

00582 18
Zij



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**"MODIFICACIONES A LA REFORMACION
CATALITICA DE NAFTA PARA LA PRODUCCION
DE GASOLINAS REFORMULADAS."**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
(INGENIERIA QUIMICA)
P R E S E N T A :
M. Cs. LUIS MIGUEL RODRIGUEZ OTAL**

260387



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D. F.

ABRIL 1998.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

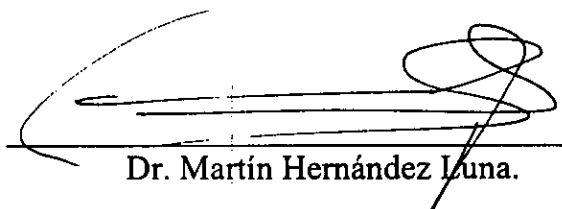
Presidente:	Dr. Francisco Javier Garfias.
Primer Vocal:	Dr. Jorge Ramírez Solís.
Segundo Vocal:	Dr. Michel Vrinat.
Tercer Vocal:	Dr. José Antonio de los Reyes Heredia.
Secretario:	Dr. Tomas Viveros García.
1er. suplente:	Dr. Sergio Trejo Martínez.
2do. Suplente:	Dr. Rafael Herrera Nájera.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 223, conjunto E, Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Química, UNAM.

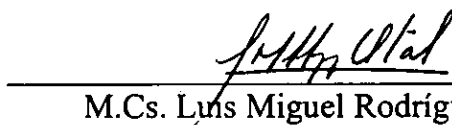
Laboratorio del Departamento de Sulfuros del Instituto de Investigaciones para la
Catálisis de Lyon, Francia.
Centro Nacional de Investigaciones Científicas (CNRS)

Asesor del Tema:



Dr. Martín Hernández Luna.

Sustentante:



M.Cs. Luis Miguel Rodríguez Otal.

A Carmen, Carla y Alexandra.

RESUMEN

Las nuevas normas ecológicas señalan la necesidad de reducir el contenido de benceno en la gasolina. Debido a que este aromático se produce principalmente en la Reformación Catalítica de Naftas, en este trabajo se presenta una propuesta de modificación a tal proceso para transformar el benceno por alquilación con propileno. Para ello se prepararon alúminas fluoradas y se estudió la relación entre la actividad catalítica y la caracterización de los sólidos.

Las alúminas fluoradas fueron preparadas por el método de impregnación incipiente. Para evaluar las modificaciones producidas por el flúor sobre las propiedades texturales y la naturaleza química de la alúmina, los sólidos se caracterizaron en base a los resultados alcanzados a través de la difracción de rayos X (DRX), la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), la espectroscopía al infrarrojo (IR), las determinaciones potenciométricas de la acidez con n-butilamina y la desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD- NH_3).

La evaluación catalítica de los sólidos se realizó principalmente a 350 y 400 °C de temperatura de reacción. Se constató, que las modificaciones generadas por el flúor en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ transforman este sólido en un catalizador para la reacción de alquilación del benceno con propileno. También se evaluaron los efectos que la temperatura y la relación $\text{P}_{\text{C}_3\text{H}_6}/\text{P}_{\text{C}_6\text{H}_6}$ tienen sobre la conversión, selectividad y estabilidad de los sólidos desarrollados. En base a la información alcanzada se presenta una propuesta del esquema reaccionante. Con el objeto de conocer mejor el efecto que las modificaciones generadas por el flúor tienen sobre las propiedades catalíticas de las $\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$, se realizaron pruebas experimentales con diferentes olefinas, con catalizadores envenenados selectivamente con Na y con cristales hidratados de AlF_3 como catalizador. Por último, se llevaron a cabo una serie de pruebas para establecer una ecuación de rapidez, mediante la cual se pudiera reproducir el comportamiento del sistema.

Finalmente, se analizó la potencial utilización industrial del catalizador desarrollado. Se presenta un estudio sobre la factibilidad del proceso de alquilación dentro del esquema de una refinería y también las condiciones básicas de reacción a utilizar.

Las conclusiones más importantes alcanzadas son: 1) es factible utilizar la alquilación del benceno para reducir el nivel de este compuesto en la corriente de gasolina reformada y 2) la reacción ocurre gracias a la presencia de sitios ácidos de naturaleza protónica que se desarrollan, tanto sobre la superficie de la alúmina como en los cristales de $\text{AlF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ que se forman al agregar el flúor.

