



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ALQUILACIÓN DE ISOBUTANO EN PRESENCIA DE
ALÚMINA FLUORADA**

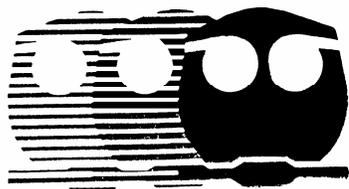
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

BOBADILLA OCAMPO DANIEL



MÉXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Martín Guillermo Hernández Luna
Vocal	Prof. Rafael Herrera Nájera
Secretario	Prof. Tatiana Eugeniévna Klimova Berestneva
1er Suplente	Prof. María de los Ángeles Vargas Hernández
2do Suplente	Prof. Juvenal Flores de la Rosa

Sitio en donde se desarrollo el tema:

Laboratorio de Investigación en Procesos L-223

Conjunto E, Facultad de Química

Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del tema:

Dr. Martín G. Hernández Luna

Sustentante:

Daniel Bobadilla Ocampo

Dedicatoria.

A mis padres que me dieron la vida, su tiempo, su cariño y muchas otras cosas más por las que son dignos de mi más grande admiración y respeto. Les agradezco el darme la oportunidad de ser quien soy. Los quiero mucho.

A mi hermana Estefanía por que hemos compartido muchos momentos felices y aunque somos de carácter diferente nos entendemos de la mejor manera. Te quiero mucho y siempre contarás conmigo para lo que necesites.

A mi familia por brindarme su apoyo siempre, por enseñarme las distintas veredas y guiarme por los caminos correctos.

A mi novia por darme esperanza, fe, cariño y la motivación para realizar una vida juntos, te quiero mucho Ampa.

A mis amigos por ser un ejemplo de vida, por estar presentes en las buenas y en las malas y por ofrecerme una mano en todo momento.

Agradecimientos.

Al Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos por brindarme asesoría constante y precisa sobre el trabajo realizado, tanto en las pruebas experimentales como en el trabajo escrito. Gracias por su apoyo.

A mis compañeros de laboratorio por enseñarme con claridad y paciencia el uso debido de las instalaciones del laboratorio y por los buenos momentos que pasamos fuera del mismo.

Al Dr. Martín Hernández Luna por las enseñanzas en el salón de clases y por la supervisión del trabajo de tesis desde el planteamiento del proyecto hasta la finalización del trabajo escrito.

Abreviaciones

Al₂O₃ – Alúmina.

API – *American Petroleum Institute* (Instituto Americano del Petróleo).

ASTM – *American Society for Testing and Materials* (Sociedad Americana de Pruebas y de Materiales).

BET – De las iniciales de S. Brunauer, P.H. Emmett, y E. Teller, creadores del modelo de adsorción de gases en capas multimoleculares.

DMH – Dimetil hexano.

EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy* (Espectroscopia de Energía Dispersiva).

EPA – *Environmental Protection Agency* (Agencia de Protección al Medio Ambiente).

ETBE – Etil, terbutil éter.

FCC – *Fluid Catalytic Cracking* (Desintegración Catalítica de Lecho Fluidizado).

HC – *Hydrocracking* (Hidrodesintegración).

MHP – Metil heptano.

MON – *Motor Octane Number* (Número de octano del motor, método ASTM).

MTBE – Metil, terbutil éter.

NTSA – Número Total de Sitios Ácidos.

PON – *Posted Octane Number* (Número de octano fijado, promedio entre el MON y el RON).

PVR – Presión de Vapor Reid.

RON – *Research Octane Number* (Número de Octano de investigación, método ASTM).

TAME – Teramil, metil éter.

TGA – Termogravimetría.

TMP – Trimetil pentano.

TPD – *Temperature Programed Desorption* (Desorción a Temperatura Programada).

VOC – *Volatil Organic Compounds* (Compuestos Orgánicos Volátiles).

ÍNDICE

Introducción	3
Objetivos	5

Capítulo 1 Procesos de alquilación.

1.1 Gasolinas	6
1.2 Química de la alquilación	11
1.3 Procesos comerciales de alquilación	14
1.3.1 Variables de operación	20
1.3.2 Ventajas y desventajas de los procesos actuales	21
Referencias	23

Capítulo 2 Catalizadores sólidos ácidos.

2.1 Alquilación sobre catalizadores sólidos ácidos	25
2.2 Procesos de alquilación en sólidos ácidos	26
2.3 Alúmina fluorada	29
Referencias	30

Capítulo 3 Metodología experimental.

3.1 Descripción de equipos	32
3.2 Técnica experimental	33
3.2.1 Preparación del catalizador	34
3.2.2 Pretratamiento y pruebas de actividad	35
3.2.3 Análisis cromatográfico de productos	36
3.2.4 Reactivación	40
3.2.5 Características físicas del sólido.	40
Referencias	44

ÍNDICE

Capítulo 4 Resultados.

4.1 Preparación del catalizador	46
4.2 Comparación entre mezclas de reactivos	53
4.3 Reactivación	56
4.4 Caracterización del sólido	68

Capítulo 5 Análisis de resultados.

5.1 Condiciones de preparación del catalizador	72
5.2 Cambio de mezcla de reactivos	73
5.3 Ciclos de regeneración	74
5.4 Descripción de la superficie del catalizador.	76
Referencias.	77

Conclusiones	78
------------------------	----

Anexos.	80
-----------------	----

Introducción

En refinación se denomina alquilación al proceso mediante el cual hidrocarburos olefínicos C3-C5 e isobutano provenientes de la operación de cracking catalítico reaccionan para obtener hidrocarburos C7-C9 parafínicos, en donde los productos de interés, que son los isoocitanos, mejoran el índice de octano de las gasolinas.

Las ventajas que tiene la gasolina de alquilación con respecto a otro tipo de cortes como son la gasolina de polimerización, la gasolina catalítica y el producto de reformación de naftas, son que no contribuye a la formación de compuestos formadores de ozono (olefinas), la mezcla de compuestos posee alto índice de octano y baja presión de vapor lo cual permite mantener las especificaciones de las gasolinas reformuladas. El alquilado permite grandes relaciones de compresión e incrementa la potencia en maquinas de combustión interna, se quema libremente promoviendo una mayor vida útil del motor y bajos niveles de emisiones no deseadas.

Sin embargo, el proceso comercial actual posee algunas desventajas importantes de carácter ambiental y en materia de seguridad. El uso de HF y H₂SO₄ concentrados como catalizadores del proceso es la razón de estas desventajas, ya que una fuga ocasionaría daños a la población y al medio ambiente, adicionalmente existe el problema de la disposición final de los ácidos gastados durante el proceso. Al respecto se han aplicado nuevas tecnologías con el propósito de disminuir la peligrosidad de estos ácidos. No obstante, con el fin de mejorar el proceso y evitar causar daños considerables a la población y al ambiente, se ha desarrollado una línea de investigación en la que se plantea el uso de catalizadores sólidos ácidos que sustituyan al HF y al H₂SO₄. Los resultados obtenidos han sido diversos y de la gran mayoría se ha concluido que tienen como principales desventajas que presentan periodos cortos de actividad catalítica, pierden la selectividad esperada hacia mezclas de compuestos con alto índice de octano y demandan regeneración continua o simplemente pierden su actividad catalítica y no permiten que se efectúe la regeneración.

Algunos licenciadores y desarrolladores de tecnología han puesto en marcha plantas piloto y pequeñas plantas en las que se aplican muchos de los conocimientos obtenidos mediante la investigación. Pero los procesos patentados no han sustituido a los procesos actuales en su totalidad, por lo que existe aún la posibilidad de desarrollar un proceso con mejores resultados a los obtenidos a la fecha.

Introducción

Se ha demostrado que la alúmina fluorada es un sólido que favorece reacciones catalizadas por ácidos tales como cracking, isomerización, polimerización, desproporcionación y la misma alquilación. Trabajos de tesis recientes y artículos científicos han estudiado a la alúmina fluorada analizando el desempeño que tiene en la reacción de alquilación, determinando algunas de sus propiedades fisicoquímicas con el fin de explicar el origen de los resultados obtenidos y de mejorarlos posteriormente.

Para este trabajo de tesis se realizaron pruebas de actividad catalítica a sólidos preparados en el laboratorio. Se trabajó con γ -alúmina impregnada con distintas cantidades de flúor y calcinada a diferentes temperaturas, de las pruebas experimentales realizadas a los sólidos preparados, se logró determinar una concentración de flúor y una temperatura de calcinación óptimas (1.3 %F experimental, calcinado a 500 °C). Se probaron dos mezclas diferentes de reactivos isobutano-trans-2-buteno e isobutano-isobuteno sobre la alúmina fluorada observando el comportamiento de la misma a lo largo de la reacción y se determinó, en base a la actividad del catalizador y a la selectividad del mismo, utilizar la mezcla de reactivos de isobutano-isobuteno. Finalmente los catalizadores desactivados fueron sometidos a distintas condiciones de regeneración y posteriormente se hicieron pruebas de actividad catalítica con el fin de observar su comportamiento después de la regeneración, obteniendo la temperatura, el medio de regeneración y el tiempo de regeneración adecuado para la recuperación de la actividad catalítica.

Esta tesis presenta resultados comparables con los obtenidos y reportados en tesis de licenciatura, maestría y doctorado así como trabajos de investigación desarrollados en centros de investigación y que a su vez son dignos de revisar para el planteamiento de nuevas propuestas bajo la misma línea de investigación y que ayudaran en el desarrollo de trabajos posteriores.

Objetivos

- Estudiar el comportamiento de la alúmina fluorada en la alquilación de isobutano con butenos, sometida a una secuencia cíclica de reacción – regeneración – reacción.
- Establecer tiempos de reacción y condiciones de regeneración del catalizador que permitan mantener una alta producción de isoparafinas.
- Describir la heterogeneidad de la superficie ácida del catalizador a lo largo de este proceso cíclico de operación.

Capítulo 1 Procesos de alquilación

1.1. Gasolinas

El petróleo crudo es el energético más apreciado en el mundo, los productos obtenidos mediante tratamiento físico y químico del crudo llamados petrolíferos tienen un valor agregado que es aún más apreciado para el desempeño de las actividades de la vida diaria del ser humano. En ciertas economías, como es el caso de Latinoamérica y Estados Unidos, la gasolina es el combustible fósil más consumido, a diferencia de Europa en donde el diesel desempeña este importante papel. Según estadísticas de la Agencia Internacional de Energía en el año 2004 se produjeron en el mundo 20.8 millones de barriles diarios de gasolina, tan solo en Norteamérica se produjo el 45.3 % y la aportación de México al mercado fue de 2.2 % del total [3]. Es notable que la configuración de las refinerías en Norteamérica está orientada a la producción de gasolinas. Muchas refinerías producen gasolina de dos o hasta tres grados diferentes: regular, premium y super-premium. En 1999 el índice de octano de la gasolina regular era de 87 octanos y para las gasolinas premium era de entre 89 y 93 octanos.

La mezcla de gasolinas está conformada por la suma de las diferentes corrientes de proceso de una refinería, que mezcladas en su correcta proporción nos permite obtener gasolinas que cumplen con ciertas especificaciones. Las diferentes corrientes de la refinería que se mezclan para formar la gasolina comercial provienen de procesos como son destilación atmosférica, isomerización, reformación catalítica, cracking catalítico, hidrocracking, polimerización y alquilación. Finalmente a esta mezcla también se suman algunos aditivos como n-butano y MTBE, ETBE o TAME¹.

¹ El MTBE ha sido prohibido en diecinueve estados de la unión americana, varios estudios han demostrado que este aditivo contamina los mantos freáticos además de ser un compuesto carcinogénico, que puede ser identificado por su mal olor y sabor.

De la destilación atmosférica se obtienen dos corrientes que son la nafta ligera (en inglés *Light Straight Run, LSR*) y la nafta pesada (*Heavy Straight Run, HSR*). La nafta ligera destila entre 32 y 88 °C, de esta corriente no se puede obtener un mayor índice de octano mediante reformación por lo que simplemente se le da un lavado cáustico, un ligero hidrotratamiento o incluso se puede someter a isomerización, que consiste en la ramificación de parafinas lineales e incrementa el número de octano hasta en 13 o 20 unidades. La nafta pesada destila entre 88 y 193 °C, esta corriente se alimenta al proceso de reformación catalítica donde se incrementa el octano convirtiendo parafinas de bajo octanaje a aromáticos de alto octanaje. Algunos aromáticos reaccionan en presencia de ozono formando contaminantes en el aire y algunos más son considerados potencialmente carcinogénicos por la EPA (siglas en inglés de la Agencia de Protección del Medio Ambiente), el tolueno y los tres isómeros del xileno forman parte de ambos grupos.

La restricción que se ha puesto al contenido de aromáticos en los combustibles de automotores ha causado impacto en el proceso de refinación. Y esto, a su vez, ha requerido de las refinerías el uso de otros recursos para incrementar el índice de octano de la mezcla de gasolinas.

El cracking catalítico o desintegración catalítica (FCC) es el proceso más importante y el más usado en las refinerías para convertir aceites pesados en gasolinas y productos ligeros. El proceso consiste en la ruptura de cadenas de hidrocarburos en cadenas de hidrocarburos más pequeñas. Otro proceso, el hidrocracking (HC) consiste en la ruptura de un enlace carbono – carbono y la adición de hidrógeno a dobles enlaces carbono – carbono. En una refinería moderna los procesos FCC y HC trabajan como un equipo. La planta de cracking catalítico toma los aceites parafínicos atmosféricos y gasóleos de la torre de vacío, mientras que la HC procesa aceites cíclicos aromáticos y fondos de la torre atmosférica y de vacío. De ambos procesos se obtienen productos que se separan en fracciones ligeras y pesadas, una parte de las fracciones pesadas, la gasolina que se obtiene por hidrocracking, puede llevarse a reformación para incrementar el octanaje mientras que la mayor parte de las gasolinas obtenidas mediante cracking catalítico se dirige directamente a la mezcla de gasolinas.

La fracción ligera obtenida de cracking catalítico se separa y las diferentes fracciones se orientan a los procesos de obtención de MTBE, polimerización y alquilación. El MTBE se obtiene de la reacción de isobuteno (de cracking catalítico) con metanol. La gasolina de polimerización se obtiene mediante la polimerización de hidrocarburos olefínicos para producir olefinas de mayor peso molecular en el rango de ebullición de la gasolina. La gasolina de alquilación es el producto de la reacción de isobutano con propileno, butileno o pentileno para producir hidrocarburos de cadena ramificada. La tecnología de refinación favorece el proceso de alquilación por dos razones: una es que se pueden obtener grandes cantidades de producto con alto octanaje a partir de las olefinas ligeras disponibles, y la otra es que el producto de alquilación es parafínico a diferencia del de polimerización siendo este último olefínico, altamente fotoreactivo y en presencia de ozono produce contaminantes del aire. En la Tabla 1.1 se muestra la distribución de los componentes con los que está formada la mezcla de gasolinas y el porcentaje de aromáticos y olefinas contenidos en ellas.

Tabla 1.1. Aromáticos y olefinas en la gasolina [1].

Proceso de obtención	Por ciento de la mezcla	Por ciento de aromáticos	Por ciento de olefinas
Reformación	27.2	63.0	1.0
Nafta LSR	3.1	10.0	2.0
Isomerización	3.7	1.0	0.0
Nafta de FCC	38.0	30.0	29.0
Nafta ligera de coquización	0.7	5.0	35.0
Nafta ligera de HC	2.4	3.0	0.0
Alquilado	12.3	0.0	0.5
Polimerizado	0.4	0.5	96.0
n-butano	3.1	0.0	2.6

La gasolina puede ser caracterizada por diferentes propiedades pero solo tres de ellas tienen importantes efectos en el desempeño de motores a gasolina, y estas son el intervalo de ebullición, la presión de vapor Reid y el índice de octano. La presión de vapor Reid y el intervalo de ebullición determinan la facilidad de encendido, el calentamiento del motor, la rapidez de aceleración, el consumo por kilómetro y la tendencia a evaporarse.

La presión de vapor Reid (PVR) es la presión de vapor a 100 °F de un determinado compuesto en un volumen de aire cuatro veces mayor al volumen del líquido. La presión de vapor Reid está determinada por la ASTM-D323 y se expresa en kPa o psig.

Existen dos diferentes tipos de números de octano determinados mediante pruebas de laboratorio, el MON y el RON. Ambos métodos usan el mismo tipo de máquina de prueba pero operan bajo diferentes condiciones. El RON (*Research Octane Number*) es el porcentaje de iso-octano en una mezcla de iso-octano y n-heptano que golpea con la misma intensidad que el combustible probado. Se emplea una máquina estándar operando a 600 rpm. Estos resultados son comparables con aquellos obtenidos en un motor automotriz operando a baja velocidad o en condiciones de manejo en ciudad y está basada en la norma ASTM-D908. El MON (*Motor Octane Number*) es una medida de la resistencia a la autoignición de la gasolina bajo condiciones de laboratorio que corresponden al desempeño en carretera bajo condiciones severas de manejo. También consiste en el porcentaje de iso-octano en una mezcla de iso-octano y n-heptano, la diferencia entre el RON y el MON es que para éste último la misma máquina opera a 900 rpm y se basa en la norma ASTM-D357.

Finalmente el PON (*Posted Octane Number*), mejor conocido como índice de octano, resulta de la media aritmética del RON y del MON ($PON = [MON + RON]/2$). En la tabla 1.2 se muestran la presión de vapor, el MON y el RON de los principales componentes de la gasolina.

Tabla 1.2. Características de los componentes de la gasolina [1].

Componente	PVR (psi)	MON	RON
Isomerizado	13.5	81.1	83.0
Reformado	2.2	86.9	98.5
Gasolina de FCC	1.4	76.8	92.3
Hidrocrackeado ligero	12.9	82.4	82.8
Alquilado	4.6	95.9	97.3
Polimerizado	8.7	84.0	96.9

Además de las especificaciones técnicas que hacen eficiente el consumo de la gasolina como combustible también están las especificaciones de carácter ambiental. En Estados Unidos las gasolinas reformuladas deben cumplir con las especificaciones estipuladas en el Acta de Aire Limpio (*Clean Air Act*), documento expedido por la EPA en 1990 y que determina los límites permisibles de ciertos compuestos en la gasolina. Así mismo algunos países han implementado las especificaciones de la Clean Air Act para gasolinas reformuladas en sus procesos de obtención. En temporadas de alta concentración de ozono en la atmósfera el contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y de compuestos tóxicos debería ser 15 % menor al especificado por la gasolina base hasta el año 2000 (ver Tabla 3) y del 2000 en adelante debe ser 25 % menor [2]. Las especificaciones de la gasolina base se encuentran en la tabla 1.3.

Tabla 1.3. Gasolina base.

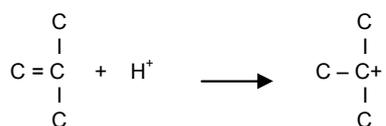
Densidad °API	57.4
Azufre, ppm	339
Benceno, %	1.53
PVR, psi	8.7
Octano, (R+M)/2	87.3
TIE, °F	91
10%, °F	128
50%, °F	218
90%, °F	330
TFE, °F	415

Como consecuencia de las limitaciones impuestas por las nuevas especificaciones ambientales para la elaboración de gasolinas reformuladas se puede inferir que la disponibilidad de gasolinas, tal como se obtienen en los procesos actuales, disminuirá paulatinamente, así como el índice de octano de la mezcla final. Dada esta situación se ha puesto especial interés en la gasolina de alquilación que presenta ciertas ventajas respecto a las gasolinas obtenidas mediante otros procesos. Tiene alto índice de octano, la sensibilidad del octano es baja (Sensibilidad = RON - MON), no se obtienen olefinas ni aromáticos y además tiene una baja presión de vapor Reid (4.6-5.7 psi) [1]. En base a esto se prevé un incremento en la capacidad de producción de gasolina de alquilación.

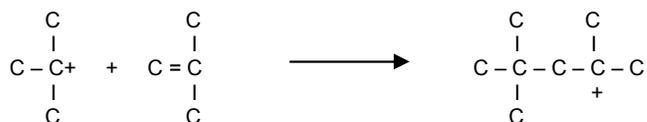
1.2. Química de la alquilación

Las reacciones químicas que se llevan a cabo en el proceso de alquilación han sido estudiadas por diferentes autores para entender los mecanismos de reacción que originan a los productos de alquilación [5,14,15,16,17]. Cabe mencionar que este tipo de reacciones se han estudiado en presencia de HF o de H₂SO₄ a las condiciones de operación de los procesos comerciales.

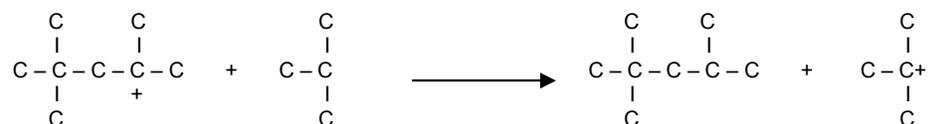
Algunos autores coinciden en que existe un paso de iniciación de la reacción en el que una olefina se convierte en un carbocatión por la adición de un protón de un ácido del medio.



Este carbocatión reacciona con una molécula de isobutileno formando otro carbocatión de cadena más larga, a este paso se le denomina propagación.



Finalmente el carbocatión reacciona con una molécula de isobutano y se transfiere el ion hidruro formando un trimetilpentano y otro carbocatión que volverá a reaccionar.



En medio de estos pasos también se realizan otras reacciones como la isomerización, tanto de intermediarios como de productos finales, lo cual origina una serie de diferentes reacciones, muchas de las cuales están representadas en la figura 1.1.

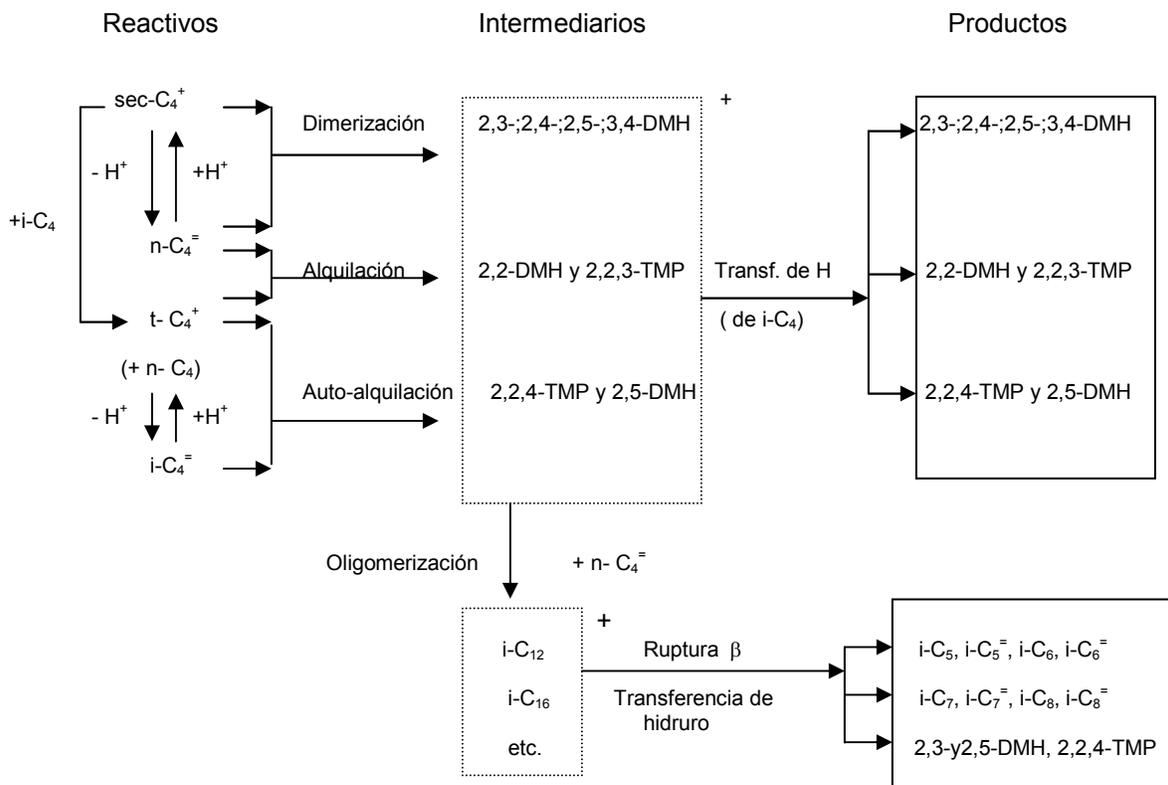
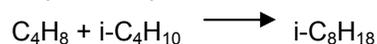


Fig. 1.1. Esquema de las reacciones y de las especies intermediarias presentes durante la reacción de alquilación.

