sup>4</sup> Whitmore F. C., Mosher W. A. The depolymerization of 3,4,5,5-tetramethyl-2-hexene and 3,5,5-trimethyl-2-heptene in relation to the dimerization of isoamylenes, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**; 68 (281)
- <sup>5</sup> Innes B. A., Swift H. E. The Cracking of Diisoamylenes, American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry **1972**; 17 (2)
- <sup>6</sup> Heinzen E. F., Soares M. F., Yunes R. A., Semi-empirical topological method for the prediction of the chromatographic retention of *cis*- and *trans*-alkene isomers and alkenes, *J. Chrom. A.* **1999**; 894 : 495-506
- <sup>7</sup> Junkes B. S., Amboni R. D., Heinzen E. F., Yunes R. A., Use of a Semi-Empirical Topological Method to Predict the Chromatographic Retention of Branched Alkenes, *Chromatographia.* **2002**; 55 (1-2): 75-81
- <sup>8</sup> Mendoza, F. (1998). *Análisis P.I.A.N.O., desarrollo del método para el análisis de hidrocarburos. Aplicación a muestras de alquilación de isoparafinas y benceno con propileno*. Tesis: Maestría en Ingeniería. Facultad de Química-UNAM

---

<sup>9</sup> Cruz V. J., Izquierdo J. F., *et al.*, Acid ion-exchange resins catalysts for the liquid-phase dimerization/etherification of isoamylenes in methanol or ethanol presence, *React. & Funct. Polym.* **2005**; *65* : 149-160

<sup>10</sup> Cruz V. J., Izquierdo J. F., *et al.*, Conversion, selectivity and kinetics of the liquid-phase dimerisation of isoamylenes in the presence of C1 to C5 alcohols catalysed by a macroporous ion-exchange resin, *J. Catal.* **2006**; *283* : 330-341

## 4. Estudio de la actividad catalítica de la alúmina fluorada en la dimerización de isoamilenos

### 4.1 Desempeño de la alúmina fluorada en presencia de isopentano

La capacidad de la alúmina fluorada de promover reacciones de oligomerización de olefinas ligeras en fase gas ha sido reportada en diversos trabajos experimentales.<sup>1,2</sup> Debido a esto, existe gran interés en evaluar la viabilidad de su uso en el proceso global de aprovechamiento de pentanos. De acuerdo con las perspectivas de diseño, la alimentación a la unidad de dimerización corresponde al efluente del proceso de deshidrogenación catalítica, el cual está integrado por una mezcla de alcanos y alquenos en equilibrio químico ( $\approx 15\text{-}20\%$  O5,  $80\text{-}85\%$  P5)<sup>3</sup>. Dicha mezcla es difícil de separar mediante destilación fraccionada por lo que la evaluación del desempeño catalítico de la  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$  en presencia de isopentano es de suma importancia. Hasta el momento no existe algún estudio al respecto.

En principio, se asume que los parámetros operacionales típicos ( $\approx 110^\circ\text{C}$ , 0 psig) son tales que el isopentano actúa únicamente como diluyente. Sin embargo, se ha reportado la alquilación en fase gas de isobutileno/isobutano (relación 1:10) empleando como catalizador alúmina fluorada bajo condiciones similares a las que existen durante la dimerización.<sup>1,4,5</sup> Esto deja abierta la posibilidad para que la parafina participe en alguna reacción de adición.

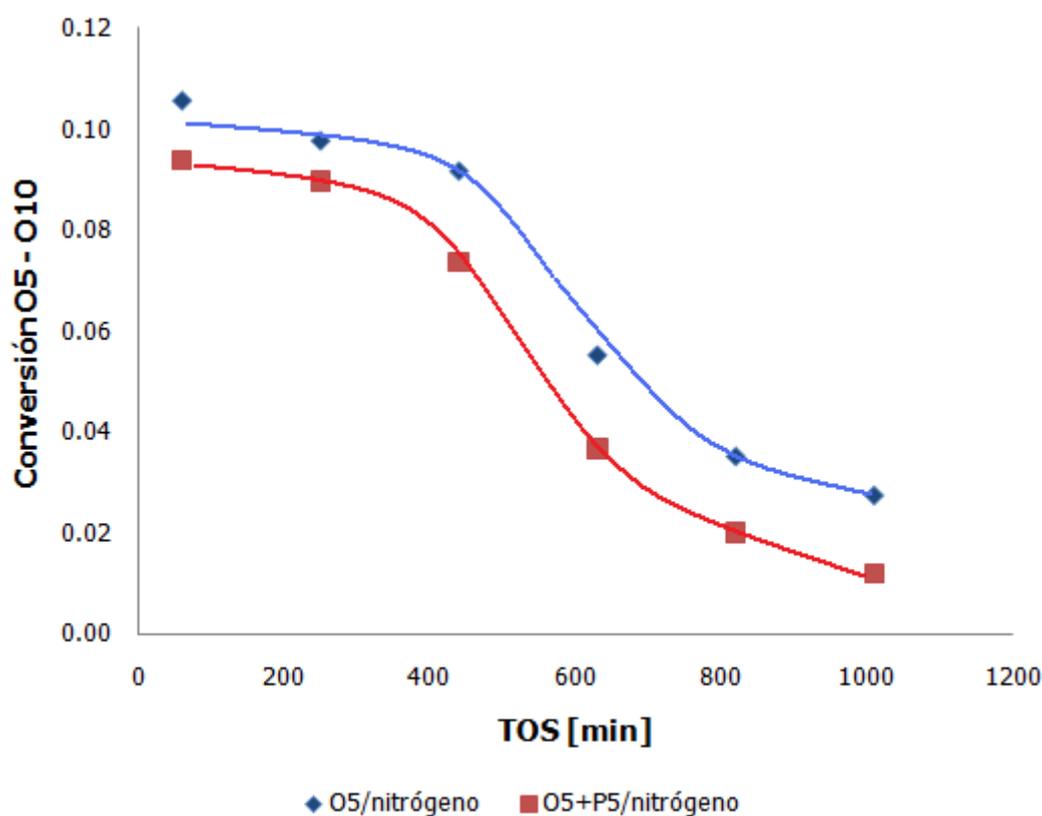
- *Aspectos de la experimentación*

El sistema experimental empleado se presenta en la sección 2.2.1. Limitaciones en los equipos de alimentación, debidas a las propiedades físicas de la mezcla 2-metil-2-buteno/*i*-pentano, hicieron necesario el uso del saturador para acarrear los gases de entrada. La relación olefina/parafina fue 1:12. De este modo la corriente de alimentación en las pruebas que a continuación se reportan constó de O5+N<sub>2</sub> ó O5/P5+N<sub>2</sub> según fuera el caso.

Se realizó una prueba experimental alimentando la mezcla O5/P5 en una concentración 7% 2-metil-2-buteno, 56% i-pentano, 37% nitrógeno. Las condiciones de operación empleadas fueron: 1 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $T=120^\circ\text{C}$ ,  $P=0$  psig,  $W/F_{O_5^\circ}=13,700$   $\text{g}\cdot\text{min}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Asimismo, se efectuó una corrida libre de isopentano bajo condiciones de reacción muy similares a las de la prueba con diluyente: 9% 2-metil-2-buteno, 91% nitrógeno; 2 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $T=120^\circ\text{C}$ ,  $P=0$  psig,  $W/F_{O_5^\circ}=14,200$   $\text{g}\cdot\text{min}\cdot\text{mol}^{-1}$ . El catalizador empleado en ambas pruebas pertenece al lote DLR12.

- *Resultados y discusión*

La conversión total en función del tiempo de reacción (TOS) se presenta en la figura 4.1-1. La selectividad hacia dímeros en régimen permanente fue de 93% en la prueba con i-pentano y de 95% en ausencia de la parafina.



**Figura 4.1-1.** Conversión a dímeros en presencia y en ausencia de i-pentano

4. Estudio de la actividad catalítica de la alúmina fluorada en la dimerización de isoamilenos

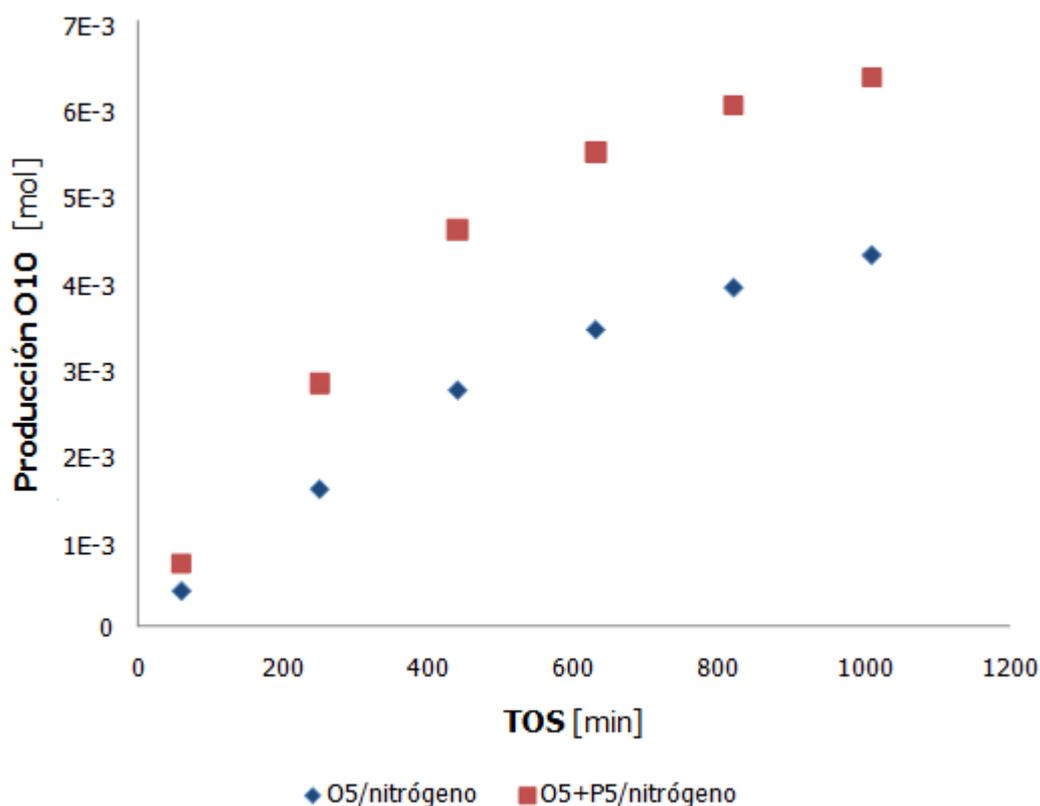
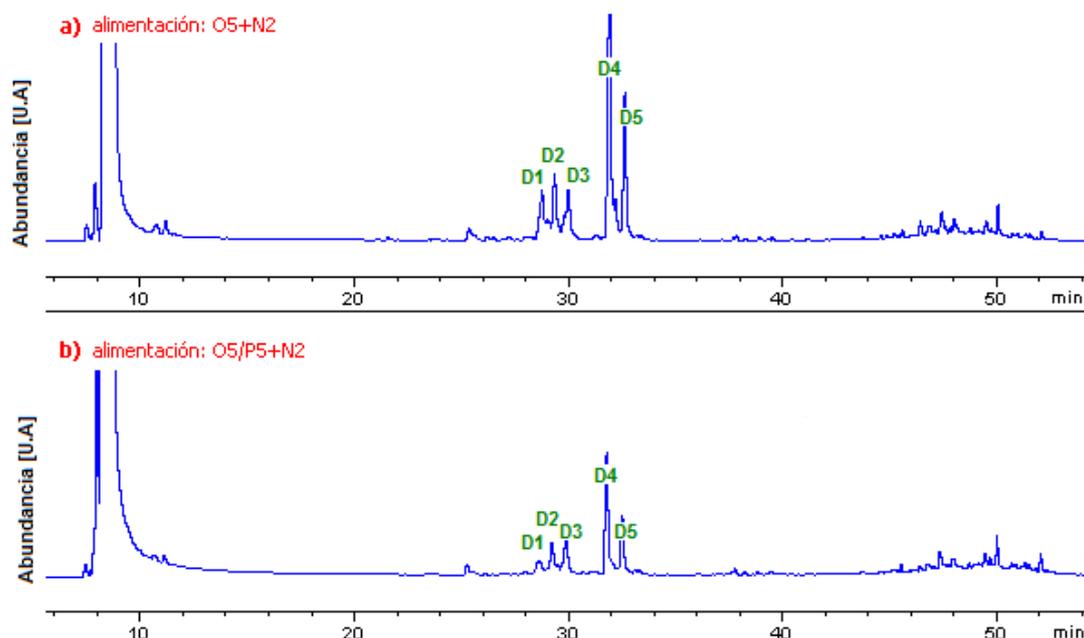


Figura 4.1-2. Producción de dímeros en presencia y en ausencia de i-pentano

La cantidad de diisoamilenos producida en función del tiempo de la corrida se presenta en la figura 4.1-2. Las diferencias de conversión y selectividad que se observan entre ambas pruebas se deben únicamente a las distintas concentraciones y a los tiempos de residencia utilizados. No derivan de la presencia de parafinas en la alimentación. Además, se aprecia que el comportamiento (conversión y selectividad) del catalizador en el transcurso de la corrida es idéntico para los dos casos. Se observó que la distribución de productos tampoco es afectada por el isopentano, como se aprecia en los cromatogramas de la figura 4.1-3 y en la tabla 4.1-1.

4. Estudio de la actividad catalítica de la alúmina fluorada en la dimerización de isoamilenos



**Figura 4.1-3.** Distribución de productos: cromatogramas del efluente.

- a) dilución de reactivo con N<sub>2</sub> (segunda hora),
- b) dilución de reactivo con N<sub>2</sub> y pentano (quinta hora).

**Tabla 4.1-1.** Abundancia de los productos en el efluente con y sin isopentano como diluyente (cuarta hora)

Señal	Compuesto	Abundancia	
		O5+N <sub>2</sub>	O5/P5+N <sub>2</sub>
D1	3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno	9%	8%
D2	2,3,4,4-tetrametil-2-hexeno	15%	16%
D3	2,6-dimetil-7-octeno	17%	18%
D4	3,4,4,5-tetrametil-2-hexeno	41%	41%
D5	2,4,6-trimetil-3-hepteno	18%	17%

El hecho de que la distribución de productos en presencia del alcano sea casi idéntica a la obtenida en ausencia del mismo, significa que el isopentano alimentado no da lugar a la alquilación de los isoamilenos. Por lo tanto, el uso de la alúmina fluorada en la unidad de dimerización es posible.

La evidencia señala que el isopentano no interactúa químicamente con los centros activos del sólido. Esto se debe a la acidez moderada del catalizador y al carácter básico extremadamente débil de los hidrocarburos

#### 4. | Estudio de la actividad catalítica de la alúmina fluorada en la dimerización de isoamilenos

alifáticos saturados. Por esto, aún cuando los isoamilenos se encuentran en proporciones mucho menores que las parafinas, existe una adsorción preferencial del reactivo sobre los sitios ácidos del catalizador.

Finalmente, es importante hacer notar que este resultado permite realizar el estudio catalítico de la alúmina fluorada empleando únicamente nitrógeno como diluyente. Así es posible gracias al carácter inerte del isopentano. De este modo se facilita la experimentación, lográndose resultados más confiables.

#### 4.2 Conversión, selectividad y estabilidad catalítica de la alúmina fluorada

En busca de un catalizador adecuado para efectuar la dimerización en fase gas de isoamilenos, se estudió la actividad catalítica y la estabilidad de la alúmina fluorada. Un estudio completo con  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$  fue realizado recientemente (Iruretagoyena, 2009), siendo evidente la capacidad de este sólido para promover la oligomerización de pentenos ramificados. La concentración de alimentación empleada en dicho trabajo fue el triple de la que existirá a la salida de la unidad de deshidrogenación de pentanos. Por lo anterior, resulta de interés evaluar la estabilidad del catalizador a condiciones más cercanas a las reales.

Iruretagoyena reporta el intervalo de condiciones operativas adecuado para la dimerización de isoamilenos. Se encontró que el valor de 2.5% de flúor nominal en la alúmina es adecuado para realizar la reacción. Asimismo, con el objetivo de reducir costos en el proceso, las pruebas se realizaron a presión atmosférica. La temperatura mínima adecuada fue fijada en  $80^\circ\text{C}$  a fin de evitar la desactivación del catalizador por condensación de los dímeros. Esta observación experimental concuerda con cálculos teóricos obtenidos mediante la ecuación de Kelvin 4.2-A (condensación capilar para una conversión hacia dímeros de 100% a  $T \leq 77.06^\circ\text{C}$ )

$$P_D = P_D^0 \exp\left(-\frac{2\sigma V_A}{r_b RT}\right) \quad 4.2-A$$

$$\sigma = 54.880 \left(1 - \frac{T[\text{K}]}{617.05}\right)^{1.2818}$$

$$\sigma [=] \frac{\text{dina}}{\text{cm}}$$

$$\rho = 2.268 - \frac{3.124\text{E}3}{T[\text{K}]} + 5.432 \log_{10}|T[\text{K}]| - 2.017\text{E} - 2 * T[\text{K}] + 1.122\text{E} - 5 * T[\text{K}]^2$$

$$\rho [=] \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

$$\log_{10}|P_D^0| = 0.23981 * 0.25776 - \left(1 - \frac{T[\text{K}]}{617.05}\right)^{0.28562}$$

$$P_D^0 [=] \text{mmHg}$$

en donde  $P_D$  y  $P_D^0$  son las presiones de vapor de los dímeros en el capilar y en una superficie plana respectivamente (ambas a la temperatura de operación  $T$  [K]);  $\sigma$  y  $V_A$  son la tensión superficial y el volumen molar del líquido que condensa; y  $r_b$  es el radio promedio de poro (31 Å para la alúmina con 2.5% de flúor). Las propiedades físicas con las que se hicieron los cálculos corresponden al 1-deceno, empleado como dímero de referencia.<sup>6</sup>

La condensación capilar a cierta temperatura ocurre cuando la presión de vapor corregida es igual a la presión parcial de la especie que condensa. La presión parcial de los diisoamilenos, suponiendo que no hay otros productos, se calculó mediante la ecuación 4.2-B<sup>1</sup>

$$P_D = \frac{x \cdot P}{2 - x + 2 \cdot \frac{F_{N_2}^0}{F_{O_5}^0}} \quad 4.2-B.$$

$P$  es la presión total del sistema;  $F_{N_2}^0/F_{O_5}^0$  es la proporción de nitrógeno y reactivo en la alimentación; y  $x$  es la conversión de isoamilenos definida como  $x=1-P_{O_5}/P_{O_5}^0$ .

La necesidad de evitar la condensación capilar y maximizar la rapidez de la reacción sugeriría emplear altas temperaturas en el proceso. Sin embargo, esto no solamente promueve la dimerización sino también la formación de productos indeseables. La ruptura de enlaces C-C es favorecida termodinámicamente por temperaturas elevadas (proceso endotérmico), pudiendo convertirse en la reacción principal si se introduce suficiente calor al sistema.<sup>7</sup> Además, Iruretagoyena reporta un aumento en la rapidez de crecimiento de la cadena hidrocarbonada con la temperatura. Esto da lugar a productos en una amplia gama de pesos moleculares, lo que se traduce en bajas selectividades. Por lo anterior, la temperatura de operación máxima recomendable es 120°C.

- *Aspectos de la experimentación*

Se monitoreó la composición del efluente a lo largo de catorce horas de reacción. La concentración molar en la alimentación fue 15% 2-metil-2-buteno, 85% nitrógeno. Las condiciones de operación fueron: T=110°C, P=0 psig, 2 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-F (2.5%), W/F<sub>O<sub>5</sub></sub>°=5,860 g·min·mol<sup>-1</sup>. El catalizador empleado pertenece al lote DLR09.

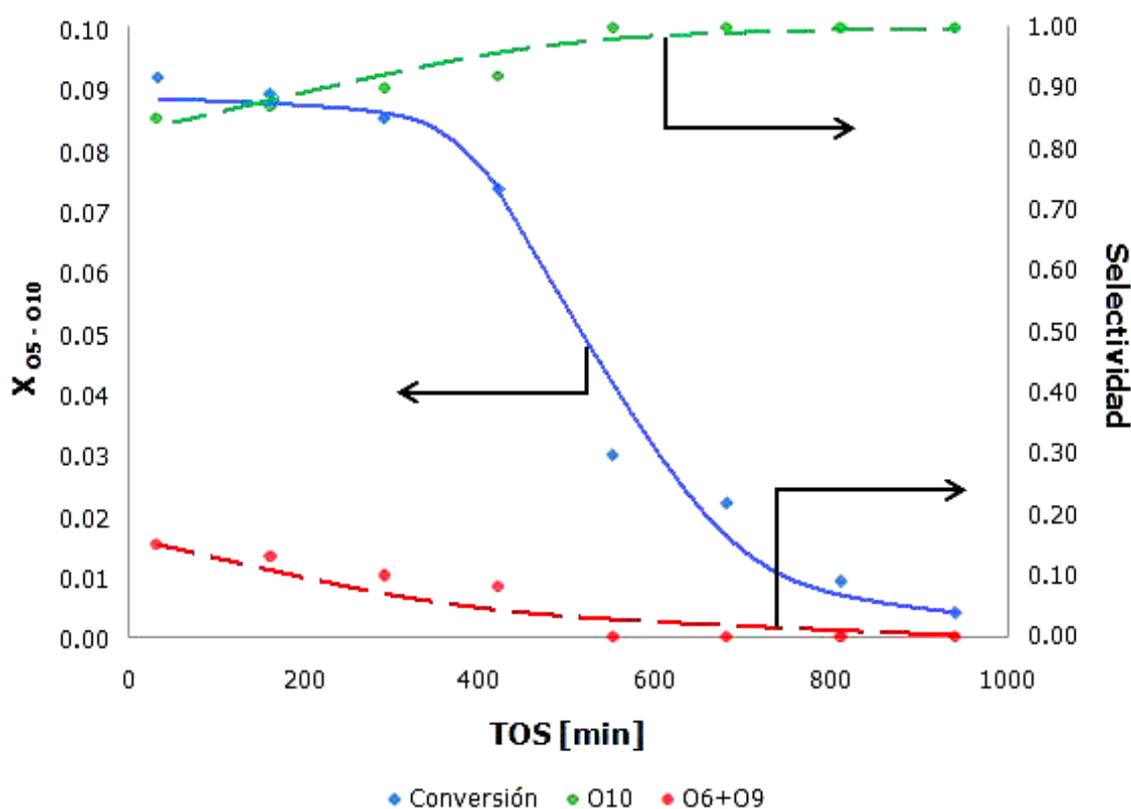
- *Resultados y discusión*

La evolución de la conversión y la selectividad hacia los diferentes productos se presentan en la figura 4.2-1.