ABSTRACT

The new ecologic legislations target a substantial reduction of benzene in gasoline. The major source of this aromatic is the Catalytic Reforming process. In this work is developed a modification of this process to transform the benzene by alkylation with propylene. In order to archive this, fluorinated alumina catalysts have been prepared and the relationship between the catalyst characteristics and its activity was studied. An incipient impregnation technique was used to prepare the fluorinated alumina catalysts. X-ray diffraction (DRX), photoelectron spectra (XPS), infrared spectroscopy (IR), potentiometric titration and temperature programmed desorption of NH_3 (TPD- NH_3) were the techniques used to determine the effect of fluorination on the chemical and textural modifications of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. The activity of this catalyst for the alkylation of benzene with propylene was determined at 350-400 °C. The effect of temperature and $\text{P}_{\text{C}_3\text{H}_6}/\text{P}_{\text{C}_6\text{H}_6}$ ratio on the conversion, selectivity and stability of the catalysts was evaluated too, with these results a general scheme for the design of the alkylation reactor is provided. Different olefins, poisoned catalysts with Na and $\text{AlF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ as catalyst were tested in order to know better the effect of fluorination on the catalytic activity of fluorinated alumina. Tests were also carried out to obtain the rate equations to represent the reaction system.

Finally, the feasibility of the use of the fluorinated alumina in the oil industry was analyzed too. A study about an industrial unit of alkylation of benzene with propylene using $\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$ as catalyst is provided; the basic conditions of reaction are also established.

The most important conclusions of the work are: 1) the alkylation of benzene with propylene could be used to reduce the benzene in the gasoline from the catalytic reforming process and 2) this alkylation reaction proceeds via a protonation of propylene by the acid sites developed over alumina surface and over the $\text{AlF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ crystals, which are formed by the fluorination of alumina.

NOMENCLATURA.	viii
INTRODUCCION.	1
OBJETIVOS.	3
1.- REFORMULACION DE GASOLINAS: REDUCCION DE BENCENO.	4
1.1.- Política ecológica.	4
1.2.- La Reformación Catalítica.	7
1.3.- Estudios sobre la reducción del benceno.	10
1.4.- Bibliografía.	17
2.- SIMULACION DEL PROCESO DE REFORMACION.	18
2.1.- Validación del modelo.	20
2.2.- Efecto de las condiciones de reacción en la producción de benceno.	24
2.3.- Efecto de la composición de la carga en la cantidad de benceno producido.	27
2.4.- Contribución de las diferentes reacciones en la generación de benceno.	30
2.5.- La alquilación como área de oportunidad para reducir el benceno en la gasolina reformada.	31
2.6.- Bibliografía.	34
3.- REACCION DE ALQUILACION DEL BENCENO CON PROPILENO.	36
3.1.- Antecedentes.	36
3.2.- Termodinámica de la alquilación.	39
3.3.- Tipos de catalizador utilizado y desarrollo industrial.	40
3.3.1.- Proceso tradicional con catalizador P_2O_5 /Kieselgur.	43
3.3.2.- Proceso Mobil con zeolitas ZSM-5.	44
3.4.- Alúmina fluorada como potencial catalizador de alquilación.	46
3.5.- Conclusiones.	51
3.6.- Bibliografía.	52
4.- PREPARACION DE LOS CATALIZADORES Y TECNICAS DE CARACTERIZACION.	54
4.1.- Preparación de los catalizadores.	54
4.1.1.- Preparación del sólido y de la solución impregnante.	54
4.1.2.- Impregnación de la $\gamma-Al_2O_3$.	55
4.1.3.- Secado y calcinación.	55
4.1.4.- Envenenamiento selectivo del catalizador.	56
4.2.- Caracterización de los sólidos.	56