Las reacciones descritas en la figura anterior son las siguientes:

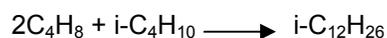
- Alquilación primaria:



- Transferencia de hidrógeno:



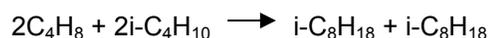
- Polimerización:



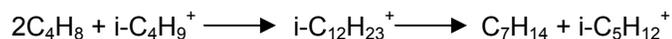
- Desproporcionación:



- Dimerización:



- Desintegración o cracking:



Las reacciones aquí enlistadas se realizan en los procesos comerciales de alquilación. La distribución de productos depende de las variables de operación, del tipo de olefina empleada, de la relación isoparafina/olefina o de la concentración de los respectivos ácidos. A las condiciones normales de operación nunca se alcanza el equilibrio químico lo cual permite una gran concentración de trimetilpentanos y una menor concentración de dimetilhexanos. Los trimetilpentanos (TMP) poseen un alto número de octano, pero los dimetilhexanos (DMH) tienen un bajo número de octano. Si se alcanzara el equilibrio se favorecería la producción de DMHs y el número de octano del alquilado sería bajo [18].

1.3. Procesos comerciales de alquilación

Los procesos comerciales de alquilación emplean ácido sulfúrico o ácido fluorhídrico concentrado como catalizador. Los principales licenciadores de estos procesos son Phillips Petroleum Co. y United Oil Products (UOP) para el HF y Exxon-Mobil Research and Engineering, Kellogg Brown & Root y Stratco para el H₂SO₄. La alimentación consiste en isobutano y mezclas de butenos en fase líquida, aunque en ocasiones se emplea como olefinas propileno o amilenos, todos estos provienen del proceso de cracking catalítico. Los procesos de alquilación mediante catalizadores líquidos ácidos son:

➤ Proceso de Refrigeración del Efluente de STRATCO

En el corazón del proceso se encuentra el reactor Contactor que consiste en un recipiente horizontal presurizado con un haz de tubos que remueven el calor de la reacción. En un extremo la mezcla de isobutano olefina y el H₂SO₄ se introducen a la succión de un impulsor que funciona como mezclador para formar la emulsión de ácido-hidrocarburo. La emulsión circula continuamente a altas velocidades a través del impulsor minimizando las diferencias de temperatura a lo largo del reactor. La circulación continua también promueve una distribución uniforme de los hidrocarburos disminuyendo las indeseadas reacciones de polimerización. El efluente es mandado a un flash, el vapor separado se alimenta a un compresor y posteriormente a un condensador, la corriente se divide y una parte se alimenta al despropanizador, con un lavado cáustico previo, mientras que el resto se alimenta a una serie de economizadores y más adelante se neutraliza la corriente en el mismo lavador o es recirculada al flash. La corriente líquida es sometida a un lavado ácido y un lavado cáustico antes de entrar a la desisobutanizadora, donde se separan el alquilado, n-butano e isobutano, este último es recirculado a la alimentación del reactor. El diagrama de éste proceso se muestra en la figura 1.2.

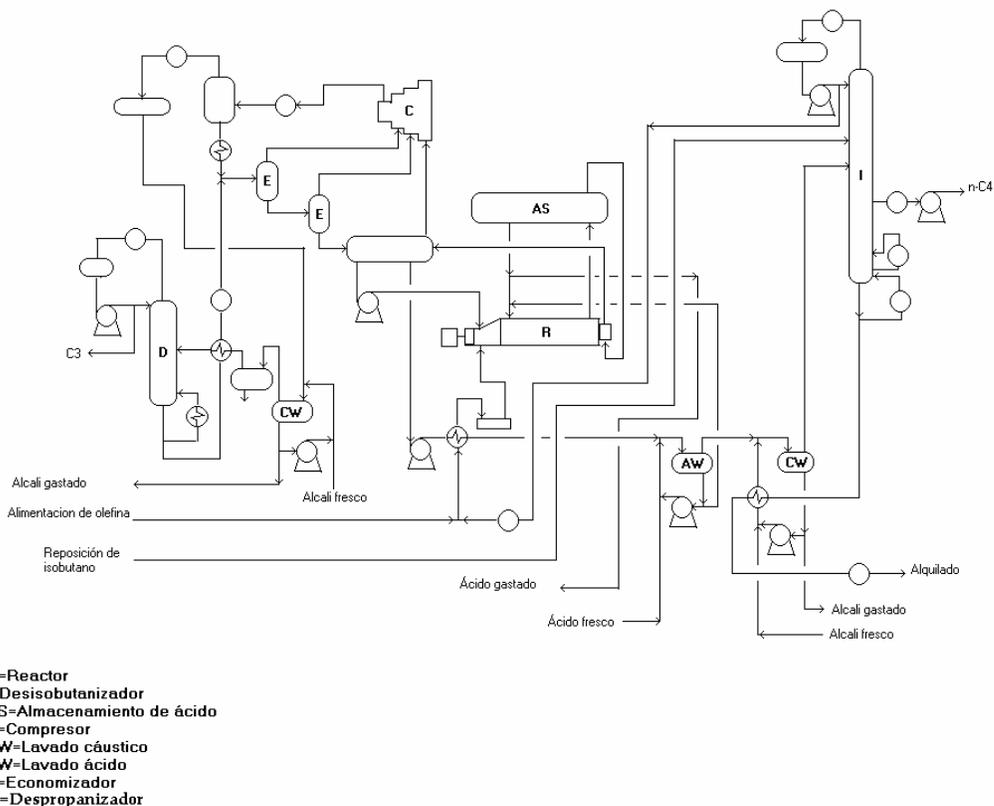


Fig. 1.2. Diagrama del proceso de Refrigeración del Efluente de Stratco.

➤ Proceso de Autorefrigeración en cascada de Exxon-Mobil

El reactor consiste en un recipiente dividido en varios compartimentos o etapas donde la temperatura es controlada por la evaporación parcial de los componentes más ligeros. En la primera etapa es alimentada una emulsión de isobutano y H_2SO_4 , la olefina en cambio es alimentada a cada etapa del reactor. Cada etapa cuenta con un impulsor situado en un extremo de un Venturi, el otro extremo descarga hacia una serie de tubos verticales dentro de una chaqueta cilíndrica. La emulsión y la olefina son mezcladas por el impulsor y circuladas continuamente a través de los tubos. La emulsión recirculada es rica en ácido y la fase rica en hidrocarburo, situada en la parte superior de la emulsión debido a la diferencia de densidades, se desborda a la siguiente etapa. La fracción vaporizada en las diferentes etapas del reactor se alimenta a un compresor, un condensador y posteriormente a una despropanizadora donde se separa propano e isobutano que es recirculado.

La emulsión ácido-hidrocarburo es separada en sus fases en un sedimentador, regresando el ácido al proceso y posteriormente lavando con álcali la fase de hidrocarburo. Esta última es separada en un desisobutanizador obteniendo isobutano (a recirculación), n-butano y alquilado.

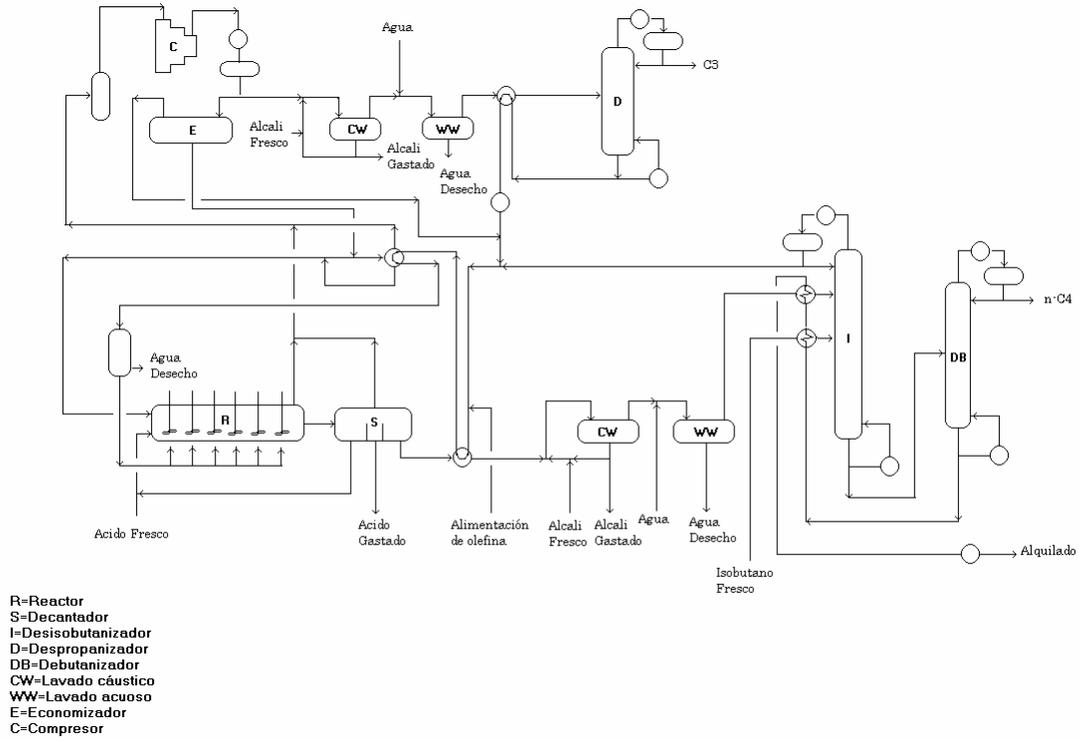


Fig. 1.3. Diagrama del proceso de Autorefrigeración en cascada de Exxon-Mobil.

En la figura 1.4 se muestra más detalladamente la etapa inicial del reactor de este proceso

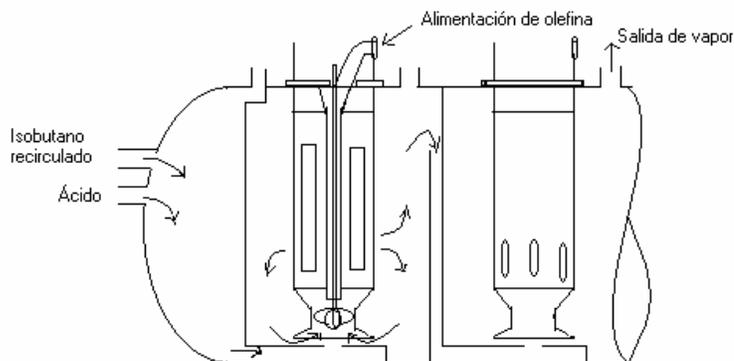


Fig. 1.4. Reactor del proceso de Autorefrigeración en cascada.

➤ Proceso UOP de alquilación con HF

El reactor de alquilación funciona como un intercambiador de calor. La olefina seca y pretratada se alimenta junto con el isobutano en diversos puntos del reactor con el fin de mantener una sola temperatura en el mismo. Adicionalmente el calor de la reacción es removido mediante refrigerante o agua de enfriamiento a través de los tubos. La emulsión es separada en un sedimentador donde el ácido es recirculado al reactor o tratado en el regenerador de ácido donde es separado de los polímeros formados en la reacción. La fase de hidrocarburo separada en el sedimentador aun contiene HF disuelto y es alimentada a un agotador donde se separa en HF, n-butano, alquilado y una corriente rica en propano e isobutano que posteriormente es separada en una despropanizadora. Cada corriente de producto es tratada con KOH antes de su obtención final. El diagrama de este proceso se ilustra en la figura 1.5.

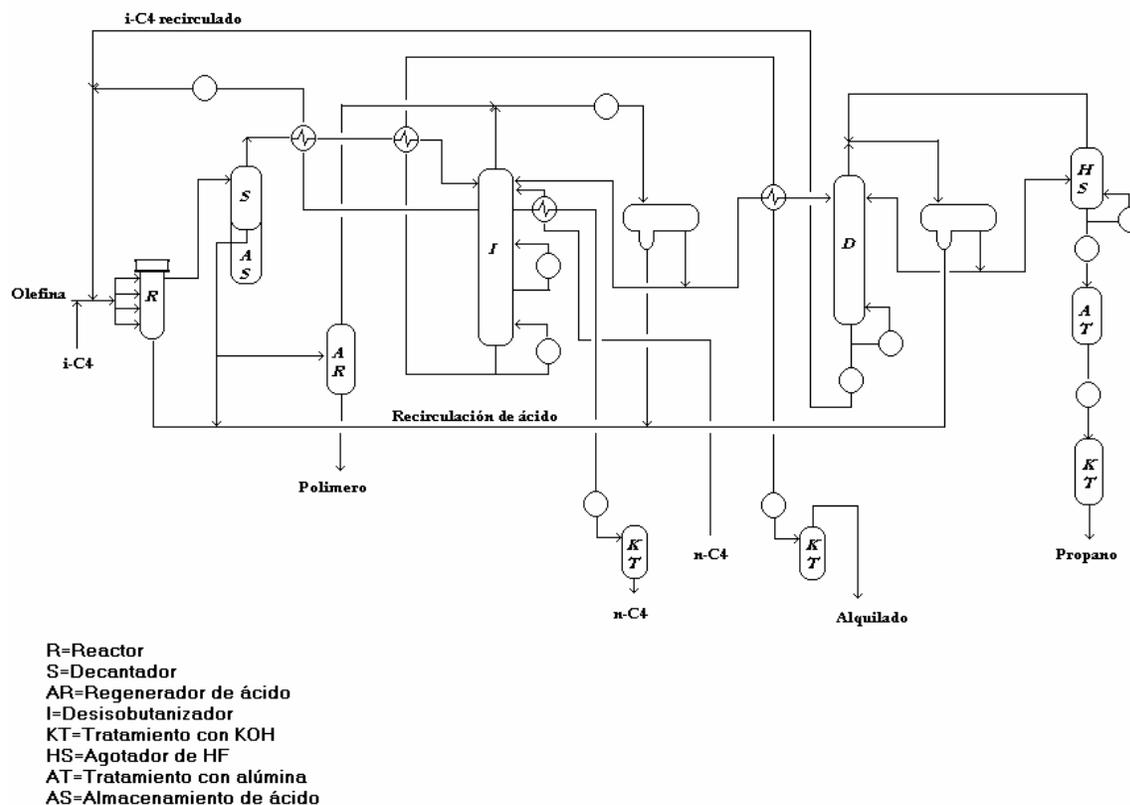
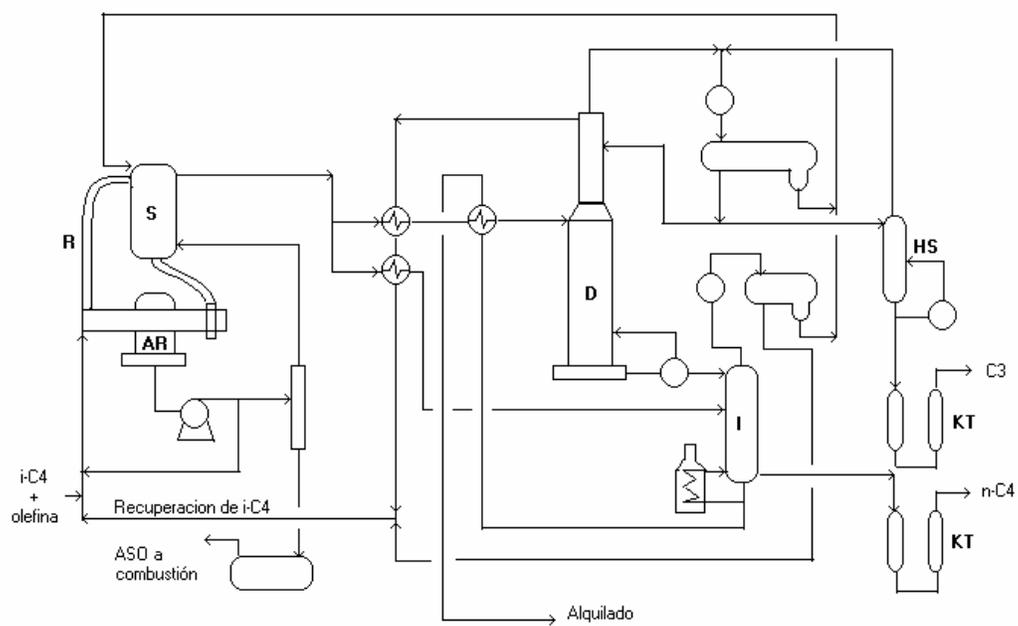


Fig. 1.5. Diagrama del proceso UOP de alquilación con HF.

➤ Proceso Phillips de alquilación con HF

El ácido fluorhídrico, el isobutano y la olefina son mezclados en la entrada del reactor tubular. La mezcla de productos es separada en un sedimentador, el ácido es enfriado con agua y recirculado al reactor o regenerado mediante la separación de los aceites solubles en ácido. La corriente de hidrocarburos se divide en dos, una parte se separa en la despropanizadora obteniendo: isobutano que es recirculado al reactor; una corriente de ligeros alimentada a un agotador de HF, el HF se recircula al sedimentador y el propano es tratado con KOH; y una corriente de pesados alimentada a un agotador junto con la otra corriente proveniente del sedimentador, de este último se obtiene isobutano, n-butano y alquilado. El isobutano condensado es decantado para separar pequeñas cantidades de HF remanentes en la corriente. Cada producto es tratado con KOH antes de su obtención final y en la figura 1.6 se muestra el diagrama de proceso.



- R = Reactor
- S = Decantador
- AR = Regenerador de ácido
- I = Deisobutanizador
- KT = Tratamiento con KOH
- D = Despropanizador
- HS = Agotador de HF

Fig. 1.6. Diagrama del proceso de alquilación con HF de Phillips.

1.3.1. Variables de operación

En estos procesos existen ciertas variables que determinan la calidad del alquilado, como son la fuerza ácida del catalizador, la agitación, la temperatura de reacción, la relación isobutano / olefina, tiempos de residencia y la inclusión de aditivos.

- Fuerza ácida del catalizador

La fuerza de los catalizadores ácidos tiene variados efectos en la calidad del alquilado dependiendo de la agitación y del contenido de agua en el ácido. Usando ácido sulfúrico se obtiene una mejor calidad y mayor producción cuando se encuentran a concentraciones de 93-95% en peso de ácido, 1-2% de agua y el restante de hidrocarburos. Empleando ácido fluorhídrico se incrementa el octanaje del alquilado si el ácido se encuentra a concentraciones entre 86 y 90% en peso de ácido. El ácido fluorhídrico empleado comercialmente contiene entre 83 y 92% en peso de ácido y menos de 1% de agua.

- Agitación

Es de gran importancia la agitación, ya que permite un mayor contacto entre las fases líquidas y es de hecho en la interfase líquido-líquido donde se llevan a cabo las principales reacciones.

- Temperatura de reacción

La reacción de alquilación es muy exotérmica por lo que se requiere de sistemas de enfriamiento. La temperatura de reacción en procesos con H_2SO_4 va de 0 a 10 °C. A mayores temperaturas se presentan reacciones de oxido-reducción y el consumo de ácido se incrementa, a temperaturas menores la eficiencia disminuye debido a un incremento en la viscosidad del ácido. En procesos con HF la temperatura de reacción es de entre 10 y 40 °C por lo que a diferencia del proceso con H_2SO_4 no se requiere de refrigerantes, basta con enfriar el reactor con agua de enfriamiento.

- Relación isobutano / olefina

La concentración de reactivos se expresa como relación isobutano/olefina, empleando H_2SO_4 las relaciones van de 5:1 a 8:1 y con HF la relación es de entre 10:1 y 15:1. Altas relaciones de isobutano/olefina minimizan las reacciones no deseadas de polimerización. En cambio una relación muy alta implica costos de separación del isobutano que no reacciona y costos de enfriamiento.

- Tiempo de residencia y aditivos

Si el tiempo de residencia es alto puede mejorarse la calidad del alquilado y disminuir el consumo de ácido, pero si es demasiado alto se incrementan los costos de operación, la velocidad espacial recomendada es de 0.1 s^{-1} . La inclusión de algunos aditivos como el ácido fluorosulfónico, que posiblemente se acumulen en la interfase, favorece la transferencia del ion hidruro [4].

1.3.2. Ventajas y desventajas de los procesos actuales

La alquilación de isobutano con olefinas ligeras, usualmente butenos, produce una mezcla compleja de hidrocarburos cuyo contenido es aproximadamente de un 20% de compuestos C5-C7, 60-65% de octanos y 15-20 % compuestos de mayor peso molecular. La fracción de C8 esta compuesta principalmente por trimetilpentanos (80% aproximadamente) y el resto esta compuesto principalmente de dimetilhexanos.

La comparación entre el uso de uno u otro ácido no es estricta dado que ambos tienen ventajas y desventajas. Por ejemplo la calidad del alquilado tiene ciertas diferencias dependiendo de las diferentes olefinas empleadas, pero se mantiene en un rango aceptable de 96.4-97.3 RON y 93.6-94.2 MON [5]. Como subproductos de la alquilación se tienen polímeros comúnmente referidos como aceites ácidos solubles (ASOs por sus siglas en inglés) que intervienen como tensoactivos y como fuente de iones hidruro en la interfase, pero que son productos de desecho sin valor comercial.

Se requieren entre 0.4 y 0.6 lb. de H_2SO_4 por cada galón de alquilado y el costo del catalizador equivale a un tercio de los costos de operación totales. De HF se requieren entre 0.08 y 0.25 lb. de catalizador por galón de alquilado y la regeneración del ácido es relativamente más sencilla y menos costosa, un 5% del costo total de operación. El costo estimado para plantas de H_2SO_4 y HF resulta ser similar, 18.8 y 18.2 millones de dólares para una capacidad de 7000 b/d respectivamente, sin embargo en esta estimación no se ha tomado en cuenta el costo de plantas de regeneración de H_2SO_4 o el costo adicional del equipo de seguridad requerido en las plantas de HF que llega ser del orden de 2 a 5 millones de dólares para el segundo.

Las principales desventajas que tienen ambos procesos están relacionados con problemas de carácter ambiental y de seguridad. En la planta se obtienen grandes cantidades de propano grado LP que en caso de fugas puede provocar incendios. Mayor es la preocupación que se genera por el uso de los catalizadores ácidos que se manifiesta como un peligro latente para el personal que labora en las plantas de alquilación. El contacto de cualquiera de ellos con la piel causa quemaduras de origen químico. El HF tiende a ser más peligroso dado que el ion fluoruro penetra en la piel destruyendo los tejidos y en caso de no ser tratado puede inclusive disolver el hueso. Adicionalmente, la inhalación de sus vapores puede causar edema pulmonar. El HF es considerado como un contaminante peligroso y tóxico del aire, es muy volátil y en caso de fuga puede originar aerosoles a concentraciones letales en radios mayores a 8 km. Para mitigar el daño potencial de una fuga se han implementado sistemas de detección y de retención mediante agua. Sin embargo estos sistemas suelen ser muy costosos y eventualmente pueden resultar inoperantes si se presenta un accidente de gran magnitud. El H_2SO_4 es un líquido tóxico y corrosivo a las condiciones de operación de la planta, no es volátil como el HF y si se presentase alguna fuga es más fácil contenerla que una fuga de HF. En regiones muy pobladas y en las que se considera al HF como un contaminante peligroso el proceso de alquilación con H_2SO_4 tiene una mayor preferencia [6].

Las dos mayores compañías que han otorgado licencias de plantas de alquilación, UOP y Conoco-Phillips están involucradas en el desarrollo de aditivos que impiden la formación de aerosoles. UOP desarrolló el proceso Alkad, el cual ya ha estado en operación en una refinería de Texaco. El proceso disminuye la volatilidad del HF e incrementa ligeramente el número de octano. Por su parte Conoco-Phillips desarrolló un aditivo del catalizador en el proceso ReVap, el cual también emplea un aditivo que disminuye la volatilidad del HF. Este proceso está en operación bajo licencia en cinco refinerías en Estados Unidos. Phillips ha reportado una posible disminución de hasta el 90% de los aerosoles. El aditivo no es volátil carece de olor, tiene baja toxicidad y no disminuye la calidad del alquilado.

Como se ha observado existen ciertas limitaciones económicas, de seguridad y de carácter ambiental implícitas en el proceso de alquilación actual. Se han desarrollado procesos en los que se han reducido las limitaciones mencionadas obteniendo algunos resultados satisfactorios. No obstante se ha tomado en consideración el estudio de catalizadores sólidos ácidos que desempeñen la función de los ácidos fluorhídrico y sulfúrico. La ventaja más notoria del uso de catalizadores sólidos ácidos es que estos no representan un peligro inminente de corrosión y toxicidad como el HF o el H_2SO_4 . Es por ello que investigadores han unido esfuerzos en el desarrollo de catalizadores y de procesos que obtengan resultados similares o mejores a los obtenidos en las plantas de alquilación actuales.