Bajo las condiciones estudiadas, la alúmina fluorada cataliza la oligomerización con una alta selectividad hacia diisoamilenos (95%). Prácticamente no existen productos de desintegración ni oligómeros de orden superior. Estos resultados difieren respecto al estudio de Iruretagoyena, quien reporta la formación de olefinas de entre seis y quince carbonos durante la dimerización de pentenos ramificados en presencia de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-F (2.5%). Esta discrepancia se debe a que la concentración de reactivos en el trabajo citado es cuatro veces mayor que la empleada en la prueba que aquí se presenta. Al aumentar la concentración de 2-metil-2-buteno en la alimentación se logran

4. Estudio de la actividad catalítica de la alúmina fluorada en la dimerización de isoamilenos

conversiones más elevadas. La presencia de una mayor cantidad de dímeros en la mezcla reaccionante da lugar a la desintegración y crecimiento sucesivo de las cadenas formadas. De este modo se obtienen olefinas en un amplio intervalo de pesos moleculares, lo que da lugar a una baja selectividad. De lo anterior se concluye que, a bajas concentraciones de 2-metil-2-buteno, es posible aumentar la temperatura del sistema por encima del rango propuesto a fin de incrementar la rapidez de reacción.



**Figura 4.2-1.** Desempeño catalítico de la alúmina fluorada con 2.5% a lo largo de catorce horas de reacción

En lo que respecta a la actividad del catalizador, se observa un breve periodo de estabilidad (cinco horas) seguido de una paulatina desactivación. La alúmina fluorada deja de catalizar la dimerización de isoamilenos después de trece horas de contacto con el reactivo. Esto constituye una desventaja para el proceso y origina dudas respecto a la viabilidad del uso comercial de este material.

### 4.3 Balance de materia: concordancia con el esquema de reacción

El conocimiento preciso del esquema de dimerización de isoamilenos es de suma importancia en el desarrollo de un proceso industrial. Con esta información, es posible fijar las condiciones de operación que permitan maximizar el rendimiento de los productos deseados.

Recientemente se investigaron las reacciones involucradas en la dimerización de 2-metil-2-buteno en presencia de alúmina fluorada (Iruretagoyena, 2009). Mediante el análisis de la distribución de productos en función del tiempo de residencia, la autora propuso un esquema de reacción consecutivo de oligomerización y la desintegración de los dímeros en olefinas de cinco, seis y nueve carbonos. Asimismo, se concluyó que tanto los reactivos como los productos isomerizan hasta alcanzar la composición de equilibrio termodinámico.

Aunque el análisis de Iruretagoyena arroja resultados plausibles, hasta el momento no se cuenta con un balance de materia que dé contundencia a las afirmaciones realizadas. Las dificultades en la identificación de los compuestos, que se comentaron en la sección 3.1, generan incertidumbre respecto a los resultados obtenidos. El uso de un estándar interno permite cuantificar rigurosamente los productos y dar solidez al esquema de reacción propuesto.

- *Aspectos de la experimentación*

Se alimentó una mezcla de 2-metil-2-buteno y n-heptano al 2.5% v/v. A fin de obtener productos en un amplio rango de pesos moleculares y verificar la asignación de tiempos de retención en el cromatógrafo (sección 3.1.3), se trabajó con una concentración de entrada moderadamente alta (28% mol de isoamilenos). Las condiciones de operación fueron:  $T=120^{\circ}\text{C}$ ,  $P=0$  psig, 2 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$  (2.5%),  $W/F_{05^{\circ}}=5,900$   $\text{g}\cdot\text{min}\cdot\text{mol}^{-1}$ . El catalizador empleado pertenece al lote DLR12.

#### 4. Estudio de la actividad catalítica de la alúmina fluorada en la dimerización de isoamilenos

- *Resultados y discusión*

La tabla 4.3-1 muestra los resultados del balance de materia realizado por el procedimiento descrito en la sección 3.2.

**Tabla 4.3-1.** Balance de materia bajo condiciones típicas de reacción.

Tiempo de la corrida 3.4 horas

<b>Análisis del efluente del reactor</b>		
Alimentación de isoamileno		3.3945E-4 mol/min
Salida de isoamileno		2.8470E-4 mol/min
Isoamileno convertido		5.4728E-5 mol/min
	<i>Cantidad de isoamileno convertido a:</i>	<i>Cantidad de producto formado</i>
O6	3.3296E-7 mol/min	2.7683E-7 mol/min
O9	3.4306E-7 mol/min	1.9059E-7 mol/min
diisoamilenos	5.3912E-5 mol/min	2.6956E-5 mol/min
O15	1.4050E-7 mol/min	4.6835E-8 mol/min
<b>Total</b>	<b>5.4728E-5 mol/min</b>	<b>2.7470E-5 mol/min</b>
Conversión de isoamilenos		16.09%
<b>Estándar interno</b>		
Relación de alimentación P7/O5		0.0129
Relación a la salida P7/O5		0.0151
Conversión isoamilenos		14.31%

La diferencia en la conversión calculada por ambos métodos se debe a ligeras imprecisiones del equipo de análisis: la sensibilidad del detector puede afectarse debido a la abundancia relativa de los compuestos en la mezcla. Así, mientras la cuantificación de productos es sumamente exacta, se sacrifica la detección de reactivos y viceversa.

La asignación de los pesos moleculares realizada tanto en este trabajo experimental como en el de Iruretagoyena es adecuada. Esta afirmación es válida dado que el análisis del efluente concuerda en buena medida con el balance de materia del sistema reaccionante. No existe diferencia alguna entre la asignación realizada en esta prueba y aquella que permitió a Iruretagoyena proponer un esquema de reacción.

#### 4.4 Determinación de parámetros cinéticos de la dimerización de isoamilenos sobre alúmina fluorada con 2.5%

La obtención de ecuaciones cinéticas es fundamental en el diseño de reactores a diferentes escalas. Asimismo, los valores de las constantes

cinéticas a una misma temperatura son una herramienta útil para comparar la actividad catalítica de diversos sólidos. Por esto se realizó un estudio cinético simplificado de la dimerización empleando  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$  (2.5%) como catalizador.

- *Aspectos de la experimentación*

Se midió la conversión de isoamilenos en estado estacionario para diferentes cargas de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$ . Las pruebas se realizaron bajo condiciones que garantizaran que los productos de desintegración y trimerización fuesen despreciables. El sólido empleado se tamizó para obtener diámetros de partícula entre 1 mm y 1.6 mm. El hecho de que la reacción se llevara a cabo en fase gas y que las partículas de catalizador fuesen pequeñas, permite suponer que no existen fenómenos de resistencia difusional (ver Anexo A). Todas estas pruebas experimentales se realizaron a  $100^\circ\text{C}$  y 0 psig, con una concentración molar de 22% 2-metil-2-buteno y 78% nitrógeno. La presión de alimentación,  $P_{O_5}^0$ , fue 0.167 atm. El catalizador empleado pertenece al lote DLR09.

- *Resultados y discusión*

El análisis de los datos experimentales permitió tabular la conversión de isoamilenos para diferentes valores de  $W/F_{O_5}^0$ . Se definió la conversión de reactivo como  $x=1-P_{O_5}/P_{O_5}^0$ . La ecuación de diseño del reactor catalítico ideal de lecho fijo se presenta en la ecuación 4.4-A.

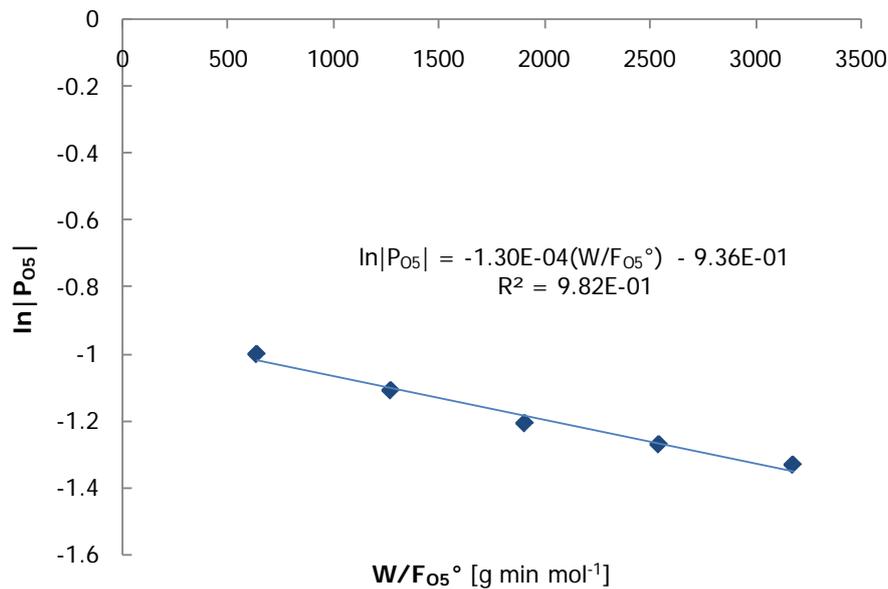
$$F_{O_5}^0 dx = r_{O_5} dW \quad 4.4-A$$

$F_{O_5}^0$  es el flujo molar de alimentación de isoamilenos,  $r_{O_5}$  es la ecuación de rapidez de consumo de reactivo y  $W$  es la masa de catalizador en el lecho del reactor. Sustituyendo la definición de conversión en la ecuación de diseño se obtiene:

$$-F_{O_5}^0 dP_{O_5} = r_{O_5} P_{O_5}^0 dW \quad 4.4-B$$

La ecuación 4.4-B se integró para diferentes modelos de leyes de potencia. El mejor ajuste estadístico corresponde al modelo de primer orden irreversible (figura 4.4-1). La linealización que se obtiene es:

$$\ln|P_{O_5}| = -k_p P_{O_5}^0 \left( \frac{W}{F_{O_5}^0} \right) + \ln|P_{O_5}^0| \quad 4.4-C$$



**Figura 4.4-1.** Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de primer orden irreversible

El valor de la constante cinética es  $3.05E-4 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ . La rapidez calculada por este método corresponde al consumo de isoamilenos al aumentar el tiempo de residencia. Para obtener la rapidez global de la reacción,  $r$ , es necesario considerar la estequiometría de la dimerización de modo que:

$$r = -\frac{r_{O_5}}{2} = \frac{r_{O_{10}}}{1} = 1.53 \times 10^{-4} \cdot P_{O_5} \quad 4.4-D$$

En la figura 4.4-1 se observa que los valores experimentales no presentan tendencia ascendente o descendente. Debido a esto, se considera que el ajuste estadístico es adecuado. La producción de dímeros obedece a una cinética de primer orden irreversible. Debido a la pronta desactivación del catalizador, la cinética propuesta es incompleta y corresponde únicamente a bajos TOS. Se necesita incluir una expresión que dé cuenta de la rapidez a la que se desactiva la alúmina en función del tiempo. La ecuación 4.4-D es válida únicamente para las primeras horas de la reacción (ver sección 4.5.1).

## 4.5 Desactivación de la alúmina fluorada

Resulta de interés comprender la pérdida de actividad del óxido de aluminio impregnado con flúor. Comportamientos similares al mostrado en la sección 4.2 han sido reportados en reacciones de adición de hidrocarburos ligeros sobre este sólido.<sup>1,2,4,5,8</sup> Sin embargo, hasta el momento se desconoce el mecanismo mediante el cual ocurre la desactivación. El propósito de este capítulo no es ofrecer respuestas a las preguntas que sobre dicho proceso existen, sino presentar los resultados de varias observaciones experimentales que pudieran resultar relevantes para trabajos posteriores.

- *Aspectos de la experimentación*

Se reportan los resultados de pruebas realizadas con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-F (2.5%) - lote DLR02- bajo condiciones experimentales típicas. Las propiedades morfológicas y químicas de la superficie del sólido fueron determinadas -antes y después de la reacción- por los métodos descritos en la sección 2.3. Se intentó correlacionar el resultado de la caracterización con la pérdida de actividad del catalizador.

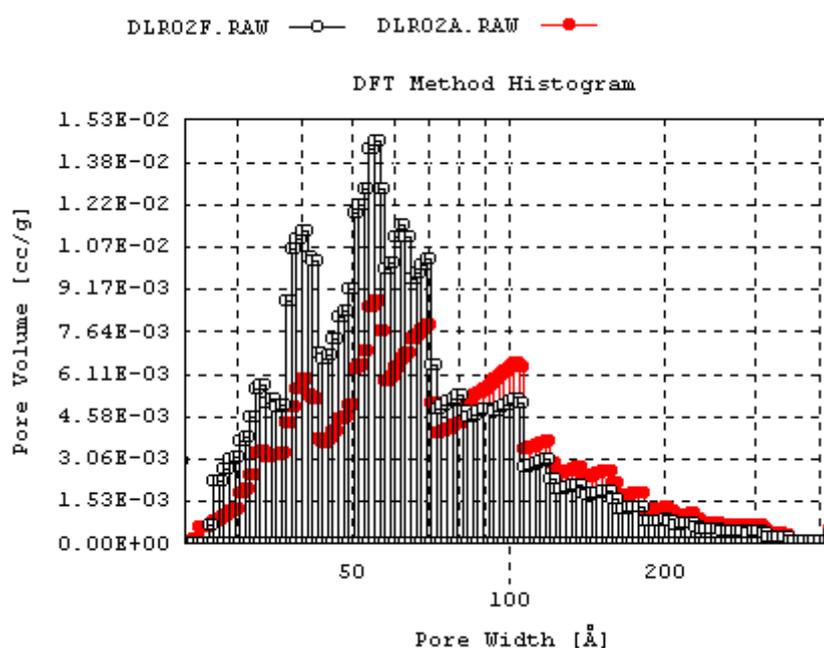
- *Resultados y discusión*

La figura y la tabla 4.5-1 presentan las propiedades superficiales de una muestra de catalizador fresco y otra de catalizador gastado. Este último fue sometido a reacción hasta perder completamente su actividad después de veinticuatro horas de contacto con el reactivo.

Existe una clara disminución en el área BET debida a la obstrucción de los poros del catalizador. Los poros afectados por este fenómeno se encuentran en la región de 10 Å a 80 Å, manteniéndose la distribución en la zona de poros mayores a 100 Å. Es probable que este taponamiento se deba a la formación de especies poliméricas sobre la superficie del sólido. Mediante pruebas de adsorción de 2-metil-1-propeno, los equipos de investigación de Kerkhof<sup>2</sup> y Clark<sup>9</sup> demostraron la formación de cadenas hidrocarbonadas

4. Estudio de la actividad catalítica de la alúmina fluorada en la dimerización de isoamilenos

grandes adsorbidas fuertemente sobre la alúmina fluorada. Estos depósitos de carbono ricos en hidrógeno son generalmente llamados coque “suave” y se forman a partir de alimentaciones de olefinas y/o parafinas a temperaturas cercanas a 100°C. Al ser caracterizados por EDS, XRF y XPS suele encontrarse que estos compuestos poseen un cociente  $n_H/n_C$  cercano a 2, lo que indica que se trata de depósitos alifáticos con estructuras similares a poliolefinas.<sup>10</sup> Se ha comprobado que este residuo superficial consiste principalmente de tetrámeros<sup>11,12</sup>



**Figura 4.5-1.** Distribución del tamaño de poros para muestras fresca (DLR02F) y desactivado (DLR02A) de  $Al_2O_3$ -F (2.5%). Histograma obtenido por DFT<sup>1</sup>

**Tabla 4.5-1.** Morfología de la superficie de muestras de  $Al_2O_3$ -F (2.5%)

Muestra <sup>A</sup>	Área BET [m <sup>2</sup> /g]	Volumen poro [cm <sup>3</sup> /g]	Diámetro de poro <sup>B</sup> [Å]
Fresca	181	0.53	61.6
Desactivada	137	0.45	89.0

A: Alúmina fluorada con 2.5%, lote DLR02

B: Valores más frecuentes

A fin de comprobar la existencia de compuestos fuertemente adsorbidos que obstruyen el acceso de los isoamilenos a los sitios activos, la muestra

4. Estudio de la actividad catalítica de la alúmina fluorada en la dimerización de isoamilenos

desactivada fue analizada por métodos termo-gravimétricos. El resultado de esta prueba se presenta en la figura 4.5-2.

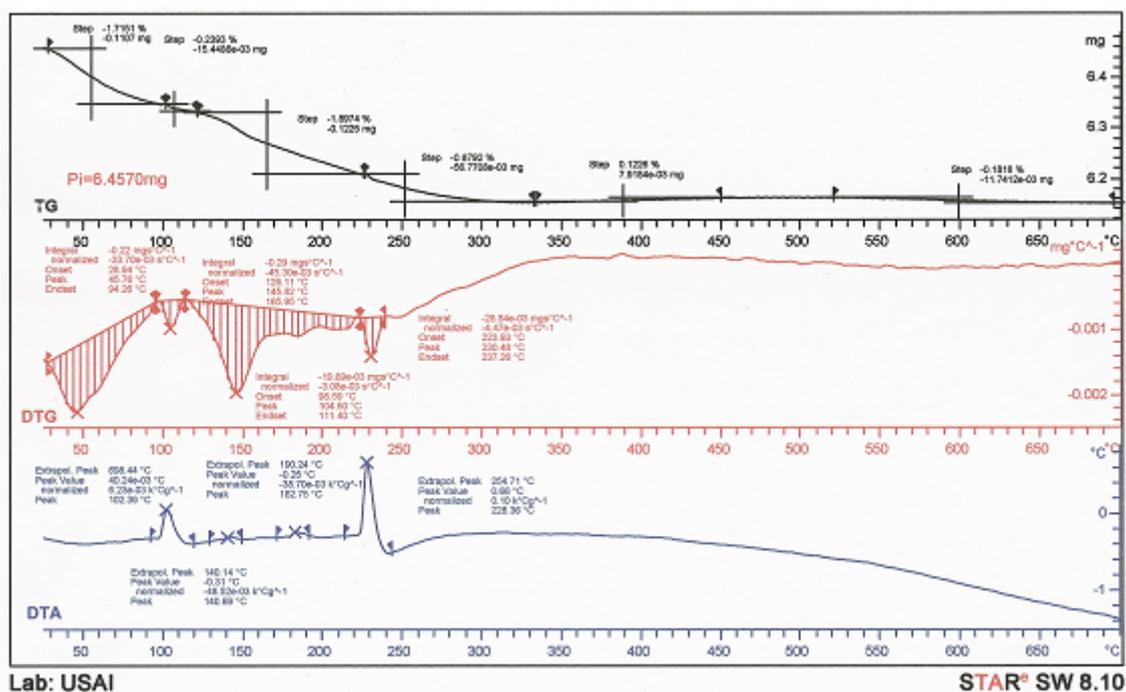


Figura 4.5-2. Termo-gravimetría/Análisis termo-diferencia (TG/DTA): catalizador desactivado. Lote: DLR02<sup>1</sup>

Se observa la desorción de compuestos en dos regiones principales: 30°C-100°C y 120°C-220°C. Las especies desorbidas a baja temperatura interactúan débilmente con el sólido, por lo que se cree que es humedad atrapada a causa del carácter higroscópico del material. Esto concuerda con pruebas de TG/DTA realizadas a muestras frescas expuestas a la atmósfera (blancos experimentales), las cuales presentan pérdida de masa en este mismo intervalo de temperatura. La desorción de compuestos entre 120°C y 220°C no se presenta en los blancos, lo que significa que es debida a especies formadas durante la reacción. El hecho de que estos compuestos requieran temperaturas mayores a 100°C para desprenderse de la superficie indica que se trata de moléculas quimisorbidas. Es altamente probable que sea algún oligómero superficial de naturaleza similar al hallado durante la dimerización de isobuteno. De igual manera, la temperatura a la que se desorben estos compuestos es

#### 4. Estudio de la actividad catalítica de la alúmina fluorada en la dimerización de isoamilenos

moderada (menor que 300°C), por lo que no es posible que se trate de un coque pobre en hidrógeno.