4.2.1.- Contenido de flúor.	57
4.2.2.- Area específica y distribución de tamaño de poro.	57
4.2.3.- Difracción de rayos "X" (DRX).	57
4.2.4.- Espectroscopía de fotoelectrones de rayos "X" (XPS).	58
4.2.5.- Estudio de la acidez superficial.	59
4.2.5.1.- Determinación potenciométrica de la acidez con n-butilamina.	59
4.2.5.2.- Desorción a temperatura programada de amoniaco (TPD-NH ₃)	59
4.2.5.3.- Espectroscopía al infrarrojo (IR).	60
4.3.- Descripción de los equipos experimentales de reacción.	61
4.3.1.- Unidad de baja presión.	61
4.3.2.- Equipo de alta presión.	64
4.4.- Bibliografía.	65
5.- RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION DE LOS SOLIDOS.	67
5.1.- Contenido real de flúor.	67
5.2.- Propiedades texturales.	67
5.3.- Naturaleza química de la superficie de los catalizadores preparados.	72
5.3.1.- Estudio de los sólidos a través de DRX.	72
5.3.2.- Estudio de los catalizadores a través del XPS.	78
5.3.3.- Acidez superficial.	83
5.3.3.1.- Determinación potenciométrica de la acidez.	83
5.3.3.2.- Desorción a temperatura programa de amoniaco (TPD-NH ₃).	85
5.3.3.3.- Espectroscopia al infrarrojo.	88
5.4.- Discusión y conclusiones de la caracterización.	96
5.5.- Bibliografía.	98
6.- EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS SÓLIDOS.	99
6.1.- Condiciones de reacción seleccionadas.	99
6.2.- Pruebas preliminares.	100
6.2.1.- Reacción en ausencia de catalizador.	100
6.2.2.- Reacción con un solo reactivo.	100
6.2.3.- Reacción con diferentes tamaño de partícula de catalizador.	101
6.2.4.- Efecto de la velocidad de flujo sobre la conversión.	102
6.3.- Reacciones con catalizadores de F/Al ₂ O ₃ .	103
6.3.1.- Influencia del contenido de flúor.	103
6.3.1.1.- Primera serie de experimentos, estudio a 400 °C.	103
6.3.1.2.- Aspecto termodinámico del sistema.	105
6.3.1.3.- Segunda serie de experimentos, estudio a 350 °C.	108

6.3.2.- Efecto de la temperatura.	110
6.3.3.- Propuesta del esquema reaccionante.	112
6.3.4.- Evaluación del comportamiento catalítico de otros hidrocarburos.	116
6.3.5.- Estabilidad del catalizador.	118
6.3.5.1.- Determinación del contenido de carbón.	118
6.3.5.2.- Prueba de carbonización acelerada.	119
6.4.- Papel del flúor en la reacción.	120
6.4.1.- Efecto de la naturaleza de la olefina utilizada como agente alquilante.	121
6.4.2.- Adición de sodio a las F/Al ₂ O ₃ .	122
6.4.3.- Efecto del AlF ₃ .	125
6.5.- Relación entre la caracterización y la actividad.	128
6.5.1.- Discusión.	128
6.6.- Bibliografía.	138
7.- POTENCIAL UTILIZACION DEL CATALIZADOR DESARROLLADO.	141
7.1.- Factibilidad del proceso de alquilación dentro del esquema de refinería.	141
7.2.- Estudio cinético de la reacción.	143
7.2.1.- Estudio de la evolución inicial de las reacciones.	143
7.2.2.- Establecimiento de una ecuación de rapidez de reacción.	144
7.2.3.- Efecto de la temperatura.	147
7.3.- Criterios a considerar para el sistema de reacción.	148
7.4.- Esquema propuesto.	155
7.5.- Bibliografía.	158
8.- DISCUSION GENERAL Y CONCLUSIONES.	159

NOMENCLATURA.

- A = Compuesto aromático.
A^o = Armstrong (1×10^{-8} cm).
a_{i,j} = Actividad relativa en la reacción "i" del compuesto "j".
B(+) = Acidez de tipo Brønsted.
BlS = Barriles (159 litros).
BTX = Fracción de benceno, tolueno y xilenos.
CAA = Acta del aire limpio.
CEE = Comunidad Económica Europea.
CH = Ciclohexano.
Cp = Capacidad calorífica.
DRX = Difracción de rayos "X".
ETBE = Etil Terbutil Eter.
F = Flujo molar.
FID = Detector de ionización de flama.
FCC = Unidad de desintegración catalítica con lecho fluidizado de catalizador.
GOL = Gasóleo de vacío.
HC = Hidrocarburos.
Ho = Función de acidez Hammett.
I = Absorvacia que presentan los sólidos en la técnica del infrarrojo.
IO = Índice de octano (RONC+MONC)/2.
IR = Espectroscopía al infrarrojo.
IRC = Instituto de investigaciones para la catálisis de Lyon, Francia.
K = Grados Kelvin.
k₁, k₂, k₃, k₄, k₅ = Constantes de rapidez de reacción.
Kp = Constante de equilibrio expresada en función de las presiones parciales.
L = Ligeros, productos de las reacciones de desintegración.
L(:) = Acidez de tipo Lewis.
LHSV = Espacio velocidad del líquido expresado en unidades de volumen.
LPG = Gas licuado de petróleo.
M = Concentración molar (moles/l).
MCP = Metilciclopentano.
MFA = Mayor fuerza ácida.
MTBE = Metil Terbutil Eter.
MONC = Número de octano motor sin plomo (F2)
n_i = Número de moles del compuesto "i".
N = Compuesto nafténico.
NG = Gas natural de petróleo.
NTSA = Número total de sitios ácidos.