Referencias

1. J.H. Gary, G.E. Handwerk, Petroleum Refining Technology and Economics, Fourth edition, Marcel Dekker Inc., Estados Unidos, 2001, pags 9-15 y 215-231.
2. <http://www.epa.gov/oar/caa/caa.txt>
3. <http://www.iea.org>
4. L.F. Albright (1990), Alkylation will be the key process in reformulated gasoline era, *Oil Gas J.*, November 1990, 70-92.
5. A. Corma and A. Martinez (1993), Chemistry, Catalysts and Processes for Isoparaffin-Olefin Alkylation: Actual Situation and Future Trends, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 35 (4), 483-570.
6. G.C. Liolios and P.S. Pryor (2001), Alkylation trends, publicado por Stratco Inc. en <http://www.stratco.dupont.com/alk/pdf/AlkylationTrends.pdf>
7. D.N. Nakamura (1995), Alkylate – a key gasoline component, *Hydroc. Proc.*, August 1995,15.

8. K.W. Li, R.E. Eckert and L.F. Albright (1970), Alkylation of isobutene with light olefins using sulfuric acid. Operating variables affecting physical phenomena only, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 9 (3), 434-440.
9. K.W. Li, R.E. Eckert and L.F. Albright (1970), Alkylation of isobutene with light olefins using sulfuric acid. Operating variables affecting both chemical and physical phenomena, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 9 (3), 441-446.
10. J.F. Himes, R.L. Mehlberg, F.M. Nowak, Advances in hydrofluoric acid catalyzed alkylation, publicado por UOP en <http://www.uop.com/objects/NPRASpr2003HFAlky.pdf>
11. <http://www.coptechnologysolutions.com/alkylation/revap/index.htm>
12. R.A. Meyers, Handbook of Petroleum Refining Processes, First edition, McGraw-Hill, Estados Unidos, 1986, pags 1.3-1.28.
13. R.A. Meyers, Handbook of Petroleum Refining Processes, Third edition, McGraw-Hill, Estados Unidos, 2004, pags 1.11-1.24, 1.33-1.55 y 1.79-1.90.
14. L.F. Albright and K.W. Li (1970), Alkylation of isobutene with light olefins using sulfuric acid, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 9 (3), 447-454.
15. B. Doshi and L.F. Albright (1976), Degradation and isomerization reactions occurring during alkylation of isobutene with light olefins, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 15 (1), 53-60.
16. T. Hutson Jr. and G.E. Hays (1977), Reaction mechanism for hydrofluoric acid alkylation, *Industrial and Laboratory Alkylations*, 27-55.
17. L.F. Albright (1977), Mechanism for alkylation of isobutene with light olefins, *Industrial and Laboratory Alkylations*, 128-146.
18. O. Hernández M., Estudio de las reacciones de alquilación de isobutano/2-buteno en presencia de BF₃ como catalizador, Tesis de Maestría, UNAM, México, 2001.

Capítulo 2 Catalizadores Sólidos Ácidos

2.1. Alquilación sobre catalizadores sólidos ácidos

Como ya se mencionó las limitaciones de seguridad, ambientales y económicas son las que han incrementado el interés en el desarrollo de catalizadores sólidos cuyas propiedades físicas y químicas favorezcan las reacciones de alquilación. Desde que se emprendió la búsqueda de catalizadores sólidos que presentan actividad hacia alquilación se han probado diferentes tipos de catalizadores sólidos, como son zeolitas, resinas y en general diferentes óxidos metálicos.

Las primeras investigaciones en catalizadores sólidos para alquilación se remontan a finales de 1960s cuando investigadores de Mobil Oil Corp. reportaron alquilación de isobutano con etileno y propileno sobre una zeolita X. Casi al mismo tiempo Kisch, Potts y Barmby [19 y 20] de Sun Oil publicaron estudios más detallados sobre alquilación de isobutano y buteno sobre zeolita REHY. Huang et al de Mobil Oil Corp. patentaron un proceso de reacción-regeneración sobre diferentes resinas con BF_3 y estudiaron la reacción con diferentes olefinas así como diferentes medios para la regeneración de las resinas [21 y 22]. A principios de 1975, Yang de Union Carbide descubrió que la zeolita gastada podía ser regenerada bajo condiciones relativamente leves en una atmósfera de hidrógeno y con pequeñas cantidades de metales nobles [24]. Benazzi et al patentaron un catalizador de sílica calcinada a 500 °C con una corriente de aire seco e impregnada con $\text{HB}(\text{HSO}_4)_4$, las condiciones de reacción son tales que los reactivos se mantienen en fase líquida, el producto es 60 % C8s de los cuales del 70 al 98 % son trimetilpentanos y menos del 1 % son olefinas de 8 carbonos [37]. Corma, et al, demostraron que catalizadores sulfatados de ZrO_2 , TiO_2 y SnO_2 no son selectivos para la formación de trimetilpentanos [33]. Otros autores encontraron resultados similares en los que los catalizadores perdían actividad rápidamente y disminuía el contenido de trimetilpentanos debido a la desactivación por coquización [34 y 35].

Dadas sus propiedades ácidas y el éxito que presentan éstos en el cracking catalítico algunos de los catalizadores más estudiados en este ámbito son las zeolitas. Al respecto Corma, et al [5] mencionan la influencia que tienen las condiciones de reacción, la acidez del catalizador y las propiedades físicas del material. Adicionalmente G.S. Nivarthy et al [25], efectuaron estudios sobre zeolita H-BEA en los que se analizó el efecto de la temperatura y presión sobre la reacción de alquilación con este catalizador. En un trabajo posterior G.S. Nivarthy et al [26] analizaron el mecanismo de reacción y las posibles razones por las que el catalizador pierde actividad y selectividad.

2.2. Procesos de alquilación en sólidos ácidos

Ninguno de los procesos de alquilación sobre catalizadores sólidos ácidos se ha implementado de manera comercial para sustituir a los procesos de H_2SO_4 o HF definitivamente, sin embargo existen algunos procesos para los cuales ya existen licencias de uso y han sido probados en algunas plantas de alquilación de importantes compañías petroleras. Los mayores avances en procesos de alquilación sobre catalizadores sólidos ácidos se presentan a continuación [27, 28 y 29]:

◆ NExOctane Process

Este proceso fue desarrollado por Neste Engineering subsidiaria de Fortum Oil and Gas Oy, consiste en un sistema de dimerización de olefinas sobre una resina ácida de intercambio iónico dando como principales productos isómeros de trimetilpentenos que son hidrogenados en un reactor secundario para dar los productos deseados que son los isooctanos. Propiamente no es un proceso de alquilación, sin embargo la calidad de los productos es muy similar a la obtenida mediante alquilación.

◆ Alkylene Process

El proceso Alkylene desarrollado por UOP consiste en un sistema de reacción sobre un catalizador de AlCl_3 soportado en alúmina (HAL-100) y modificada con metales hidrogenantes como Ni, Pd o Pt. La mezcla de isobutano y olefina fluye en fase líquida junto con el catalizador a través de un reactor vertical hacia la parte superior del reactor. La reacción en fase líquida disminuye la abrasión y el fenómeno de atrición en el sólido. La corriente de hidrocarburo obtenida en la parte superior se alimenta a la sección de fraccionamiento donde se separa el alquilado, n-butano, isobutano y otros ligeros. El sólido cae por gravedad a la zona de lavado y reactivación donde una corriente de isobutano saturada con H_2 reactiva parcialmente el catalizador, parte del catalizador gastado se lleva a otro reactor en el cual se somete a una corriente con una mezcla de isobutano e H_2 a altas temperaturas para completar su reactivación. La desactivación del catalizador se debe al bloqueo de sitios activos por hidrocarburos pesados que son fácilmente removidos por la corriente de isobutano e hidrógeno. El catalizador muestra estabilidad hasta de 9 meses conservando una buena calidad del alquilado.

◆ Alkyclean

Akzo Nobel, ABB Lumus y Abemarle desarrollaron el proceso Alkyclean. No se tiene mucha información del proceso, se sabe que usa como catalizador una zeolita Pt/USY y que se lleva a cabo en reactores con etapas en serie que presentan buen mezclado para reducir gradientes de olefina en el reactor. También se sabe que hay una etapa de semi-regeneración del catalizador que se realiza en una atmósfera de hidrógeno disuelto en isobutano a la temperatura (323-363 K) y presión de la reacción, mientras que la regeneración completa se realiza en una atmósfera de hidrógeno a 523 K. Este proceso ya fue probado en una refinería de Fortum Oil and Gas Oy en Porvoo, Finlandia entre 2002 y 2004 obteniendo una producción de 10, 000 barriles diarios de alquilado.

◆ Eurofuel

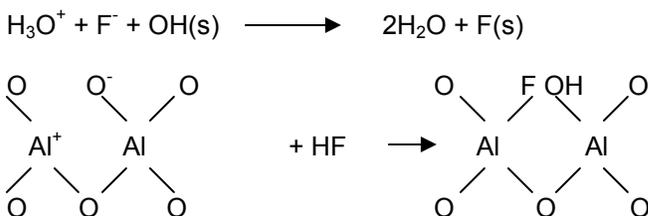
Desarrollado por Lurgi y Sud Chemie, el proceso Eurofuel se deriva de un sistema de destilación reactiva. El catalizador sólido, un tipo de faujasita modificada, se alimenta en el domo de la torre mientras que en las múltiples etapas se alimenta la mezcla de isobutano-olefina, la ebullición de los mismos en cada etapa favorece el mezclado y disipa el calor de la reacción, mientras que el sólido que se desplaza por gravedad es retirado en el fondo de la torre, posteriormente la mezcla de reacción se separa para recircular el isobutano y obtener el alquilado.

◆ FBA

El proceso Fixed Bed Alkylation o FBA desarrollado por la firma danesa Haldor Topsoe es un híbrido entre catálisis homogénea en fase líquida y heterogénea mediante un sólido. El ácido trifluorometanosulfónico se encuentra soportado en un sólido poroso localizado en una zona bien identificada en la que se realizan las reacciones de alquilación la cual se desplaza lentamente a través de la cama del catalizador. En la primera zona del catalizador se forman ésteres precursores del alquilado y que se desplazan a la zona ácida, en el medio se encuentra la zona ácida donde se realiza la alquilación y al final se forman algunos compuestos pesados que pueden ser removidos posteriormente en una etapa de recuperación del ácido.

2.3. Alúmina fluorada

Se ha reconocido durante algún tiempo que la incorporación de flúor en catalizadores como alúmina promueve la actividad a reacciones catalizadas por ácidos tales como cracking, isomerización, polimerización, desproporciónación y alquilación. Se piensa que estas reacciones proceden vía carbocationes intermediarios que se forman y estabilizan en sitios superficiales protonados. El aprovechamiento de las propiedades catalíticas en catalizadores de óxidos metálicos fluorados esta asociado a un cambio en la química de la superficie. El flúor incorporado en un óxido catalizador reemplaza los grupos O y OH de la superficie y debido a que el flúor es muy electronegativo polariza la red cristalina más que los grupos que sustituye e incrementa la acidez de sitios protonados y no protonados (Brönsted y Lewis respectivamente)[31].



Se han hecho estudios en los que se impregna alúmina con soluciones saturadas de NH_4F y se les da a cada una distintos tratamientos térmicos. Mediante XPS (Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X) y medición de la acidez de la superficie se demostró que bajos niveles de flúor alteran la superficie del sólido, disminuyendo el área superficial hasta en un 20 % sin que se altere la distribución de tamaño de mesoporos. Cuando la alúmina se impregna por cantidades mayores de NH_4F (mayor al 3 % de AlF_3) se forma una fase de $(NH_4)_3AlF_6$, que se transforma sucesivamente mediante calcinación en NH_4AlF_4 (300 °C), $\gamma-AlF_3$ (500 °C) y finalmente $\alpha-AlF_3$ (600 °C) [32]. El incremento en el contenido de flúor en la alúmina fluorada y calcinada a 600 °C trae como consecuencia una severa disminución del área específica del sólido. Se ha encontrado que la adición de flúor en alúmina conduce a una alta selectividad y actividad catalítica para la alquilación de buteno. Dicha actividad es explicada en términos generales por un incremento en la acidez de los sólidos. Sin embargo, se ha encontrado que no hay una correlación directa entre la acidez total y la actividad catalítica y son, aparentemente, sólo los sitios Brönsted los que se involucran en el proceso de alquilación, M. Moreno et al [38] determinaron que el catalizador con mayor actividad catalítica presentó mayor número de sitios Brönsted.

Inclusive se ha determinado que los sitios Brönsted de acidez media son los responsables de la alquilación de butenos. Cantidades mayores al 6.0% en peso de flúor en la alúmina fluorada contribuyen a una gran formación de AlF_3 lo cual lleva a la desactivación del catalizador para la reacción de alquilación de butenos.

Referencias

19. F.W. Kirsch, J.D.Pots, D.S. Barmby(1968), A new route to olefins alkylation, *Oil Gas J.*, 66 (29), 120-127.
20. F.W. Kirsch, J.D. Pots, D.S. Barmby (1972), Isoparaffin-Olefin Alkylations with Crystalline Aluminosilicates, *Oil Gas J.*, 27, 142-150.
21. T.J. Huang, S. Yurchak, US Patent 3, 855,342 asignada a Mobil Oil Corp. 17 de diciembre de 1974.
22. T.J. Huang, S. Yurchak, Isoparaffin/Olefin Alkylation over Resin/Boron Trifluoride Catalyst, Industrial and Laboratory Alkylations, Capítulo 4, Págs. 75-87.
23. J. Weitkamp, Y. Traa (1999), Isobutane/butene alkylation on solid catalysts. Where do we stand?, *Catal. Today*, 49 193-199.
24. C.L. Yang, US Patent No 3,893,942, asignada a Union Carbide Corp., 8 de Julio de 1975.
25. G.S. Nivarthy, Y. He, K. Seshan and J.A. Lercher (1998), Elementary Mechanistic Steps and the Influence of Process Variables in Isobutane Alkylation over H-BEA, *J. Catal.*, 176, 192-203.
26. G.S. Nivarthy, A. Feller, K. Seshan, J. A. Lercher (2000), Alkylation of isobutene with light olefins catalyzed by zeolite beta, *Microporous Mesoporous Mater.*, 35-36, 75-87.
27. R.A. Meyers, Handbook of Petroleum Refining Processes, Third edition, McGraw-Hill, Estados Unidos, 2004, Págs. 1.3-1.9 y 1.25-1.31.
28. A. Feller and J.A. Lercher (2004), Chemistry and Technology of Isobutene/Alkene Alkylation Catalyzed by Liquid and Solid Acids, *Adv. Catal.*, 229-295.
29. A. Feller, Reaction Mechanism and Deactivation Pathways in Zeolite catalyzed Isobutane/2-Butene Alkylation, Dr. N.S.Tesis, 2003, Institut fur Technische Chemie, Technische Universität München.
30. V.R. Choudhary (1977), Fluorine Promoted Catalysts: Activity and Surface Properties, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 16 (1), 12-22
31. A.K. Ghosh and R. A. Kydd (1985), Fluorine Promoted Catalysts, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 27 (4), 539-589.

32. P.O. Scokart, S.A. Selim, J.P. Damon and P.G. Rouxhet (1978), The Chemistry and Surface Chemistry of Fluorinated Alumina, *J. Colloid Interface Sci.*, 70 (2), 209-222.
33. A. Corma, A. Martinez and C. Martinez (1996), The effect of sulfation conditions and activation temperature of sulfate-doped ZrO₂, TiO₂ and SnO₂ catalysts during isobutene/2-butene alkylation, *Appl. Catal. A: Gen.*, 144, 249-268.
34. R.B. Gore and W.J. Thomson (1998), Pulsed gas-phase alkylation of isobutane/2-butene over sulfated zirconia, *Appl. Catal. A: Gen.*, 168, 23-32.
35. X. Xiao, J.W. Tierney and I Wender (1999), Alkylation of isobutene with 2-butene over anion-modified zirconium oxide catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.*, 183, 209-219.
36. K. Satoh, H. Matsushashi and K Arata (1999), Alkylation to form trimethylpentanes from isobutene and 1-butene catalyzed by solid superacids of sulfated metal oxides, *Appl. Catal. A: Gen.*, 189, 35-43.
37. Benazzi et al, US Patent No 5,489,729, asignada al Institut Français du Petrole, 6 de febrero de 1996.
38. M. Moreno, A. Rosas, J. Alcaraz, M. Hernández, S. Toppi and P. Da Costa (2003), Identification of the active acid sites of fluorinated alumina catalysts dedicated to n-butene / isobutane alkylation, *Appl. Catal. A: Gen.*, 251, 369-383.
39. S.I. Hommeltoft (2003), Fixed-Bed Alkylation Using SLP-Type Catalyst in a Chromatographic-Type Reactor Concept, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 5526-5534.

Capítulo 3 Metodología Experimental

3.1. Descripción de Equipos

El sistema reaccionante, ilustrado en la figura 3.1 consta de tres tanques de gas comprimido que contienen la mezcla de reactivos, nitrógeno e hidrógeno respectivamente. El flujo de los gases alimentados al reactor es regulado mediante controladores de flujo másico modelo 5850 E de la marca Brooks Instrument Division Emerson Electric Co. Los controladores de flujo suministran una cantidad de gas abriendo una válvula solenoide que se activa en función de un voltaje. Se cuenta con un software de control HP-100M que se encarga de controlar el flujo de la válvula mencionada anteriormente. El mismo software permite calibrar el voltaje requerido para un determinado flujo.

Las tuberías que provienen de los controladores de flujo están alineadas con el reactor. El reactor, modelo HP-100 M de la marca In-Situ Research Instruments Inc., es un reactor tubular de lecho fijo de 40 cm de largo y ½ pulg. de diámetro que cuenta con un plato poroso en el que se soporta la cama de catalizador. La temperatura del reactor es controlada mediante un horno de calentamiento que cubre casi en su totalidad la superficie cilíndrica del reactor y es registrada con un termopar insertado en un termopozo que a su vez esta en contacto con la cama de catalizador.

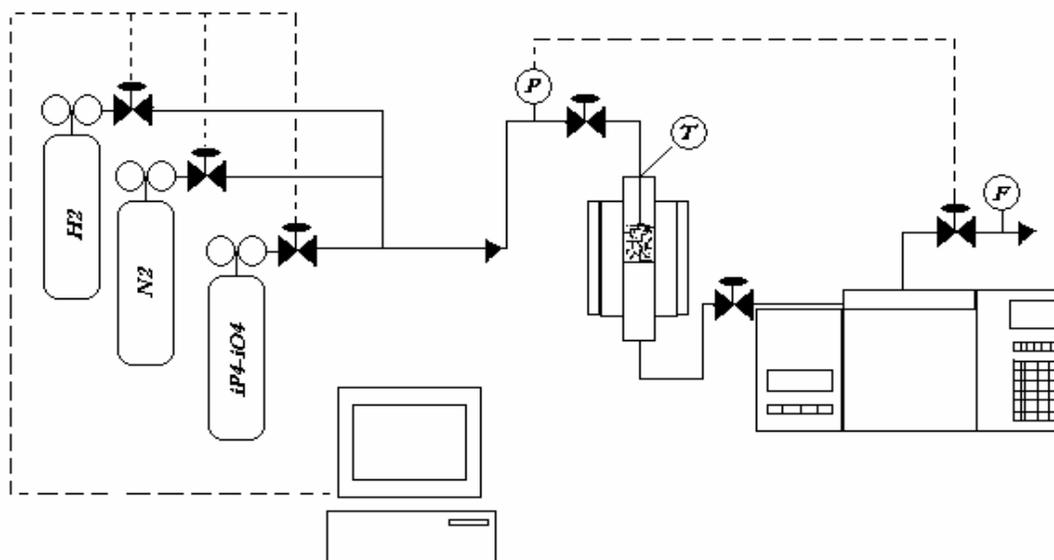


Figura 3.1. Esquema del sistema reaccionante y de análisis.

La salida del reactor está alineada con un instrumento de análisis, el cromatógrafo de gases HP-6890 de la marca Hewlett-Packard. Al cromatógrafo se inyecta de manera programada y mediante una válvula neumática una muestra de la salida del reactor, el resto es venteado a la atmósfera y controlado mediante una válvula de aguja, que a su vez regula la presión total del reactor. La separación de los componentes de la muestra se lleva a cabo en una columna capilar de 100 m de longitud y 0.25 mm de diámetro con una película de sílica de 0.5 μm de la marca SUPELCO, modelo 2-4160-U PETROCOL. El cromatógrafo HP-6890 cuenta con dos tipos de detectores, el detector de ionización de flama (FID) y el detector selectivo de masas (MSD) modelo 5973, ambos de la marca Agilent Technologies. El método cromatográfico está diseñado para que el detector de masas efectúe el análisis cualitativo y el detector de ionización de flama realice el análisis cuantitativo.

3.2. Técnica Experimental

La metodología experimental de ésta tesis ya ha sido descrita en trabajos experimentales previos. En dichos trabajos se desarrollaron muchas de las técnicas empleadas, se encontraron resultados diversos y se llegó a ciertas conclusiones que se mencionan más adelante y las cuales aportaron un avance al proyecto científico en curso y en el que está incluida ésta tesis.

Se han considerado seis etapas importantes en el proceso experimental, las cuales son: preparación del catalizador, pretratamiento, pruebas de actividad, análisis cromatográfico, reactivación del catalizador y la determinación de las características físicas del catalizador. Para el cumplimiento de los objetivos establecidos se estudió la preparación del catalizador con dos características diferentes, que son: contenido de flúor y temperatura de calcinación. También se estudió la actividad del catalizador en presencia de dos diferentes mezclas de reactivos. Más adelante se estudió la actividad del catalizador después de regenerar, bajo diferentes condiciones, muestras gastadas de catalizador empleado durante la experimentación. Finalmente se caracterizaron los catalizadores sin usar y los gastados

3.2.1. Preparación del catalizador

El catalizador empleado es preparado en el laboratorio mediante técnicas experimentales bien estudiadas y documentadas en la literatura [31 y 32]. Dentro de la preparación existen diferentes aspectos a los que se debe prestar especial atención como son el tamaño de partícula, la incorporación de flúor y la calcinación del sólido. El soporte empleado para los catalizadores es gama alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) suministrada por dos proveedores, Girdler y Camen Química. La gama alúmina comercial tiene forma de esferas sólidas de gran consistencia, estas esferas son molidas en un mortero con el fin de disminuir el tamaño de partícula. El polvo del sólido es tamizado y solo se emplean las partículas tamizadas menores o iguales a una malla No. 40 (0.42 mm de diámetro).

Existen dos métodos para incorporar flúor al catalizador: fluoración en fase vapor e impregnación. La primera consiste en pasar vapores de flúor de compuestos tales como F_2 , HF, BF_3 , NH_4F , CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , CF_3COOH , CF_3OH , CF_3OCF_3 , $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, SF_6 , SO_2F_2 o SOF_2 a una temperatura de entre 100 y 500 °C. El contenido de flúor depende de la concentración de flúor en la fase gas y del tiempo de fluoración. La impregnación se realiza saturando el catalizador, normalmente a temperatura ambiente, con una solución acuosa de compuestos como HF, BF_3 , HBF_4 , NH_4F , NH_4BF_4 o NH_4SiF_6 . La técnica empleada fue la impregnación con soluciones de NH_4F . Se prepararon soluciones de NH_4F en agua desionizada, la concentración de las mismas corresponde al porcentaje teórico de flúor requerido en la alúmina fluorada $n\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para esta tesis se emplearon dos concentraciones teóricas de flúor, 2.5 y 4%, con el objetivo de determinar la concentración óptima al realizar las pruebas de actividad del catalizador. De tal forma que la cantidad de NH_4F pesado se obtiene de la ecuación 1:

$$M_{\text{NH}_4\text{F}} = \frac{M_{\text{alúmina}} * \%F}{(100 - \%F)} * \frac{PM_{\text{NH}_4\text{F}}}{PA_F} \quad (1)$$

La cantidad pesada de NH_4F se disuelve en 100 mL de agua desionizada por cada 10 g de alúmina que se va a impregnar y a continuación la alúmina tamizada se mezcla con la solución de NH_4F y se mantiene en agitación durante 5 horas con un agitador magnético, se ha determinado que no existen diferencias significativas entre la impregnación con agitación magnética y la impregnación con ultrasonido [40]. Tiempos menores a 5 horas no permiten que se impregne la mayor cantidad posible de flúor en el sólido. La concentración nominal de flúor se escogió en un rango de 0 a 6%, dado que a concentraciones reales mayores en el sólido no se presenta actividad catalítica hacia alquilación.