Mediante pruebas de quimisorción de amoníaco (sección 2.3.2) se midió el número total de sitios ácidos en la alúmina fluorada fresca y desactivada. Los resultados se presentan en la tabla 4.5-2

**Tabla 4.5-2.** Número total de sitios ácidos en muestras fresca y gastada

Muestra <sup>A</sup>	Número Total de Sitios Ácidos [mmol H <sup>+</sup> /g <sub>cat</sub> ]
Fresca	0.2031
Desactivada	0.1704

A: Alúmina fluorada con 2.5%, lote DLR02

El catalizador pierde durante la reacción únicamente el 16% de la acidez inicial. Este resultado revela que no todos los sitios ácidos son activos en la dimerización de isoamilenos. Existe consenso respecto a que la oligomerización catalizada por ácidos procede mediante la formación de carbocationes. La importancia de los sitios protónicos en la formación de dichos intermediarios ha sido expuesta por diversos autores.<sup>2,13,14</sup>

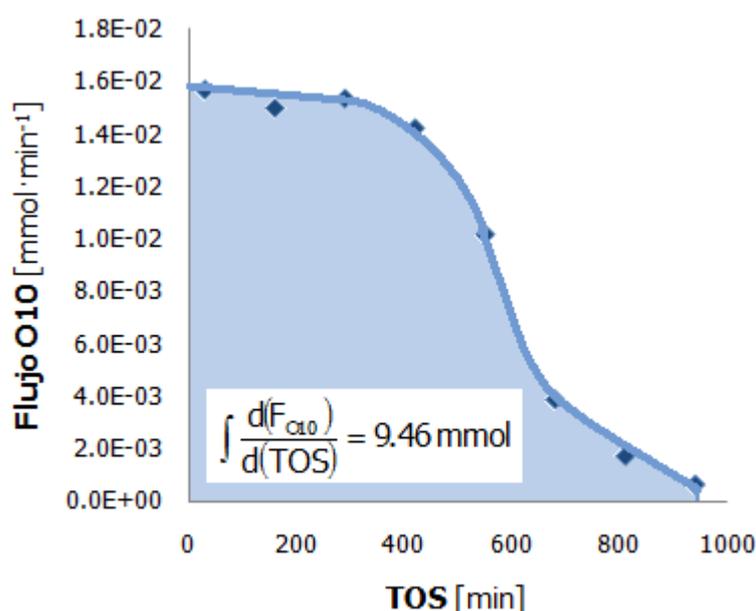
Se ha reportado que los sitios Brønsted de la  $\gamma$ -alúmina con 0.8% de flúor, preparada por impregnación con NH<sub>4</sub>F, representan el 12% del total de los sitios ácidos del catalizador.<sup>15</sup> Dicho porcentaje de fluoración es cercano al 0.7% promedio determinado por estudios de EDS para los diversos lotes empleados en el presente trabajo experimental (sección 2.1). Si la dimerización procede preferencialmente en los sitios protónicos, el porcentaje de acidez perdida en las muestras desactivadas concuerda con esto.

Cabe señalar que lo anterior no implica que el residuo superficial se deba a los grupos donadores de protones. Take y colaboradores, trabajando con aluminosilicatos,<sup>12</sup> demostraron mediante el envenenamiento selectivo de los sitios Lewis con piridina y el análisis de los oligómeros en la superficie por

#### 4. Estudio de la actividad catalítica de la alúmina fluorada en la dimerización de isoamilenos

infrarrojo, que los sitios apróticos fuertes son los responsables de la formación del polímero superficial. Dado que tanto las funciones ácidas de Lewis fuertes como las de Brønsted aparecen en la alúmina por la intrusión de átomos de flúor, es probable que ambos tipos de sitio se encuentren cercanos unos a otros. Así, es posible que aunque el compuesto fuertemente adsorbido se forme sobre los sitios Lewis, éste crezca hasta cubrir los sitios Brønsted contiguos. Esta hipótesis podría ser comprobada fácilmente comparando la rapidez de desactivación de muestras frescas y muestras selectivamente envenenadas.

En la figura 4.5-3 se presenta el flujo de diisoamilenos a la salida del reactor en función del tiempo de reacción (TOS). El área bajo la curva representa la cantidad total de dímeros producidos antes de que el catalizador se desactive completamente.



**Figura 4.5-3.** Flujo de diisoamilenos en el efluente. 2 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-F (2.5%), 110°C, F<sup>o</sup><sub>05</sub> = 0.341 mmol·min<sup>-1</sup>

Se asume que el ciclo catalítico consta de: 1) quimisorción del reactivo y la transferencia de un protón para formar un carbocatión; 2) adición de una molécula de isoamileno mediante un enlace covalente; 3) regeneración del sitio ácido por la transferencia de un protón desde el carbocatión; y 4) desorción de

la molécula de diisoamileno formada. El cociente de la cantidad total de dímeros producidos y los sitios ácidos en el sólido permite conocer el número de ciclos en los que participa cada centro catalítico. Los resultados de las pruebas de quimisorción de amoníaco sobre catalizadores frescos y gastados indican que la pérdida de  $0.0327 \text{ mmol H}^+/\text{g}_{\text{cat}}$  da lugar a la desactivación total de la alúmina fluorada. Cada uno de estos sitios activos participa aproximadamente en 300 ciclos durante la vida del catalizador. La incorporación de metales de transición o alcalinos, podría retardar la formación de depósitos de carbón, aumentando notablemente la vida útil del  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$ .<sup>10</sup>

Las pruebas de fisorción, quimisorción y termo-gravimétricas realizadas no permiten hacer más que conjeturas respecto al mecanismo de desactivación de la alúmina fluorada. Aunque es evidente que la desactivación ocurre por la desaparición de cierto tipo de sitios, se necesita realizar estudios complementarios para dar claridad al asunto. Es indispensable la cuantificación de los sitios Brønsted y Lewis en muestras frescas y gastadas. Asimismo, sería sumamente provechoso obtener espectros de IR en pruebas *operando* que permitan dar seguimiento a los productos en la superficie y en la fase gas. No se conoce reporte de pruebas efectuadas en este sentido.

#### 4.5.1 Modelo de desactivación

La cinética química, ya sea homogénea o heterogénea, parte de la premisa de que la ecuación de rapidez de reacción es independiente del tiempo. Los estudios de catálisis heterogénea deben realizarse bajo regímenes permanentes. Sin embargo, en casos como el que se estudia, la desactivación es demasiado pronta. Esto obliga a incluir alguna dependencia respecto al tiempo en la ecuación de rapidez.

La rapidez con la que se desactiva un catalizador depende de la presión parcial de los reactivos (concentración), de la temperatura de operación y de la superficie activa en el sólido. Un tratamiento simplificado del problema supone que los efectos de dichas variables son separables de modo que:<sup>16</sup>

$$r_c(P_i, T, t) = \Phi(t) \cdot r_c^0(P_i, T) \quad 4.5.1-A$$

en donde  $r_c$  es la rapidez con la que se forma el precursor de coque,  $r_c^0$  es el valor inicial de dicha rapidez y  $\Phi$  es la función de desactivación de los sitios activos.

Para el caso de la alúmina fluorada, en el que la pérdida de actividad se debe a la formación de depósitos de carbono, el estudio de la desactivación es complicado. Conforme aparece el residuo superficial, las características difusionales del catalizador se modifican como resultado del adelgazamiento o de la total obstrucción de los poros. El fenómeno requiere del estudio simultáneo de la reacción y de la difusión.<sup>17</sup> Debido a que no es el objetivo de esta tesis estudiar a fondo la desactivación de la alúmina fluorada, las limitaciones en el transporte no son consideradas.

La forma de la ecuación de desactivación depende del mecanismo mediante el cual la pérdida de sitios se lleva a cabo. En la dimerización de isoamilenos, si el coque se forma a partir de O10 se dice que la desactivación es en serie y se representa mediante la ecuación 4.5.1-B. Por el contrario, si el coque procede de los reactivos, entonces es una desactivación paralela (ecuación 4.5.1-C).

$$r_c = \frac{dq}{dt} = k'_{010} P_{010} \left( 1 - \frac{q}{q^0} \right) \quad 4.5.1-B$$

$$r_c = \frac{dq}{dt} = k'_{05} P_{05} \left( 1 - \frac{q}{q^0} \right) \quad 4.5.1-C$$

Las ecuaciones corresponden a modelos de primer orden, en donde  $r_c$  es la rapidez de formación de coque;  $q$  es la concentración de sitios bloqueados;  $q^0$  es la concentración máxima de dichos sitios;  $k'_i$  es la constante cinética de coquización; y  $P_i$  es la presión parcial de los compuestos que dan lugar al coque. Se supone que en la reacción solamente participa un sitio activo y que la concentración de las especies en la superficie del sólido es proporcional a la correspondiente presión parcial.

Al integrar las ecuaciones 4.5.1-B y 4.5.1-C se obtienen las siguientes expresiones de decaimiento exponencial:<sup>18</sup>

$$1 - \frac{q}{q^\circ} = \exp\left[-\left(\frac{k'_{010}}{q^\circ} P_{010}\right)t\right] \quad 4.5.1-D$$

$$1 - \frac{q}{q^\circ} = \exp\left[-\left(\frac{k'_{05}}{q^\circ} P_{05}\right)t\right] \quad 4.5.1-E$$

La tabla 4.5.1-1 presenta los valores de  $k'_i/q^\circ$  calculados a partir de los resultados de pruebas en las que se determinó el número total de sitios ácidos para diferentes tiempos de reacción (TOS). Los datos corresponden a corridas realizadas a 100°C, 0 psig, 2g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-F y W/F<sub>05</sub><sup>°</sup>=5,860 g·min·mol<sup>-1</sup>.

**Tabla 4.5.1-1.** Parámetros de la cinética de desactivación

TOS [min]	q° [mmolH <sup>+</sup> /g <sub>c</sub> ]	q [mmolH <sup>+</sup> /g <sub>c</sub> ]	1-q/q°	P <sub>010</sub> [atm]	P <sub>05</sub> [atm]	(k'/q°) <sub>serie</sub>	(k'/q°) <sub>paralelo</sub>
30	0.0327	0.0020	0.940	5.28E-03	1.04E-01	3.91E-01	1.98E-02
150	0.0327	0.0081	0.753	5.04E-03	1.05E-01	3.75E-01	1.81E-02
270	0.0327	0.0127	0.612	5.16E-03	1.04E-01	3.52E-01	1.74E-02
420	0.0327	0.0162	0.505	4.78E-03	1.05E-01	3.40E-01	1.55E-02
540	0.0327	0.0213	0.349	3.42E-03	1.08E-01	5.70E-01	1.81E-02
660	0.0327	0.0246	0.247	1.30E-03	1.12E-01	1.63E+00	1.90E-02

El modelo que mejor se ajusta es el de la desactivación paralela. Aparentemente, el coque formado procede de la adsorción irreversible de los isoamilenos y no de los dímeros. Sin embargo, el tratamiento es demasiado simple y la información mecanística que arroja debe ser verificada con pruebas más detalladas.

En este sentido, la ecuación cinética para la formación del precursor de coque puede ser escrita mediante un enfoque Hougen-Watson de la siguiente manera:<sup>19</sup>

$$r_c = \frac{dq}{dt} = \frac{k' q^\circ K_{05} P_{05}}{1 + K_{05} P_{05} + K_{010} P_{010}} \left(1 - \frac{q}{q^\circ}\right) \quad 4.5.1-F$$

$K_i$  es la constante de equilibrio de adsorción de la molécula  $i$ . Esta expresión se reduce a la ecuación propuesta solamente si los productos de las constantes de adsorción por las concentraciones de las especies son mucho menores que la unidad. Lo anterior indica que el modelo obtenido es válido únicamente para ciertas condiciones de operación.

Finalmente, debido a las bajas conversiones logradas en los experimentos analizados (10% máximo), la presión parcial del reactivo puede considerarse constante a lo largo de cada prueba. De este modo, la cinética de desactivación encontrada es de la forma de la ecuación clásica de Voorhies:<sup>20</sup>

$$\Phi = \exp(-\gamma t) \quad 5.4.1-G$$

donde  $\gamma$  es un parámetro que depende de la naturaleza del catalizador, de los reactivos, y de las condiciones de operación. La cinética de desactivación obtenida concuerda más con un modelo empírico que con uno mecanístico, por lo que no es posible asegurar que la formación de coque sea efectivamente un proceso paralelo.

#### 4.6 Regeneración de la alúmina fluorada

Dada la pronta pérdida de actividad de la alúmina fluorada, su uso en el proceso está condicionado a la posibilidad de regenerarla fácilmente. Un estudio en este sentido resulta relevante ya que puede aportar información respecto al mecanismo de desactivación.

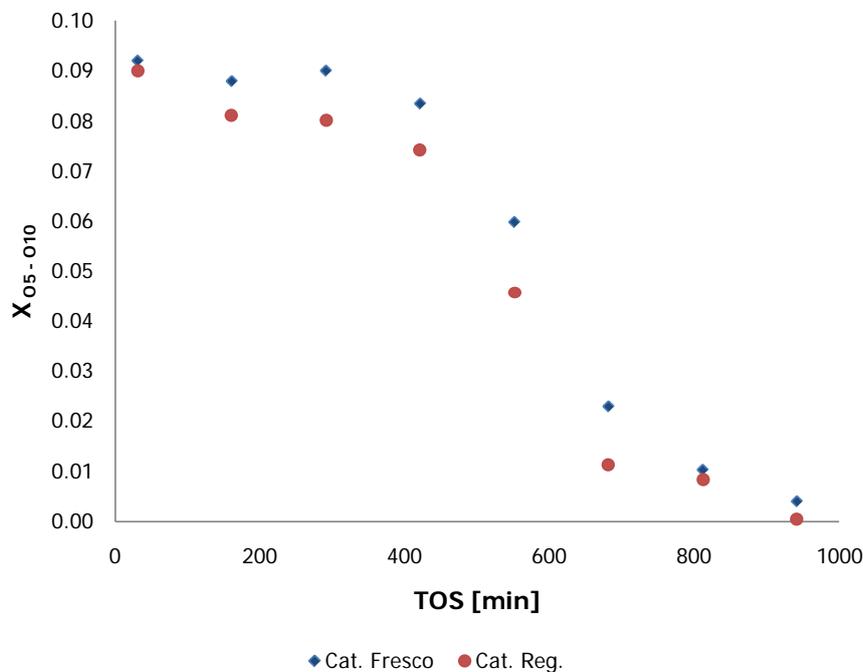
Se han reportado estudios de regeneración de alúmina fluorada en la reacción de alquilación de 2-buteno con isobutano.<sup>4,5</sup> Experimentalmente se observó la recuperación total de la actividad después de un tratamiento con alta temperatura y con un flujo constante de nitrógeno. Por lo tanto, se pretende regenerar al catalizador después de haberlo sometido a la dimerización de isoamilenos por un lapso de doce horas. Asimismo, se evalúan las propiedades físicas y químicas del sólido regenerado.

- *Aspectos de la experimentación*

Se regeneró el catalizador empleado en las pruebas de desactivación reportadas anteriormente. Para esto, el sólido fue tratado durante cuatro horas bajo un flujo de 65 mL/min de nitrógeno a 400°C. Se comparó la actividad catalítica de la alúmina fluorada fresca para las condiciones de operación:  $T=120^{\circ}\text{C}$ ,  $P=0$  psig, 2 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$  (2.5%),  $W/F_{05}^{\circ}=6,000$  g $\cdot$ min $\cdot$ mol $^{-1}$ . La concentración de reactivo en la corriente fue de 18%. Las propiedades físicas y químicas de la superficie fueron determinadas después de la regeneración.

- *Resultados y discusión*

Las pruebas de actividad en la figura 4.6-1 muestran la recuperación de la conversión de la alúmina fluorada después de ser sometida al tratamiento descrito. El comportamiento del catalizador a lo largo de la corrida es prácticamente idéntico si bien se observa una muy pequeña disminución en la conversión de los reactivos. La selectividad hacia dímeros durante las primeras horas de reacción para la muestra fresca fue de 87% y de 89% para la muestra regenerada.



**Figura 4.6-1.** Desempeño catalítico de la alúmina fluorada fresca y regenerada

4. Estudio de la actividad catalítica de la alúmina fluorada en la dimerización de isoamilenos

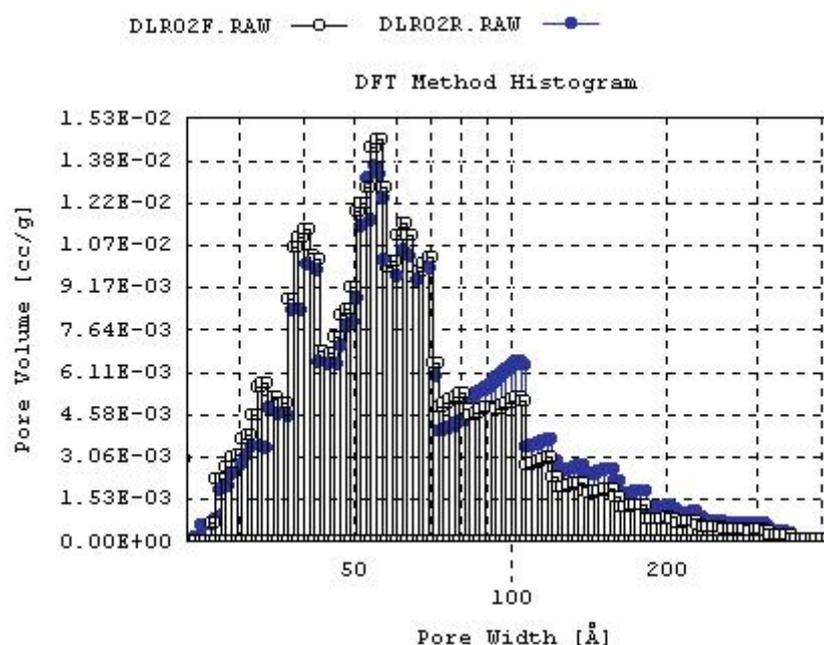
La morfología superficial de las muestras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-F se presenta en la tabla 4.6-1. Las modificaciones en la distribución de los poros se presentan en la figura 4.6-2. Es evidente que la superficie del sólido regenerado es prácticamente idéntica a la del sólido fresco.

**Tabla 4.6-1.** Morfología de la superficie de muestras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-F (2.5%)

Muestra <sup>A</sup>	Área BET [m <sup>2</sup> /g]	Volumen poro [cm <sup>3</sup> /g]	Diámetro de poro <sup>B</sup> [Å]
Fresca	181	0.53	61.6
Regenerada	179	0.49	61.4

A: Alúmina fluorada con 2.5%, lote DLR02

B: Valores más frecuentes



**Figura 4.6-2.** Distribución del tamaño de poros para muestras fresca (DLR02F) y regenerada (DLR02R) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-F (2.5%). Histograma obtenido por DFT

Durante la regeneración, el catalizador recobra prácticamente toda la acidez perdida como se observa en la tabla 4.6-2.

**Tabla 4.6-2.** Número total de sitios ácidos en muestras fresca y regenerada

Muestra <sup>A</sup>	Número Total de Sitios Ácidos
Fresca	0.2031
Regenerada	0.1986

A: Alúmina fluorada con 2.5%, lote DLR02

Puesto que la recuperación de la actividad catalítica es acompañada de la recuperación de la acidez del sólido y la liberación de los poros en la región de 10 Å a 80 Å, es lógico suponer que existe relación entre estas tres observaciones experimentales. Es muy probable que la pérdida en la actividad del catalizador se deba a la formación de un compuesto fuertemente adsorbido que impida el acceso del isoamileno a los sitios activos.

---

## Referencias

- <sup>1</sup> Iruretagoyena, D. (2009). *Dimerización de pentenos con alúmina fluorada*. Tesis: Maestría en Ingeniería. Facultad de Química-UNAM
- <sup>2</sup> Kerkhof, F.P.J.M., *et al.* Structure and Activity of Fluorinated Alumina; 2. Nature of Active Sites for 2-Methylpropene Oligomerization, *J. Colloid Interface Sci.* **1980**: 77 (1)
- <sup>3</sup> López, C.E. (2008). *Deshidrogenación catalítica de pentenos sobre catalizadores de platino*. Tesis: Maestría en Ingeniería. Facultad de Química-UNAM
- <sup>4</sup> Bobadilla, D. (2007). *Alquilación de isobutano en presencia de alúmina fluorada*. Tesis: Título de Ingeniero Químico. Facultad de Química-UNAM
- <sup>5</sup> Carbajal, L.A. (2007). *Alquilación de isobutano con isobutileno en un proceso cíclico heterogéneo*. Tesis: Título de Ingeniero Químico. Facultad de Química-UNAM
- <sup>6</sup> Yaws, C.L. *Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety, and Health Related Properties of Organic and Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill: New York. 1999
- <sup>7</sup> Germain, J.E. *Conversión Catalítica de Hidrocarburos*. Editorial Trillas: México, 1980
- <sup>8</sup> Moreno, M. (2004). *Desarrollo de catalizadores sólidos para la alquilación de isobutano con butenos*. Tesis: Doctorado en Ingeniería. Facultad de Química-UNAM
- <sup>9</sup> Finch J.N., Clark A., Nature of Sites on Fluorided Alumina, *J. Catal.* **1970**; 19 : 3

- <sup>10</sup> Albers P.W., Weitkamp J. (2008). Carbonaceous Deposits. In G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J- Weitkamp (Ed.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (vol.1). Sussex, England: Wiley-VCH
- <sup>11</sup> Finch J.N., Clark A., The Nature of the Sites on Silica-Alumina for Propylene Polymerization, *J. Catal.* **1969**; 13 : 2
- <sup>12</sup> Take J., Ikeda M., Yoweda Y., Nature of Catalytically Active Sites over Solid Acids. I. Selective Poisoning of Lewis Acid Sites on Silica-Alumina with Pyridine and Its Application to Olefin Polymerization, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **1976**; 49 : 1788
- <sup>13</sup> Scokart P.O., *et al.*, The Chemistry and Surface Chemistry of Fluorinated Alumina, *J. Colloid Interface Sci.* **1979**: 70 (209)
- <sup>14</sup> Moreno, M., *et al.* Identification of Active Sites of Fluorinated Alumina Catalysts Dedicated to n-Butene/Isobutene alkylation, *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**: 261 369-383
- <sup>15</sup> Kerkhof, F.P.J.M., *et al.* Structure and Activity of Fluorinated Alumina; 1. Determination of Protonic Sites by an Infrared Study of Adsorbed Pyridines, *J. Colloid Interface Sci.* **1980**: 77 (1)
- <sup>16</sup> Gilot, B., Guiraud, R. *Cinétique et Catalyse Hétérogènes*. Technosup-Ellipses Édition. Paris, France. 2004.
- <sup>17</sup> Moulijn J.A., Van Drepen A.E., Kateijn, F., (2008). Deactivation and Regeneration. In G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J- Weitkamp (Ed.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (vol.1). Sussex, England: Wiley-VCH
- <sup>18</sup> Smith, J.M. *Ingeniería de la Cinética Química*. 10a Ed. CECSA. México, 2001.
- <sup>19</sup> Froment, G.F. Modeling of Catalyst Deactivation, *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**: 212 (1)
- <sup>20</sup> Voorhies, A. Carbon Formation in Catalytic Cracking, *Ind. Eng Chem.* **1945**: 37 (4)

## 5. Estudio de la actividad catalítica de la resina Amberlyst 15 en la dimerización de isoamilenos

### 5.1 Desempeño de la resina Amberlyst 15 en presencia de isopentano

La dimerización de isoamilenos sobre resinas de intercambio iónico ha sido escasamente reportada en la literatura especializada. Los estudios que se conocen fueron desarrollados en fase líquida empleando, en algunos casos, solventes orgánicos.<sup>1,2,3,4</sup> Se ha observado que la presencia de alcoholes provoca disminución en la producción de diisoamilenos.<sup>1,2</sup> Éteres han dado lugar a fenómenos similares en reacciones de dimerización de 2-metilpropeno.<sup>5,6,7</sup> Al usar n-heptano como disolvente no se ha observado alguna modificación en la selectividad de la reacción con isoamilenos empleando resina Amberlyst 15 como catalizador (Shah et al., 1993). Se pretende establecer si existe algún efecto en la catálisis debido a la alimentación conjunta de isopentano y reactivo.