- P = Compuesto parafínico.
 P_b = Presión parcial de benceno.
 P_c = Presión parcial de cumeno.
 P_p = Presión parcial de propileno.
 P_T = Presión total del sistema.
 PI = Indicador de presión.
 P.I.A.N.O. = Parafinas, isoparafinas, aromáticos, nafténicos y olefinas.
 pool = Mezcla final de las gasolinas.
 PRC = Controlador y registrador de presión.
 PVR = Presión vapor Reid.
 R = Constante de los gases ideales.
 RC = Reformación Catalítica de Naftas.
 RFG = Gasolina reformulada.
 r_i = Rapidez de la reacción "i".
 RONC = Número de octano investigación (F1).
 Rx_i = Reactor "i".
 S_b = Selectividad a cumeno referida al benceno.
 S_p = Selectividad a cumeno referida al propileno.
 T = Temperatura.
 t = tiempo.
 TI = Indicador de temperatura.
 T_i = Temperatura de entrada al reactor "i".
 TAME = Teramil Metil Eter.
 TAP = Contaminantes tóxicos atmosféricos.
 TIE = Temperatura inicial de ebullición.
 TPD-NH₃ = Desorción a temperatura programada de amoniaco.
 TRC = Controlador y registrador de temperatura.
 UV = Ultravioleta.
 VOC = Compuestos orgánicos volátiles.
 W = Masa de catalizador.
 WAIT = Temperatura de alimentación promedio en base al peso de catalizador.
 WHSV = Espacio velocidad del líquido expresado en unidades de masa.
 X_i = Fracción en peso de catalizador contenido en el reactor "i".
 XPS = Espectroscopía de fotoelectrones de rayos "X".
 Z = Factor de corrección para la determinación potenciométrica con n-butilamina.
 %C₅(+) = Rendimiento de reformado en porciento volumen.
 ΔH° = Entalpía de reacción a condiciones estándar.
 ΔG° = Cambio de la energía libre de Gibbs a condiciones estándar.
 ΔT = Diferencia de temperaturas.

INTRODUCCION.

INTRODUCCION.

La Reformación Catalítica de Naftas (RC) con catalizador de platino ha sido desde su aparición en 1949 uno de los procesos básicos en la industria de la refinación del petróleo. Utilizada principalmente para elevar el octanaje de las gasolinas de destilación atmosférica, respondió a lo largo de cuatro décadas a la constante demanda de octanos en las gasolinas para auto que la industria automotriz requirió para su desarrollo.

La primera medida ecológica importante tomada en la década de los 80's; la reducción del plomo en las gasolinas, provocó un auge impresionante del proceso, ya que había una necesidad imperiosa de octanos por procesamiento, la RC proporcionaba estos octanos y además un subproducto valioso y necesario: el hidrógeno, el cual se obtiene al sintetizar hidrocarburos aromáticos a partir de la deshidrogenación de naftenos y la deshidrociclización de parafinas. Sin embargo, las nuevas restricciones ecológicas, que desembocaron en la aparición de la gasolina reformulada (RFG), afectaron de forma contradictoria a la RC. Por un lado, se restringe el nivel de aromáticos en las gasolinas y por el otro, se promueve el uso de procesos cuya materia prima fundamental es el hidrógeno.

El benceno es el aromático más castigado en las nuevas legislaciones ecológicas, este compuesto se produce principalmente en los reactores de reformación, por lo que su eliminación o transformación sin reducir la producción de hidrógeno del proceso se ha convertido en un punto clave para la industria de la refinación.

En este trabajo se analizan de manera sistemática las posibilidades que existen para reducir el contenido de benceno en la gasolina producto de las unidades de reformación. Como resultado de este análisis, se concluyó que desde el punto de vista catalítico, la alquilación del benceno es el área de oportunidad más importante que se tiene, ya que a través de esta reacción se puede lograr la transformación del benceno en compuestos cinco veces menos tóxicos, como son los alquilaromáticos, los cuales tienen además excelentes propiedades antidetonantes. La alquilación presenta una ventaja adicional: la producción de H₂ de la RC no se afecta en lo más mínimo.