Una vez terminado el tiempo de agitación, el sólido se filtra a vacío y mediante lavados sucesivos con agua desionizada se retira el exceso de fluoruro de amonio. La forma de saberlo es midiendo el pH del lavado ya que al inicio es alcalino ($\text{pH} = 9 - 10$) y después de varios lavados debe ser igual al pH del agua desionizada ($\text{pH} = 5 - 6$). Al concluir el lavado, el sólido filtrado y lavado se coloca en una estufa a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 horas para evaporar el agua del sólido.

La alúmina es un sólido higroscópico, es decir, absorbe agua del medio ambiente y la integra a su estructura cristalina, para que el sólido adquiera la actividad catalítica requerida se altera la estructura mediante calcinación. Se hicieron pruebas con dos diferentes temperaturas de calcinación, 500 y $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, esto debido a la diferencia entre los resultados de dos trabajos, donde cada uno asevera por separado aportar los mejores resultados en cuanto a la actividad y selectividad del catalizador [40 y 41]. También se ha estudiado que la presencia de una corriente de arrastre de aire comprimido extraseco influye en la actividad del sólido, debido a que favorece la eliminación del agua de la superficie del mismo [41]. Con estos antecedentes se calcinaron 4 lotes diferentes del sólido a dos temperaturas, dos a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ con las concentraciones nominales de 2.5 \%F y 4 \%F , y dos a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ de igual manera con dos concentraciones diferentes de flúor. Para calcinar se coloca el sólido en celdas de cuarzo al interior de una mufla y a éstas se les hizo pasar una corriente de 50 mL/min de aire comprimido extraseco

3.2.2. Pretratamiento y pruebas de actividad

Después de la calcinación el sólido se almacena en frascos de vidrio etiquetados con la fecha de elaboración y las condiciones de preparación del sólido, temperatura de calcinación y cantidad teórica de flúor impregnado, básicamente. Un mismo lote puede ser empleado en diferentes ocasiones para obtener resultados diferentes y a su vez para hacer diferentes estudios de caracterización de los sólidos que serán comentadas más adelante.

Dado que existe una alta probabilidad de que el sólido absorba agua del medio ambiente, se ha demostrado que es de gran importancia la existencia de una etapa de pretratamiento. El pretratamiento consiste en activar el catalizador desorbiendo agua de la superficie del mismo a alta temperatura, esta operación se lleva a cabo una vez que se ha montado el reactor y antes de realizar las pruebas de actividad [40 y 41].

Para todas las pruebas de actividad se emplearon 2 g de catalizador sólido, preparado en el laboratorio, el sólido se deposita en el interior del reactor formando una cama de catalizador soportada por el plato poroso. El reactor, ya con catalizador, se monta y se alinea con la alimentación de reactivos y con el cromatógrafo de gases. En el pretratamiento se ajusta la temperatura al interior del reactor a 700 °C controlando la temperatura del horno, se suministran 50 mL/min de gas inerte, nitrógeno o hidrógeno a una presión de 100 psia y se mantienen dichas condiciones a régimen permanente durante 40 min. Al cabo de los mismos se suspende el calentamiento y el reactor se enfría a 80 °C pasando la misma corriente de gas inerte por el interior. El nitrógeno empleado es de la marca Infra y está certificado al 99.997 % de pureza.

El principal objetivo del catalizador es la obtención de productos de alquilación, por ello se realizaron pruebas de actividad haciendo reaccionar isobutano con dos olefinas diferentes sobre la superficie del catalizador. Las mezclas de reactivos se encuentran comprimidas en fase gas. La mezcla de isobutano/trans-2-buteno está compuesta por 10.0 centimoles de isobutano, 1.00 centimoles de trans-2-buteno y el resto de la mezcla es nitrógeno. La mezcla de isobutano / isobuteno está compuesta por 10.0 centimoles de isobutano, 1.01 centimoles de isobuteno y el resto de la mezcla es nitrógeno. Ambas mezclas son suministradas por la marca Praxair y están certificadas de fabricación. Las condiciones de operación empleadas en el reactor fueron de una corriente de reactivos suministrada a 16 mL/min, el reactor se mantuvo a 65 psia y la temperatura del reactor a 80 °C. Entre el pretratamiento y las pruebas de actividad se detuvo la alimentación de inerte, se purgó con el fin de no mezclar los gases y posteriormente se alimentó la mezcla de reactivos.

3.2.3. Análisis cromatográfico de productos

El cromatógrafo de gases es un instrumento de análisis en el cual la muestra o analito es arrastrada por una fase móvil gaseosa a través de la columna. La columna es un tubo abierto recubierto en su interior por una película de fase estacionaria. Se dice que la muestra o analito se eluye al pasar por la columna por que los componentes de ésta se separan y quedan parcialmente retenidos por adsorción de los mismos sobre la película que recubre la columna. El tiempo de retención de un componente es el tiempo que tarda en recorrer dicho componente la columna, desde la inyección hasta su detección. El control de flujo, presión y temperatura de la fase móvil permiten una mejor separación de compuestos, lo cual es conveniente para la identificación y cuantificación de los mismos.

La salida del reactor se encuentra alineada con el cromatógrafo de gases. El cromatógrafo de gases puede ser operado mediante un software de Agilent Technologies que controla las temperaturas, presiones y flujos de los diferentes gases empleados y de la muestra inyectada al cromatógrafo. El método de análisis empleado en el cromatógrafo permite realizar dos inyecciones de muestra, una en la posición ON y otra en la posición OFF, el tiempo entre una inyección y otra es de 45 min. El método de análisis del cromatógrafo está programado para inyectar la mezcla de reactivos a 35 °C y 35.5 psia.

La secuencia de análisis se ilustra en la figura 3.2

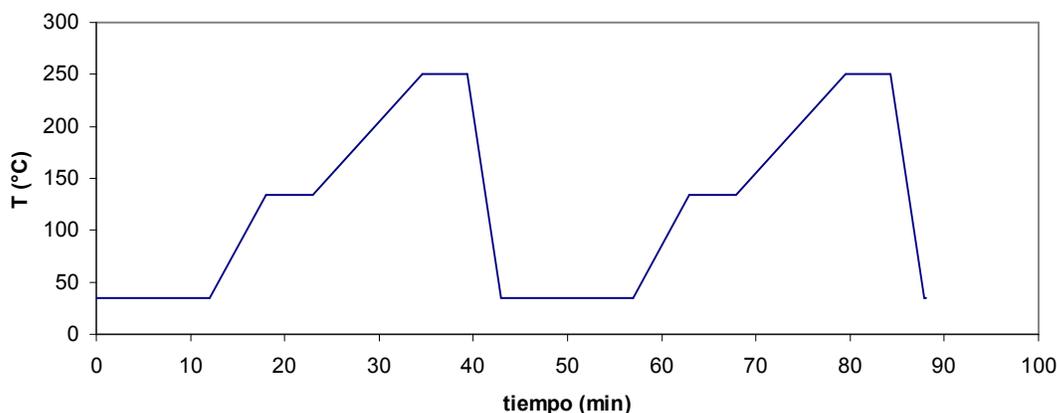


Fig. 3.2. Perfil de temperaturas durante análisis cromatográfico.

Al final de la columna la muestra se divide en dos, la mitad de la muestra es analizada por el detector de flama y la otra mitad es analizada por el detector de masas. En el detector de ionización de flama (FID) la muestra se quema en una mezcla de hidrógeno y aire, produciendo una cantidad de iones proporcional al número de átomos de carbono presentes en la muestra. Los cationes formados conducen la corriente de la punta del quemador que funciona como ánodo al colector que funciona como cátodo, esta corriente eléctrica es la señal que da el detector. El detector selectivo de masas (MSD) ioniza, mediante bombardeo de electrones con alta energía cinética, moléculas gaseosas formando cationes y rompiéndolas en fragmentos más pequeños, los cuales se aceleran en un campo eléctrico, este campo eléctrico desvía los iones para que sigan trayectorias diversas y permite que solo lleguen al detector los que tienen una determinada relación m/z (masa/carga). Un espectro de masas es un gráfico que muestra la abundancia relativa de cada fragmento que choca con el detector. Un cromatograma es un gráfico que representa la respuesta del detector en función del tiempo de elusión. Cada pico del cromatograma se identifica registrando su espectro de masas y comparándolo con una librería, es decir una base de datos.

La secuencia de la figura 3.2 permite hacer una separación entre los picos del cromatograma e identificar claramente los compuestos en la mezcla de productos de reacción.

También se cuenta con un software de Agilent Technologies para el análisis cromatográfico, con éste se pueden identificar los tiempos de retención de los diferentes compuestos en la mezcla de productos, así como el área bajo la curva que obtiene mediante integración de los picos y que posteriormente permitirá calcular la composición de la mezcla de productos. Para identificar los compuestos el software compara los espectros con una librería de NIST y determina la probabilidad de que el compuesto analizado tenga el mismo espectro que el compuesto almacenado en la base de datos. A continuación se muestra en la figura 3.3 un cromatograma típico durante una corrida del detector de masas y en la figura 3.4 un cromatograma típico del detector de flama.

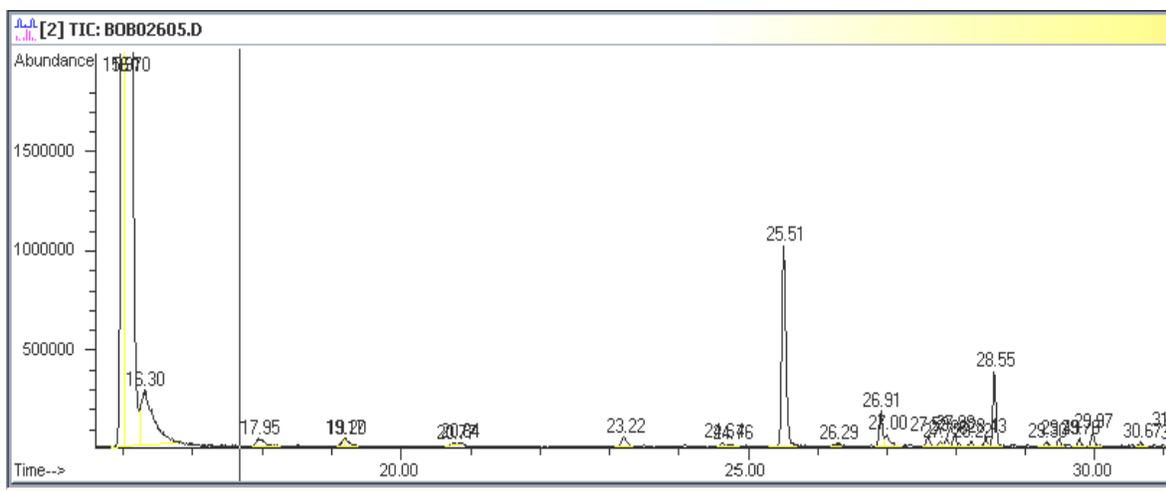


Fig. 3.3. Análisis cromatográfico del detector de masas de una muestra tomada durante una reacción de alquilación.

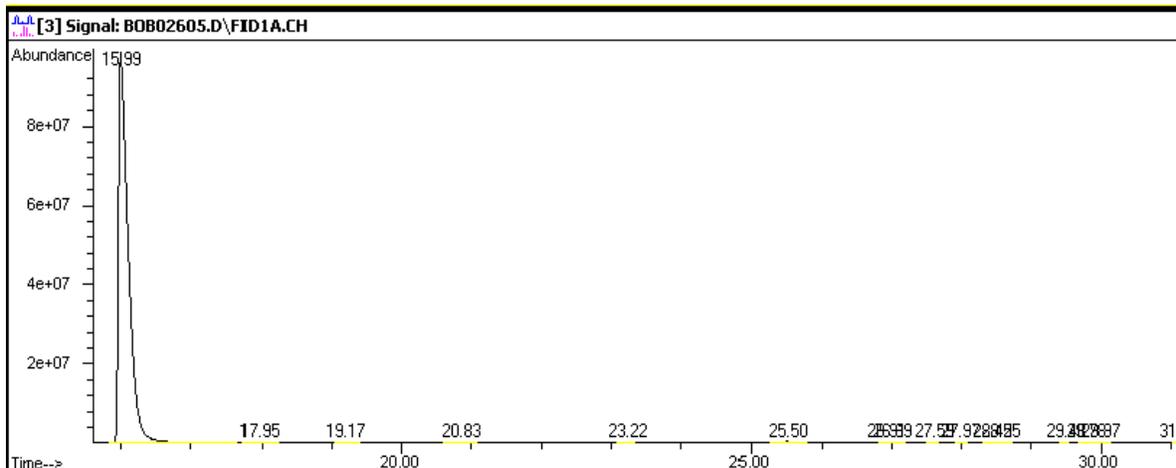


Fig. 3.4. Análisis cromatográfico del detector de ionización de flama de una muestra tomada durante una reacción de alquilación.

Para realizar el cálculo de por ciento en masa de cada uno de los productos se realizaron curvas de calibración. Para esto se inyecta al cromatógrafo una cantidad conocida de los compuestos obtenidos durante la reacción. A una cantidad de masa conocida corresponde un área que es proporcional a esa cantidad de masa, la pendiente de la curva se denomina factor de respuesta (FR). El factor de respuesta es diferente para cada compuesto, por ello debe considerarse en el cálculo de la fracción masa de la corriente de productos de la reacción. El modo de calcular la fracción masa de los diferentes compuestos se muestra a continuación en la ecuación 2

$$X_{i\ masa} = \frac{FR_i * A_i}{\sum_n FR_i * A_i} \tag{2}$$

El software permite programar cualquier número de viales separados entre sí por un tiempo de 1h 30 min a 1 h 40 min, esta separación puede variar en el intervalo indicado dependiendo de las condiciones del clima. Cada vial hace dos inyecciones ON y OFF.

Debido a que el tiempo mínimo entre una muestra y otra es de 45 min se tomó la decisión de hacer varias corridas para el mismo catalizador a las mismas condiciones de reacción, cambiando entre ellas el tiempo en el que se empieza el análisis. Se considera el inicio de la reacción cuando la presión esta 1 psi abajo de la presión de operación y cuando la temperatura alcanza la temperatura de operación.

3.2.4. Reactivación del catalizador

Se ha demostrado que los catalizadores pierden su actividad catalítica debido al bloqueo o pérdida de sitios activos. Algunas de estas pérdidas son reversibles y muchas de ellas son irreversibles. Aquellas que son reversibles posibilitan el hecho de regenerar o reactivar a un catalizador para que se obtenga la producción deseada sin desechar al catalizador y reutilizándolo.

Debido a que no existen precedentes en la reactivación del catalizador de alúmina fluorada, la técnica de regeneración fue desarrollada usando como comparación técnicas de regeneración empleadas sobre otros sólidos mencionados en la literatura [46, 47 y 52]. La reactivación del catalizador consiste en pasar una corriente de un gas inerte a alta temperatura, mayor a la temperatura de reacción, con el fin de desorber compuestos que desactivan al catalizador de la superficie del mismo. Basados en la literatura se probaron dos gases durante la reactivación: nitrógeno e hidrógeno. El nitrógeno empleado es el mismo que el del pretratamiento y el hidrógeno es de la marca Praxair grado 4.5 de pureza. También se cambió la temperatura de reactivación en un rango de 250 a 700 °C, la primera es la temperatura más alta que alcanza el cromatógrafo de gases durante el análisis ya que en un inicio se planeaba analizar la corriente gaseosa durante la regeneración y la segunda es la temperatura más alta a la que el sólido no ha cambiado aún de fase. Finalmente se probaron distintos tiempos de reacción y de reactivación, todos ellos en función de los resultados obtenidos durante la experimentación.

3.2.5. Características físicas del sólido

Las reacciones heterogéneas se llevan a cabo en los sitios activos del catalizador, el número de estos sitios activos es generalmente proporcional a la extensión de la superficie del catalizador. El área superficial de un sólido tiene un efecto muy pronunciado sobre la cantidad de gas adsorbido y su actividad como catalizador, lo cual hace necesario su determinación. Ésta se efectúa por medio de experimentos de adsorción a baja temperatura, en el intervalo de presiones para el cual se adsorbe físicamente una capa monomolecular de un gas en la superficie del catalizador, normalmente nitrógeno. El método más usado es el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) e involucra el modelo de adsorción de gases en capas multimoleculares descrito por la ecuación 3:

$$\frac{p}{v(p_o - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c - 1)}{c v_m} \left(\frac{p}{p_o} \right) \quad (3)$$

Donde p es la presión en el sistema, p_o es la presión de saturación, v es el volumen total adsorbido, v_m es el volumen de gas que se adsorbería teóricamente si este cubriera totalmente la superficie del sólido con una capa monomolecular, c es una constante relacionada con la energía de adsorción en la primera capa adsorbida, por lo que es una medida de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente y es específica para cada sistema gas-sólido. De la ecuación anterior se realiza una gráfica de $p/[v(p_o - p)]$ vs p/p_o a presiones relativas bajas, p/p_o usualmete se encuentran en un rango de 0.05 a 0.35. La pendiente de la grafica (s) y la ordenada al origen (i) nos permiten obtener v_m :

$$s = (c - 1) / v_m c \quad (4)$$

$$i = 1 / v_m c \quad (5)$$

Combinando las ecuaciones 4 y 5 obtenemos la ecuación 6 que nos da el v_m

$$v_m = 1 / (i + s) \quad (6)$$

El siguiente paso es la obtención de la superficie total:

$$S_t = \frac{v_m N_o A_{cs}}{V} \quad (7)$$

Donde N_o es el numero de Avogadro (6.023×10^{23} moléculas/mol), A_{cs} es el área de la sección transversal de una molécula adsorbida, V es el volumen por mol de gas a las condiciones de v_m que son las condiciones normales de temperatura y presión, es decir $V= 22\ 400\ \text{cm}^3/\text{mol}$.

Finalmente el área específica se obtiene dividiendo la superficie total entre la masa del sólido w :

$$S = S_t / w \quad (8)$$

El volumen total de poro se determina de la cantidad de vapor adsorbido a presiones relativas cercanas a la unidad. Asumiendo que el vapor se ha condensado en los poros cubriendo completamente el volumen de los mismos, se obtiene el volumen de poro conociendo el volumen de nitrógeno adsorbido (V_{ads}) con la ecuación 9:

$$V_{liq} = \frac{P_a * V_{ads} * V_m}{R T} \quad (9)$$

Donde P_a y T son presión y temperatura ambiente respectivamente y V_m es el volumen molar del adsorbato líquido (34.7 cm³/mol para el nitrógeno).

Dado que existen poros que no son llenados a presiones relativas menores a la unidad y la contribución de los mismos al volumen de poro total es despreciable, el tamaño promedio de poro se puede estimar a partir del volumen de poro y la superficie total asumiendo una geometría cilíndrica de los poros. El radio promedio de poro se expresa en la ecuación 10 descrita a continuación:

$$r_p = 2 V_{liq} / S_t \quad (10)$$

El equipo Autosorb-1 de Quantachrome Corporation realiza el cálculo de área específica, volumen de poro y tamaño de poro mediante la medición de cantidades de gas adsorbido en o desorbido desde la superficie del sólido a una presión de vapor de equilibrio por el método volumétrico estático. Los datos son obtenidos admitiendo o removiendo una cantidad conocida de gas adsorbato hacia o desde la celda de análisis que contiene el sólido adsorbente manteniéndola a una temperatura constante menor a la temperatura crítica del adsorbato. Mientras ocurre la adsorción o la desorción la presión en la celda de análisis cambia hasta que se establece el equilibrio. La cantidad de gas adsorbido o desorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre la cantidad de gas admitido o removido y la cantidad requerida para llenar los espacios vacíos del adsorbente. El Autosorb-1 tiene la capacidad de medir volúmenes adsorbidos o desorbidos de nitrógeno a presiones relativas en el rango de 0.001 a ligeramente por debajo de 1.0. La serie de datos de volumen y presión pueden ser empleados por el software del Autosorb-1 para obtener el área superficial BET, isotermas de adsorción y desorción, tamaño de poro, distribución de tamaño de poro y volumen de microporo.

También con el Autosorb-1 es posible determinar el Numero Total de Sitios Ácidos (NTSA), mediante quimisorción de amoníaco. En teoría cualquier material posee un valor único de volumen de gas adsorbido químicamente en una monocapa, en la práctica, este valor v_m depende de las aproximaciones consideradas para su estimación. El método empleado se denomina Método de Bracketing o de la Doble Isotherma, en este método se resta la adsorción física de la adsorción combinada (fisisorción + quimisorción). El primer paso consiste en evacuar la celda a temperatura constante, posteriormente el Autosorb-1 realiza la isoterma de adsorción combinada. El siguiente paso es evacuar nuevamente la celda sin sacar la muestra, de esta forma solo se desorbe el amoníaco débilmente adsorbido (fisisorción) mientras que el amoníaco fuertemente adsorbido permanece en la superficie del catalizador. A continuación el equipo realiza otra isoterma de adsorción, pero esta vez los sitios de adsorción fuerte están ocupados por lo que solo se mide la adsorción física. Finalmente se calcula la isoterma de quimisorción por diferencia entre la isoterma combinada y la isoterma de adsorción física y se calcula v_m a $P=0$, bajo la suposición de que el volumen de gas físicamente adsorbido es cero. Para la obtención de las isotermas se empleó amoníaco al 99.99% de pureza. El equipo genera dos curvas de centímetros cúbicos de gas adsorbido por gramo de catalizador contra la presión del gas en equilibrio con el sólido. El número total de sitios ácidos es el valor v_m obtenido por el método de Bracketing.

Referencias

40. A. Filippini M., 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 de Licenciatura, UNAM, México, 2004.
41. L.E. Callejas G., Estudio de la selectividad de un catalizador de alúmina fluorada para la alquilación de isobuteno, Tesis de Licenciatura, UNAM, México, 2005.
42. O. Hernández M., alquilación de isobutano con butenos para la producción de gasolina de alto número de octano, Tesis de Licenciatura, UNAM, México, 1998.
43. E.A. Feria H., Desarrollo de catalizadores γ -Al₂O₃-nF. Efecto de su acidez en la reacción de alquilación de benceno con propileno, Tesis de Licenciatura, FES Zaragoza, México, 1997.
44. H. Knozinger (1976), Specific Poisoning and Characterization of Catalytically Active Oxide Surfaces, *Adv. Catal.*, 25, 185-271.
45. A.B. Stiles, Catalysts Supports and Supported Catalysts: Theoretical and Applied Concepts, Butterworth Publishers, Estados Unidos, 1987, pags 11-53.
46. K.P. de Jong, C.M.A.M. Mesters, D.G.R. Peferoen, P.T.M. van Brugge and C. de Groot (1996), Paraffin Alkylation Using Zeolite Catalysts in a Slurry Reactor: Chemical Engineering Principles to Extend Catalyst Lifetime, *Chem. Eng. Sci.*, 51 (10), 2053-2060.
47. Z. Szwast and S. Sieniutycz (1999), Optimization of the reactor-regenerator system with catalytic parallel-consecutive reactions, *Cat. Today*, 48, 175-184.
48. S. Sahebdehfar, M. Kazemeini, F. Khorasheh and A. Badakhshan (2002), Deactivation behavior of the catalyst in solid acid catalyzed alkylation: effect of pore mouth plugging, *Chem. Eng. Sci.*, 57, 3611-3620.
49. A. Feller, J.O. Barth, A. Guzman, I. Zuazo and J.A. Lercher (2003), Deactivation pathways in zeolite-catalyzed isobutene/butene alkylation, *J. Catal.*, 220, 192-206.
50. A. Feller, I. Zuazo, A. Guzman, J.O. Barth and J.A. Lercher (2003), Common mechanistic aspects of liquid and solid acid catalyzed alkylation of isobutene with n-butene, *J. Catal.*, 216, 313-323.
51. A. Feller, A. Guzman, I. Zuazo and J.A. Lercher (2004), On the mechanism of catalyzed isobutene/butene alkylation by zeolites, *J. Catal.*, 224, 80-93.
52. R. Klingmann, R. Josl, Y. Traa, R. Glaser and J. Weitkamp (2005), Hydrogenative regeneration of a Pt/La-Y zeolite catalyst deactivated, *Appl. Catal. A: Gen.*, 281, 215-223.
53. M. I. Moreno B., Desarrollo de catalizadores sólidos ácidos para la alquilación del isobutano con butenos, Tesis de Doctorado, UNAM, México, 2004.