- *Aspectos de la experimentación*

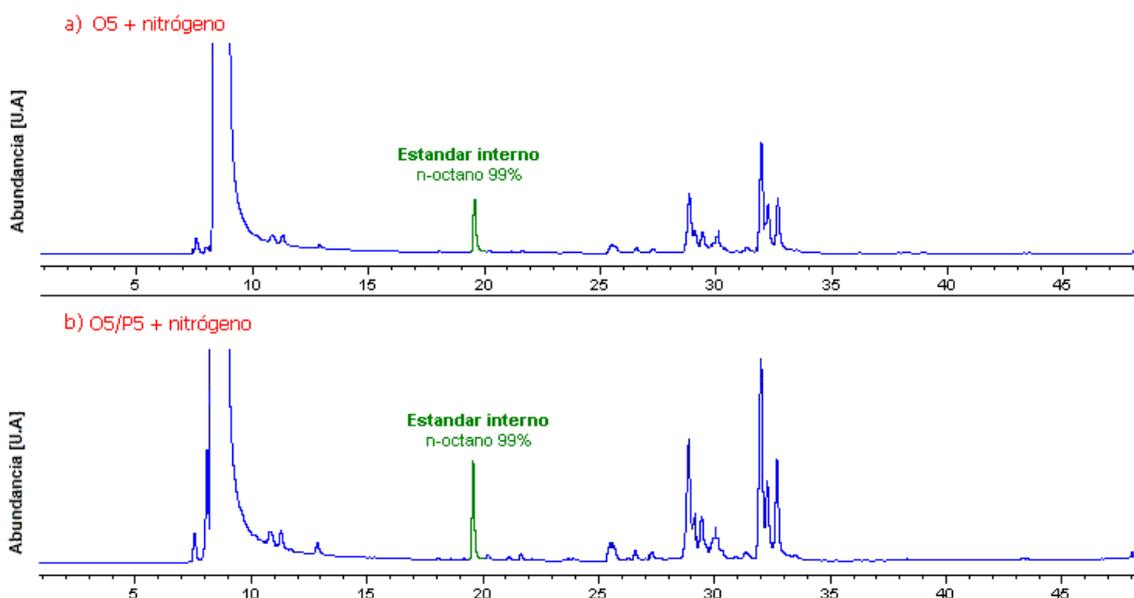
Se realizaron pruebas comparativas de actividad con resina Amberlyst 15 (A15), análogas a las presentadas en la sección 4.1. Las condiciones de la corrida en presencia de i-pentano fueron: 0.05 gramos de A15,  $T=110^{\circ}\text{C}$ ,  $P=0$  psig,  $W/F_{05}=600 \text{ g}\cdot\text{min}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; la relación olefina/parafina fue 1:20 y la concentración de reactivo en la corriente de entrada de 18%. La prueba realizada sin parafina se llevó a cabo con 0.50 gramos de resina a  $110^{\circ}\text{C}$ , presión atmosférica, concentración 20% mol de reactivo en la alimentación, y  $W/F_{05}=750 \text{ g}\cdot\text{min}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En ambas pruebas se introdujo vidrio molido, tamizado al tamaño de las partículas catalíticas, a fin de evitar la formación de canales preferenciales de flujo. El tiempo de contacto fue de 0.7 segundos. Cabe mencionar que el intervalo de temperatura empleado en las pruebas realizadas con esta resina fue de entre  $80^{\circ}\text{C}$  y  $120^{\circ}\text{C}$ . Estos valores permiten

5. Estudio de la actividad catalítica de la resina Amberlyst 15 en la dimerización de isoamilenos

obtener conversiones aceptables sin correr el riesgo de que exista condensación capilar ni desintegración de la matriz polimérica.

- *Resultados y discusión*

La figura 5.1-1 muestra los cromatogramas en régimen permanente para las pruebas en presencia y en ausencia de isopentano.



**Figura 5.1-1.** Distribución de productos: cromatogramas del efluente.

a) dilución de reactivo con N<sub>2</sub> (quinta hora),

b) dilución de reactivo con N<sub>2</sub> y pentano (segunda hora).

El análisis de la distribución de los productos revela que el isopentano no reacciona a las condiciones estudiadas. Este resultado coincide con el de las pruebas con alúmina fluorada. El carácter inerte de la parafina se debe a su basicidad prácticamente nula que, en presencia de olefina -ligeramente básica-, da lugar a la quimisorción preferencial de los alquenos sobre los sitios ácidos de la resina.

Respecto a la actividad del catalizador en presencia y en ausencia del alcano, la figura 5.1-2 muestra que se logran prácticamente los mismos rendimientos si se opera bajo condiciones similares. El rendimiento es definido

5. Estudio de la actividad catalítica de la resina Amberlyst 15 en la dimerización de isoamilenos

como el producto de la selectividad por la conversión de reactivo. La parafina alimentada no altera el rendimiento del A15.

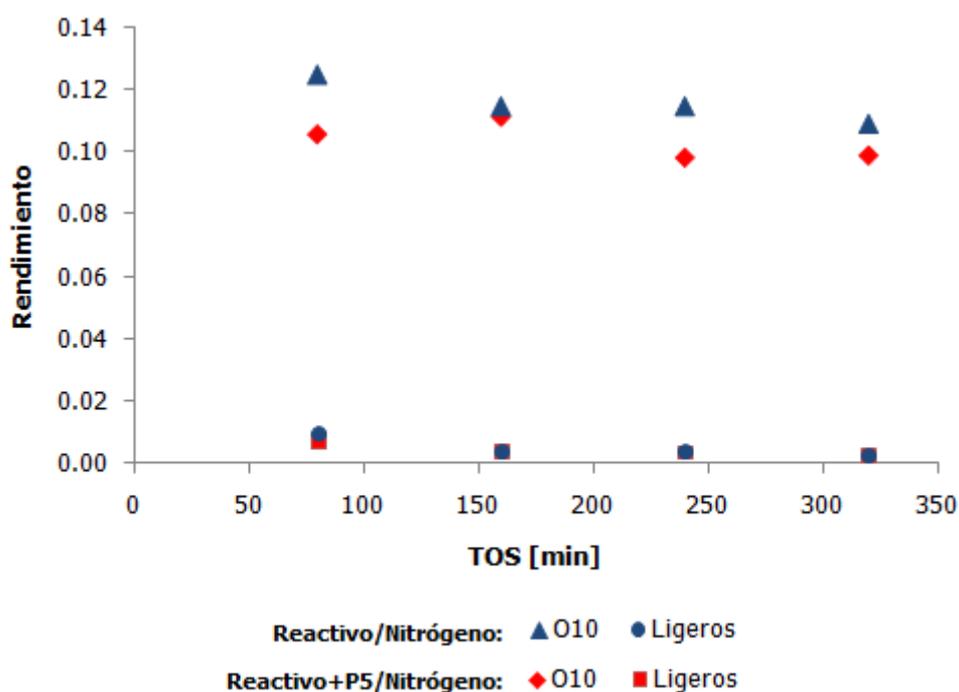


Figura 5.1-2. Rendimientos en presencia y en ausencia de i-pentano

Los compuestos que se identificaron a la salida del reactor de dimerización son diisoamilenos y productos de desintegración. Estas olefinas, con pesos moleculares de 84 ó 126, se engloban en el término "ligeros" de la figura 5.1-2. Cabe mencionar que para tiempos de residencia elevados se observaron trazas de trímeros en la mezcla de productos. Es evidente que el rendimiento es el mismo haya o no i-pentano en la alimentación.

Se sabe que la dilución del reactivo con algunos compuestos orgánicos puede inhibir el desempeño catalítico de las resinas intercambiadoras. Dicha pérdida de actividad se debe a que las moléculas del disolvente rodean a los grupos  $-SO_3H$  modificando las interacciones de estos sitios en la red. La estructura resultante posee una menor capacidad para donar protones, lo que la hace menos activa catalíticamente.<sup>5,8</sup> Entre menor sea el carácter polar del disolvente, menor es la tendencia de solvatar a los iones.<sup>9</sup> Por esto no

sorprende que en presencia de compuestos no polares como el isopentano la actividad de la resina se vea inalterada.

## 5.2 Análisis de la distribución de los productos

Al comparar la abundancia de los diferentes compuestos presentes a la salida reactor empleando lechos de Amberlyst 15 y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$ , se observó que la distribución era prácticamente idéntica para ambos catalizadores. Este resultado -inesperado debido a la naturaleza diferente de los sitios catalíticos-, hizo suponer que la mezcla isomérica de productos alcanza la composición de equilibrio. Existen reportes que indican que la isomerización de isoamilenos ocurre simultáneamente con la dimerización.<sup>1,10,11</sup> Recientemente se sugirió que los dímeros formados en el proceso también isomerizan rápidamente.<sup>12</sup> Se pretende demostrar que tanto los reactivos como los diisoamilenos son mezclas en equilibrio termodinámico.

- *Isomerización de los reactivos*

Bajo las condiciones típicas de experimentación, la alimentación al reactor consta de 80%  $\text{N}_2$ , 18% 2-metil-2-buteno y 2% 2-metil-1-buteno. El equipo opera a presión atmosférica e isotérmicamente. La viabilidad de cada una de las reacciones de isomerización se evaluó comparando la constante de equilibrio obtenida a través de  $\Delta G_r$  a la temperatura de reacción,<sup>13</sup> con la calculada mediante la ley de acción de masas empleando el modelo de gas ideal y la composición de la alimentación. De este modo, los criterios termodinámicos indican que:

- Si  $\prod_{i=1}^{nc} (P_{y_i})^{\nu} > \exp\left[-\frac{\Delta G_r}{RT}\right]$ , la reacción procede de productos hacia reactivos.
- Si  $\prod_{i=1}^{nc} (P_{y_i})^{\nu} < \exp\left[-\frac{\Delta G_r}{RT}\right]$ , la reacción procede de reactivos hacia productos.

5. Estudio de la actividad catalítica de la resina Amberlyst 15 en la dimerización de isoamilenos

Los isómeros que han sido identificados en el efluente del reactor de deshidrogenación son: 2-metil-2-buteno (2m-2B), 2-metil-1-buteno (2m-1B), 3-metil-1-buteno (3m-1B), 1-penteno (1P), *cis* 2-penteno (c-2P) y *trans* 2-penteno (t-2P)<sup>14</sup>. Considerando la posible formación de estos isómeros a partir de la mezcla de 2-metil-2-buteno y 2-metil-1-buteno alimentada, se plantearon nueve posibles reacciones. En la tabla 5.2-1 se presentan los resultados del análisis de viabilidad.

**Tabla 5.2-1.** Viabilidad de las reacciones de isomerización de reactivo a 100°C<sup>13</sup>

Reactivo	Producto	$\Delta G_r$ [J/mol]	$\exp\left[-\frac{\Delta G_r}{RT}\right]$	$\prod_{i=1}^{nc} (P_{Y_i})^{\nu}$	criterio
2m-2B	2m-1B	5797.69	0.154	0.111	sí procede
2m-2B	3m-B	15289.20	0.007	0.000	sí procede
2m-2B	1P	18856.09	0.002	0.000	sí procede
2m-2B	c-2P	11646.23	0.023	0.000	sí procede
2m-2B	t-2P	10061.58	0.039	0.000	sí procede
2m-1B	3m-B	9491.51	0.047	0.000	sí procede
2m-1B	1P	13058.40	0.015	0.000	sí procede
2m-1B	c-2P	5848.53	0.152	0.000	sí procede
2m-1B	t-2P	4263.89	0.253	0.000	sí procede

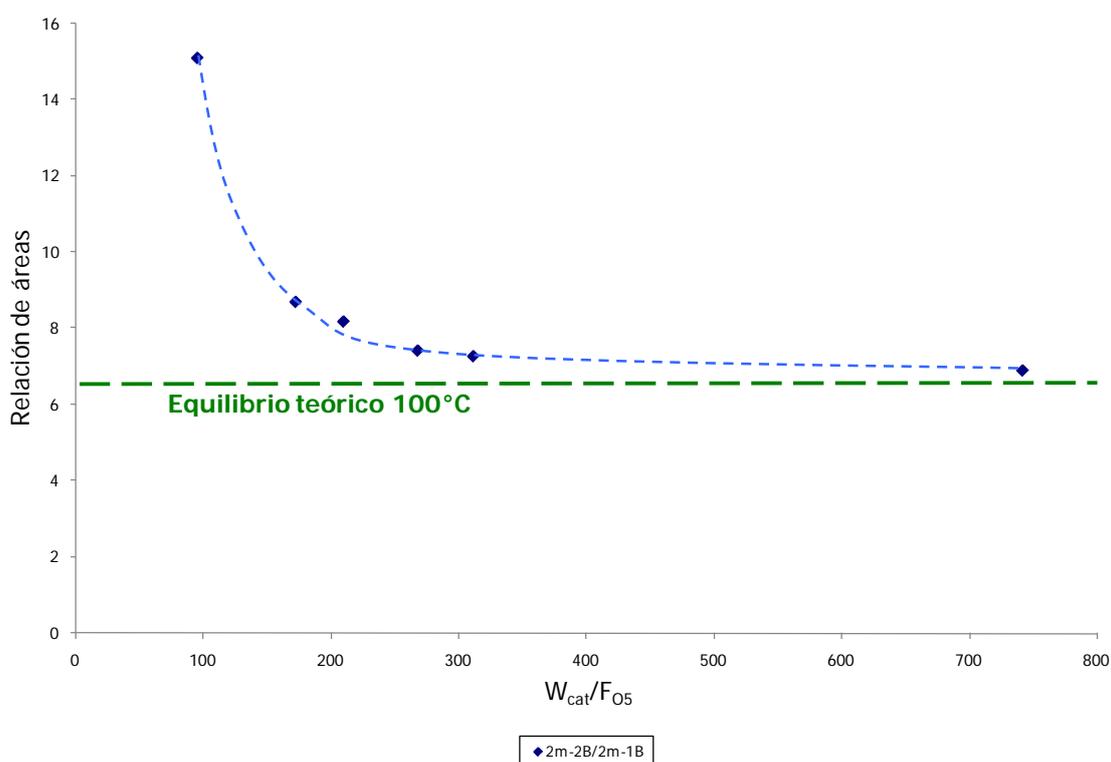
A 100°C todas las reacciones propuestas ocurren. Resolviendo las ecuaciones termodinámicas correspondientes es posible obtener la composición de equilibrio para una dilución al 20% de los reactivos en nitrógeno (tabla 5.2-2). Se considera que, debido a la baja conversión de O5 a O10, estos últimos no influyen en la dilución. Se observa que los compuestos más abundantes -y por lo tanto más fácilmente detectables cromatográficamente- son el  $\beta$ -amileno y el  $\alpha$ -amileno, y que hay 6.48 veces más masa del primero que del segundo a la salida del reactor.

**Tabla 5.2-2.** Composición de equilibrio de isómeros de penteno a 100°C

Compuesto	$Y_{eq}$
2m-2B	0.1605
2m-1B	0.0248
3m-1B	0.0043
1P	0.0004
c-2P	0.0038
t-2P	0.0063

## 5. Estudio de la actividad catalítica de la resina Amberlyst 15 en la dimerización de isoamilenos

Con la finalidad de determinar si la isomerización alcanza el equilibrio a las condiciones de reacción, se graficó el cociente de abundancia entre el 2-metil-2-buteno y el 2-metil-1-buteno en estado estacionario a diferentes tiempos de residencia. Una comparación con la relación teórica entre los compuestos se presenta en la figura 5.2-1.



**Figura 5.2-1.** Relación de abundancia entre isómeros de reactivo en el efluente

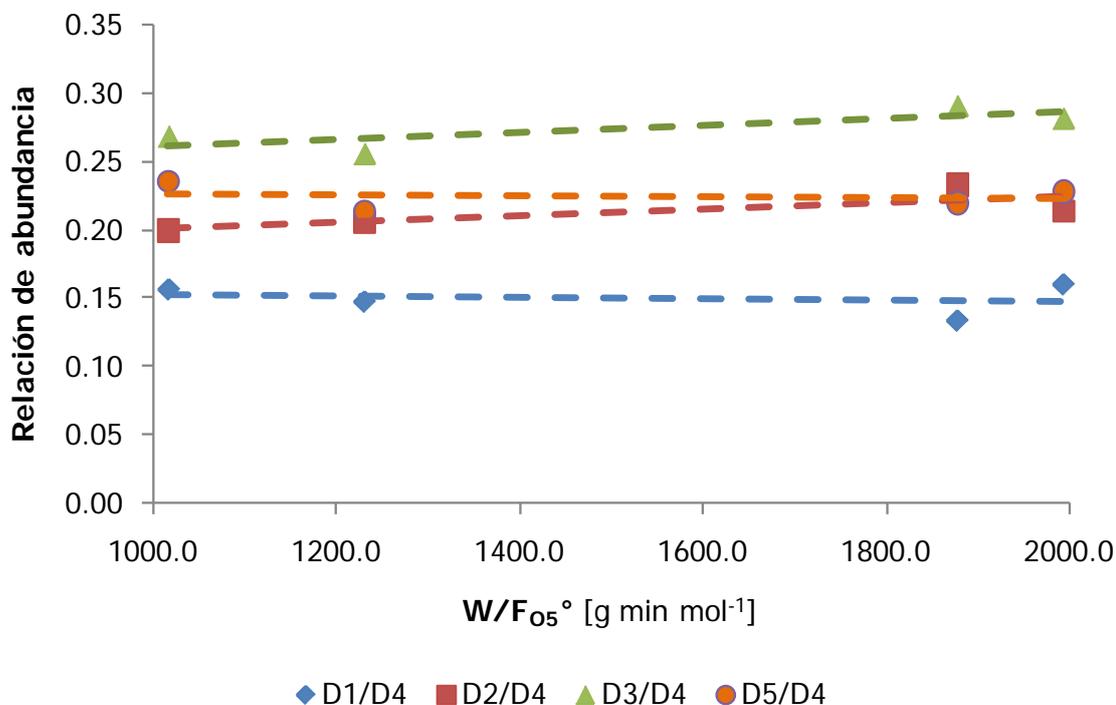
Se observa que para tiempos de residencia mayores a  $300 \text{ g min mol}^{-1}$  la relación de abundancia se mantiene constante y cercana al límite termodinámico. Debido a esto, es posible asegurar que las reacciones de isomerización de los reactivos alcanzan el equilibrio.

- *Isomerización de los diisoamilenos*

La información termodinámica disponible de los diversos isómeros del n-deceno es sumamente escasa. Esto hace necesario recurrir a modelos de contribución de grupos para hacer estimaciones teóricas de las propiedades. Dichos métodos no son confiables del todo, por lo que la validez de los análisis es cuestionable. Sin embargo, una gráfica de la relación de abundancia de los

5. Estudio de la actividad catalítica de la resina Amberlyst 15 en la dimerización de isoamilenos

dímeros permite comprobar el estado de equilibrio a partir de los datos experimentales. Para la construcción de la gráfica que se muestra en la figura 5.2-2 se consideraron las cinco señales cromatográficas más importantes y se calculó la relación respecto al compuesto de mayor abundancia (D4).



**Figura 5.2-2.** Relación de abundancia entre diisoamilenos principales en el efluente

Debido a que la isomerización procede por un mecanismo de ión carbonio al igual que la dimerización, es lógico suponer que ambas reacciones coexistan en presencia de un catalizador ácido. En la oligomerización de otras olefinas ligeras se ha observado que las reacciones de isomerización de doble enlace y de cadena son significativamente más rápidas que la propagación.<sup>15</sup> Sin embargo, para bajas conversiones se ha reportado que únicamente los isómeros de doble enlace están en equilibrio. Asimismo, la complejidad de la isomerización de la cadena aumenta entre más grande sea la olefina formada.<sup>16,17</sup> Esto generó dudas respecto a la correcta identificación de los compuestos D3 y D5. El 2,6-dimetil-7-octeno y el 2,4,5-trimetil-3-hepteno son isómeros de cadena y de acuerdo con la figura 5.2-2 presentan una relación de abundancia constante. Dado que las conversiones logradas bajo las

5. | Estudio de la actividad catalítica de la resina Amberlyst 15 en la dimerización de isoamilenos

condiciones experimentales son moderadas, es probable que si están en equilibrio se trate de isómeros de doble enlace. Estudios más detallados deben realizarse al respecto.

La distribución de dímeros obtenida experimentalmente fue comparada con la reportada por otros autores. Se presentan datos con diversos sólidos ácidos y a diferentes condiciones.