El estudio desarrollado en el presente trabajo de investigación nos permite conocer de qué manera afecta la evolución de la fuerza, el número y la naturaleza de la acidez que se desarrolla sobre la superficie de la γ -Al₂O₃ al depositar el flúor, a la actividad que estos sólidos presentan para la reacción de alquilación del benceno con propileno, la cual ocurre con una selectividad con respecto al benceno cercana al 100% y lo que es más importante, permite que la alquilación se realice dentro de una corriente de hidrocarburos, como es el reformado ligero obtenido de las unidades de RC, sin que el

propileno ataque a los otros compuestos nafténicos y parafinicos que acompañan al benceno.

La detallada caracterización textural y catalítica de las alúminas fluoradas realizada a lo largo del presente estudio, nos permite definir las propiedades más importantes, que un potencial catalizador de alquilación requiere tener, para alcanzar en la gasolina producto de las unidades de RC los valores de benceno requeridos por la nueva legislación ambiental.

OBJETIVOS.

OBJETIVOS.

Básicamente a lo largo de este estudio se persiguieron los siguientes objetivos:

1.-Encontrar una propuesta de modificación al proceso de Reformación Catalítica de Naftas, para producir gasolina con un bajo contenido de benceno, de acuerdo a las normas ecológicas.

2.-Desarrollar un catalizador que permita transformar el benceno producido durante el proceso de Reformación Catalítica de Naftas.

3.-Realizar una minuciosa caracterización del catalizador desarrollado.

4.-Establecer una relación entre actividad catalítica y caracterización de los sólidos preparados.

5.-Elaborar una propuesta preliminar a nivel industrial de la aplicación del catalizador desarrollado.

REFORMULACION DE GASOLINAS: REDUCCION DE BENCENO.

1.- REFORMULACION DE GASOLINAS: REDUCCION DE BENCENO.

1.1.- Política Ecológica.

La necesidad de evitar la contaminación del medio ambiente para no alterar los ecosistemas del planeta y la salud de las personas hizo necesario la implementación de una política ecológica global. Debido al tipo de desarrollo que ha tenido la sociedad occidental, el agua y el aire han sido seriamente afectados y es en ellos donde las legislaciones ecológicas han sido más severas.

La contaminación del aire, en especial en los grandes centros urbanos, se debe al uso de los combustibles fósiles como fuentes de energía en la actividad industrial, comercial y en el transporte. Es este último sector, a nivel mundial, la principal aplicación de los combustibles derivados de la refinación del petróleo. Esto se puede visualizar claramente en la Figura 1.1 [1]. Si bien es cierto que estas proporciones varían de país a país, también es cierto que globalmente la tendencia a utilizar combustibles fósiles en el transporte es general. En México, alrededor del 99% de la energía primaria utilizada en la transportación tiene su origen en el petróleo y los combustibles con mayor demanda en el transporte automotor son la gasolina y el diesel [2].

La sustitución de la gasolina y el diesel por combustibles alternos como la electricidad, el etanol, el gas licuado (LPG), el metanol, el gas natural (NG) o el hidrógeno se prevé que será una tarea difícil y muy lenta, ya que ninguno de ellos muestra una ventaja económica definitiva sobre la gasolina reformulada. En los EE.UU., donde el uso de combustibles alternativos ha sido fuertemente apoyado por el gobierno, se piensa que sólo un 5 o 10% de los vehículos en el año 2000 utilizarán otras fuentes de energía que no sean gasolinas reformuladas [3].

Por lo anterior, la necesidad de reglamentar el uso de los combustibles fósiles en general y las gasolinas en particular cobró importancia ya desde la década de los 70's, cuando se obligó a las compañías petroleras a reducir y en algunos casos a eliminar el plomo de las gasolinas comerciales.

La aparición en 1989 del Acta del Aire Limpio (CAA) y su posterior aplicación en los EE.UU., fue una respuesta a los altos niveles de contaminación que existían en algunos centros urbanos de la unión americana [4]. Esta legislación persigue un mayor control y una reducción más efectiva del impacto de los contaminantes al medio ambiente. Si bien es cierto que el CAA considera en su reglamentación a todos los carburantes, un capítulo especial, por su importancia y alto consumo, se reserva a las gasolinas comerciales. En ella, por primera vez una legislación interviene directamente

tanto en las especificaciones del funcionamiento como en la composición química de la gasolina, esto es: la reformula [5,6,7].