54. D.C. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*, segunda edición, Editorial Reverté S.A., España, 2001, Págs. 628-683.
55. J. M. Smith, *Ingeniería de la Cinética Química*, Compañía editorial Continental S.A. de C.V., México, 1991, Págs. 383-415.
56. J. J. Carberry, *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, Mc Graw-Hill Inc., Estados Unidos, 1976, Págs. 357-377.

Capítulo 4 Resultados

4.1. Preparación del catalizador

Como ya se mencionó se realizaron diferentes pruebas experimentales. La primera de ellas fue la preparación del catalizador descrita en el capítulo anterior. Se prepararon cuatro diferentes catalizadores cambiando entre ellos la concentración nominal de Flúor y la temperatura de calcinación. Los sólidos preparados se reportan en la tabla 4.1 y tienen las siguientes características:

Tabla 4.1.

Lote	Alúmina	n%F nominal	T calc (°C)	n%F experimental (EDS)
26/07/05	Girdler	4	700	1.698
12/08/05	Girdler	4	500	1.487
23/08/05	Camén Química	2.5	500	1.303
25/08/05	Camén Química	2.5	700	1.021

El porcentaje en masa experimental de flúor fue obtenido mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS) con un microscopio electrónico de barrido.

A cada uno de estos sólidos se le realizaron pruebas de actividad, es decir, efectuar la reacción de isobutano y trans-2-buteno sobre el sólido para determinar la calidad de los productos y la selectividad que presentan los sólidos hacia los productos de interés, que son los trimetilpentanos. La mezcla de reactivos tiene la siguiente composición:

10.0 cmol/mol isobutano
 1.01 cmol/mol trans-2-buteno
 balance nitrógeno

En todas estas pruebas el reactor operó a régimen permanente con 2 g de catalizador sólido a 65 psi, operando de manera isotérmica a 80 °C y con un flujo de 16 mL/min. La corriente gaseosa fue analizada en el cromatógrafo de gases, los tiempos de retención y las áreas fueron relacionadas con el tipo de compuesto respectivo y con un porcentaje en masa. El TOS (*Time On Stream*) es el tiempo en el que la mezcla de reactivos está en contacto con el sólido catalizador. Los productos se agruparon en función del número de carbonos y el tipo de hidrocarburos obtenidos, ya sean parafinas u olefinas, de la siguiente manera:

- P5-7 Parafinas de 5 a 7 carbonos
- TMP Trimetil pentanos
- DMH Dimetil hexanos
- MHP Metil heptanos
- P8 Parafinas de 8 carbonos =TMP+DMH+MHP
- P9+ Parafinas de 9 o mas carbonos
- O5-7 Olefinas de 5 a 7 carbonos
- O8 Olefinas de 8 carbonos
- O9+ Olefinas de 9 o mas carbonos

En las gráficas de las figuras 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4 se reporta la distribución de productos durante la reacción, en ellas se muestra la concentración sólo de los productos en fracción peso en las ordenadas y el TOS en las abscisas.

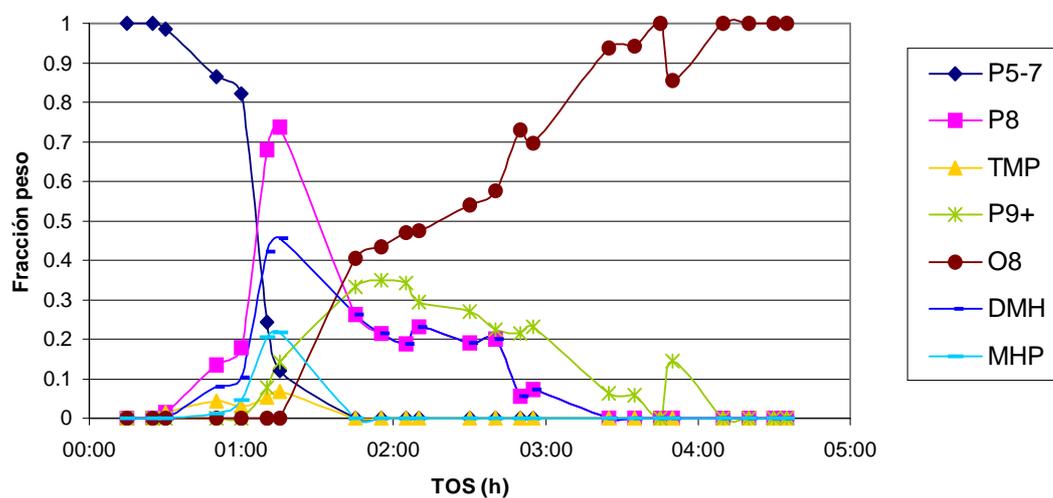


Fig. 4.1. Distribución de productos. Fracción peso vs tiempo de reacción, lote 26/07/05, alúmina con 4 %F nominal calcinada a 700 °C.

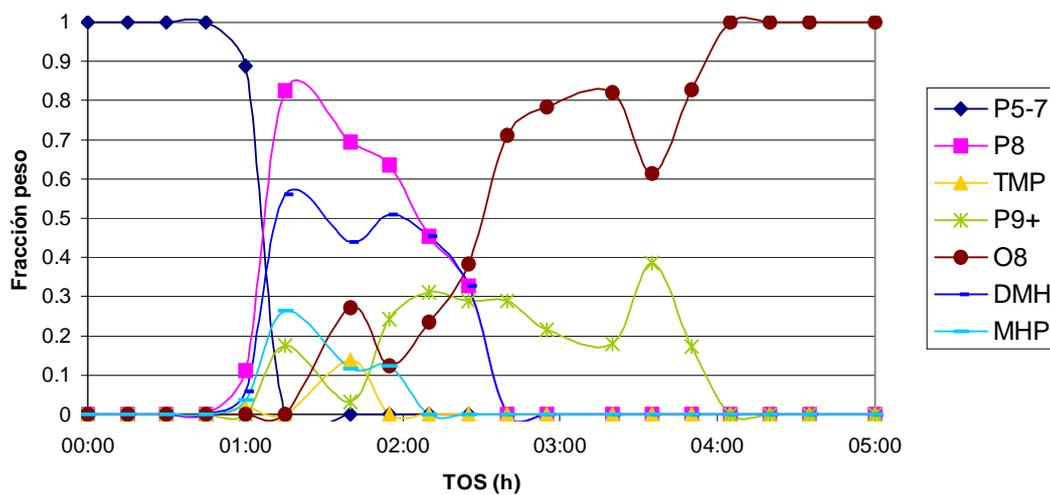


Fig. 4.2. Distribución de productos. Fracción peso vs tiempo de reacción, lote 12/08/05, alúmina con 4 %F calcinada a 500 °C.

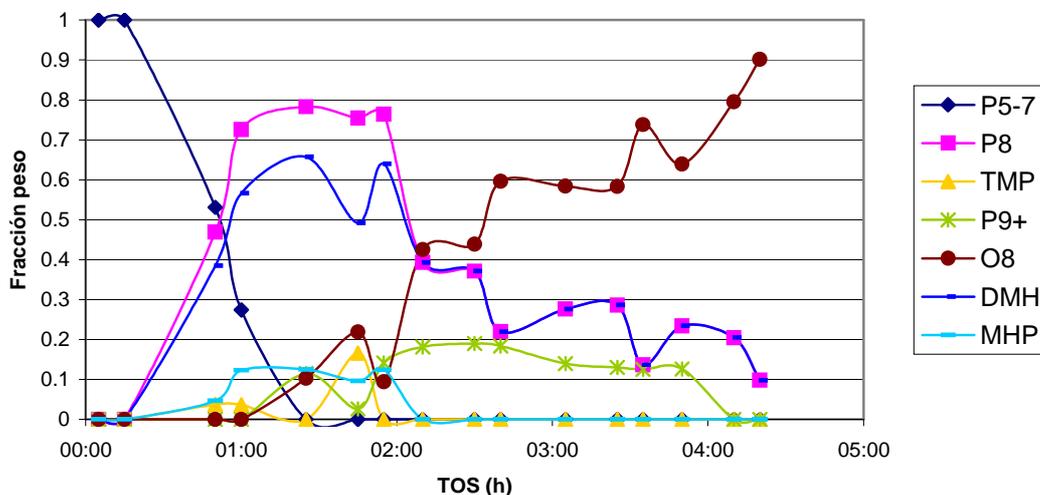


Fig.4.3. Distribución de productos. Fracción peso vs tiempo de reacción, Lote 23/08/05, alúmina con 2.5 %F calcinada a 500 °C.

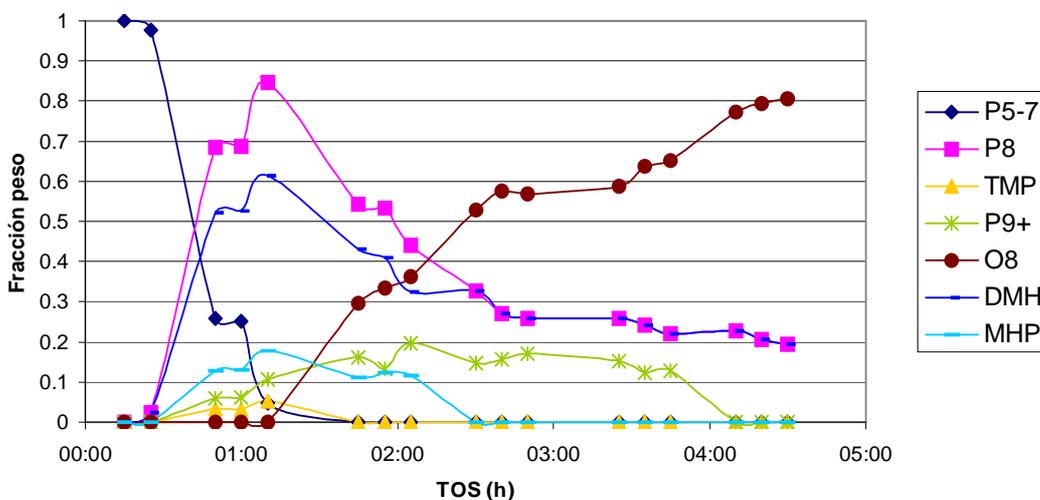


Fig. 4.4. Distribución de productos. Fracción peso vs tiempo de reacción, Lote 25/08/05, alúmina con 2.5 %F calcinada a 700 °C.

En la figura 4.5 se graficó la distribución de las parafinas de 8 carbonos con respecto al tiempo de reacción en las pruebas de actividad para los cuatro diferentes catalizadores preparados y en la figura 4.6 se graficó la distribución de trimetilpentanos a lo largo del tiempo de reacción para estos mismos catalizadores

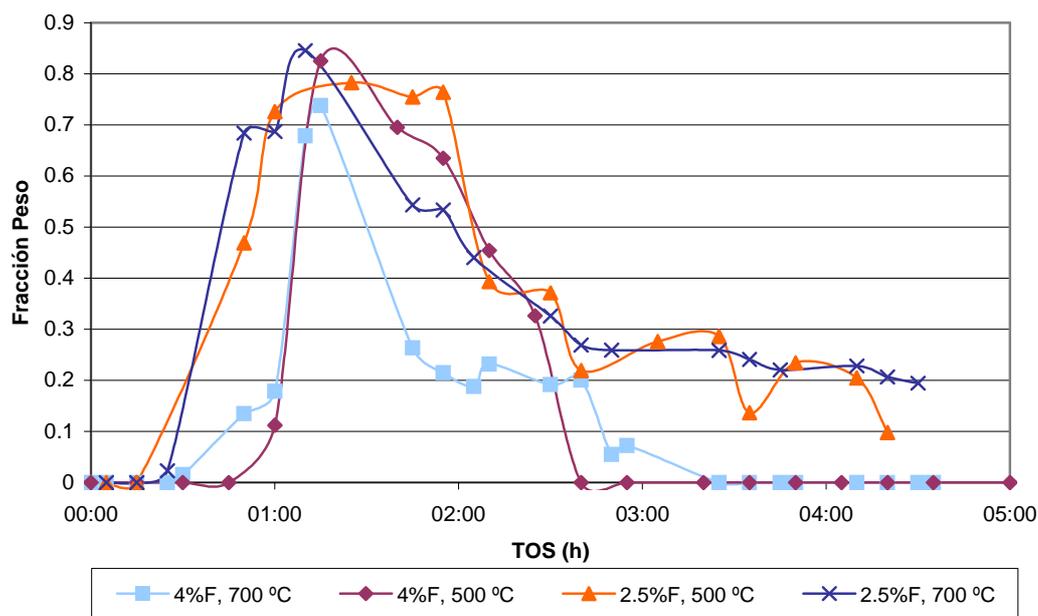


Fig. 4.5. Distribución de parafinas de 8 carbonos a diferentes condiciones de preparación del catalizador.

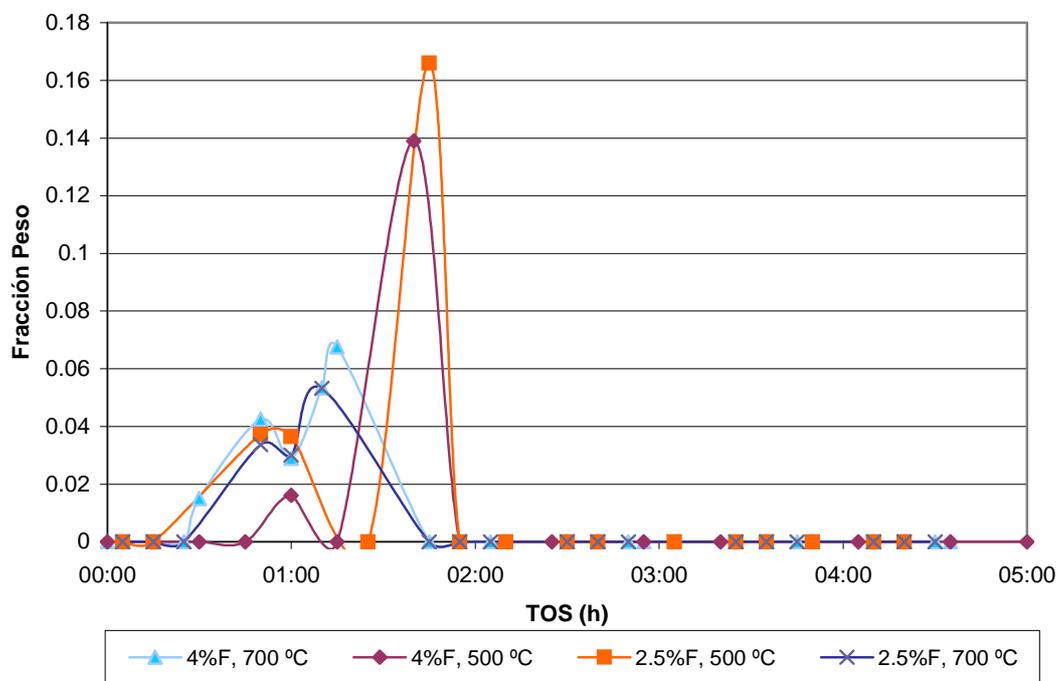


Fig. 4.6. Distribución de TMPs a diferentes condiciones de preparación del catalizador.

Los compuestos que pueden encontrarse en un análisis típico de la mezcla de productos, al cabo de 5 horas de reacción, para la reacción de alquilación de isobutano con trans-2-buteno se mencionan en la tabla 4.2., m=metil, dm=dimetil, tm=trimetil, e=etil, P=parafina, O=olefina.

Tabla 4.2.

Compuesto	Abrev.	Categoría P/O
2-metilbutano	2-mP4	P5
2-metil-2-buteno	2-m-2-O4	O5
2-metilpentano	2-mP5	P6
3-metilpentano	3-mP5	P6
2,4-dimetilpentano	2,4-dmP5	P7
2-metilhexano	2-mP6	P7
2,3-dimetilpentano	2,3-dmP5	P7
3-metilhexano	3-mP6	P7
2,2,4-trimetilpentano	2,2,4-tmP5	P8
2,4,4-trimetil-1-penteno	2,4,4-tm-1-O5	O8
2,5 dimetilhexano	2,5-dmP6	P8
2,4-dimetilhexano	2,4-dmP6	P8
2,2-dimetil-3-hexeno	2,2-dm-3-O6	O8
2,4-dimetil-2-hexeno	2,4-dm-2-O6	O8
2,3,4-trimetilpentano	2,3,4-tmP5	P8
2,3-dimetilhexano	2,3-dmP6	P8
3,5-dimetil-2-hexeno	3,5-dm-2-O6	O8
2-metilheptano	2-mP7	P8
3-metilheptano	3-mP7	P8
3,4-dimetil-2-hexeno	3,4-dm-2-O6	O8
4,4-dimetil-2-hexeno	4,4-dm-2-O6	O8
2,3,4-trimetil-2-penteno	2,3,4-tm-2-O5	O8
2,2,4-trimetilhexano	2,2,4-tmP6	P9
3-etil, 2-metil-2-penteno	3-e,2-m-2O5	O8
3,4-dimetil-3-hexeno	3,4-dm-3-O6	O8
2,3-dimetil-2-hexeno	2,3-dm-2-O6	O8
2,3,5-trimetilhexano	2,3,5-tmP6	P9
2-metiloctano	2-mP8	P9
2,5-dimetilheptano	2,5-dmP7	P9
2,2-dimetiloctano	2,2-dmP8	P10
4-etil,2,2-dimetilhexano	4-e,2,2-dmP6	P10
3,3,5-trimetilheptano	3,3,5-tmP7	P10
parafina 13 carbonos	????????	P13

El catalizador que dió un mayor periodo de actividad hacia alquilación y una mayor selectividad hacia TMPs fue la alúmina con 2.5 %F en peso nominal y calcinado a 500 °C durante 4 h.

4.2. Comparación entre mezclas de reactivos

Se preparó otro lote de catalizador con la misma cantidad de flúor (2.5 % nominal) y temperatura de calcinación (500 °C) y se sometió a la prueba de actividad cambiando la mezcla de reactivos a isobutano – isobuteno. La mezcla de reactivos tiene la siguiente composición:

10.0 cmol/mol isobutano
 1.00 cmol/mol isobuteno
 balance nitrógeno

Los resultados se ilustran en las figuras 4.7 y 4.8 en donde se grafica la composición de productos en fracción peso vs tiempo continuo de reacción (TOS). Nótese el incremento en la actividad del catalizador y en la selectividad del mismo

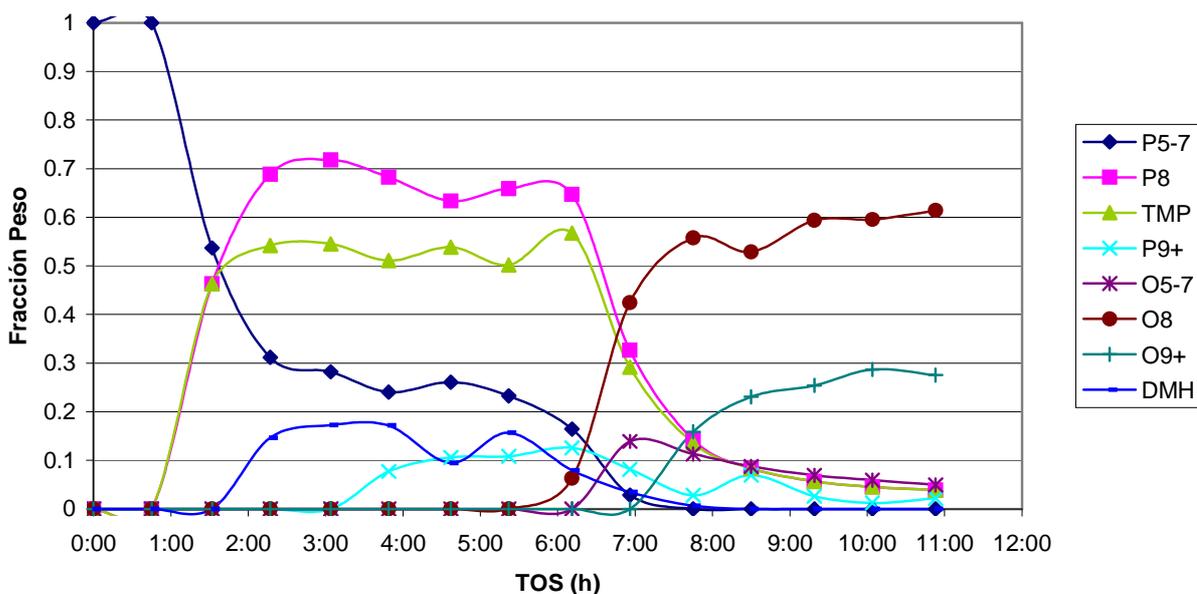


Fig. 4.7. Fracción peso vs tiempo de reacción, mezcla isobutano – isobuteno, análisis durante 11 horas.

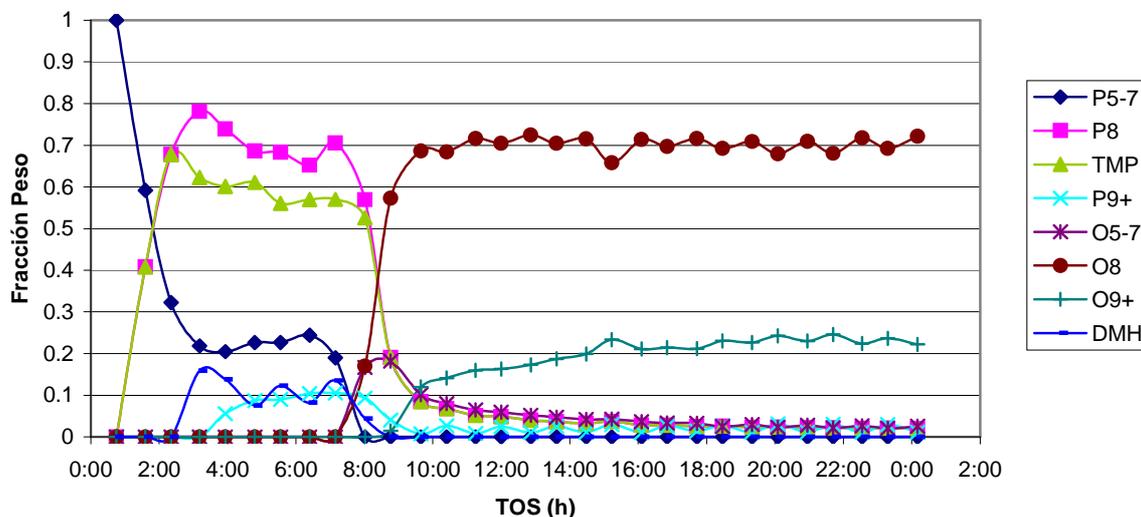


Fig. 4.8. Fracción peso vs tiempo de reacción, mezcla isobutano – isobuteno, análisis durante 24 horas.

Los compuestos que pueden encontrarse en un análisis típico de la mezcla de productos para la reacción de alquilación de isobutano con isobuteno, al cabo de 11 horas de reacción se mencionan en la tabla 4.3., m=metil, dm=dimetil, tm=trimetil, e=etil, P=parafina, O=olefina.

Tabla 4.3.