**Tabla 5.2-3.** Abundancia de diisoamilenos bajo diferentes condiciones

Compuesto	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -F (2.5%) T=100°C	Amberlyst 15 T=100°C	Amberlyst 15 <sup>A</sup> T=80°C	Silica-alúmina <sup>B</sup> T=350°C
<b>D1</b>	9%	7%	25%	5%
<b>D2</b>	15%	15%		6%
<b>D3</b>	17%	16%	16%	10%
<b>D4</b>	41%	43%	39%	41%
<b>D5</b>	18%	19%	20%	37%

A. Cruz et al., 2005. (Alimentación: isoamilenos + metanol/etanol)

B. Innes et al., 1972.

La composición de las mezclas de diisoamilenos que se muestran en la tercera y la cuarta columna fue calculada a partir de los cromatogramas reportados en los trabajos correspondientes. Puede existir cierto error en los valores que se presentan. A pesar de esto, es importante notar que aparentemente no existe algún efecto del tipo de centro catalítico empleado sobre la distribución de los dímeros. Así, es posible afirmar que los sólidos ácidos probados dan lugar a una mezcla isomérica de olefinas de diez carbonos en equilibrio termodinámico. La poca variación de la abundancia de los productos principales a diferentes temperaturas concuerda con la pequeña entalpía de reacción característica de las isomerizaciones.<sup>16</sup> La relevancia de este hecho radica en que, independientemente del sólido empleado y de las condiciones en las que se produzcan los diisoamilenos, existirán pocas variaciones en las propiedades organolépticas de los compuestos derivados de la mezcla.

### 5.3 Determinación de parámetros cinéticos de la dimerización de isoamilenos a partir de valores de cinética inicial

El estudio cinético de la dimerización es complejo debido al número de reacciones químicas involucradas. Se ha publicado en la literatura especializada<sup>1,4</sup> que la dimerización de isoamilenos en presencia de resina Amberlyst 15 es un paso intermedio en un sistema de reacciones consecutivas. El dímero puede desintegrarse en cadenas de menor peso molecular o bien propagarse formando trímeros y tetrámeros. Con la finalidad de estudiar la reacción bajo condiciones tales que la desaparición de los diisoamilenos fuese despreciable, se trabajó con tiempos de residencia pequeños lográndose conversiones menores al 2%.

- *Aspectos de la experimentación*

Se obtuvieron los valores de las constantes cinéticas a 100°C y a 110°C. En cada grupo de experimentos se varió la masa de catalizador empleada manteniendo constantes la fracción mol,  $z_{O_5}$ , y el flujo molar de reactivo,  $F_{O_5}^\circ$ , en la alimentación. En las corridas realizadas a 100°C las condiciones de operación fueron  $z_{O_5} = 0.2221$  y  $F_{O_5}^\circ = 5.95E-4 \text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}$ . A 110°C la fracción mol de reactivo fue 0.2355 con un flujo molar de  $6.50E-4 \text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}$ . A fin de evitar la formación de canales preferenciales en el lecho del reactor, la resina fue mezclada con pequeñas partículas de vidrio.

- *Resultados y discusión*

Se obtuvieron datos de presión parcial de O5 a la salida del reactor para diferentes valores de  $W/F_{O_5}^\circ$  a las dos temperaturas estudiadas. La ecuación de diseño del reactor catalítico ideal de lecho fijo corresponde a la ecuación 4.4-B presentada en el capítulo anterior

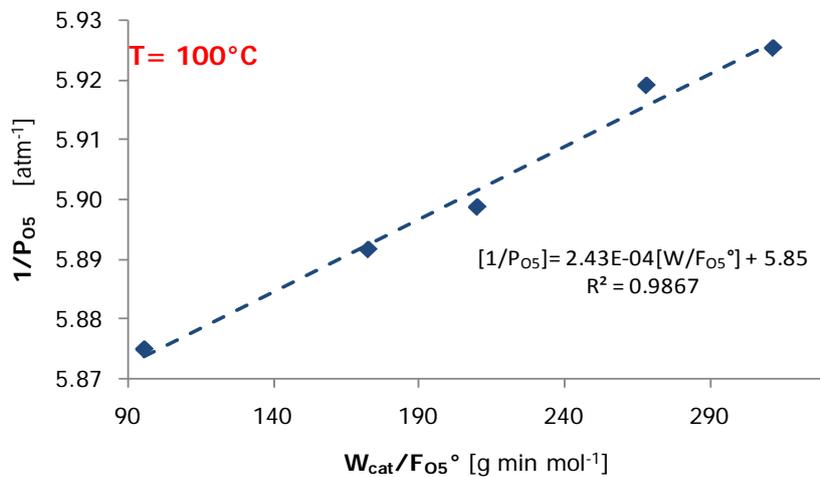
$$-F_{O_5}^\circ dP_{O_5} = r_{O_5} P_{O_5}^\circ dW \quad 4.4-B$$

en donde  $F_{O_5}^\circ$  es el flujo molar de alimentación de olefina,  $P_{O_5}$  y  $P_{O_5}^\circ$  son respectivamente las presiones parciales de isoamilenos a la salida y a la entrada

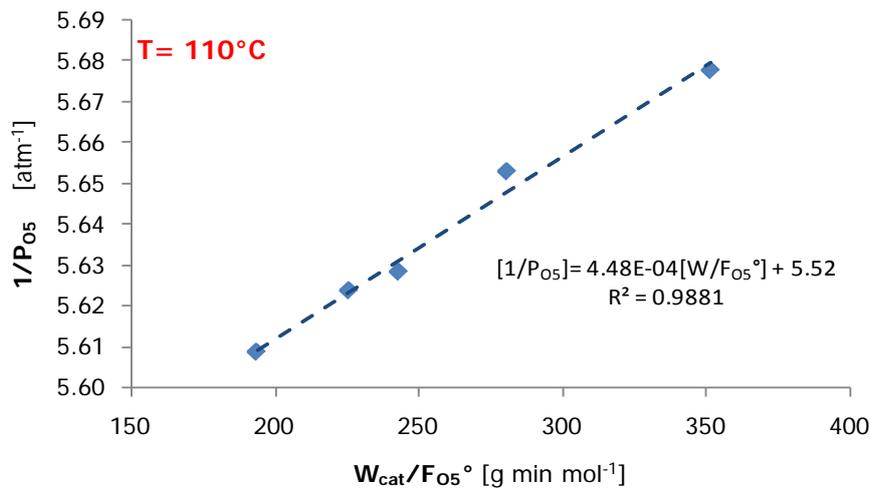
del reactor,  $r_{O_5}$  es la ecuación de rapidez de consumo de reactivo y  $W$  es la masa en el lecho catalítico.

La ecuación de diseño fue integrada para diferentes modelos cinéticos expresados mediante leyes de potencia. Los mejores resultados se obtuvieron para una cinética irreversible de segundo orden (figuras 5.3-1 y 5.3-2). La linealización correspondiente es:

$$\frac{1}{P_{O_5}} = k_p P_{O_5}^0 \left( \frac{W}{F_{O_5}^0} \right) + \frac{1}{P_{O_5}^0} \quad 5.3-A$$



**Figura 5.3-1.** Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de segundo orden irreversible. Temperatura: 100°C.  $P_{O_5}^0 = 0.171$  atm



**Figura 5.3-2.** Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de segundo orden irreversible. Temperatura: 110°C.  $P_{O_5}^0 = 0.181$  atm

Resulta evidente que no existe tendencia ascendente o descendente de los datos experimentales. El ajuste estadístico es adecuado. Las constantes cinéticas obtenidas corresponden a la rapidez de consumo de isoamilenos. Mediante consideraciones estequiométricas es posible conocer la constante global de la dimerización de modo que:

$$\begin{aligned} T = 100^{\circ}\text{C} \quad r &= -\frac{r_{O_5}}{2} = \frac{r_{O_{10}}}{1} = 1.42 \times 10^{-3} (P_{O_5})^2 \\ T = 110^{\circ}\text{C} \quad r &= -\frac{r_{O_5}}{2} = \frac{r_{O_{10}}}{1} = 2.47 \times 10^{-3} (P_{O_5})^2 \end{aligned} \quad 5.3-B$$

Las unidades de las constantes cinéticas son  $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$ .

La ecuación 5.3-C presenta un modelo cinético del tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW). La expresión se obtiene al considerar que el sistema obedece a una cinética de segundo orden irreversible, controlada por la reacción de superficie.

$$r = \frac{k_s \cdot K_{O_5}^2 \cdot a_{O_5}^2}{(1 + K_{O_5} \cdot a_{O_5} + K_{O_{10}} \cdot a_{O_{10}})^n} \quad 5.3-C$$

$K_{O_5}$  y  $K_{O_{10}}$  son las constantes de adsorción de los reactivos y los productos respectivamente;  $k_s$  es la constante cinética de la reacción de superficie;  $a_i$  es la actividad del compuesto correspondiente; y  $n$  es el número de sitios superficiales que participan en el proceso.

La información experimental con la que se cuenta es insuficiente para ajustar un modelo LHHW. Sin embargo, se observa que si los productos de las constantes de adsorción por las actividades de los compuestos que aparecen en el denominador son mucho menores que la unidad, la ecuación 5.3-C puede reducirse a una expresión de leyes de potencia de orden dos.

#### 5.4 Determinación de los parámetros cinéticos de desintegración de diisoamilenos en presencia de resina Amberlyst 15

A fin de contar con herramientas de diseño que permitan lograr mejores rendimientos hacia los diisoamilenos, es necesario estudiar las reacciones que provocan la desaparición de dichos productos. El consumo de los dímeros se debe a su desintegración en cadenas más cortas y a la formación de oligómeros mayores. En numerosos trabajos experimentales se ha reportado la formación de isómeros de hexeno y noneno durante la dimerización de isoamilenos<sup>10,11,12</sup> sin que hasta el momento exista algún estudio cinético al respecto. Se pretende obtener las ecuaciones de rapidez de desintegración de los diisoamilenos en cadenas de seis y nueve carbonos. La poca información experimental con que se cuenta hace imposible el estudio de la trimerización.

- *Aspectos de la experimentación*

Los parámetros cinéticos a 100°C y a 110°C fueron calculados para ambas reacciones. Los experimentos se realizaron variando la masa del catalizador de la misma manera que en las pruebas descritas en la sección 5.3. En las corridas realizadas a 100°C las condiciones de experimentación fueron  $P_{O_5} = 0.2208$  atm y  $F_{O_5} = 6.10E-4$  mol·min<sup>-1</sup>. A 110°C la presión parcial del reactivo alimentado fue 0.2219 atm con un flujo molar de 6.02E-4 mol·min<sup>-1</sup>.

- *Resultados y discusión*

Se obtuvieron datos de la presión parcial de los productos para diferentes espacios tiempo,  $W/F_{O_5}$ . La ecuación de diseño del reactor tubular catalítico ideal de lecho fijo corresponde a la ecuación 5.4-A. La expresión se presenta en términos de la formación de O6 pero es análoga para la aparición de O9.

$$QdC_{O_6} = r_{O_6}dW \quad 5.4-A$$

En la ecuación, Q es el flujo volumétrico de alimentación;  $C_{O_6}$  es la concentración de isómeros de hexeno;  $r_{O_6}$  es la ecuación de rapidez para el

5. | Estudio de la actividad catalítica de la resina Amberlyst 15 en la dimerización de isoamilenos

producto de desintegración; y W es la masa de catalizador en el lecho. Expresando el flujo volumétrico como  $Q=F_{O_5}^{\circ}/C_{O_5}^{\circ}$  y transformado las concentraciones molares en presiones parciales se obtiene:

$$F_{O_5}^{\circ} dP_{O_6} = r_{O_6} P_{O_5}^{\circ} dW \quad 5.4-B$$

La rapidez de reacción fue expresada mediante un modelo de leyes de potencia del tipo  $k_p \cdot P_{O_{10}}^n$ . El orden de la reacción y el valor de la constante cinética fueron determinados mediante la linealización de la expresión como se muestra en las ecuaciones 5.4-C.

$$r_{O_6} = \frac{dP_{O_6}}{d(W / F_{O_5}^{\circ})} = (k_{p,O_6} P_{O_5}^{\circ}) \cdot P_{O_{10}}^n$$

$$\ln|r_{O_6}| = \ln\left|\frac{dP_{O_6}}{d(W / F_{O_5}^{\circ})}\right| = n \ln|P_{O_{10}}| + \ln|k_{p,O_6}| + \ln|P_{O_5}^{\circ}| \quad 5.4-C$$

En la tabla 5.4-1 se presentan los valores experimentales de presión parcial de los productos obtenidos en las corridas a 100°C y a 110°C.

**Tabla 5.4-1.** Composición del efluente de dimerización

**Temperatura 100°C;  $P_{O_5}^{\circ} = 0.2208$  atm**

$W_{cat}/F_{O_5}$ [g mol min <sup>-1</sup> ]	$P_{O_6}$ [atm]	$P_{O_9}$ [atm]	$P_{O_{10}}$ [atm]	$\frac{dP_{O_6}}{d(W / F_{O_5}^{\circ})}$	$\frac{dP_{O_9}}{d(W / F_{O_5}^{\circ})}$
3653	0.0010	0.0006	0.0229	5.02E-07	2.94E-07
3837	0.0010	0.0006	0.0243	5.26E-07	3.08E-07
4376	0.0013	0.0008	0.0262	5.52E-07	3.43E-07
5278	0.0018	0.0011	0.0298	6.08E-07	3.85E-07
6726	0.0027	0.0017	0.0353	7.33E-07	4.42E-07

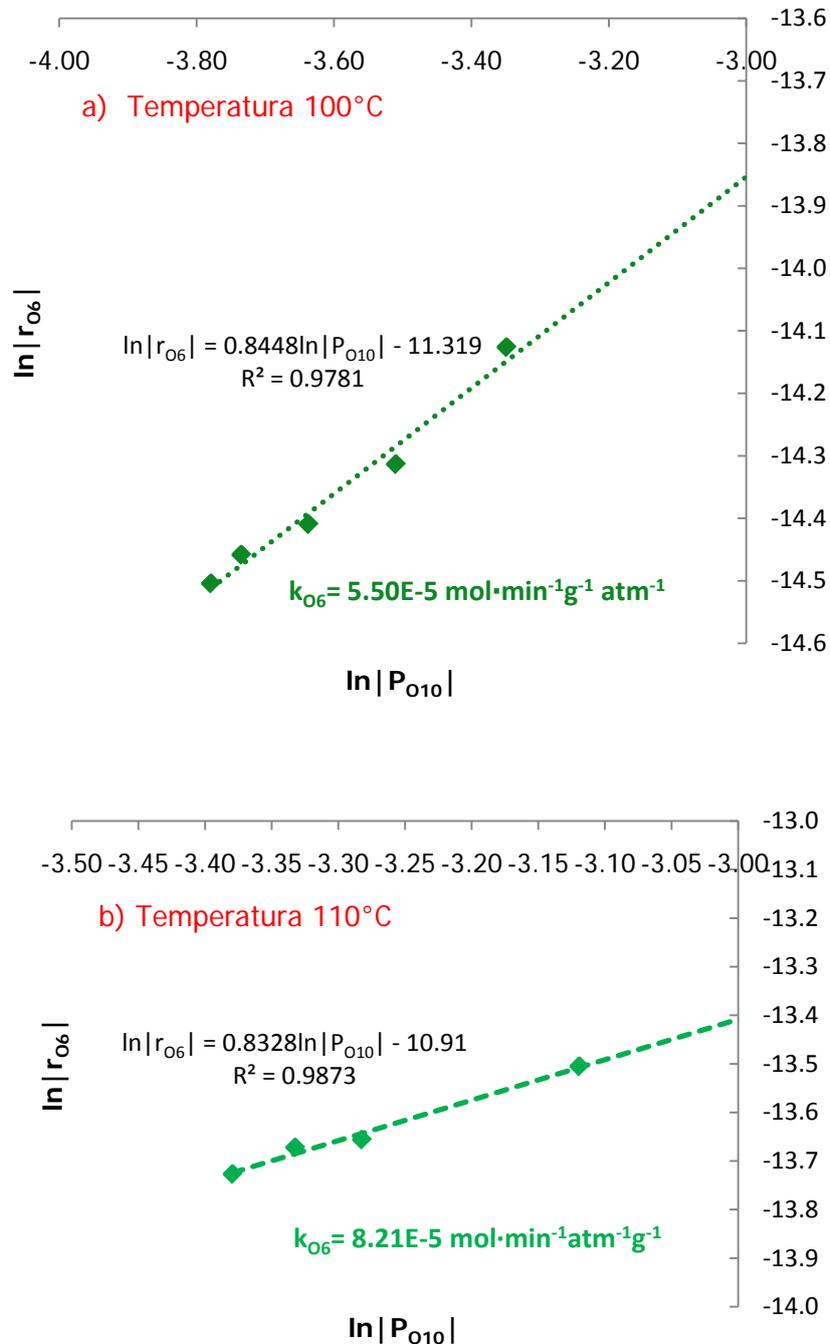
**Temperatura 110°C;  $P_{O_5}^{\circ} = 0.2219$  atm**

$W_{cat}/F_{O_5}^{\circ}$ [g mol min <sup>-1</sup> ]	$P_{O_6}$ [atm]	$P_{O_9}$ [atm]	$P_{O_{10}}$ [atm]	$\frac{dP_{O_6}}{d(W / F_{O_5}^{\circ})}$	$\frac{dP_{O_9}}{d(W / F_{O_5}^{\circ})}$
3533	0.0021	0.0013	0.0347	1.09E-06	6.93E-07
3796	0.0024	0.0015	0.0351	1.15E-06	7.39E-07
4156	0.0028	0.0018	0.0370	1.17E-06	7.49E-07
5560	0.0045	0.0028	0.0443	1.36E-06	8.92E-07

Los ajustes estadísticos realizados para la desintegración de los diisoamilenos en isohexenos e isononenos se presentan de las figuras 5.4-1 y

5. Estudio de la actividad catalítica de la resina Amberlyst 15 en la dimerización de isoamilenos

5.4-2 respectivamente. En ambos casos las ecuaciones obtenidas son de primer orden y los factores de correlación mayores a 0.97. Se observa que en ninguno de los casos existe tendencia de los valores experimentales respecto a la línea de regresión por lo que el análisis estadístico es adecuado.

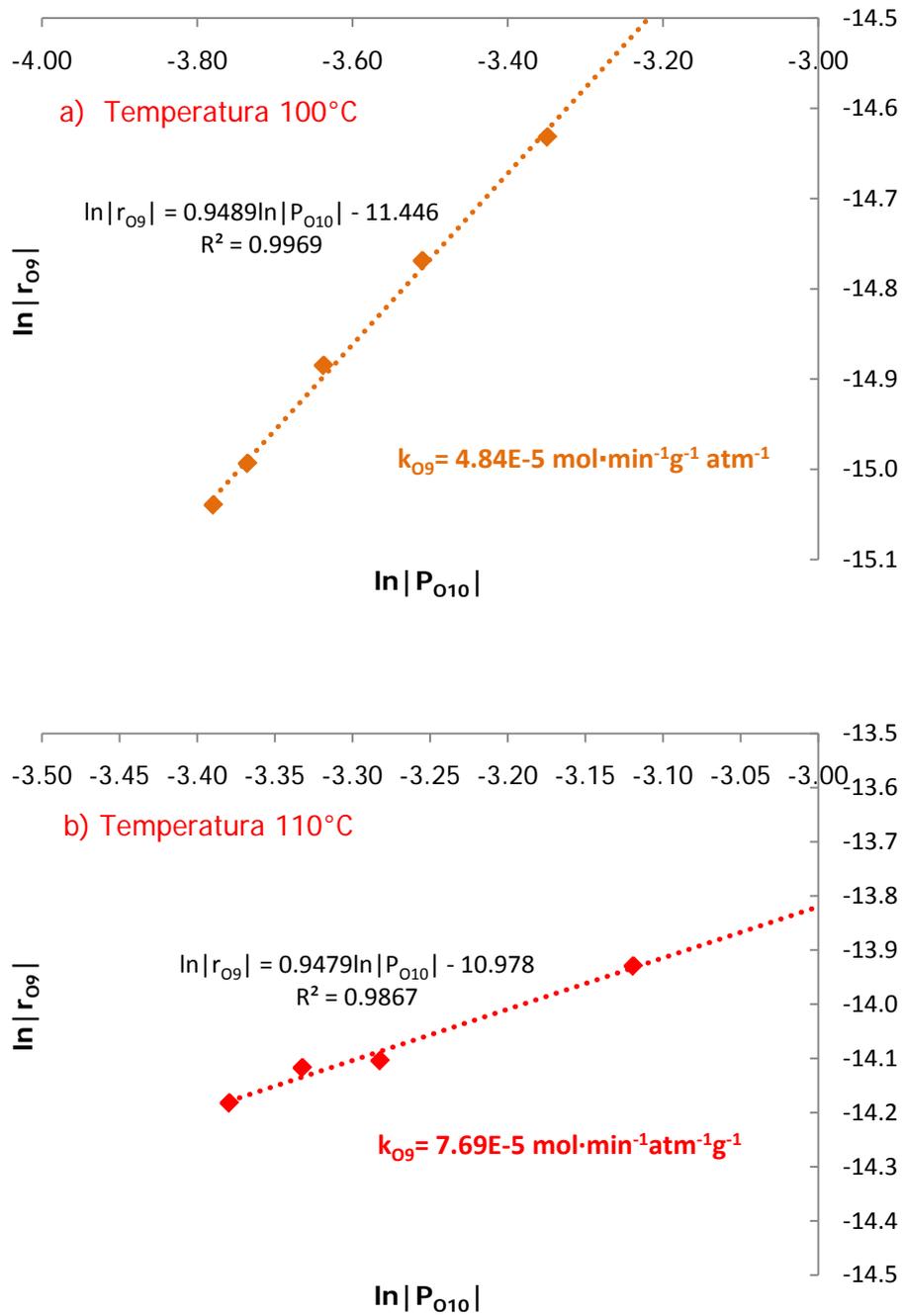


**Figura 5.4-1.** Ajuste de los datos cinéticos a expresiones de leyes de potencia.

a) Formación de O6 a 100°C; b) Formación de O6 a 110°C

5.