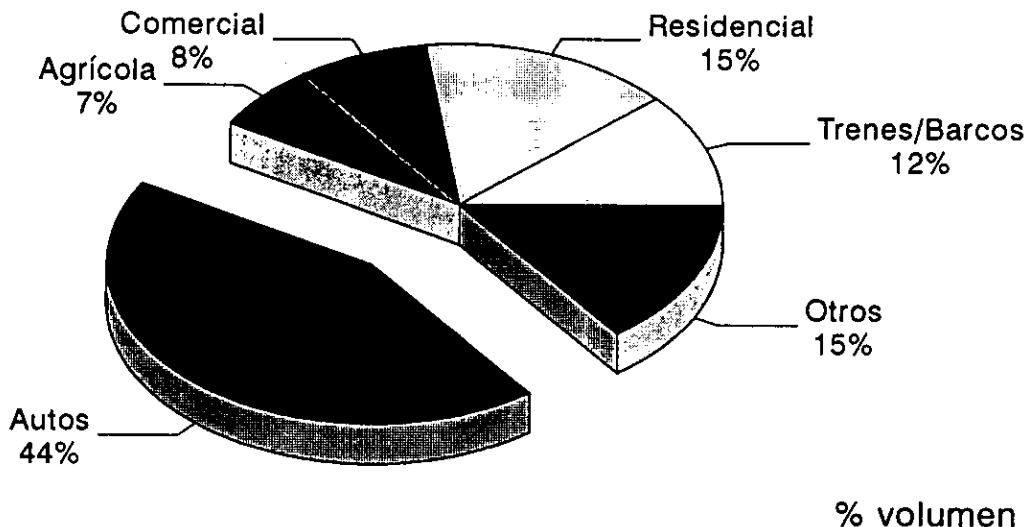


Figura 1.1. Demanda de destilados del petróleo en diferentes segmentos económicos [1].

La reformulación significa la sustitución parcial o total de los compuestos e hidrocarburos indeseables, dentro de los cuales se encuentran un gran número con alto octano, por hidrocarburos o componentes alternos cuya afectación al medio ambiente sea mínima. Esto quiere decir, que la meta final de la reformulación es la producción de combustibles mejores y menos contaminantes. La primera fase de la aplicación del CAA en los EE.UU., la cual entró en vigor en enero de 1995, fija entre otras, las siguientes especificaciones en la composición de la gasolina [8]:

- Un máximo del 25 % vol. de aromáticos.
- Un mínimo de 2 % peso de oxígeno.
- Un máximo de 1% vol. de benceno.
- Se reduce la presión vapor Reid (PVR) a un máximo de 8.1 psig.

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

Al comparar la gasolina sin plomo utilizada en los Estados Unidos en 1990 (la cual sirve como referencia para evaluar la reducción del impacto de los contaminantes

en el medio ambiente) con las especificaciones de la gasolina reformulada, resulta (ver Tabla 1.1) que es el benceno el compuesto “más castigado” por la legislación ambiental.

Tabla 1.1.- Especificaciones de las gasolinas antes y después de la aplicación del Acta del Aire Limpio [8,9].

Prueba	Gasolina de referencia	Gasolina reformulada	Reducción porcentual
	s/Pb EE.UU. (1990)	EE.UU. (1995)	
Azufre (ppm)	339	245	27.7
Plomo (g/lt)	0	0	-
PVR (lb/pg ²)	9.0	8.1	10
(RONC+MONC)/2	87	87	-
Aromáticos (% vol)	29	25	13.8
Benceno (% vol)	1.6	1.0	37.5

El CAA identifica al benceno como un compuesto tóxico y contaminante. Es considerado como un poderoso agente cancerígeno y se ha comprobado que se encuentra tanto en los gases de escape de los autos, como en los vapores de la gasolina [8]. Debido a su alta toxicidad y a los bajos niveles para él establecidos, así como por sus excelentes propiedades antidetonantes, (el C₆H₆ tiene un índice de octano (RONC) de 110 unidades), la reducción del benceno en las gasolinas comerciales se ha convertido en la piedra angular de la producción de las gasolinas reformuladas. Otro aspecto, por lo que la reducción del benceno tiene singular importancia, es que este compuesto se genera en los reactores de uno de los procesos básicos de la industria de la refinación: La Reformación Catalítica de Naftas (RC). Proceso mediante el cual se pudo sustituir el tetraetilo de plomo de las gasolinas sin que se modificara la calidad de las mismas [2].