Compuesto	Abrev.	Categoría P/O
2-metilbutano	2-mP4	P5
3-metil 1-buteno	3-m-1-O4	O5
4-metil 2-penteno	4-m-2-O5	O6
2,4-dimetil 2-penteno	2,4-dm-2-O5	O7
2,2,4-trimetilpentano	2,2,4-tmP5	P8
2,4,4-trimetil 1-penteno	2,4,4-tm-1-O5	O8
3,4,4-trimetil 2-penteno	3,4,4-tm-2-O5	O8
2,5-dimetil hexano	2,5-dm-P6	P8
2,3-dimetil 1-hexeno	2,3-dm-1-O6	O8
3,5-dimetil 2-hexeno	3,5-dm-2-O6	O8
4,4dimetil 2-hexeno	4,4-dm-2-O6	O8
2,4,4-trimetil 2-penteno	2,4,4-tm-2O5	O8
2,3,4-trimetil 2-penteno	2,3,4-tm-2-O5	O8
2,2,4trimetilhexano	2,2,4-tmP6	P9
2,5,5-trimetil 2-hexeno	2,5,5-tm-2-O6	O9
3,5,5-trimetil 2-hexeno	3,5,5-tm-2-O6	O9
3,5,5-trimetil 1-hexeno	3,5,5-tm-1-O6	O9
2,2-dimetiloctano	2,2-dmP8	P10
5-etil, 2,4-dimetil 2-hepteno	5e-2,4-dm-2-O7	O11
2,6-dimetil 1-octeno	2,6-dm-1-O8	O10
7-metilen trideceno	7-men-P13	O14
4,6,8-trimetil 1-noneno	4,6,8-tm-1-O9	O12
2,8-dimetil, 4 metilen nonano	2,8-dm-4-men-P9	O13
5-trideceno	5-O13	O13
2,2,3,5,6-pentametil 3-hepteno	2,2,3,5,6-pm-3-O7	O12
2,2,6,6-tetrametil 4-metilen heptano	2,2,6,6-tm-4-men-P7	O12
2,2,4,6,6-pentametil 3-hepteno	2,2,4,6,6-pm-3-O7	O12
1,4-dimetil-2-(2metilpropil) ciclohexano	1,4-dm-2-(2-mp)-C6	O12
1,1,2-trimetil ciclohexano	1,1,2-tm-C6	O9
Parafina de 14 carbonos	??????????????	P14
2,4,4,6,6,8,8-heptametil 2-noneno	2,4,4,6,6,8,8-hm-2-O9	O15
2,6,10-trimetil dodecano	2,6,10-tm-P12	P15
6-metil 2-undeceno	6-m-2-O11	O12

4.3. Reactivación

La reactivación del catalizador se hizo en tres etapas. En la primera se probaron distintos tiempos de reacción y de regeneración para determinar un tiempo óptimo de duración de este ciclo. En la segunda etapa se probaron diferentes temperaturas de reactivación y finalmente en la tercera se probó la regeneración con una atmósfera diferente. Como ya se mencionó anteriormente, las gráficas muestran la composición de los productos en fracción peso contra el tiempo efectivo de contacto de los reactivos con el sólido catalizador. El tiempo de contacto efectivo de los reactivos con el catalizador es la suma del tiempo de reacción sobre el catalizador nuevo mas el tiempo de reacción sobre el catalizador después de cada regeneración.

7 horas de reacción. Se efectuó la reactivación por un tiempo de 7 horas con una corriente de 40 mL/min de N₂ a 250 °C y 70 psig, después de este tiempo se disminuyó la temperatura a 80°C y se hizo el cambio de N₂ a la mezcla de reactivos. El análisis de la corriente de productos mostró una gran cantidad de olefinas de 8 carbonos y de 12 o más carbonos, probablemente por efecto de la polimerización a alta temperatura. Con otro lote, después de pasar reactivos durante 7 horas, se efectuó una reactivación durante 20 h, el efecto al volver a pasar reactivos fue la desaparición de la mayoría de las olefinas (aunque estas seguían formando parte de la mezcla de productos) y en menor proporción los productos principales de la alquilación.

4 horas de reacción x 4 horas de reactivación. Se alimentó la mezcla de isobutano-isobuteno al reactor a temperatura, presión y flujo constantes. En el momento en el que aparece por primera vez el trimetilpentano, se contabilizaron 4 horas y al cabo de las mismas se suspendió la alimentación de reactivos. Posteriormente se purgó el reactor y comenzó la alimentación de N₂ a T=350 °C, P=65 psig y F=40 mL/min durante 4 horas, finalmente se enfrió el reactor hasta 80 °C, se purgó nuevamente el reactor y se volvió a pasar reactivo durante 5 horas (4 horas continuas de producción de TMP) a las mismas condiciones de reacción T= 80 °C, P= 65 psig y F= 16 mL/min y el resultado se ilustra en la figura 4.9.

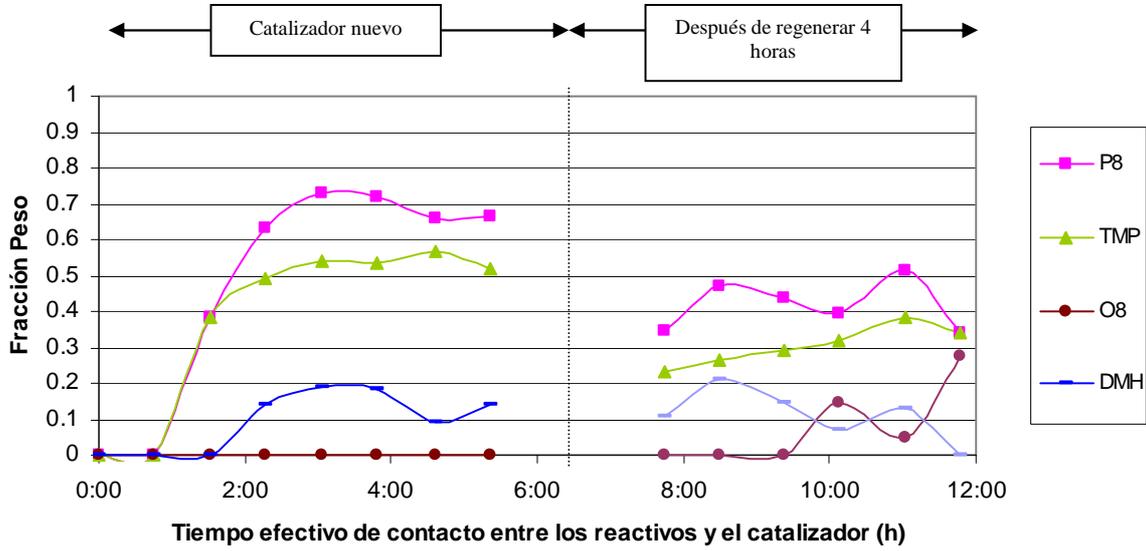


Fig. 4.9. Fracción peso de productos durante 4 horas de reacción y después de una regeneración de 4 horas a 350 °C.

2 horas de reacción x 2 horas de regeneración. Se pasó reactivo sobre el catalizador a T= 80 °C, P= 65 psig y F= 16 mL/min durante 2 horas desde la aparición del trimetilpentano, posteriormente se purgó el reactor y se pasó N₂ por el mismo a T= 350 °C, P=65 psig y F=40 ml/min durante 2 horas, se enfrió el reactor a 80 °C, se purgó la línea y se repitió el ciclo tres veces, el resultado se ilustra en la figura 4.10. Tanto en esta figura como en la figura 4.9 solo se ilustra el análisis cuando se hacen pasar reactivos sobre el catalizador en el reactor

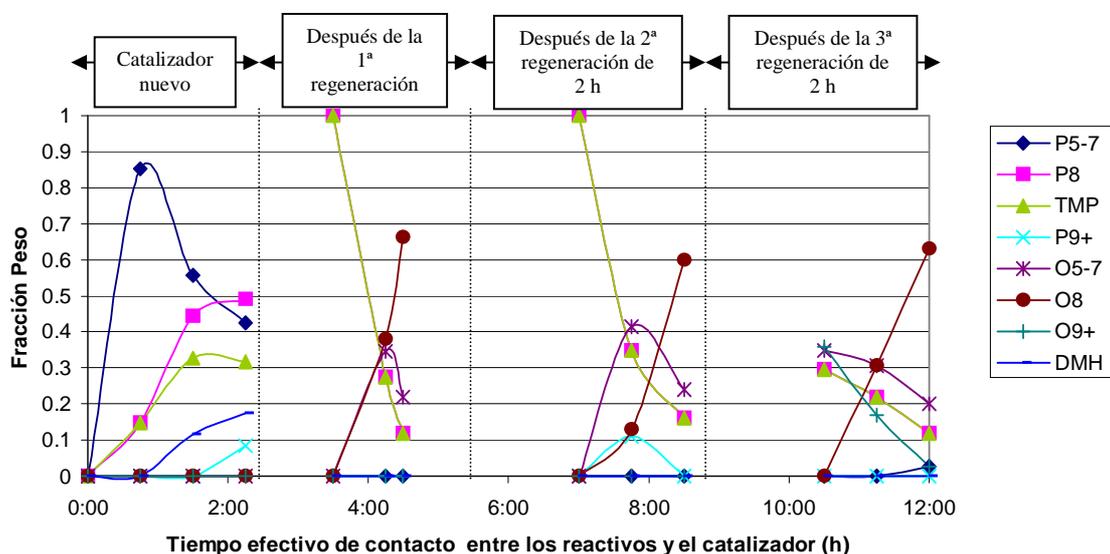


Fig. 4.10. Fracción peso de productos durante dos horas de reacción y en los sucesivos 3 ciclos de 2 h de reacción por cada 2 horas de regeneración a 350 °C.

Como se puede ver, tiempos de reacción y reactivación muy altos pueden tener como consecuencia una saturación del catalizador con compuestos que bloquean los sitios activos del catalizador y tiempos muy cortos no presentan la misma selectividad en el tiempo de reacción después de regenerar el catalizador. En la prueba a 4 horas X 4 horas de reacción – regeneración se observó un comportamiento muy similar entre el análisis de la corrida con el catalizador nuevo y después de regenerar, así que el siguiente paso fue probar distintas temperaturas de regeneración sobre un mismo catalizador. El resultado se muestra en la figura 4.11. En todas ellas solo se modificó la temperatura, la presión se mantuvo entre 65 y 70 psig y el flujo alrededor de 40 mL/min.

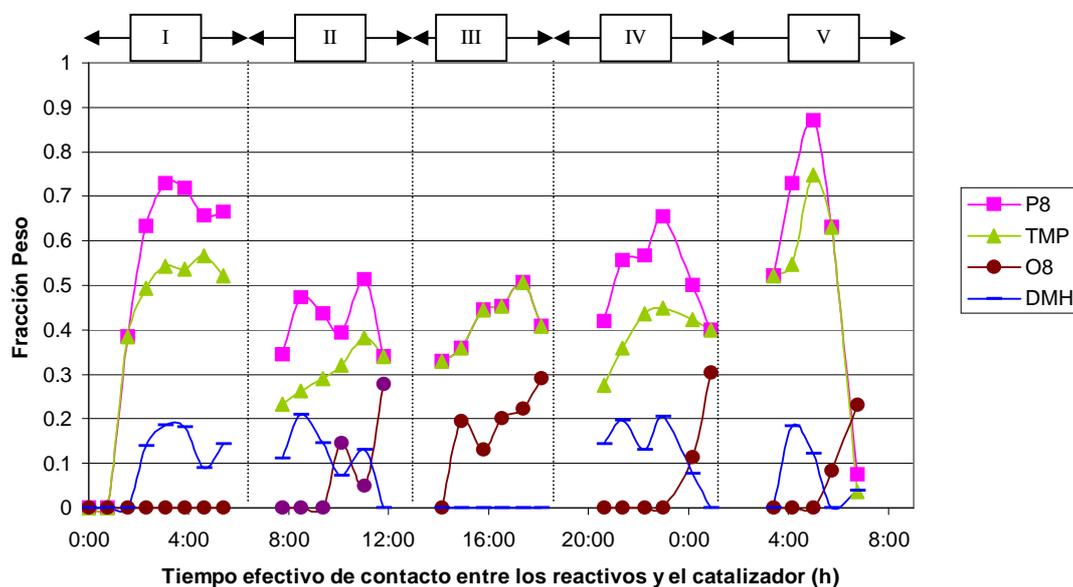


Fig. 4.11. Efecto de temperatura de regeneración para un mismo catalizador.

Los bloques con números romanos representan las diferentes condiciones previas a que se efectuara la reacción.

- I. Prueba de actividad con el catalizador nuevo.
- II. Prueba de actividad con el catalizador después de regenerar con N_2 a $T= 350\text{ }^\circ\text{C}$.
- III. Prueba de actividad con el catalizador después de regenerar con N_2 a $T= 450\text{ }^\circ\text{C}$
- IV. Prueba de actividad con el catalizador después de regenerar con N_2 a $T= 550\text{ }^\circ\text{C}$
- V. Prueba de actividad con el catalizador después de regenerar con N_2 a $T= 700\text{ }^\circ\text{C}$

En las gráficas 4.12, 4.13, 4.14 y 4.15 se muestra el comportamiento de los catalizadores regenerados a diferentes temperaturas, comparando en cada una de ellas la distribución de productos a lo largo del tiempo para cada condición de regeneración.

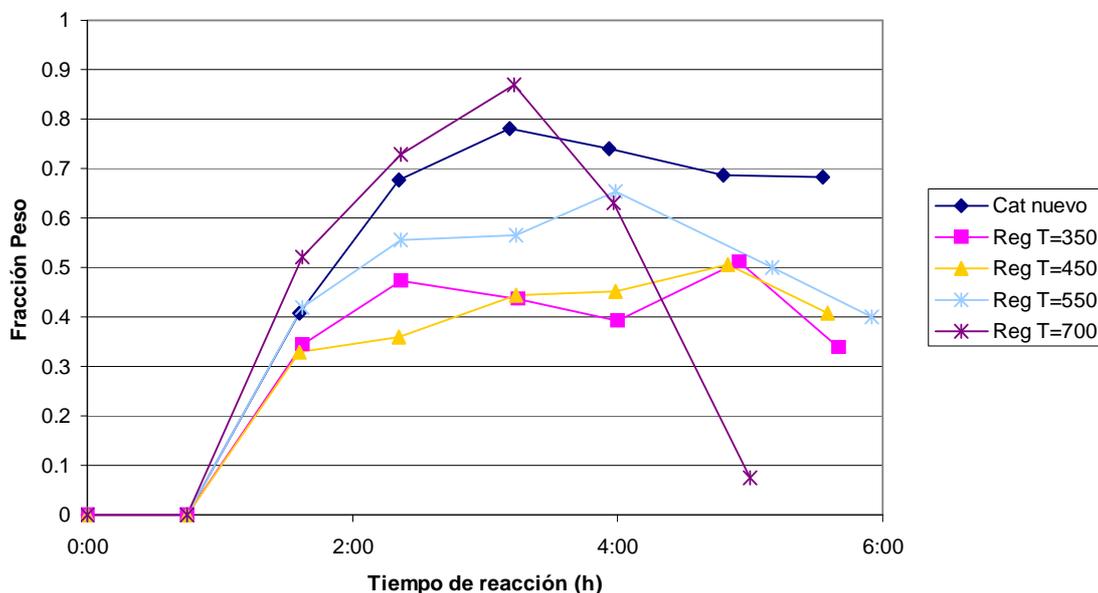


Fig. 4.12. Fracción Peso de P8s vs Tiempo de reacción, pruebas de actividad para el catalizador nuevo y después de regenerar a diferentes temperaturas.

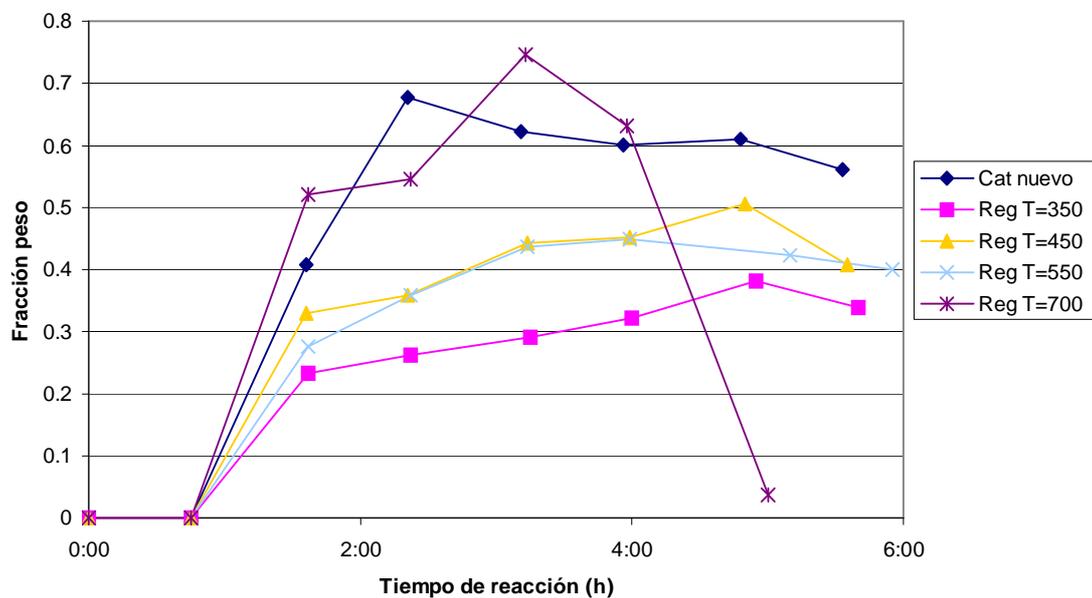


Fig. 4.13. Fracción Peso de TMPs vs Tiempo de reacción, pruebas de actividad para catalizador nuevo y después de regenerar a diferentes temperaturas.

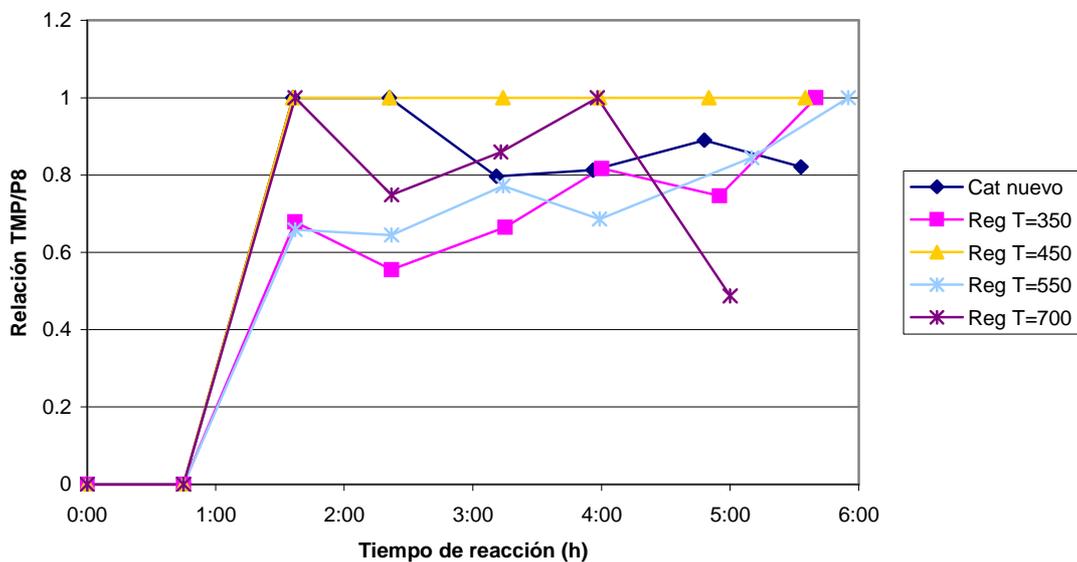


Fig. 4.14. Relación TMP/P8 vs tiempo de reacción, pruebas de actividad para catalizador nuevo y después de cada regeneración.

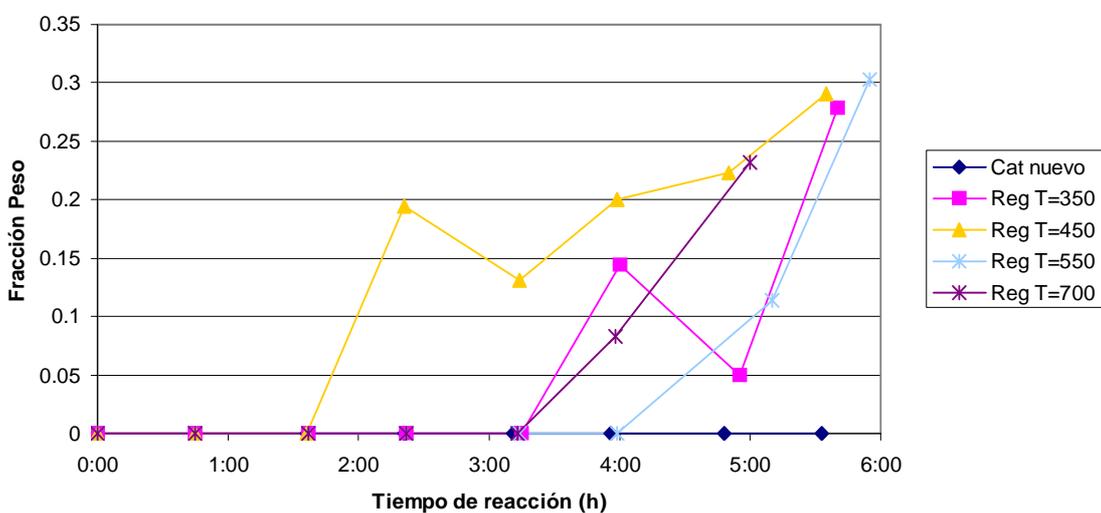


Fig. 4.15. Fracción peso de O8 vs tiempo de reacción, pruebas de actividad para catalizador nuevo y después de regenerar a diferentes temperaturas.

Se determinó que después de regenerar el catalizador a 450 °C, la cantidad de TMPs y P8s en las pruebas de actividad es casi la misma. En lo sucesivo se empleó ésta temperatura para probar la regeneración del catalizador con otra atmósfera. A continuación se muestran las pruebas de actividad en catalizadores nuevos y después de regenerar con diferentes atmósferas, la figura 4.16 muestra las pruebas de actividad regenerando con N₂ y la figura 4.17 muestra las pruebas de actividad del catalizador regenerando con H₂. En el eje superior se indica si la prueba se realizó sobre un catalizador nuevo o regenerado después de un número “n” de ciclos

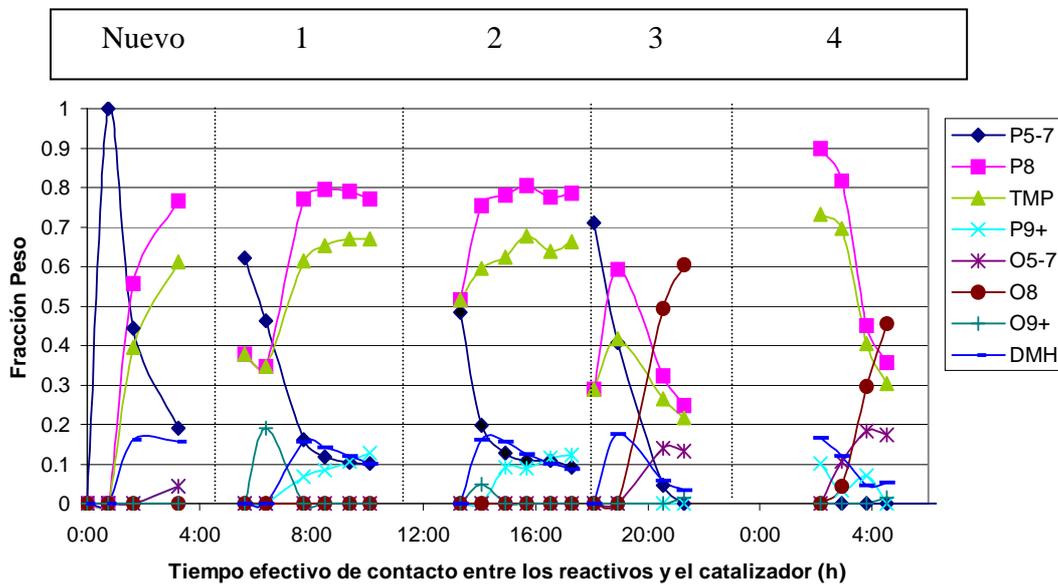


Fig. 4.16. Pruebas de actividad, catalizador nuevo y después de cada regeneración efectuada a 450 °C en una atmósfera de N₂ durante 4 h.

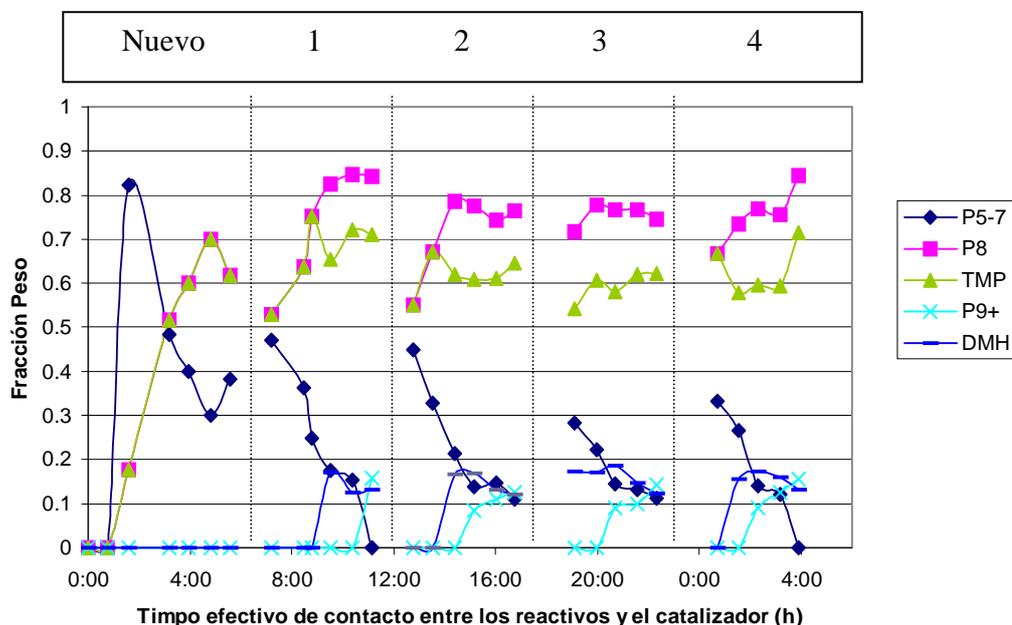


Fig. 4.17. Pruebas de actividad, catalizador nuevo y después de cada regeneración efectuada a 450 °C en una atmósfera de H₂ durante 4 h.