Estudio de la actividad catalítica de la resina Amberlyst 15 en la dimerización de isoamilenos



**Figura 5.4-2.** Ajuste de los datos cinéticos a expresiones de leyes de potencia.

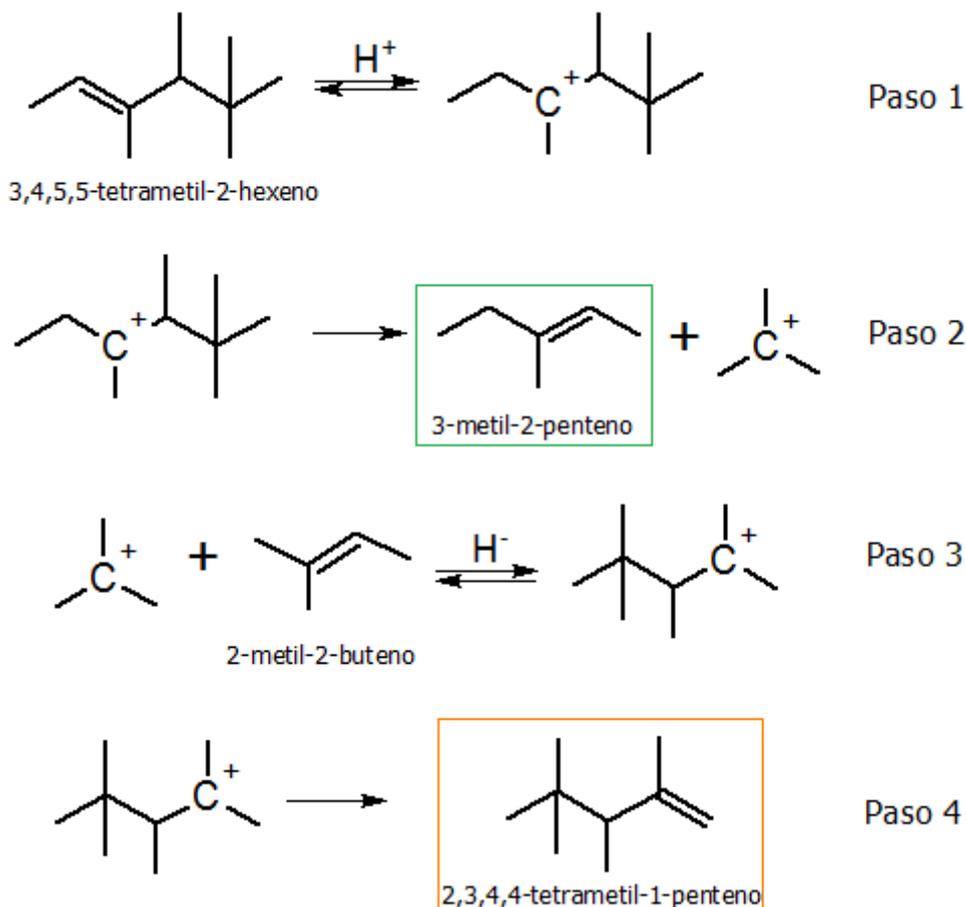
a) Formación de O9 a 100°C; b) Formación de O9 a 110°C

Las moles por unidad de tiempo en el efluente pueden calcularse resolviendo la ecuación  $dF_i = r_i dW$ . De este modo puede hallarse la relación existente entre la producción de O6 y de O9 mediante la expresión 5.4-D.

5. Estudio de la actividad catalítica de la resina Amberlyst 15 en la dimerización de isoamilenos

$$\frac{F_{O6}}{F_{O9}} = \frac{r_{O6}}{r_{O9}} = \frac{k_{p,O6} P_{O10}}{k_{p,O9} P_{O10}} = \frac{k_{p,O6}}{k_{p,O9}} \quad 5.4-D$$

El cociente de los productos de desintegración es de 1.13 a 100°C y de 1.07 a 110°C. Por otra parte, se sabe que las producciones de O6 y de O9 están ligadas en el mecanismo de la reacción (esquema 5.4-1).



**Esquema 5.4-1.** Mecanismo de desintegración de 3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno<sup>10,11</sup>

En lo que se refiere a la formación de O9, los pasos dos y tres del mecanismo de desintegración sugieren que la rapidez con la que aparecen dichos productos depende de la concentración del carbocatión *ter*-butilo adsorbido sobre el catalizador y de la concentración de isoamilenos. La ecuación cinética propuesta es de la forma  $k_{p,O9} \cdot P_{O10}$ , la cual únicamente representa la dependencia respecto al carbocatión alquilo (la formación de la especie adsorbida depende de la concentración de dímeros). El modelo reproduce adecuadamente la presión parcial experimental de isononenos sin

necesidad de incluir la dependencia respecto a la concentración de O5. Una posible explicación es que la concentración de isoamilenos es por mucho superior a la concentración de las especies *ter*-butilo, por lo que la primera puede considerarse constante cuando se trabaja a bajas conversiones. Esto podría explicar también la relación cercana a la unidad que existe entre la formación de isohexenos e isononenos: la probabilidad de que un carbocatión adsorbido se encuentre con otra molécula de reactivo es tan alta que, si no existe resistencia a la desorción de las especies bajo las condiciones estudiadas, la proporción de O6 y O9 en el efluente es prácticamente la misma.

### 5.5 Sistema de reacciones y balance de materia

Las reacciones químicas que ocurren durante la dimerización de isoamilenos han sido reportadas en trabajos precedentes.<sup>1,10,11,12</sup> Existe consenso general respecto a que la isomerización y la desintegración coexisten con la oligomerización en presencia de catalizadores ácidos. Sin embargo, hasta el momento no se ha presentado alguna propuesta concluyente respecto al esquema de reacción. El trabajo más completo realizado en este sentido es el de Iruretagoyena (2009), quien planteó un sistema de reacciones consecutivas con base en varias observaciones experimentales. Se pretende dar sustento a un esquema de reacción mediante la cuantificación rigurosa de los productos en el efluente.

- *Sistema de reacciones*

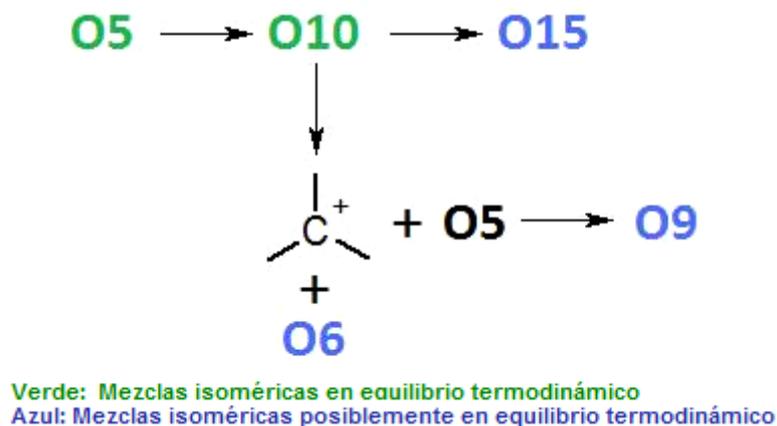
Los productos observados en el efluente del reactor incluyen: isoamilenos, diisoamilenos, productos de desintegración y trímeros. Partiendo de esta información y del efecto del espacio tiempo sobre la distribución de los productos se postuló que:

- 1) El 2-metil-2-buteno isomeriza hasta alcanzar la composición de equilibrio termodinámico (sección 5.2).

5. | Estudio de la actividad catalítica de la resina Amberlyst 15 en la dimerización de isoamilenos

- 2) Al menos un isómero de penteno reacciona para dar lugar a cadenas insaturadas de diez carbonos (sección 5.3).
- 3) Los dímeros isomerizan hasta alcanzar la composición de equilibrio termodinámico (sección 5.2).
- 4) Los diisoamilenos pueden quimisorberse sobre los sitios ácidos de la resina y desintegrarse obedeciendo las reglas de Markovnikov y de la escisión  $\beta$ . Los carbocationes formados pueden co-oligomerizar dando lugar a productos de masas moleculares variadas (sección 5.4).
- 5) El hecho de que para tiempos de residencia pequeños no se observen trímeros en el efluente implica que la oligomerización es una reacción consecutiva y no paralela: Es necesario que exista determinada concentración de dímeros para que se formen trímeros.

El esquema 5.5-1 muestra el sistema de reacciones formulado a partir de las premisas anteriores.



**Esquema 5.5-1.** Sistema de reacciones en la dimerización de isoamilenos

- *Cuantificación de productos*

El balance de materia se realizó según el procedimiento descrito en la sección 3.2. Se presentan los resultados de una corrida experimental realizada alimentando una mezcla de 2-metil-2-buteno y n-heptano al 2.5% v/v. La concentración de reactivo en la alimentación fue de 21% mol. La prueba se

5. | Estudio de la actividad catalítica de la resina Amberlyst 15 en la dimerización de isoamilenos

llevó a cabo a 110°C, 0 psig, 1.5 gramos de resina Amberlyst 15 en el reactor y  $W/F_{O5}^\circ$  de 2000  $g \cdot \text{min} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La tabla 5.5-1 muestra los resultados del balance de materia.

**Tabla 5.5-1.** Balance de materia. Tiempo de la corrida (TOS) 8 horas.

<b>Análisis del efluente del reactor</b>			
Alimentación de isoamileno		5.7482E-4 mol/min	
Salida de isoamileno		4.3578E-4 mol/min	
Isoamileno convertido		1.3904E-4 mol/min	
		<i>Cantidad de isoamileno convertido a:</i>	<i>Cantidad de producto formado</i>
O6		1.2694E-6 mol/min	1.0578E-6 mol/min
O9		2.6611E-6 mol/min	1.4784E-6 mol/min
diisoamilenos		1.3511E-4 mol/min	6.7556E-5 mol/min
O15		-	-
<b>Total</b>		1.3904E-4 mol/min	7.0092E-5 mol/min
Conversión de isoamilenos		24.19%	
Relación de alimentación P7/O5		0.0151	
Relación a la salida P7/O5		0.0195	
Conversión isoamilenos		22.50%	

La discrepancia en la conversión calculada por ambos métodos es resultado de las limitaciones en la sensibilidad del equipo de análisis que se explicaron en la sección 4.3. El esquema propuesto es consistente con las observaciones experimentales y concuerda con el propuesto por Iruretagoyena en sus estudios con alúmina fluorada. El balance de materia para diferentes corridas se muestra en la tabla 5.5-2

**Tabla 5.5-2.** Balance de materia en régimen permanente.

<b>Corrida</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Alimentación de O5 [mol/min]	6.10E-04	6.10E-04	6.10E-04
Masa de catalizador [g]	2.2	2.3	2.7
Temperatura [°C]	100	100	100
<i>Distribución de productos</i>			
O5 [mol/min]	4.81E-04	4.75E-04	4.60E-04
O6 [mol/min]	4.20E-06	4.66E-06	5.91E-06
O9 [mol/min]	1.67E-06	1.86E-06	2.35E-06
O10 [mol/min]	6.05E-05	6.30E-05	6.91E-05
O15 [mol/min]	-	-	-
Conversión de O5	21%	22%	25%
<i>Estandar interno</i>			
P7/O5°	0.0152	0.0151	0.0150
O10/P7	12.928	12.940	15.807
Conversión de O5	20%	20%	24%

5. | Estudio de la actividad catalítica de la resina Amberlyst 15 en la dimerización de isoamilenos

**Tabla 5.5-2. (cont.)** Balance de materia en régimen permanente.

<b>Corrida</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Alimentación de O5 [mol/min]	6.10E-04	6.10E-04	6.02E-04
Masa de catalizador [g]	3.2	4.1	2.1
Temperatura [°C]	100	100	110
<i>Distribución de productos</i>			
O5 [mol/min]	4.39E-04	4.05E-04	4.10E-04
O6 [mol/min]	8.08E-06	1.25E-05	8.96E-06
O9 [mol/min]	3.22E-06	4.98E-06	3.82E-06
O10 [mol/min]	7.74E-05	9.02E-05	8.71E-05
O15 [mol/min]	-	-	-
Conversión de O5	28%	34%	32%
<i>Estandar interno</i>			
P7/O5°	0.0152	0.0151	0.0150
O10/P7	17.961	20.689	20.473
Conversión de O5	27%	31%	31%
<b>Corrida</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
Alimentación de O5 [mol/min]	6.02E-04	6.02E-04	6.02E-04
Masa de catalizador [g]	2.3	2.5	3.3
Temperatura [°C]	110	110	110
<i>Distribución de productos</i>			
O5 [mol/min]	4.01E-04	3.88E-04	3.45E-04
O6 [mol/min]	1.02E-05	1.19E-05	1.91E-05
O9 [mol/min]	4.34E-06	5.09E-06	8.17E-06
O10 [mol/min]	9.08E-05	9.54E-05	1.10E-04
O15 [mol/min]	-	-	-
Conversión de O5	33%	36%	43%
<i>Estandar interno</i>			
P7/O5°	0.0153	0.0151	0.0155
O10/P7	20.458	22.603	27.542
Conversión de O5	31%	34%	43%

## 5.6 Estabilidad catalítica de la resina Amberlyst 15

Resulta relevante conocer el comportamiento de la actividad de la resina A15 en el transcurso de una corrida experimental a fin de establecer la viabilidad de su uso como catalizador comercial en la dimerización de isoamilenos mediante un proceso continuo. Durante la producción de metil terbutil éter (MTBE) se ha reportado la desactivación de este catalizador como resultado de la obstrucción -con productos de oligomerización- de las estructuras microporosas formadas durante la dilatación de la matriz. La resina recupera rápidamente su actividad tras ser sometida a un tratamiento de extracciones sucesivas con solventes de polaridad ascendente.<sup>8,18</sup> No se

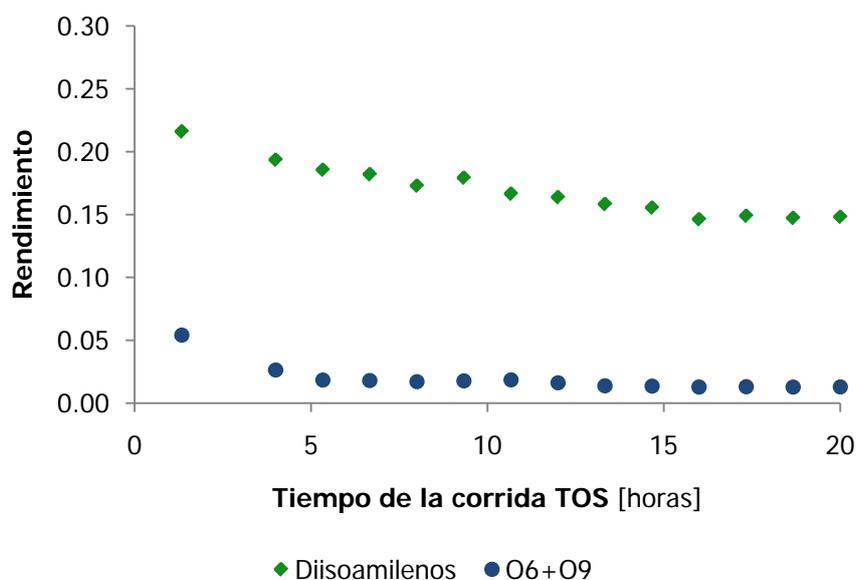
conoce algún estudio de desactivación de este catalizador durante la dimerización de isoamilenos en fase gas.

- *Aspectos de la experimentación*

Se monitoreó la composición del efluente del reactor en corridas de diez y veinte horas de reacción. Los experimentos se realizaron empleando dos gramos de resina A15 y una concentración molar de alimentación de 13%. Las condiciones de operación fueron  $F_{O_5} = 3.06E-4 \text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}$ , temperatura de 110°C y presión atmosférica. Las propiedades morfológicas y químicas de la superficie de los sólidos fueron determinadas –antes y después de la reacción– por los métodos descritos en la sección 2.3.

- *Resultados y discusión*

La figura 5.6-1 muestra la evolución del rendimiento de los productos a lo largo de la corrida. Se define rendimiento como el producto de la conversión por la selectividad, es decir, como el porcentaje de isoamilenos de la alimentación que fueron convertidos a un compuesto determinado. En la tabla 5.6-1 se presentan los resultados de caracterización de las muestras de resina fresca y gastada.



**Figura 5.6-1.** Rendimiento de la reacción a lo largo de veinte horas

5. Estudio de la actividad catalítica de la resina Amberlyst 15 en la dimerización de isoamilenos

**Tabla 5.6-1.** Propiedades morfológicas y químicas de las muestras de resina

Muestra	Propiedades morfológicas			Propiedades químicas
	Área BET [m <sup>2</sup> /g]	Volumen poro [cm <sup>3</sup> /g]	Diámetro de poro <sup>A</sup> [Å]	Número Total de Sitios Ácidos [mmol H <sup>+</sup> /g <sub>cat</sub> ]
Fresca	46.83	0.33	310.2	4.66
Gastada 10h	27.90	0.21	431.6	3.91
Gastada 20h	30.25	0.26	420.5	3.80

A: Valores más frecuentes

A lo largo de todas las pruebas experimentales realizadas se observó que la conversión y la selectividad se mantienen estables a partir de la séptima hora de la corrida. Esto concuerda con la semejanza en las propiedades superficiales de las muestras gastadas durante diez y veinte horas. Resulta evidente la formación de algún producto adsorbido irreversiblemente sobre los sitios activos al inicio de la reacción. Asimismo, el hecho de que se alcance un régimen de conversión estable una vez transcurrido dicho lapso de tiempo, indica que el resto de los centros ácidos disponibles son capaces de catalizar la dimerización sin perder rápidamente su actividad.

De acuerdo con la tabla 5.6-1, durante las primeras horas de reacción se obstruyen los poros más pequeños del sólido, pero a partir de la décima hora los cambios no son tan evidentes. Lo anterior sugiere la necesidad de emplear pruebas alternas para estudiar la desactivación del catalizador. La fisisorción de nitrógeno no suele ser una técnica adecuada para medir la porosidad de materiales de baja área superficial ya que la presión de saturación no se afecta significativamente por radios de curvatura mayores a 180 Å.<sup>19</sup> Una prueba adecuada para dichos fines es la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) de los sólidos empleados. Muestras gastadas con diferentes tiempos de reacción (TOS) pueden ser tratadas con soluciones de agentes oxidantes tales como ozono o dióxido de cloro.<sup>20</sup> Tras la titulación de la solución obtenida, es posible tener una idea de la cantidad de materia orgánica oxidable que es retenida por el sólido y correlacionarla con la pérdida de

## 5. Estudio de la actividad catalítica de la resina Amberlyst 15 en la dimerización de isoamilenos

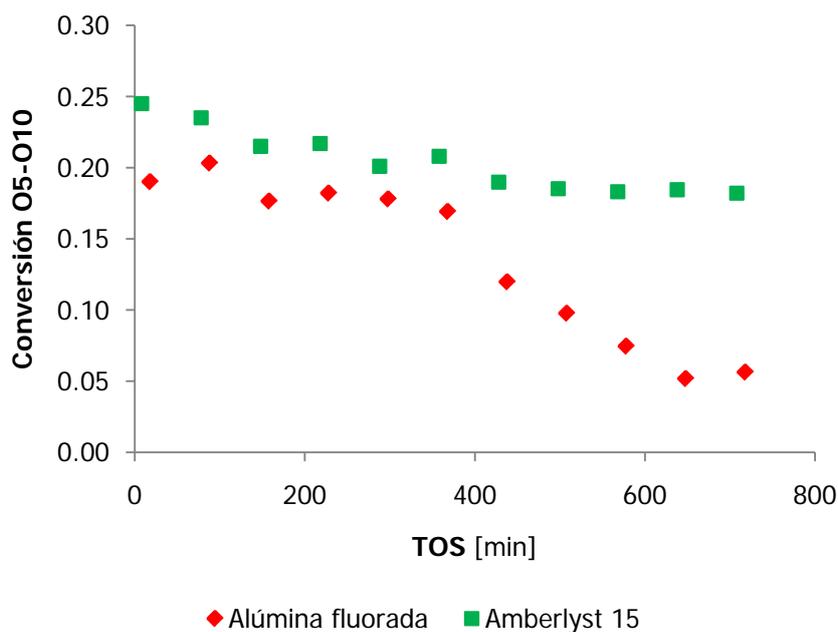
actividad que ocurre paulatinamente a partir de la séptima hora de reacción. De igual manera, resultaría interesante determinar la demanda química de oxígeno en muestras regeneradas pasando flujos grandes de  $N_2$  y/o empleando diferentes solventes para la extracción de los residuos. Los métodos de regeneración más empleados incluyen el lavado de la resina con solventes de polaridad ascendente (tolueno, alcohol isopropílico y metanol) y el tratamiento con soluciones ácidas y alcalinas. Las pruebas de DQO permitirán evaluar los procedimientos de regeneración más efectivos y económicos, lo cual constituirá otro parámetro para considerar la viabilidad del uso de la resina Amberlyst 15 como catalizador industrial.

Finalmente, es necesario enfatizar que para poder concluir adecuadamente respecto a la desactivación de la resina en la dimerización de isoamilenos, se deben realizar pruebas a condiciones más cercanas a las previstas a nivel industrial. El uso de un flujo de reactivo mayor y de pentano como diluyente puede dar lugar a una desactivación más rápida que la que aquí se reporta.