Si bien es cierto que en los EE.UU. se originó el CAA, el impacto que ésta tuvo en un número importante de países en el planeta fue trascendente. La Comunidad Económica Europea (CEE) y Japón desarrollaron su propia política ecológica, en algunos aspectos más severa que aquella implementada por los norteamericanos [10]. México no ha sido ajeno a este proceso de toma de conciencia ecológica y ha desarrollado su propia legislación ambiental, que le permite encarar la problemática que representa obtener combustibles que tengan una mínima afectación del medio ambiente [2].

Por el reto tecnológico que representa disminuir el contenido de benceno en las gasolinas, tanto en México como en el mundo, se decidió enfocar esta tesis doctoral hacia este campo de investigación.

1.2.- La Reformación Catalítica.

Como se comentó anteriormente, para 1995 el contenido máximo de benceno en una gasolina terminada en los EE.UU. se fijó en 1% vol. De acuerdo a lo publicado por Pemex-Refinación y en algunas otras publicaciones [11], una corriente típica de gasolina reformada tiene entre 3-6% vol. de benceno y contribuye con un 70-80% vol. del benceno total en las gasolinas a ventas (Figura 1.2).

La Reformación Catalítica (RC) en sus diferentes variantes (monometálico, bimetálico y polimetálico) representa uno de los procesos básicos en la industria del petróleo posterior a la segunda guerra mundial, y además, es uno de los primeros en utilizarse a gran escala con catalizador bifuncional.

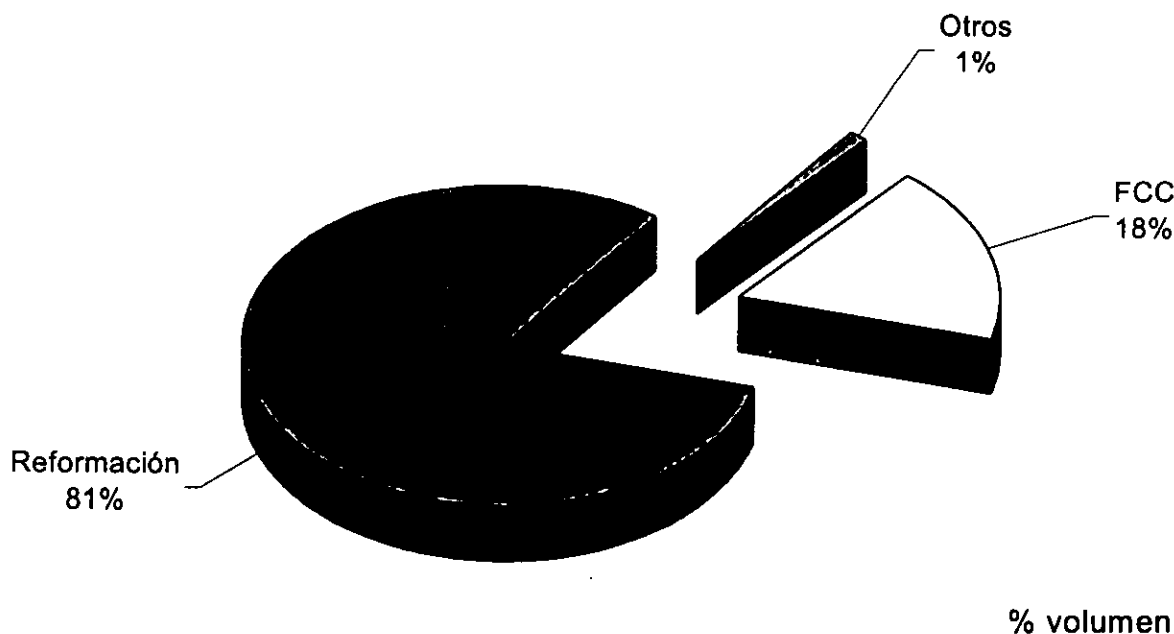


Figura 1.2. Origen del benceno presente en las gasolinas comerciales [11].

Históricamente la RC ha sido un generador importante de hidrocarburos aromáticos, los cuales son, en parte, materia prima en la industria petroquímica, y por otra

parte, incrementan el octanaje de las gasolinas comerciales. La tendencia a la reducción del plomo en los combustibles para auto, que se tuvo en la década de los 80's, provocó un auge impresionante del proceso, ya que había una necesidad imperiosa de octanos por procesamiento, la RC proporcionaba estos octanos y además un subproducto valioso y necesario: el hidrógeno.