Se observó una mejora apreciable al emplear H₂ en lugar de N₂ como atmósfera de regeneración. La mejora fue que la composición de los productos se mantuvo uniforme en cada ciclo de regeneración – reacción.

A continuación se redujo el tiempo de reacción de 4 h a 3 ½, 3 y 2 h, el objetivo fue observar la actividad del catalizador disminuyendo el tiempo en que los reactivos estuvieron en contacto con la alúmina fluorada, los resultados se muestran en las figuras 4.18, 4.19 y 4.20.

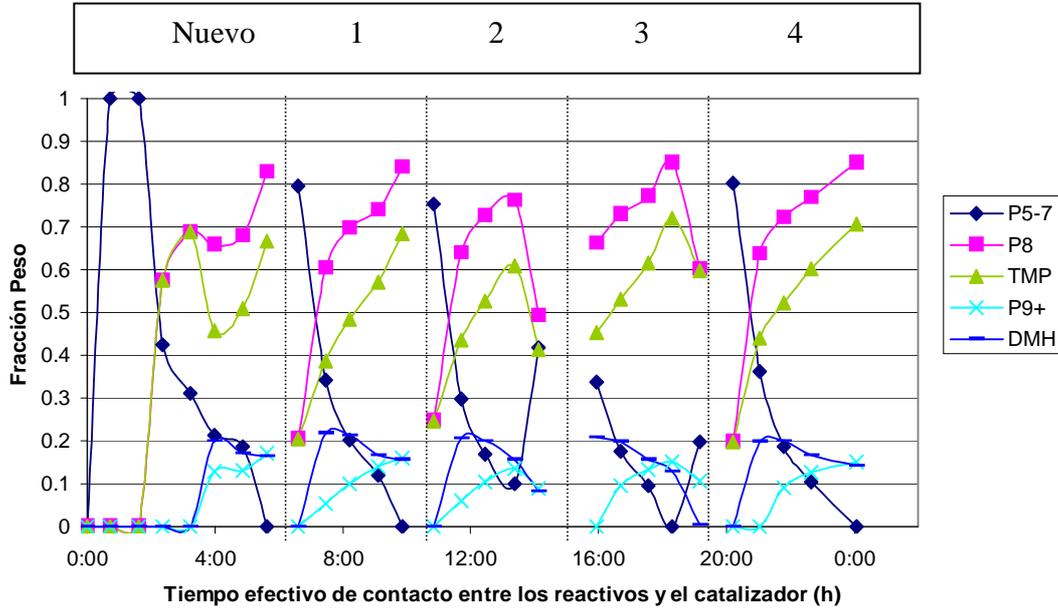


Fig. 4.18. Pruebas de actividad, catalizador nuevo y después de cada regeneración efectuada a 450 °C en una atmósfera de H₂ durante 4 h por 3 ½ horas de reacción.

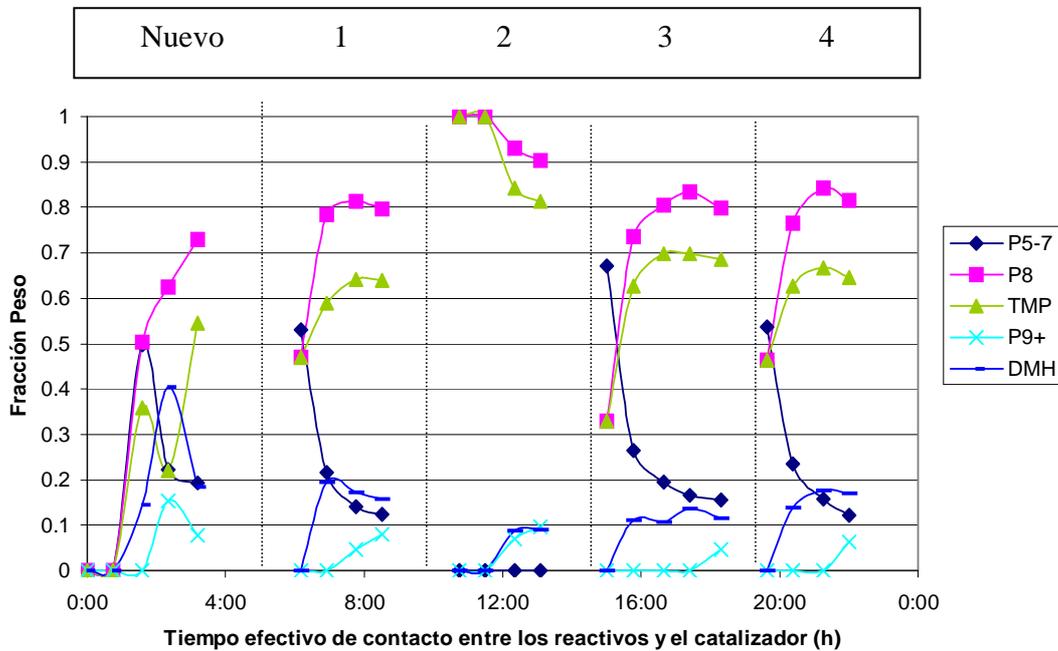


Fig. 4.19. Pruebas de actividad, catalizador nuevo y después de cada regeneración efectuada a 450 °C en una atmósfera de H₂ durante 4 h por 3 horas de reacción.

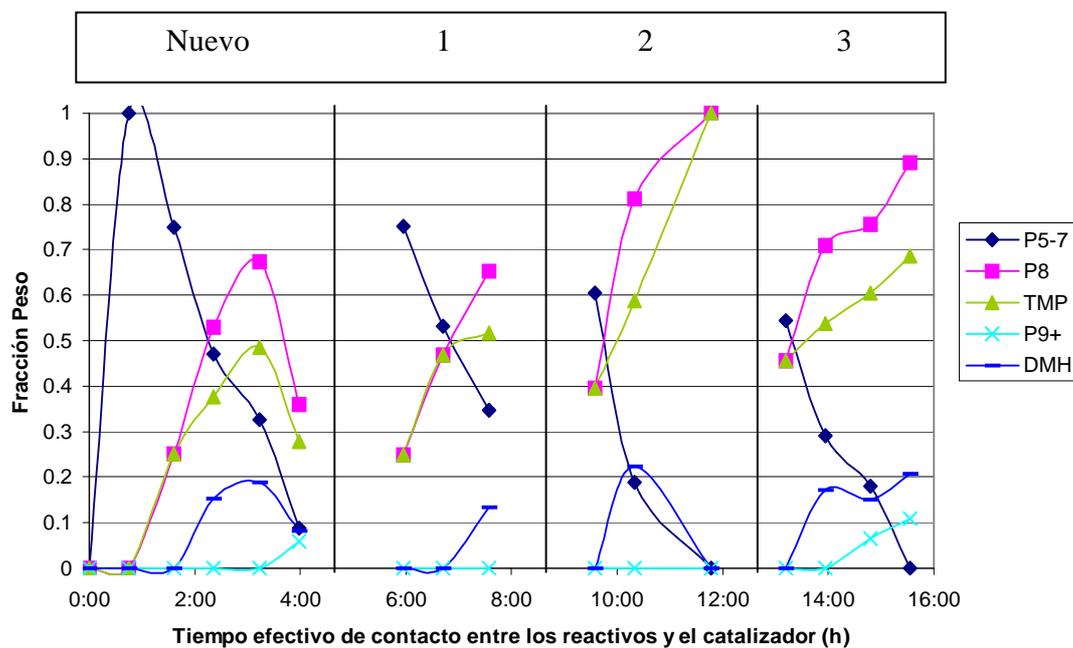


Fig. 4.20. Pruebas de actividad, catalizador nuevo y después de cada regeneración efectuada a 450 °C en una atmósfera de H₂ durante 4 h por 2 horas de reacción.

En términos generales no se observó un variación significativa en la distribución de productos, se esperaba que un menor tiempo de contacto de los reactivos con la alúmina fluorada diera una mayor cantidad de TMPs en el alquilado y se observó la misma distribución de productos en las pruebas de actividad posteriores a las regeneraciones sucesivas. A continuación se redujo el tiempo de la regeneración con el objeto de estimar un tiempo mínimo de regeneración del catalizador para obtener una distribución de productos aceptable para el propósito de la alquilación. Los resultados se muestran en las figuras 4.21 y 4.22 en las que se redujo el tiempo de regeneración a 3 y 2 h respectivamente.

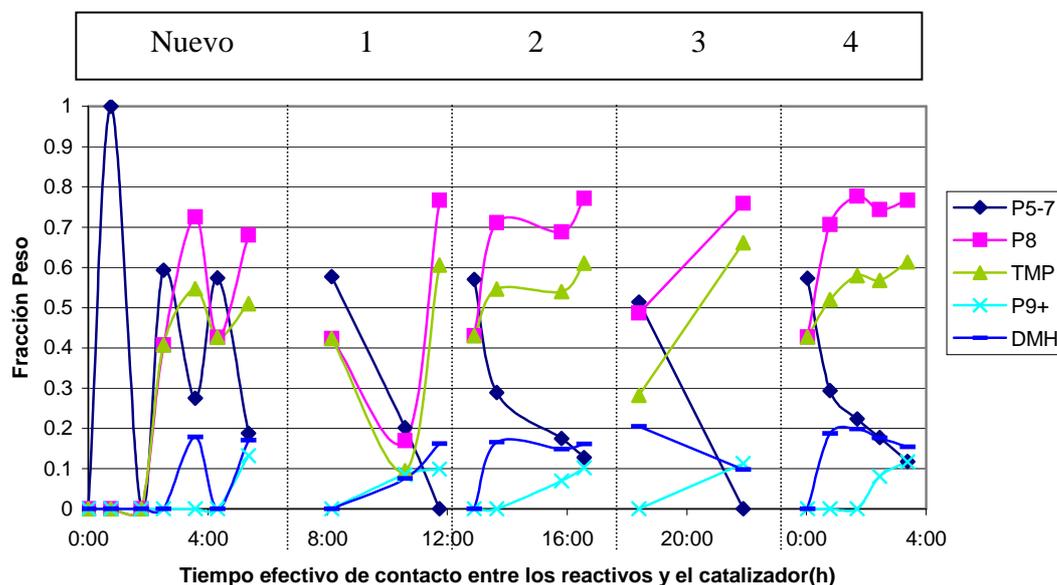


Fig. 4.21. Pruebas de actividad, catalizador nuevo y después de cada regeneración efectuada a 450 °C en una atmósfera de H₂ durante 3 h por 4 horas de reacción.

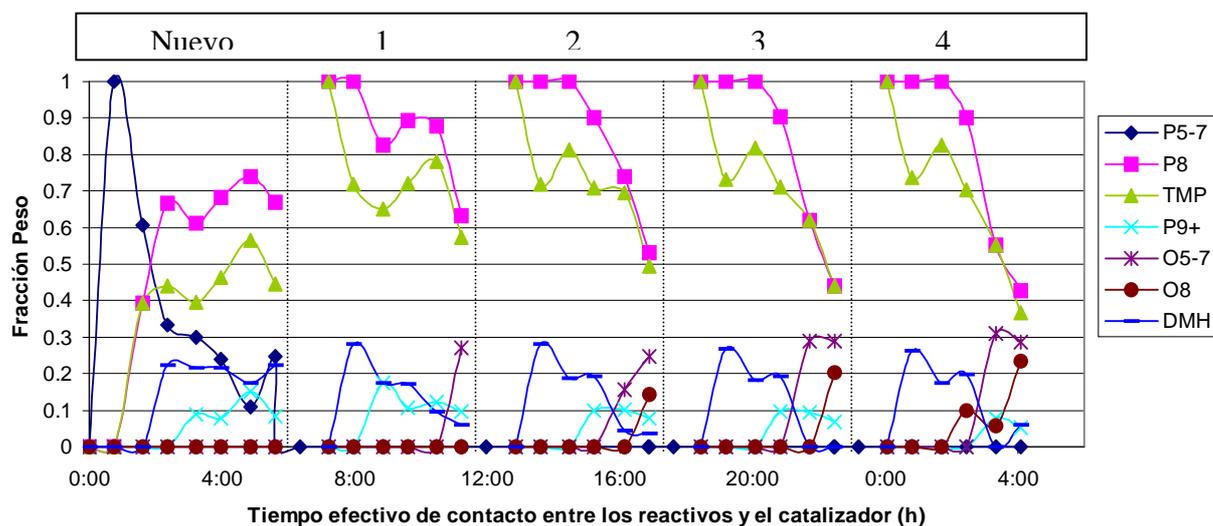


Fig. 4.22. Pruebas de actividad, catalizador nuevo y después de cada regeneración efectuada a 450 °C en una atmósfera de H₂ durante 2 h por 4 horas de reacción.

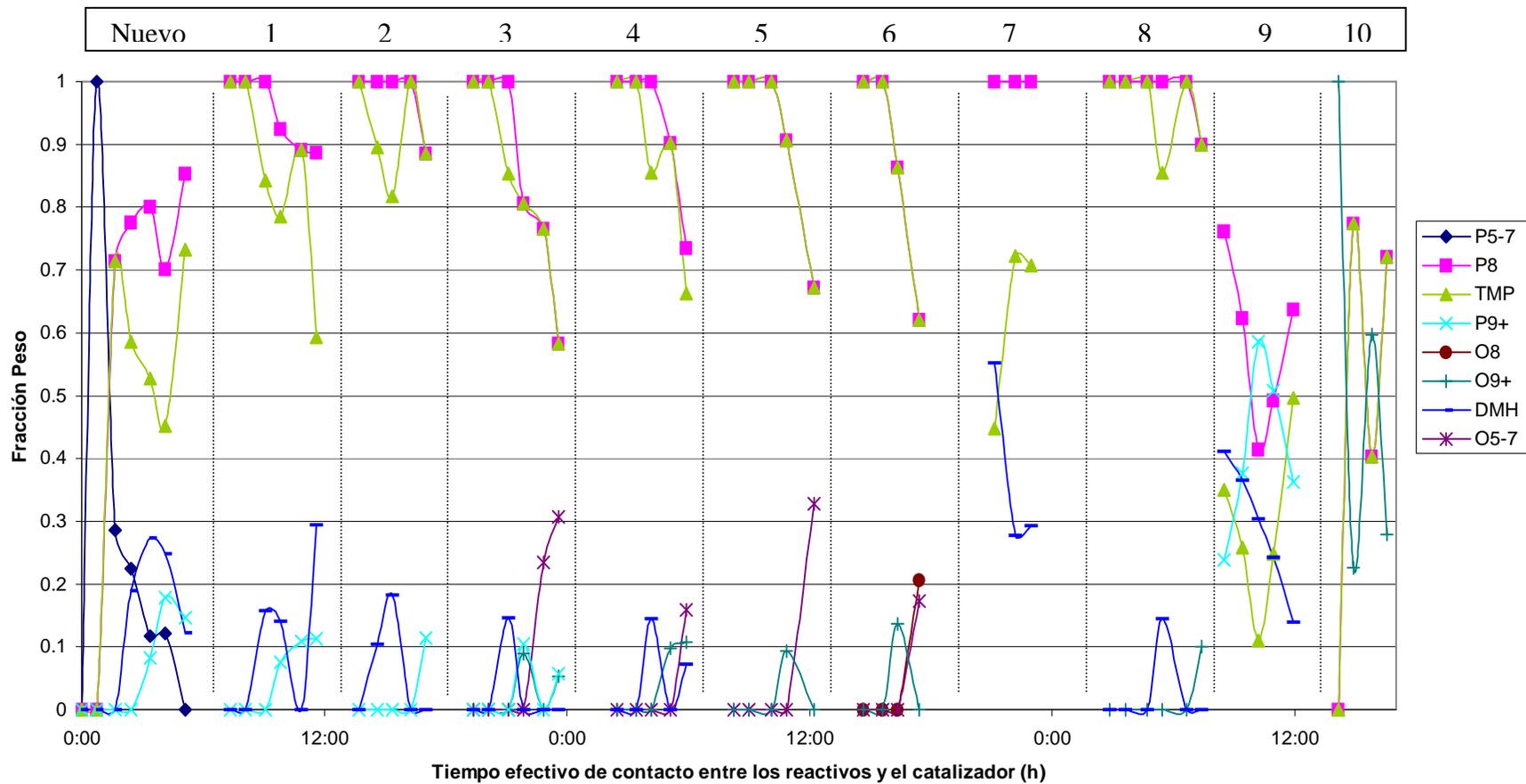


Fig. 4.23. Pruebas de actividad, catalizador nuevo y después de cada regeneración efectuada a 450 °C e n una atmósfera de H₂ durante 2 h por 4 horas de reacción, 10 ciclos continuos de regeneración - reacción.

4.4. Caracterización del sólido

Para las pruebas de área específica, volumen de poro y tamaño de poro se empleo el equipo Autosorb-1 de Quantachrome, el cual realiza las isotermas de adsorción-desorción (a 77 K) midiendo el volumen de nitrógeno adsorbido a diferentes presiones. Cada muestra fue pretratada a 300 °C durante 30 min antes de su análisis. En la tabla 4.4 se muestran los resultados de área BET, volumen de poro y diámetro de poro de los catalizadores preparados a distintas temperaturas de calcinación y con diferente contenido de flúor, de cuatro muestras antes de ser usadas en reacción.

Tabla 4.4.

Tcalc (°C)	%F nominal	n°F experimental (EDS)	Area específica (m ² /g)	Volumen de poro (cc/g)	Diámetro de poro (Å)
700	4	1.698	1.08E+02	4.39E-01	1.64E+02
500	4	1.487	1.72E+02	4.64E-01	1.08E+02
500	2.5	1.303	1.78E+02	4.60E-01	1.03E+02
700	2.5	1.021	1.07E+02	4.43E-01	1.66E+02

La desorción a temperatura programada (TPD) es una técnica de análisis en la que a un sólido se adsorbe amoníaco en la superficie a temperatura ambiente y posteriormente se desorbe el amoníaco químicamente adsorbido calentando la muestra en una celda de cuarzo con una rampa de calentamiento hasta una temperatura determinada. El Chembet-3000 de Quantachrome Corporation realiza la medición de los productos desorbidos de la superficie del catalizador midiendo la conductividad del gas con el que se desorbe la muestra, la medición emite una señal en milivolts y esta señal es registrada junto con la temperatura de la celda. Con el par de datos de Temperatura y señal se realiza una gráfica y el área bajo esta curva corresponde proporcionalmente al número total de sitios ácidos del sólido. Los sitios ácidos se clasifican en referencia a la temperatura de desorción en sitios de acidez débil (25-200 °C), sitios de acidez media (200-400 °C) y sitios de acidez fuerte (>400 °C). Mediante quimisorción en el Autosorb-1 se determinó el número total de sitios ácidos (NTSA) para cada uno de los catalizadores sin usar. Mediante desorción a temperatura programada (TPD) se determinó la distribución de sitios ácidos para los catalizadores preparados con distinto contenido de flúor y distinta temperatura de calcinación. Para la realización del TPD se programó una rampa de 10 °C/min y se calentó la muestra hasta alcanzar 700 °C. Los resultados se muestran en la tabla 4.5.

Tabla 4.5.

Tcalc (°C)	%F nominal	n°F experimental (EDS)	NTSA (μmol NH ₃ /g)	Acidez débil (25 - 200 °C)	Acidez media (200 - 400 °C)	Acidez fuerte (>400 °C)
700	4	1.698	1.319E+02	9.00	45.61	45.39
500	4	1.487	1.812E+02	18.57	42.08	39.34
500	2.5	1.303	2.104E+02	19.69	46.64	33.68
700	2.5	1.021	1.589E+02	19.22	44.25	36.53

En la tabla 4.6 se compara el catalizador nuevo (ALF25500) con catalizadores gastados y regenerados bajo diferentes condiciones, mostrando área específica, volumen de poro y diámetro de poro. Todos los catalizadores fueron preparados bajo las mismas condiciones (calcinados a 500 °C y con 2.5 %F nominal).

Tabla 4.6.

Muestra	Area específica (m ² /g)	Volumen de poro (cc/g)	Diámetro de poro (Å)	Características
ALF25500	1.78E+02	4.60E-01	1.03E+02	Al ₂ O ₃ Camen química, sin usar
BOB043	1.08E+02	2.79E-01	1.03E+02	Al ₂ O ₃ Camen química, cat reg c/ N ₂ y gastado (4 ciclos de racción-regeneración de 4 h x 4h)
BOB048	1.28E+02	3.08E-01	9.60E+01	Al ₂ O ₃ Camen química, cat reg c/ H ₂ y gastado (4 ciclos de racción-regeneración de 4 h x 4h)
BOB035	1.34E+02	3.19E-01	9.56E+01	Al ₂ O ₃ Camen química, cat gastado
BOB078	1.42E+02	4.27E-01	1.20E+02	Al ₂ O ₃ Camen química, cat reg c/ H ₂ y gastado (10 ciclos de racción-regeneración de 4 h x 2h)

La termogravimetría (TGA) es una técnica en la que se pesa una cantidad de muestra, se eleva la temperatura de la misma mediante una rampa de calentamiento en una atmósfera controlada a determinado flujo y se registra la masa de la muestra, obteniendo una serie de datos masa-temperatura. Estos datos son graficados y nos permiten determinar la pérdida de masa por incremento de temperatura debido a la desorción de especies de la superficie del catalizador. En los resultados de TGA se espera determinar la masa de éstas especies con el objeto de encontrar la cantidad de masa acumulada en el catalizador, posiblemente en forma de coque. El análisis de termogravimetría se realizó en el laboratorio de Análisis Térmico de la USAI² con un equipo STAR System de Mettler Toledo y las muestras fueron analizadas en una atmósfera de oxígeno seco con un flujo de 25 mL/min hasta 750 °C. Los resultados se ilustran en la tabla 4.7.

Tabla 4.7.

Muestra	Perdida de masa %	Características
ALF25500	2.476	Al ₂ O ₃ Camen química, sin usar
BOB043	5.211	Al ₂ O ₃ Camen química, cat reg c/ N ₂ y gastado (4 ciclos de racción-regeneración de 4 h x 4h)
BOB048	3.265	Al ₂ O ₃ Camen química, cat reg c/ H ₂ y gastado (4 ciclos de racción-regeneración de 4 h x 4h)
BOB032	5.225	Al ₂ O ₃ Camen química, cat gastado
BOB093	3.654	Al ₂ O ₃ Camen química, cat reg c/ H ₂ y gastado (10 ciclos de racción-regeneración de 4 h x 2h)
BOB078	7.561	Al ₂ O ₃ Camen química, cat reg c/ N ₂ (10 ciclos de racción-regeneración de 4 h x 2h)
BOB043R	3.119	Al ₂ O ₃ Camen química, cat reg c/ N ₂ (5 ciclos de racción-regeneración de 4 h x 4h)
BOB048R	1.318	Al ₂ O ₃ Camen química, cat reg c/ H ₂ (5 ciclos de racción-regeneración de 4 h x 4h)

² Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación, Facultad de Química, UNAM.

Capítulo 5 Análisis de resultados

5.1. Condiciones de preparación de catalizador

Como características en común, para los cuatro lotes preparados de catalizador, al inicio de la reacción se encontró como primer producto el 2-metilbutano y conforme avanzó el tiempo se encontraron otras parafinas de 5 a 7 carbonos clasificadas como P5-7. Estas a su vez disminuían en proporción a lo largo del tiempo y desaparecían al final del tiempo de muestreo.

Para todos los casos comienzan a aparecer a la 1 h y 15 min. olefinas de 8 carbonos, O8. Después de un tiempo de 4 horas la composición de la mezcla de productos fue en su mayoría O8s posiblemente con trazas de P9+. Estos últimos comienzan a aparecer alrededor de los 50 min., alcanzan una composición máxima alrededor de las 2 h y al cabo de 4 h desaparecen o ya no son fácilmente identificables.