### 5.7 Comparación del desempeño catalítico entre la alúmina fluorada y la resina Amberlyst 15

Al comparar la selectividad hacia dímeros en pruebas en fase gas empleando  $Al_2O_3$ -F y resina A15, se observa que en ambos casos los diisoamilenos constituyen más del 90% de los productos a la salida del reactor. La alúmina fluorada da lugar a una menor cantidad de productos de desintegración que la resina intercambiadora pero favorece más la trimerización. En lo que respecta a las conversiones alcanzadas, la figura 5.7-1 presenta los resultados de corridas experimentales bajo las mismas condiciones para ambos catalizadores.

5. Estudio de la actividad catalítica de la resina Amberlyst 15 en la dimerización de isoamilenos



**Figura 5.7-1.** Conversión a dímeros. Prueba a 120°C, 0 psig, 35% mol de reactivo en la alimentación, 1 g del catalizador correspondiente

Se observa que durante las primeras cinco horas de contacto entre los catalizadores y los reactivos, las conversiones alcanzadas son prácticamente las mismas. Posteriormente la actividad de la alúmina fluorada cae mientras que la de la resina se mantiene estable. La estabilidad catalítica de los sólidos ha sido discutida en las secciones 4.5 y 5.6. Es muy probable que la resina mantenga conversiones elevadas debido a la gran cantidad de sitios disponibles y no a que no se formen residuos superficiales en este sólido. Experimentos más detallados son necesarios.

En lo que respecta a la similitud entre las conversiones logradas por ambos catalizadores, el resultado es llamativo. Se esperaba que con la resina A15 (4.7 meqH<sup>+</sup>/g) se obtuvieran conversiones más elevadas que con la alúmina fluorada (0.2 meqH<sup>+</sup>/g) cuando se empleara la misma masa de catalizador. Este comportamiento podría deberse a que, al menos en el caso del Amberlyst 15, el paso que controla la reacción no es la formación del carbocatión sino una etapa posterior. Si la rapidez depende de la propagación de la cadena, de la regeneración del sitio, o de la desorción del producto,

entonces la actividad de los catalizadores no debe relacionarse forzosamente con la naturaleza ni con la densidad de los sitios activos existentes en cada sólido.

Aunado a lo anterior, la fuerza ácida de los catalizadores es prácticamente la misma, siendo la función de acidez de Hammett de -2.4 para la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con 3% de flúor nominal,<sup>21</sup> y de -2.2 para la resina Amberlyst 15.<sup>22</sup> En principio, es lógico suponer que la distribución de fuerza ácida no es la misma para ambos sólidos. La fuerza ácida en la alúmina fluorada depende de la cercanía de los hidroxilos respecto al flúor superficial<sup>23,24</sup> y del número de coordinación de los aluminios en cada centro activo,<sup>25</sup> por lo que existen variaciones en las propiedades ácidas a lo largo de la superficie. Por su parte, la resina A15 presenta el mismo grupo funcional donador de protones en toda su estructura, habiendo siempre un grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  por cada anillo de benceno en la resina (aproximadamente  $5 \text{ meqH}^+/\text{g}$ )<sup>26</sup> de modo que la fuerza ácida en la partícula es homogénea. Aunque hasta el momento no existen elementos para comprobar alguna hipótesis respecto a la actividad elevada de la alúmina fluorada, es posible que los sitios activos en el catalizador que presentan una desviación respecto a la constante  $H_0$  media sean responsables de dicho fenómeno. Por ejemplo, sitios con una menor fuerza ácida podrían favorecer la desorción de los productos. De este modo se observaría una rapidez de reacción mayor durante las primeras horas de la corrida, al tiempo que oligómeros difíciles de desorber se forman sobre los sitios más ácidos (desactivación).

Otra diferencia entre ambos catalizadores, que pudiera dar lugar a la actividad mayor de la alúmina, es la naturaleza de los sitios activos: el óxido fluorado presenta sitios ácidos del tipo Lewis y Brønsted mientras que la resina catiónica únicamente presenta centros donadores de protones. Aunque existe consenso respecto a que la oligomerización procede sobre sitios próticos, se ha demostrado que aceptores electrónicos fuertes forman carbocationes sin la asistencia de un co-catalizador capaz de ceder hidrógenos.<sup>27,28</sup> Pruebas

## 5. Estudio de la actividad catalítica de la resina Amberlyst 15 en la dimerización de isoamilenos

realizadas con halogenuros de aluminio en presencia de isobuteno en medios anhidros, mostraron que dichos ácidos de Lewis se ionizan de acuerdo con la reacción:



Los iones  $\text{AlF}_2^+$  pueden proceder también de la deshidratación de especies  $\text{Al}(\text{OH})\text{F}_2$  presentes en la superficie de la alúmina fluorada.<sup>29</sup> De este modo es posible formar carbocationes a partir de moléculas vinílicas.<sup>30</sup>



La coexistencia de ambos tipos de sitios ácidos puede también favorecer las etapas iniciales de la oligomerización: mientras los centros aceptores de electrones debilitan el doble enlace de los alquenos, los sitios próticos incorporan un hidrógeno formando un ión carbonio. Es muy probable que, por medio de cualquiera de los mecanismos descritos, los dos tipos de sitios en la  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$  participen en la reacción durante las primeras horas, facilitando la formación de los carbocationes e incrementando la actividad del catalizador. Posteriormente, dicha actividad disminuye como resultado de la formación del residuo polimérico superficial descrito por Take y colaboradores<sup>31</sup> (ver sección 4.5).

La información con la que se cuenta hasta el momento no permite aclarar los resultados obtenidos. Es necesario evaluar la fuerza ácida de los catalizadores frescos y gastados por métodos más precisos que la determinación de la función de acidez de Hammett. Asimismo, es conveniente realizar pruebas de envenenamiento selectivo de los sitios en la alúmina fluorada a fin de comprobar las hipótesis formuladas.

### 5.8 Estudio del desempeño catalítico de la resina Amberlyst 15 intercambiada con iones sodio.

La coexistencia de las reacciones de oligomerización y desintegración hace necesario explorar la posibilidad de modificar el catalizador a fin de

5. | Estudio de la actividad catalítica de la resina Amberlyst 15 en la dimerización de isoamilenos

obtener mayor selectividad hacia el producto de interés. Se supone que el tratamiento del catalizador con una solución de hidróxido de sodio permitirá mejorar la selectividad hacia dímeros al disminuir la densidad de sitios ácidos en las partículas. De este modo habrá menos centros catalíticos para la desintegración de los productos deseados. Sin embargo, Honkela y colaboradores reportan menores selectividades en la dimerización de isobuteno en pruebas en fase líquida como resultado de la desactivación parcial con sodio para diversas resinas intercambiadoras.<sup>32</sup>

- *Aspectos de la experimentación*

Cinco gramos de resina Amberlyst 15 fueron suspendidos en veinte mililitros de una solución 0.02 N de hidróxido de sodio durante cinco horas con agitación constante. La acidez resultante de la resina, determinada por quimisorción de amoníaco, fue 1.81 meqH<sup>+</sup>/g<sub>cat</sub>. Se realizaron pruebas de actividad para un flujo y una concentración de alimentación de isoamilenos de 5.6E-4 mol/min y 18% mol respectivamente. La temperatura de operación fue de 110°C y la presión de 0.77 atm. La selectividad en estado estacionario fue comparada con la obtenida a la misma conversión con la resina completamente protonada (4.66 meqH<sup>+</sup>/g<sub>cat</sub>) bajo condiciones de operación idénticas.

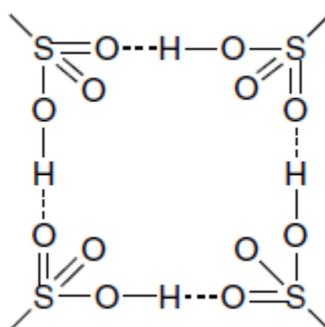
- *Resultados y discusión*

La tabla 5.8-1 muestra la selectividad hacia dímeros a una misma conversión de isoamilenos empleando resina fresca y resina tratada con hidróxido de sodio. Se observa que la selectividad empeora como resultado de la disminución de la densidad de sitios ácidos en el catalizador.

**Tabla 5.8-1.** Selectividad de dímeros en función de la conversión de isoamilenos

NTSA [meqH <sup>+</sup> /g]	Conversión	Selectividad
4.66	7.10%	100%
	8.96%	97%
1.81	6.70%	93%
	8.99%	91%

El efecto de la desactivación parcial de sitios resultó contrario al esperado. La explicación de esto radica en la naturaleza de los centros activos en el catalizador. Cuando la resina está seca, los grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  interactúan fuertemente entre ellos. A través de fuerzas de van der Waals (enlaces de hidrógeno), se forman redes que se convierten en los verdaderos centros catalíticos. En la figura 5.8-1 se muestra la estructura de dichas redes.



**Figura 5.8-1.** Estructura representativa de los sitios activos<sup>8,33</sup>

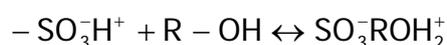
Los iones de sodio que reaccionan con los sitios ácidos son incapaces de generar redes de interacción dipolo-dipolo fuertes. Debido a esto, se entorpece la movilidad de los protones, retardándose la desorción de los productos formados.<sup>34</sup> Asimismo, la disminución en la capacidad de dilatación de la resina –resultado de la intrusión de iones pequeños en los grupos funcionales- puede originar dificultades en la difusión de las moléculas de la fase gas.<sup>9</sup> De este modo, aumenta la probabilidad de formación de oligómeros superiores y de desintegración de los dímeros.

V. J. Cruz y J. F. Izquierdo han observado mejoras notables en la selectividad de la dimerización de isoamilenos cuando la reacción procede en presencia de alcoholes. Dichos autores han realizado pruebas en reactores de tanque continuo agitado en fase líquida y han encontrado que la formación de éteres es la reacción principal a bajos tiempos de residencia. La eterificación alcanza muy rápidamente la concentración de equilibrio termodinámico, por lo que la olefina restante en la mezcla dimeriza lentamente. Conforme los

## 5. Estudio de la actividad catalítica de la resina Amberlyst 15 en la dimerización de isoamilenos

isoamilenos se consumen en la dimerización, el equilibrio de eterificación se desplaza hacia los reactivos, descomponiéndose el éter previamente formado. Finalmente se obtienen selectividades de hasta 95% con conversiones cercanas al 80%.<sup>3</sup> Cabe mencionar que se ha reportado que los alcoholes terciarios aumentan la selectividad de la dimerización sin que se formen éteres en el proceso. En dichos casos el alcohol se encuentra en equilibrio con el agua mediante la reacción de deshidratación. Las moléculas de agua se adsorben fuertemente sobre los sitios activos, reduciendo la fuerza ácida de la resina y haciendo que la rapidez de dimerización sea extremadamente baja con selectividades mayores al 95%.<sup>7,34</sup>

En la literatura especializada reciente existe consenso respecto a que la mejora en la selectividad hacia dímeros ocurre por la disminución en la fuerza ácida de la resina, resultado de la solvatación de los grupos funcionales por moléculas de alcohol. Los alcoholes, que son compuestos polares, reaccionan preferencialmente sobre los sitios activos del catalizador de acuerdo con la siguiente reacción:



La presencia del alcohol modifica la fuerza de los sitios ácidos y como resultado, la rapidez de oligomerización y desintegración es reducida, incrementándose la selectividad hacia dímeros.<sup>35</sup> Así, el efecto opuesto sobre la selectividad que se observa entre la desactivación de sitios con sodio y con alcoholes se debe al carácter ácido de dichas moléculas y a su capacidad de formar redes a través de puentes de hidrógeno. Los compuestos polares son fuertes aceptores de protones, por lo que pueden participar en la formación de los carbocationes intermediarios necesarios en el mecanismo de dimerización.<sup>34,36</sup>

## 5.9 Propuesta de un proceso continuo para la producción de diisoamilenos con alta pureza.

Se pretende desarrollar un proceso tentativo que permita obtener, de manera continua, una mezcla de diisoamilenos con alto grado de pureza. Debido a que no se cuenta con datos referentes al costo de los equipos ni de los servicios auxiliares, los criterios empleados en la selección de las condiciones de operación fueron: 1) alta pureza de los dímeros a la salida del proceso; y 2) formación mínima de productos no deseados –olefinas de seis y nueve carbonos- a fin de maximizar el aprovechamiento del reactivo.

### 5.9.1 Balance de materia del reactor catalítico tubular

A partir de los modelos cinéticos obtenidos en las secciones 5.3 y 5.4, se resolvió el balance de materia para el reactor tubular de lecho fijo empleando resina Amberlyst 15 como catalizador. Debido a que no se cuenta con información respecto a las energías de activación ni a las entalpías de las reacciones involucradas, se planteó una operación isotérmica. La temperatura seleccionada fue 110°C pues se favorece la conversión de reactivo sin que esto repercuta notablemente en las selectividades.

Las relaciones estequiométricas para cada componente en un reactor catalítico continuo se expresan mediante ecuaciones de la forma

$$F_i = F_i^o + \sum_{j=1}^R v_{ij} \varepsilon_j \quad 5.9.1-A$$

en donde  $F_i^o$  y  $F_i$  corresponden a los flujos del componente  $i$  a la entrada y a la salida del reactor respectivamente;  $v_{ij}$  es el coeficiente estequiométrico del componente  $i$  en la reacción  $j$ ; y  $\varepsilon_j$  es el avance de la reacción  $j$ . Se define el avance de la reacción como:

$$\varepsilon_j = \frac{\Delta n_{i|j}}{v_{ij}} \quad 5.9.1-B$$

donde  $\Delta n_{i|j}$  son las moles del componente  $i$  por unidad de tiempo que se transforman en la reacción  $j$ .

La expresión de las ecuaciones de diseño de reactor catalítico tubular ideal de lecho fijo en términos de los avances de reacción es:

$$r_j dW = d\varepsilon_j \quad 5.9.1-C$$

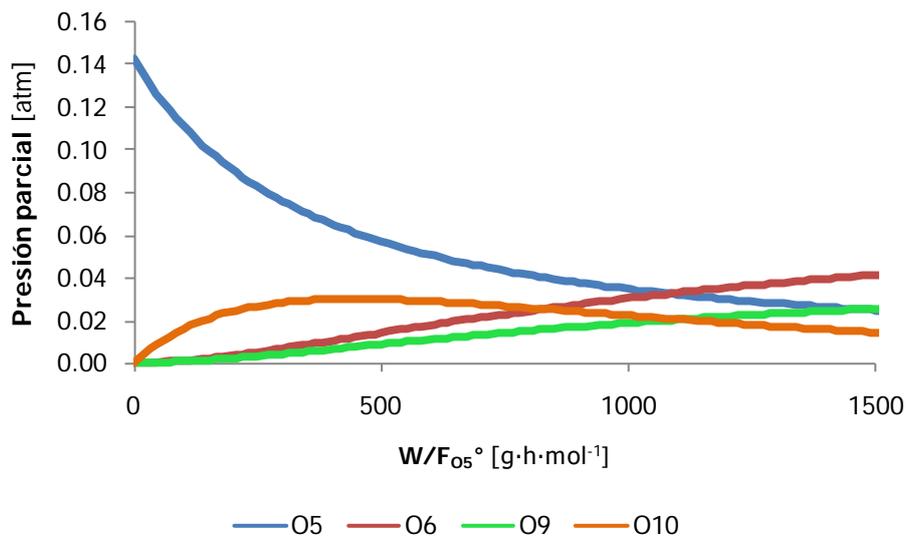
$r_j$  es la ecuación de rapidez global de la reacción  $j$  considerando la estequiometría adecuada.  $W$  es la masa de catalizador empacado en el lecho del reactor.

Las ecuaciones cinéticas empleadas corresponden a las obtenidas en las pruebas a 110°C:

$$\begin{aligned} r_{O10} &= 2.47 \times 10^{-3} (P_{O5})^2 \\ r_{O6} &= 8.21 \times 10^{-5} (P_{O10}) \\ r_{O6} &= 7.69 \times 10^{-5} (P_{O10}) \end{aligned} \quad 5.9-D$$

en donde  $r_{O10}$ ,  $r_{O6}$  y  $r_{O9}$  son las rapideces de formación de olefinas de diez, seis y nueve carbonos respectivamente.

La figura 5.9.1-1 presenta la solución del sistema de ecuaciones para una concentración molar de alimentación 18.5% de isoamilenos y 81.5% de isopentano. El reactor opera a 0.77 atm e isotérmicamente.



**Figura 5.9.1-1.** Abundancia de productos a diferentes tiempo de residencia  $W/F_{O5}$

## 5. | Estudio de la actividad catalítica de la resina Amberlyst 15 en la dimerización de isoamilenos

A bajos tiempos de residencia la selectividad hacia dímeros es muy alta, mientras que a valores mayores a  $500 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$  las cadenas de seis y nueve carbonos son los productos principales. Considerando que la transformación de los isoamilenos en isohexenos e isononenos es un desperdicio de reactivo, se estimó adecuada una relación  $W/F_{O_5}$  de  $300 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$  en el cual la selectividad hacia diisoamilenos es de 90%.

### 5.9.2 Simulación de un proceso continuo de producción de diisoamilenos

En el diagrama 5.9.2-1 se presenta un proceso continuo para la producción de diisoamilenos de alta pureza. Las condiciones de operación de los equipos y las propiedades de las corrientes fueron calculadas mediante el simulador CHEMCAD 5.2<sup>A</sup>

Se desean procesar 11 kg/h de isoamilenos para producir 6 kg/h de dímeros. Esto equivale a una conversión de 82% del reactivo. Puesto que la presencia de O10 da lugar a una baja selectividad, es necesaria la separación intermedia de los productos. Se propone que dicha remoción se efectúe en separadores instantáneos. La fase vapor se alimentará a un reactor contiguo mientras que la fase líquida se enviará a una columna de separación. Entre menor sea la temperatura del separador flash, mayor pureza de reactivos habrá en la fase vapor pero mayor cantidad de isoamilenos condensará, ocasionando bajas producciones. Se encontró que una relación molar 450:1 de O5/O10 resultaba adecuada para lograr selectividades y conversiones aceptables. Los diisoamilenos obtenidos tienen una pureza de 98.5%.

Conforme la reacción procede y disminuye la presión parcial de O5 en las corrientes, las reacciones de desintegración empiezan a gobernar la química del sistema. Debido a esto, la incorporación de un cuarto reactor en el proceso se considera inviable, ya que en él se necesitarían grandes cantidades de

---

<sup>A</sup> CHEMCAD 5.2 [Software de computadora] Houston, Texas: Chemstations, Inc.

5. Estudio de la actividad catalítica de la resina Amberlyst 15 en la dimerización de isoamilenos

catalizador para lograr producciones menores a 0.2 kg/h. Los isoamilenos e i-pentano no aprovechados pueden ser recirculados en alguna etapa del proceso global.