Comparando la actividad y la selectividad para las diferentes condiciones de preparación de catalizador, se encontró que de todos ellos se obtiene una composición máxima de P8s después de una hora de reacción. Las parafinas de 8 carbonos P8 aparecen a los 15 min. de reacción y van desapareciendo al final de la reacción para los lotes con 4% de flúor pero permanecen aunque en baja concentración para los lotes con 2.5 % de flúor. De la mezcla de P8 cabe destacar que en su mayoría se trata de dimetilhexanos, DMH, le siguen en proporción los metilheptanos, MHP y por ultimo los trimetilpentanos, TMP. En cuanto a selectividad se encontró que el catalizador calcinado a 500 °C y con 2.5 % peso de flúor nominal llega a tener una concentración máxima de TMPs de 16% peso de la mezcla de productos, mientras que el catalizador con la misma cantidad nominal de flúor pero calcinado a 700 °C tiene una concentración máxima de TMPs menor al 6% en peso de la mezcla de productos.

La actividad del catalizador es inestable durante la experimentación. Las reacciones de oligomerización aparentemente se efectúan desde el momento en que el reactivo entra en contacto con el catalizador. La presencia de P5-7 revela la presencia de reacciones de cracking y desproporción en las primeras etapas de la reacción. La presencia de P9+ en un intervalo de la experimentación, así como la presencia de O5-7 y O9+ indica que se llevan a cabo reacciones de oligomerización y que posiblemente sean sucedidas por reacciones de cracking y desproporción. A lo largo del experimento también se encontró evidencia de la presencia de reacciones de isomerización entre las diferentes parafinas de 8 carbonos, de tal manera que a partir del 2,2,4 trimetilpentano se obtienen otros trimetilpentanos. También el buteno se isomeriza ya sea como olefina o como carbocatión interviniendo en la alquilación con el isobutano.

Los productos de interés, los trimetilpentanos, solo se obtienen en un intervalo corto de tiempo. La ligera aparición de TMP revela que se efectúa la reacción de alquilación esperada, sin embargo el catalizador pierde actividad hacia este mecanismo y la desaparición de estos compuestos se pone en evidencia al cabo de 2 horas.

5.2. Cambio de mezcla de reactivos

El cambio de la mezcla de isobutano–2-buteno por la mezcla isobutano–isobuteno trajo como consecuencia los siguientes resultados. La actividad del catalizador se extendió de casi 2 horas para la primera mezcla de reactivos a 7 horas para la segunda mezcla (6 horas considerando que durante la primera hora no registran picos diferentes a los de los reactivos y 2-metilbutano). También el cambiar la mezcla de reactivos mejoró la selectividad de la reacción, durante este tiempo el principal producto es 2,2,4-trimetilpentano (50-60 %), le siguen 2-metilbutano (descendiente de 50-15 %), 2-5 dimetilhexano (8-17 %) y 2,2,4 trimetilhexano (7-15%). A partir de las 7 horas de reacción la distribución de productos cambia debido a la pérdida de actividad del catalizador produciéndose en su mayoría olefinas de 8 carbonos O8 (42-61 % ascendente) y en segundo lugar olefinas de 9 o mas carbonos O9+ (16-27 % ascendente). Le siguen en proporción olefinas de 5 a 7 carbonos O5-7, el 2,2,4 trimetilpentano y algunas parafinas de 9 o mas carbonos P9+, la proporción de estos últimos tres es menor al 10 % de la mezcla de productos y van disminuyendo en el tiempo lo cual se ilustra en la figura 4.8 cuando la reacción se efectuó durante 24 h. Es evidente que durante las primeras 7 horas de reacción la selectividad hacia los productos de alquilación es buena y al cabo de este tiempo la selectividad cambia hacia productos de oligomerización como son las olefinas de 8 a 12 carbonos.

5.3. Ciclos de regeneración

El primer paso fue tratar de regenerar el catalizador en el momento en el que pierde selectividad hacia TMPs, es decir 7 horas a partir del tiempo en el que empiezan a circular reactivos y la reacción se lleva a cabo a temperatura y presión constante. El resultado no fue satisfactorio ya que el análisis cromatográfico durante la regeneración demostró que había desorción de compuestos de 12 o más carbonos y al cabo del tiempo de regeneración (7 y 20 horas en dos pruebas distintas) el catalizador no recupera su actividad ni la selectividad.

Dados los resultados se propuso reducir el tiempo de reacción a 4 horas, regenerar por el mismo tiempo y volver a probar si la actividad y la selectividad no cambiaban. La selectividad hacia TMPs disminuyó, hay una mayor cantidad de parafinas P5-7 además en poco tiempo se empiezan a formar olefinas O8, por lo que es probable que haya menos sitios para alquilación y se realice la dimerización así como el cracking de compuestos con mayor número de carbonos. Sin embargo la concentración de P8s y específicamente de TMPs se mantuvo constante durante la reacción en el catalizador regenerado, lo cual es un resultado aceptable.

En un catalizador nuevo el tiempo efectivo en el que hay una concentración más o menos estable es de 6 horas aproximadamente después de la primera hora de contacto entre los reactivos y el sólido, durante la primera hora el principal componente de la mezcla es el 2-metil butano. Por ello se pensó que podrían realizarse tres ciclos de 2 X 2 horas de reacción-regeneración, así el tiempo efectivo en el que el reactivo presentaría actividad sobre el catalizador sería en suma las seis horas iniciales. La realidad fue que el catalizador perdió su actividad mucho más rápido y aunque la selectividad al inicio es mayor hacia el 2,2,4-trimetilpentano, su concentración disminuye en el tiempo y en su lugar se obtienen olefinas O9+, O8 y olefinas O5-7.

Aparentemente cuando se eleva la temperatura de reactivación mejora la selectividad del catalizador, o al menos así se observa en las gráficas de las figuras 4.12 y 4.13, y esto podría explicarse debido a que algunos compuestos se desorben de la superficie del catalizador y los que no logran desorberse bloquean los sitios que propician otras reacciones diferentes a la alquilación. Inclusive al realizar las pruebas de actividad en el catalizador regenerado a 700 °C se obtuvo una concentración mayor de P8s y de TMPs. Sin embargo el tratamiento que se le da al catalizador al llevarlo a altas temperaturas propicia la formación de carbón, dado que especies fuertemente adsorbidas no se desorben por el simple aumento de temperatura, la evidencia de esto es que mediante el análisis cromatográfico y del detector de masas durante la reactivación se desorben compuestos olefínicos ramificados de entre 12 y 24 carbonos. Lo más correcto debió ser el hacer pruebas de actividad a catalizadores regenerados a partir de un solo catalizador usado para reacción, cada prueba después de regenerar a diferentes temperaturas.

Visualmente el catalizador al ser extraído del reactor, después de una regeneración a temperaturas altas, tiene un aspecto que va de café claro a negro dependiendo de la temperatura de regeneración. Con el fin de evitar al máximo la formación de carbón se concluyó el utilizar la temperatura mínima de regeneración que diera resultados satisfactorios. Las pruebas de actividad posteriores a la regeneración a 450 °C y 550 °C demostraron que la composición de P8s y TMPs durante las 6 horas de reacción fueron muy similares para estas dos temperaturas de regeneración. Después de regenerar a 450 °C, las pruebas de actividad demostraron que la cantidad de TMPs y P8s fue la misma, es decir, no se obtuvieron DMHs como se muestra en la figura 4.14 que relaciona TMPs/P8s. La figura 4.15 demuestra que durante la reacción en los catalizadores regenerados se producen O8s, del catalizador regenerado a 450 °C se obtiene mayor proporción de olefinas, mientras que del catalizador regenerado a 550 °C solo se obtienen olefinas al final de la reacción. No obstante se cree que la presencia de olefinas pueda deberse a residuos de las reacciones y reactivaciones que le precedieron, ya que todas las pruebas de temperatura de regeneración se realizaron sobre un mismo catalizador y se fue incrementando la temperatura de regeneración sucesivamente después de cada prueba de actividad. Finalmente la temperatura de regeneración empleada en las pruebas subsecuentes fue de 450 °C, el criterio de selección fue la baja presencia de dimetilhexanos y la estabilidad del catalizador durante la prueba de actividad. Adicionalmente, como se mostró en las pruebas siguientes, no hubo una cantidad importante de olefinas de cualquier tipo en las pruebas de actividad después de regenerar el catalizador.

En algunas de las referencias citadas [19,46,49 y 58], se hace alusión al hidrógeno como atmósfera de regeneración para catalizadores zeolíticos obteniendo buenos resultados. Es por ello que se realizaron pruebas de actividad sobre catalizadores regenerados con diferentes atmósferas de regeneración. Los resultados demostraron que la proporción de P8s y TMPs en la mezcla de productos fue muy similar después de regenerar con hidrógeno o con nitrógeno, pero se observó mayor estabilidad en el catalizador regenerado con hidrógeno. Por estabilidad se entiende que la composición de productos a la salida del reactor no varía significativamente en cada ciclo de regeneración – reacción y propiamente durante la reacción.

Cuando se modificó la duración de la reacción y de la regeneración del catalizador para cada ciclo en las diferentes pruebas se obtuvieron resultados muy similares entre sí. Una disminución en el tiempo de contacto entre los reactivos y el sólido nos llevaría a pensar que éste podría ser activo durante un mayor número de ciclos. Por el contrario una disminución en el tiempo de regeneración nos llevaría a pensar que el catalizador se desactivaría más fácilmente en cada ciclo y después de un cierto número de ciclos el catalizador llegaría a desactivarse por completo. Aunque los resultados son muy similares entre sí se pueden hacer algunas observaciones. Cuando se mantuvo constante el tiempo de regeneración de 4 horas y se disminuyó el tiempo de reacción se observó en las pruebas de actividad que la cantidad de P5-7s incrementaba. Cuando el catalizador es nuevo es frecuente encontrar P5-7s que van disminuyendo en proporción a medida que avanza la reacción. Es probable que los sitios activos que favorecen la formación de estas parafinas de cadena corta se encuentren libres, como al inicio de la reacción, después de cada regeneración. Por otro lado, se esperaba que la actividad del catalizador se modificara drásticamente disminuyendo el tiempo de regeneración, no obstante la actividad y la selectividad fueron muy buenas obteniendo grandes cantidades de P8s y TMPs en la mezcla de productos después de cada regeneración. Solo se observó, en la prueba de 2 horas de regeneración por cada 4 horas de reacción (Fig. 4.22), que después de regenerar ya no se obtenían P5-7s, pero si se encontraban algunas cantidades de olefinas del tipo O5-7s, posiblemente algunos sitios activos que favorecían la formación de parafinas cambiaron y en su lugar se obtenían olefinas.

La prueba más extensiva fue realizando diez ciclos consecutivos de regeneración – reacción, realizándose la regeneración durante 2 h y la reacción durante 4 h (Fig. 4.23). En esta prueba se esperaba el agotamiento del catalizador hasta dejarlo inactivo completamente. Se observó un comportamiento estable durante los primeros 6 ciclos y en el 8vo ciclo. En el 7mo ciclo se observó como irregular una cantidad importante de DMHs (40 %peso de la mezcla de productos), al igual que en el 9no. Otra particularidad del 9no ciclo es la cantidad importante de P9+ (50-60% de la mezcla de productos). Finalmente en el 10mo ciclo se observó la formación de olefinas de 12 o más carbonos que no se manifestaron en los ciclos anteriores. Se cree que la regeneración en el noveno ciclo, previo a la prueba de actividad, fue deficiente, ya sea por un error en la temperatura, en el flujo de hidrógeno o por una disminución en el tiempo de regeneración. La razón para pensar esto es que se observa un comportamiento muy estable a lo largo de los ciclos y a pesar de la caída repentina de la concentración de los productos de interés en este noveno ciclo, se esperaría que el catalizador fuese desactivándose poco a poco a lo largo del tiempo y que en cada ciclo disminuyera la actividad y la selectividad del catalizador hacia los productos de alquilación. Sin embargo en el 10mo ciclo se observó un incremento en la proporción de P8s y TMPs con respecto al ciclo anterior. Se piensa que la producción de las especies olefinicas (O9+) se debe a un cambio en la superficie del catalizador, probablemente por el bloqueo de sitios activos por especies no desorbidas durante la regeneración.

5.4. Descripción de la superficie del catalizador

En el análisis de las propiedades físicas en los catalizadores nuevos se encontró que hay una tendencia de incremento del área específica a medida que disminuye el porcentaje elemental de flúor en la alúmina fluorada, a excepción del catalizador con 1.021 %F elemental; el diámetro de poro, en cambio, tiende a decrecer al disminuir el porcentaje elemental de flúor a excepción del catalizador mencionado anteriormente; el volumen de poro no se ve afectado significativamente. El catalizador calcinado a 500 °C y con un porcentaje de flúor experimental (mediante EDS) de 1.303 %F posee el área específica mayor, no existe variación significativa en el volumen de poro pero sí en el radio promedio de poro, siendo el menor para este catalizador.

En las propiedades químicas se encontró que el NTSA aumenta a medida que disminuye el porcentaje de flúor elemental a excepción del catalizador con 1.1021 %F, la distribución de acidez no presenta cierta tendencia pero los resultados demuestran que el catalizador calcinado a 500 °C y con 1.303 %F elemental posee el mayor NTSA (210.4 μmol de NH_3/g) y el mayor número de sitios de acidez media y débil.

También los catalizadores gastados fueron analizados y se encontró que tanto el área específica como el volumen de poro disminuye en los catalizadores gastados y regenerados con respecto al catalizador no usado. Mediante TGA se determinó la pérdida de masa en catalizadores gastados y regenerados y todos perdieron mayor masa a la que pierde el catalizador no usado. Se cree que la pérdida de masa en el catalizador no usado, por el rango de temperaturas en que se presenta este fenómeno, se debe a desorción de agua del medio ambiente. El catalizador con mayor pérdida de masa fue el catalizador que fue sometido a una mayor cantidad de ciclos regenerativos, le sigue el catalizador gastado por efectuar el paso de los reactivos sobre el catalizador durante 24 horas, mientras que el catalizador gastado mediante este procedimiento por 4 horas perdió un cantidad menor en masa. Entre un catalizador regenerado con nitrógeno y un catalizador regenerado con hidrógeno se observó que el primero pierde un cantidad mayor en masa, es decir se desorben más compuestos del primero que del segundo. En general se observó desorción de compuestos de la superficie del catalizador en un intervalo de 100 °C a 700 °C.

Muchos autores han propuesto los mecanismos mediante los cuales se desactivan los catalizadores para alquilación [25,46,49, 52 y 53]. Feller et al [49], proponen que los depósitos se traten de una mezcla compleja de alcanos, alquenos, compuestos cíclicos no aromáticos y aromáticos, todos ellos con ramificaciones y en el rango de C12-C35. Otros autores han medido parámetros cinéticos en zeolitas [46 y 53], determinando que existe una fuerte competencia entre la reacción de alquilación y la reacción de oligomerización. Klingman et al [52], mencionan que la desactivación no solo se debe el bloqueo de sitios activos, sino que también al crecimiento de estos oligómeros que posteriormente bloquean los poros. Simpson et al [53], mencionan que la desactivación del catalizador es el problema más crítico asociado a la alquilación catalizada por sólidos ácidos. También menciona que la principal meta en cualquier proyecto de investigación en alquilación sobre sólidos ácidos debe ser cómo minimizar la rapidez de desactivación del catalizador. Ésta quizás sea la observación más importante para los proyectos que se realicen más adelante sobre esta línea de investigación.

Referencias

57. M.F. Simpson, J. Wei and S. Sundaresan (1996), Kinetic Analysis of Isobutane/Butene Alkylation over Ultrastable H-Y Zeolite, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 3861-3873.
58. A. Platon and W.J. Thomson (2005), Solid Acid Characteristics and Isobutane/Butene Alkylation, *Appl. Catal. A: Gen.*, 282, 93-100.

CONCLUSIONES

Conclusiones

De las diferentes condiciones de preparación se puede decir que el catalizador calcinado a 500 °C presenta una actividad ligeramente mayor, es decir, el tiempo durante el cual se identifican TMPs a lo largo de las corridas es mayor. También para estos catalizadores hubo un máximo de concentración de TMPs mayor comparado con los catalizadores calcinados a 700 °C. En cuanto al porcentaje de flúor en la alúmina, el catalizador que tuvo un incremento en la composición de TMPs (en el máximo) fue el que tiene 2.5 % F en la alúmina fluorada. El incremento de uno comparado con el otro no es muy significativo, en el máximo, 13.9 y 16.6 % de TMPs para $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-4F}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2.5F}$ respectivamente.

Por otro lado, en ninguna de las corridas con isobutano y 2-buteno, se alcanzó una composición importante de TMPs en la mezcla gaseosa de productos. Aún en la etapa en la que el catalizador presentó actividad hacia alquilación la composición de TMPs fue en su máximo de un 16.6 % y no se mantuvo a lo largo de la reacción. Lo que sí se consiguió fue una composición mayoritaria de C8s en la mezcla de productos, desafortunadamente de estos la mayoría son olefinas, le siguen los DMHs y P9+.

Una aportación importante de esta tesis fue la realización de pruebas de actividad con una mezcla diferente de reactivos. El cambio de reactivos de isobutano – 2-buteno a la mezcla isobutano – isobuteno no solo es notorio sino que además es muy importante para el posterior desarrollo de pruebas experimentales. Se incrementó la actividad, mejoró notablemente la selectividad y se justifica la posibilidad de regenerar el catalizador cuando pierde su actividad para hacer pruebas de actividad posteriores y así diseñar un proceso cíclico de reacción-regeneración-reacción.

Se determinó mediante la experimentación que a temperaturas altas de regeneración (700 °C) se obtenía una mayor producción de isoparafinas, específicamente trimetilpentanos. Sin embargo, la actividad del catalizador decrecía más rápidamente y se perdía la selectividad hacia las isoparafinas en periodos cortos. La temperatura de regeneración óptima fue la de 450 °C, las pruebas de actividad demostraron que la composición de productos se mantenía estable por un periodo de 4 horas después de regenerar el catalizador gastado, además el catalizador regenerado es mucho más selectivo en cuanto a la producción de trimetilpentanos ($\text{TMP/P8} = 1$), sin mencionar que la cantidad de parafinas de 8 carbonos siempre es mayor al 30% en masa de la mezcla gaseosa de productos.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en los ciclos de reacción-regeneración nos llevaron a pensar que existen especies fuertemente adsorbidas en la superficie del catalizador y que difícilmente serán desorbidas mediante el aumento de temperatura en una atmósfera inerte. Por ello se hicieron pruebas de actividad regenerando con una atmósfera de hidrógeno. Algunos autores proponen la reactivación en zeolitas empleando hidrógeno [19,46,49 y 53].

En las pruebas experimentales realizadas se encontró que la actividad del catalizador puede recuperarse de mejor manera empleando hidrógeno como corriente de regeneración que cuando se emplea nitrógeno, además de mejorar la selectividad hacia trimetilpentanos. También se encontró que la duración de los ciclos daba excelentes resultados en cuanto a actividad y selectividad si la reacción se realiza por 4 horas y la regeneración subsecuente tiene la misma duración. No obstante si se reduce el tiempo de regeneración a 2 horas los resultados siguen siendo satisfactorios.

El análisis mediante el detector de masas durante la regeneración y algunas pruebas de termogravimetría realizadas a catalizadores gastados y regenerados – gastados después de un cierto número de ciclos demuestran que es posible que existan compuestos que obstruyen los sitios activos del catalizador.

Se propone para el estudio experimental de la alquilación de isobutano con butenos sobre alúmina fluorada diseñar experimentos específicos para la detección de todos los productos a la salida del reactor, ya que sólo se analizó la corriente gaseosa a la salida del reactor. También se propone el diseño de pruebas de actividad sobre catalizadores regenerados a diferentes temperaturas a partir de un catalizador gastado. Esto con el fin de determinar la temperatura más adecuada para efectuar una serie de regeneraciones sucesivas.

Anexos

Glosario:

Adsorción: Es el fenómeno de acumulación de especies químicas sobre una superficie; la especie que se adsorbe se denomina adsorbato y el material sobre el cual lo hace se denomina adsorbente o sustrato. El fenómeno contrario se denomina desorción.

Aromático: Grupo principal de hidrocarburos cíclicos insaturados que contienen uno o más anillos. Están típicamente representados por el benceno que tiene un anillo de seis carbonos conteniendo tres enlaces dobles

Catálisis: Es un fenómeno químico en el cual un agente catalítico o catalizador influye en la rapidez de las reacciones químicas. Una reacción catalizada se lleva a cabo con una rapidez mayor siguiendo un mecanismo que requiere una menor energía de activación relativa a la de la reacción no catalizada.

Catalizador: Es una especie química que lleva una reacción por un camino diferente al camino de la reacción no catalizada y permanece sin cambio al final del proceso. Cuando la reacción puede seguir más de un mecanismo, el catalizador manifiesta a veces cierta selectividad favoreciendo un mecanismo sobre los demás, esto permite acelerar la reacción deseada en tanto se demoran las indeseables.

Envenenamiento: Es el decremento en la actividad de un catalizador y puede darse por el mismo sistema reactivo o por algunos aditivos llamados venenos. El envenenamiento puede darse debido a una adsorción competitiva entre reactivos y productos o por una fuerte adsorción de impurezas en los sitios activos. En el autoenvenenamiento o cokización los reactivos sufren transformaciones químicas formando especies superficiales estables que no pueden ser desorbidas o desplazadas por los reactivos.

Fisorción: La adsorción física, adsorción débil o fisorción es un fenómeno reversible no activado que se da en la superficie del catalizador y en el que pueden formarse múltiples capas de adsorbato. La energía de adsorción es baja y muy similar a la energía de condensación, ocurre a temperaturas menores a la temperatura crítica del adsorbato y no requiere de sitios específicos.

Gasolina Reformulada: Es la gasolina que cubre las especificaciones normadas en el Acta de Aire Limpio (*Clean Air Act*), la regulación de dicha gasolina debe disminuir las emisiones de compuestos orgánicos volátiles formadores de ozono y las emisiones de contaminantes tóxicos del aire.

Hidrotratamiento: Es un proceso catalítico que sirve para estabilizar los productos y/o remover elementos indeseables de los productos o corrientes de proceso mediante su reacción con hidrógeno. La estabilización involucra convertir hidrocarburos insaturados como olefinas o diolefinas a parafinas. Entre los elementos indeseables removidos se encuentran azufre, nitrógeno, oxígeno, halógenos y trazas de metales.

Olefina: Hidrocarburo lineal no saturado que tiene la fórmula general C_nH_{2n} . Contiene uno o más enlaces dobles y de ahí que sea químicamente reactivo. Los que contienen un enlace doble se llaman alquenos y los que tienen dos se llaman alcadienos o diolefinas.

Oxigenados, Hidrocarburos: Un oxigenado es cualquier hidrocarburo que contiene oxígeno, específicamente en la industria petrolera son los compuestos orgánicos que contienen oxígeno, tales como alcoholes o éteres, adicionados a los combustibles para disminuir las emisiones de monóxido de carbono e incrementar el octanaje. En la gasolina los principales aditivos son metanol, etanol, MTBE (Metil – terbutil éter), ETBE (Etil – terbutil éter), TAME (Teramil – metil éter).

Parafina: Hidrocarburos lineales caracterizados por una sola cadena de carbono que toma el nombre genérico de la fórmula C_nH_{2n+2} . En sus estructuras complejas pueden ramificarse o entrelazarse.

Quimisorción: La adsorción química, adsorción fuerte o quimisorción es un fenómeno activado en el que se forma una monocapa de adsorbato con fuertes enlaces sobre la superficie del catalizador y requiere de sitios activos con características específicas. La energía de adsorción es considerablemente alta, comparada a la de una reacción química, y puede ocurrir a temperaturas mayores a la temperatura crítica del adsorbato.

Selectividad: Se define como selectividad al número de moles de la o las especies químicas de interés producidas por cada mol de producto o productos no deseados de la reacción.

Sitios Superficiales: Son todos los grupos funcionales formados por cationes incompletamente coordinados, iones oxígeno, grupos hidroxilo y otros grupos más complejos denominados impurezas superficiales que se presentan en la superficie de un óxido.

Sitios de Adsorción: Son los sitios superficiales que interactúan específicamente con una molécula de adsorbato, sin importar si se trata de un reactivo, un veneno o una molécula inerte. Un proceso específico de quimisorción requiere de una configuración o un arreglo geométrico único, por lo que los sitios de adsorción son menores que los sitios superficiales.

Sitios Activos: Son los sitios que poseen la habilidad de activar una molécula adsorbida y formar un intermediario, este último debe tener un periodo de vida corto y debe formar enlaces suficientemente débiles con la superficie para la posterior desorción de productos.