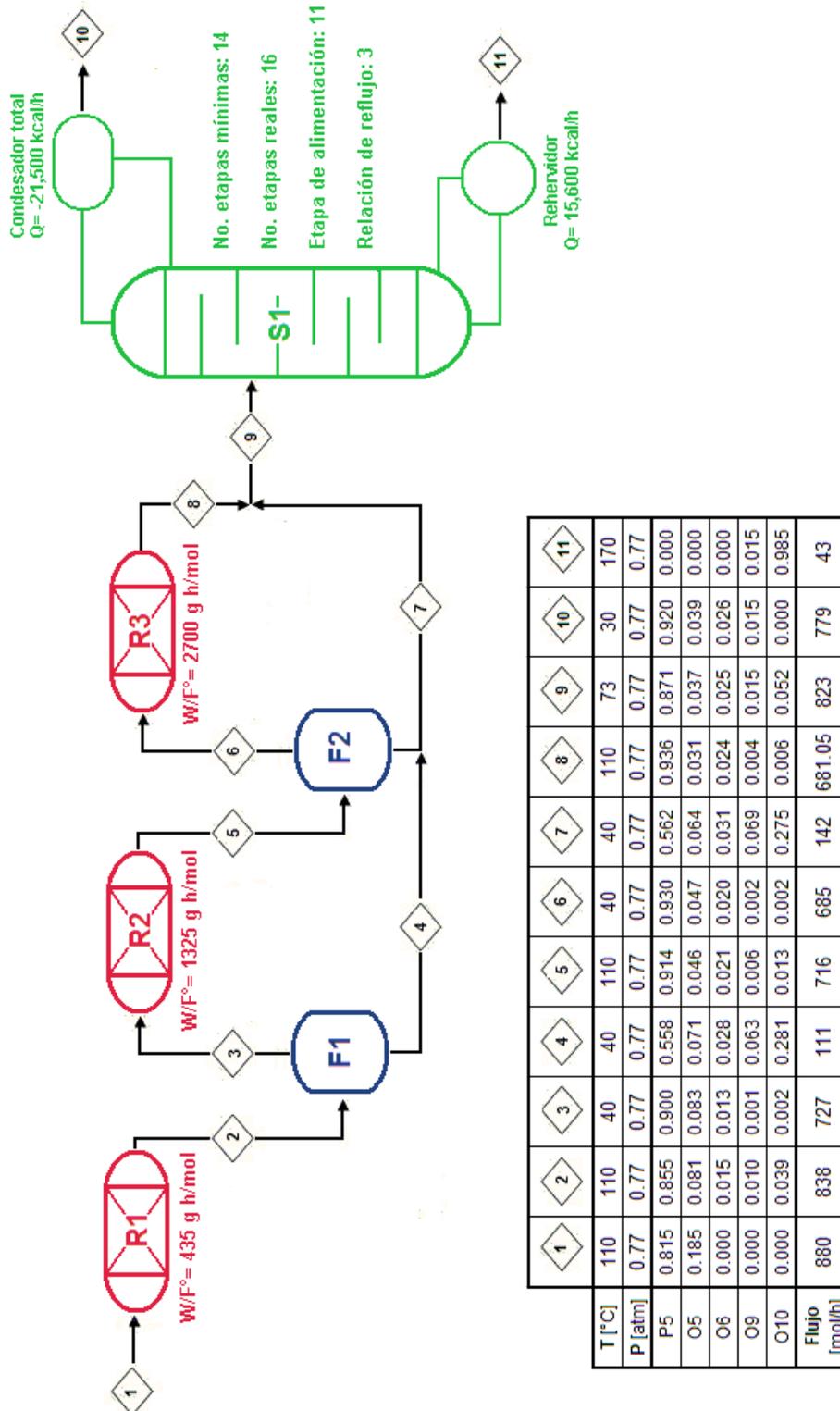


Diagrama 5.9.2-1. Proceso de dimerización de isoamilenos con Amberlyst 15

---

## Referencias

- <sup>1</sup> Cruz V. J., Izquierdo J. F., *et al.*, Acid Ion-exchange Resins Catalysts for the Liquid-phase Dimerization/Etherification of Isoamylenes in Methanol or Ethanol Presence, *React. & Funct. Polym.* **2005**; *65* : 149-160
- <sup>2</sup> Cruz V. J., Izquierdo J. F., *et al.*, Conversion, Selectivity and Kinetics of the Liquid-phase Dimerisation of Isoamylenes in the Presence of C<sub>1</sub> to C<sub>5</sub> Alcohols Catalysed by a Macroporous Ion-exchange Resin, *J. Catal.* **2006**; *238* : 330-341
- <sup>3</sup> Cruz V. J., Izquierdo J. F., *et al.*, Kinetic Modelling of the Liquid-Phase Dimerization of Isoamylenes on Amberlyst 35, *React. & Funct. Polym.* **2007**; *67* : 210-224
- <sup>4</sup> Shah N. F., Sharma M. M., Dimerization of isoamylene: Ion exchange resins and acid-treated clay as catalysts, *React. & Funct. Polym.* **1993**; *19* : 181
- <sup>5</sup> Honkela M. L., Krause A. O. I., Influence of Polar Components in the Dimerization of Isobutene, *Catal. Lett.* **2003**; *87* : 3-4
- <sup>6</sup> Thornton R., Gates B. C., Catalysis by Matrix-Bound Sulfonic Acid Groups: Olefin and Paraffin Formation from Butyl Alcohols, *J. Catal.* **1974**; *34* : 275
- <sup>7</sup> Di Girolamo M., Tagliabue L., MTBE and Alkylate Co-production Fundamentals and Operating Experience, *Catal. Today* **1999**; *34* : 307
- <sup>8</sup> Gates, B.C. (2008). Catalysis by Ion-Exchange Resins. In G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Ed.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (vol. 1). Sussex, England: Wiley-VCH
- <sup>9</sup> Helfferich, F. *Ion Exchange*. McGraw-Hill: Series in Advanced Chemistry: New York, 1962
- <sup>10</sup> Whitmore F.C., Mosher W.A., The Depolymerization of 3,4,5,5-tetramethyl-2-hexene and 3,5,5-trimethyl-2-heptene in Relation to the Dimerization of Isoamylenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**; *68* (281)

<sup>11</sup> Innes B. A., Swift H. E. The Cracking of Diisoamylene, American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry **1972**; 17 (2)

<sup>12</sup> Iruretagoyena, D. (2009). *Dimerización de pentenos con alúmina fluorada*. Tesis: Maestría en Ingeniería. Facultad de Química-UNAM

<sup>13</sup> Yaws, C.L. *Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety, and Health Related Properties of Organic and Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill: New York. 1999

<sup>14</sup> López, C.E. (2008). *Deshidrogenación catalítica de pentenos sobre catalizadores de platino*. Tesis: Maestría en Ingeniería. Facultad de Química-UNAM

<sup>15</sup> O'Connor, C.T. (1997). Oligomerization and Metathesis. In G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Ed.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (vol. 4). Sussex, England: Wiley-VCH

<sup>16</sup> Germain, J.E. *Conversión Catalítica de Hidrocarburos*. Editorial Trillas: México, 1980

<sup>17</sup> Pines, H. *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions*. Academic Press: New York. 1981

<sup>18</sup> Rehfinger A., Hoffmann U. Formation of di-isobutene, main by product of methyl tertiary butyl ether synthesis catalyzed by ion exchange resin, *Chem. Eng. Tech.* **1990**; 13 (150)

<sup>19</sup> *Manual: Autosorb-1, Gas Sorption System*. (2001). Quantachrome Corporation.

<sup>20</sup> Malshe V. C., Sujatha E. S. Regeneration and reuse of cation-exchange resin catalysts used in alkylation of phenol, *React. & Funct. Polym.* **1997**; 35 : 159-168

---

<sup>21</sup> Mantilla A. R., *et al.* Influence of Reaction Parameters and Comparison of Fluorinated Alumina and Silica Supports in the Heterogeneous Alkylation of Isobutane with Olefins, *Appl. Catal. A: Gen.* **1996**; 143 (203)

<sup>22</sup> Sharma M. M., Some Novel Aspects of Cationic Ion-Exchange Resins as Catalysts, *React. & Funct. Polym.* **1995**; 26 : 1-3

<sup>23</sup> Gosh A.K., Kydd R. A., Fluorine-Promoted Catalysts, *Catal. Rev.* **1985**: 3393-3403

<sup>24</sup> Scokart P.O., *et al.*, The Chemistry and Surface Chemistry of Fluorinated Alumina, *J. Colloid Interface Sci.* **1979**: 70 (209)

<sup>25</sup> Trueba M., Trasatti S. P.,  $\gamma$ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 87 (4): 539-589

<sup>26</sup> Gates, B.C. (2008). Catalysis by Ion-Exchange Resins. In G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Ed.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (vol. 1). Sussex, England: Wiley-VCH

<sup>27</sup> Sherrington, D.C. (1978). Polymerization by Carboanions and Carbocations. In C. Kemball, D.A. Dowden (Ed.), *Specialist Periodical Report: Catalysis* (vol. 3). London, England. The Chemical Society.

<sup>28</sup> Kennedy, J.P. *Cationic Polymerization of Olefins: A Critical Inventory*. Wiley-Interscience Pub. New York. 1975

<sup>29</sup> Gosh A.K., Kydd R.A., Fluorine-Promoted Catalysts, *Catal. Rev.* **1985**: 3393-3403

<sup>30</sup> Grattan D.W., Plesch P.H. Ionisation of Aluminum Halides in Alkyl Halides, *J.C.S. Dalton.* **1977**; 1734

<sup>31</sup> Take J., Ikeda M., Yoweda Y., Nature of Catalytically Active Sites over Solid Acids. I. Selective Poisoning of Lewis Acid Sites on Silica-Alumina with Pyridine and Its Application to Olefin Polymerization, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **1976**; 49 : 1788

<sup>32</sup> Honkela M. L., *et al.* Comparison of ion-exchange resin catalysts in the dimerisation of isobutene, *Appl. Catal. A.* **2005**; 295 : 216-223

<sup>33</sup> Zundel, G. *Hydration and Intermolecular Interaction* Academic Press: New York, 1969

<sup>34</sup> Honkela, M (2005). *Dimerisation of isobutene on acidic ion-exchange resins*. Doctoral dissertation. Helsinki University of Technology, Finland

<sup>35</sup> Di Girolamo M., Marchionna M., Acidic and basic ion exchange resins for industrial applications, *J. Mol. Cat. A.* **2001**; 177 : 33-40

<sup>36</sup> Roberts, J. D., Caseiro, M. D. *Modern Organic Chemistry* W. A. Benjamin Inc.: New York, 1967

## 6. Conclusiones

- Tanto la alúmina impregnada con 2.5% de flúor como la resina intercambiadora Amberlyst 15 resultaron activas en la dimerización de isoamilenos en fase gas. Con ambos catalizadores se obtienen solamente cadenas con una insaturación. Los productos principales son los diisoamilenos, pero existen olefinas de seis, nueve y quince carbonos como productos secundarios.
- La abundancia de los diferentes isómeros de O10 es exactamente la misma cuando se emplea  $Al_2O_3-F$  o resina A15. Lo anterior sugiere que la isomerización coexiste con la dimerización y que la primera alcanza rápidamente condiciones de equilibrio termodinámico. Esta hipótesis fue validada mediante el estudio de la distribución de los diisoamilenos para diferentes  $W/F_{0.05}$ , empleando Amberlyst 15. Resultó evidente que la relación entre los isómeros se mantiene constante a partir de 1.6 segundos de contacto entre reactivos y catalizador. Un estudio análogo para los reactivos mostró que los pentenos también se encuentran en equilibrio para tiempos de contacto mayores que 0.9 segundos.
- La cuantificación detallada de los compuestos a la salida del reactor permitió constatar que con ambos catalizadores los diisoamilenos pueden desintegrarse, formando hidrocarburos insaturados de seis y nueve carbonos. La presencia de isómeros de noneno se explica por la co-oligomerización de isoamilenos con iones terbutil adsorbidos en el sólido. Asimismo, el hecho de que para conversiones menores que 20% en el caso de la alúmina fluorada, y que 45% en el caso de la resina de intercambio no se observen trímeros en el efluente, implica que la trimerización es una reacción consecutiva y no paralela. La elaboración del esquema reaccionante constituye un valioso aporte ya que no existen estudios publicados al respecto.

- En presencia de isopentano y de n-heptano, la oligomerización y la desintegración de los dímeros son las únicas reacciones que ocurren. La parafina no interfiere con la actividad catalítica de ninguno de los dos sólidos probados. Esto se debe a la acidez moderada del catalizador y al carácter básico extremadamente débil de los alcanos. Por esto, aún cuando los isoamilenos se encuentran en proporciones mucho menores que las parafinas, existe una adsorción preferencial del reactivo sobre los sitios del catalizador.
- Se obtuvieron las ecuaciones cinéticas para la dimerización de isoamilenos empleado alúmina fluorada en pruebas a 100°C y Amberlyst 15 en pruebas a 100°C y a 110°C. Para la resina de intercambio se encontraron además los parámetros cinéticos de primer orden de la desintegración en alquenos de seis y nueve carbonos. Por su parte, la formación de los diisoamilenos obedece a una cinética de primer orden en el caso de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$  y de segundo orden en el caso de A15.
- La alúmina fluorada se desactiva abruptamente debido a la formación de un residuo superficial. La pérdida de sitios catalíticos está acompañada de la obstrucción parcial o total de los poros del catalizador, de acuerdo con las determinaciones de área BET. Al desorber estos compuestos mediante un tratamiento a 400°C, el catalizador recupera totalmente su actividad. Se hizo un primer intento por modelar la cinética de la desactivación de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$ , ajustando un modelo de primer orden.
- La resina Amberlyst 15 presenta una desactivación paulatina a lo largo de cada corrida experimental. Se halló evidencia de que sobre el catalizador también existen especies residuales que obstruyen sitios y provocan una disminución en el área superficial. La resina presenta poros más grandes y una densidad de sitios activos mucho mayor que la de la alúmina fluorada, lo que le permite actividades aceptables por lapsos de tiempo mayores.

## 6. Conclusiones

- De las dos alternativas estudiadas, la resina de intercambio mostró ser la mejor opción para un proceso de producción continua de diisoamilenos debido a su estabilidad catalítica.
- La dimerización catalítica de isoamilenos en fase gas empleando Amberlyst 15 permite obtener conversiones del 56% con tiempos de contacto de 8 segundos para alimentaciones de isoamilenos al 20% mol. En la literatura especializada se reportan, para este catalizador, conversiones del mismo orden con tiempos de contacto de 1.5 horas, alimentando isoamilenos puros en fase líquida a reactores de tanque continuo agitado. Trabajar con reactores tubulares en fase gas permite reducir drásticamente el volumen de los equipos, principalmente cuando hay alimentaciones diluidas del reactivo.
- Los trabajos futuros se enfocarán en probar la inclusión de funciones metálicas en los catalizadores ácidos y en realizar la dimerización de diisoamilenos sobre Amberlyst 15 a escala de planta piloto.

## Anexo A. Aspectos difusionales de las pruebas catalíticas

### A.1 Transferencia de masa externa

La transferencia de los reactivos al exterior de las partículas catalíticas suele ser estudiada mediante el modelo de capa, en el cual el flux másico desde el seno del fluido hasta la superficie del sólido está definido en términos del coeficiente de transferencia de masa,  $k_m$ . El balance de masa correspondiente es el siguiente:

$$A_p k_m (c_b - c_s) = V_p r_{obs} \quad A.1-1$$

en donde  $A_p$  y  $V_p$  son el área y el volumen de la partícula respectivamente,  $k_m$  el coeficiente de transferencia de masa,  $c_b$  y  $c_s$  son las concentraciones de reactivos en la corriente gaseosa y en la superficie del catalizador, y  $r_{obs}$  la rapidez observada de la reacción por unidad de volumen de la partícula.

Definiendo  $a' = A_p/V_p$  se obtiene la expresión

$$r_{obs} = a' k_m (c_b - c_s) \quad A.1-2$$

Con la finalidad de distinguir cuándo una reacción está limitada por la transferencia de masa externa, se introduce el número adimensional de Carberry<sup>1</sup>

$$Ca = \frac{r_{obs}}{a' k_m c_b} = \frac{c_b - c_s}{c_b} \quad A.1-3$$

El denominador  $a' k_m c_b$  corresponde a la rapidez máxima de transferencia de masa, la cual se obtiene cuando  $c_s = 0$ . Si la masa se transfiere desde el fluido hasta la superficie de una manera rápida, entonces  $Ca$  debe ser pequeño. Para reacciones irreversibles de orden  $n$ , se acepta que no hay resistencias externas si se cumple el criterio

$$Ca < \frac{0.05}{n} \quad A.1-4$$

en donde  $n$  es el orden de la reacción.<sup>2</sup>

Las ecuaciones A.1-5 a la A.1-8 presentan las fórmulas necesarias para obtener la información requerida en A.1-3.

$$\text{Sh} = \frac{k_m d_p}{D_m} \tag{A.1-5}$$

$$\text{Sh} = \frac{0.357}{\epsilon_b} \text{Re}_p^{0.641} \text{Sc}^{1/3} \quad 0.1 < \text{Re}_p < 10 \tag{A.1-5^2}$$

Sh,  $\text{Re}_p$  y Sc son los números de Sherwood, de Reynolds y de Schmidt;  $d_p$  es el diámetro de la partícula;  $D_m$  es el coeficiente de difusión molecular de la mezcla y  $\epsilon_b$  es la porosidad del catalizador.

Los números adimensionales de Reynolds y de Schmidt se definen como:

$$\text{Re}_p = \frac{\rho_f u d_p}{\mu_f} \tag{A.1-6}$$

$$\text{Sc} = \frac{\mu_f}{\rho_p D_m} \tag{A.1.7^2}$$

en donde  $\rho_f$ ,  $u$ ,  $\mu_f$  son la densidad, la velocidad y la viscosidad del gas que se difunde.

El coeficiente de difusión molecular se calcula mediante la ecuación de Chapman y Eskog.<sup>3</sup>

$$D_m = D_{AB} = \frac{0.0026 T^{3/2}}{P M_{AB}^{1/2} \sigma_{AB}^2 \Omega_D}$$

T = temperatura [K]

P = presión [bar]

$M_{AB}$  = masa molecular promedio

$\sigma_{AB}$  = longitud característica [Å]

$\Omega_D$  = int. colisión de difusión

A.1-8

La tabla A.1-1 muestra los resultados obtenidos para la alúmina fluorada y para la resina Amberlyst 15. Para ambos catalizadores los resultados obtenidos se encuentran ligeramente por encima del valor límite. Considerando las bajas entalpías de reacción involucradas en el sistema, el criterio puede más

flexible. Por lo tanto es lógico suponer que bajo las condiciones de estudio, la cinética no está controlada por la difusión interparticular.<sup>4</sup> No obstante, sería conveniente realizar pruebas con distintas velocidades de flujo a fin de comprobar esta afirmación. No fue posible llevar a cabo dichos experimentos debido a limitaciones del equipo.

**Tabla A.1-1.** Parámetros de la transferencia externa<sup>3,5,6,7</sup>

<b>Información del sistema</b>		
$\sigma_{AB}$ [Å] <sup>3</sup>	4.70	
$\epsilon_{AB}/k$ [K] <sup>3</sup>	159.98	
$D_{AB}$ [m <sup>2</sup> ·s]	1.82E-05	
$\mu_f$ [kg·m <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ] <sup>4</sup>	2.10E-05	
$\rho_f$ [kg·m <sup>-3</sup> ] <sup>5</sup>	0.616	
$u$ [m·s <sup>-1</sup> ]	1.18E-02	
<b>Propiedades de los catalizadores</b>		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -F	A15
$Re_p$	0.312	0.257
$Sc$	1.870	1.870
$Sh$	0.347	0.557
$d_p$ [m]	0.0010	0.0007
$\rho_p$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.10	0.61
$\epsilon_b$	0.60	0.33 <sup>6</sup>
$k_m$ [m·s <sup>-1</sup> ]	7.04E-03	1.37E-02
$r_{obs}$ [mol·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-3</sup> ]	38.04	28.58
$n$	1	2
$a'$	6000	8018
$Ca$	0.066	0.037

## A.2 Transferencia de masa interna

De manera general se emplea el módulo de Thiele (factor de efectividad), como parámetro para distinguir cuándo existe resistencia al transporte intraparticular. El módulo de Thiele, sin embargo, requiere que se conozca la rapidez intrínseca de la reacción, por lo que no es útil directamente como criterio en el caso de pruebas de laboratorio.<sup>8</sup>

En ausencia de resistencias externas a la transferencia de masa, la rapidez observable para una reacción de orden n es:

$$(r\rho_p)_{\text{obs}} = \eta k_s \rho_p c_s^n \quad \text{A.2-1}$$

en donde r es la rapidez aparente de reacción por masa de catalizador,  $\rho_p$  es la densidad de la partícula,  $k_s$  es la constante de rapidez intrínseca por masa de catalizador,  $c_s$  la concentración de reactivo en la superficie y  $\eta$  es el factor de efectividad que depende a su vez del módulo de Thiele,  $\phi$ . La integral resultante de la ecuación general del módulo de Thiele para una reacción irreversible de orden n es:

$$\phi = L \sqrt{\frac{k_s c_s^{n-1} \rho_p}{D_{\text{ef}}} \left( \frac{n+1}{2} \right)} \quad \text{A.2-2}^1$$

L es la longitud característica igual a  $r_p/3$  para una partícula esférica, n es el orden de la reacción y  $D_{\text{ef}}$  es el coeficiente de difusión efectiva. Este último se calcula a partir de los coeficientes de difusión molecular (ecuación A.1-7) y el de Knudsen,  $D_K$ .

$$D_K = 97 r_o \sqrt{\frac{T}{M_i}}$$

$$r_o = \text{radio de poro promedio [m]} \quad \text{A.2-3}^2$$

T = temperatura [K]

$M_i$  = masa molecular del reactivo

$$\frac{1}{D_{\text{prom}}} = \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_K} \quad \text{A.2-4}$$

$$D_{\text{ef}} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{\text{prom}} \quad \text{A.2-5}$$

en donde  $D_{\text{prom}}$  es el coeficiente de difusión promedio,  $\varepsilon$  es la porosidad y  $\tau_p$  es el factor de tortuosidad de la partícula. Sustituyendo la ecuación A.2-2 en la ecuación A.2-1, y despejando las incógnitas, se obtiene la expresión del módulo de Wheeler-Weisz.<sup>1</sup>

$$\Phi = \eta \phi^2 = \frac{(r\rho_p)_{\text{obs}} L^2}{D_{\text{ef}} c_s} \left( \frac{n+1}{2} \right) \quad \text{A.2-6}$$

Como criterio para la ausencia de limitaciones difusionales internas el módulo de Wheeler-Weisz debe ser menor a 0.15.<sup>9</sup> Los resultados obtenidos para los

catalizadores empleados arrojan valores de  $\Phi$  de 0.23 para la alúmina fluorada y de 0.03 para la resina Amberlyst 15. Un criterio más permisivo es el sugerido por Satterfield y Sherwood<sup>10</sup>, en el cual se aceptan valores de  $\Phi$  menores que 0.3 en cinéticas de segundo orden y menores que 1.0 en cinéticas de primer orden para sistemas isotérmicos.

---

## Referencias

- <sup>1</sup> Froment, G.F., Bischoff, K.B. *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley, New York, 1990
- <sup>2</sup> Kapteijn, F. and Moulijn, J.A. (2008) *Laboratory Catalytic Reactors: Aspects of Catalyst Testing*. In G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Ed.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (vol.3). Sussex, England: Wiley-VCH
- <sup>3</sup> Poiling, B.E., Prausnitz, J.M., O'Connell, J.P. *The Properties of Gases and Liquids*, 5<sup>th</sup> Ed., McGraw-Hill, New York, 2001
- <sup>4</sup> Doraiswamy, L.K., Tajbl, D.G., Laboratory Catalytic Reactors, *Cat. Rev. Sci. Eng.* **1974**: 10 (2)
- <sup>5</sup> Yaws, C.L. *Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety, and Health Related Properties of Organic and Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill: New York. 1999
- <sup>6</sup> National Institute of Standards and Technology – Chemistry WebBook  
<http://webbook.nist.gov/chemistry/> (Online 2009)
- <sup>7</sup> Kunin, R., Meitzner, E.A., Oline, J.A., Fisher, A., Frisch, N. Characterization of Amberlyst 15. Macroreticular Sulfonic Acid Cation Exchange Resin, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1962**: 1 (2)
- <sup>8</sup> Mears, D.E., Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* **1971**: 10 (4)

<sup>9</sup> Moulijn, J.A., Tarfaoui, A., Kapteijn, F. General Aspects of Catalyst Testing, *Catal. Today*. **1991**: 11 (1)

<sup>10</sup> Satterfield, C.N., Sherwood, T.K. *The Role of Diffusion in Catalysis*, Addison-Wesley Ed., Series in Chemical Engineering. Cambridge, Mass., 1963