Si bien es cierto que la nueva política ecológica a la que se ven sujetas las compañías petroleras impone una reducción sustancial de los hidrocarburos aromáticos, también es cierto que la industria petrolera a nivel mundial continúa construyendo este tipo de unidades, lo que demuestra que el proceso de RC mantiene su posición estratégica dentro de las refinerías. Actualmente sólo en los EE.UU. y Europa se construyen plantas de RC con una capacidad total de 550 000 Bls/día [12].

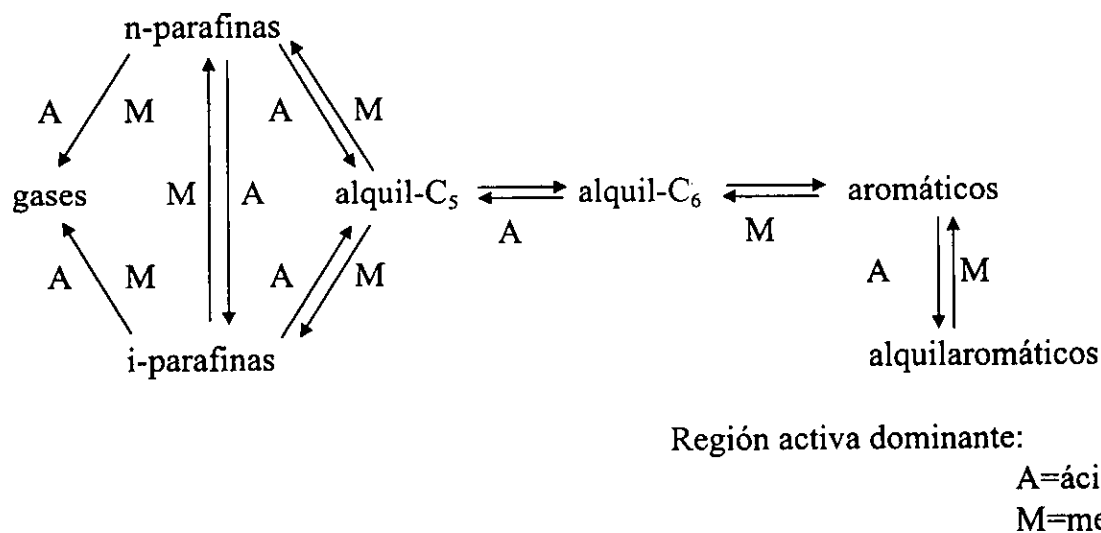


Figura 1.3. Esquema simplificado de las reacciones que ocurren en el proceso de la Reformación Catalítica de Naftas [13].

Industrialmente el proceso de RC opera entre 450-520 °C, 3.0-30 kg/cm² de presión de operación, relaciones molares de H₂/HC entre 3-10 y LHSV de 0.75-2.0 hr⁻¹, utiliza catalizadores bifuncionales bimetálicos, como el Pt-Re/γ-Al₂O₃ y el Pt-Sn/γ-Al₂O₃, sobre los cuales ocurren una serie de reacciones entre las que podemos destacar: la deshidrogenación de naftenos, la ciclización de los alcanos, la isomerización de n-parafinas y las reacciones de hidrodeseintegración, las cuales pueden ser esquematizadas de una manera simplificada con el modelo que aparece en la Figura 1.3. [13]. Las reacciones de importancia secundaria son: la polimerización de hidrocarburos (las cuales

generan carbón sobre el catalizador), la desmetilación, la desintegración de los compuestos cíclicos y las reacciones de alquilación-desalquilación de los compuestos aromáticos ramificados. En el catalizador de la RC, el equilibrio de las funciones ácido/metal determina su actividad, su selectividad y su estabilidad, el rendimiento en el producto líquido, la temperatura requerida y la composición final del producto.

El benceno se obtiene en las unidades de RC por varias vías, pero en la mayoría de éstas se requiere tanto la función ácida como la metálica para alcanzar su formación. El benceno se produce por la deshidrogenación de los ciclohexanos presentes en la carga, a través de la ciclización del n-hexano a ciclohexano y su posterior deshidrogenación y por la desalquilación de los aromáticos ramificados, entre otras [14]. En la Figura 1.4. se pueden observar las principales reacciones en las que participa el benceno.

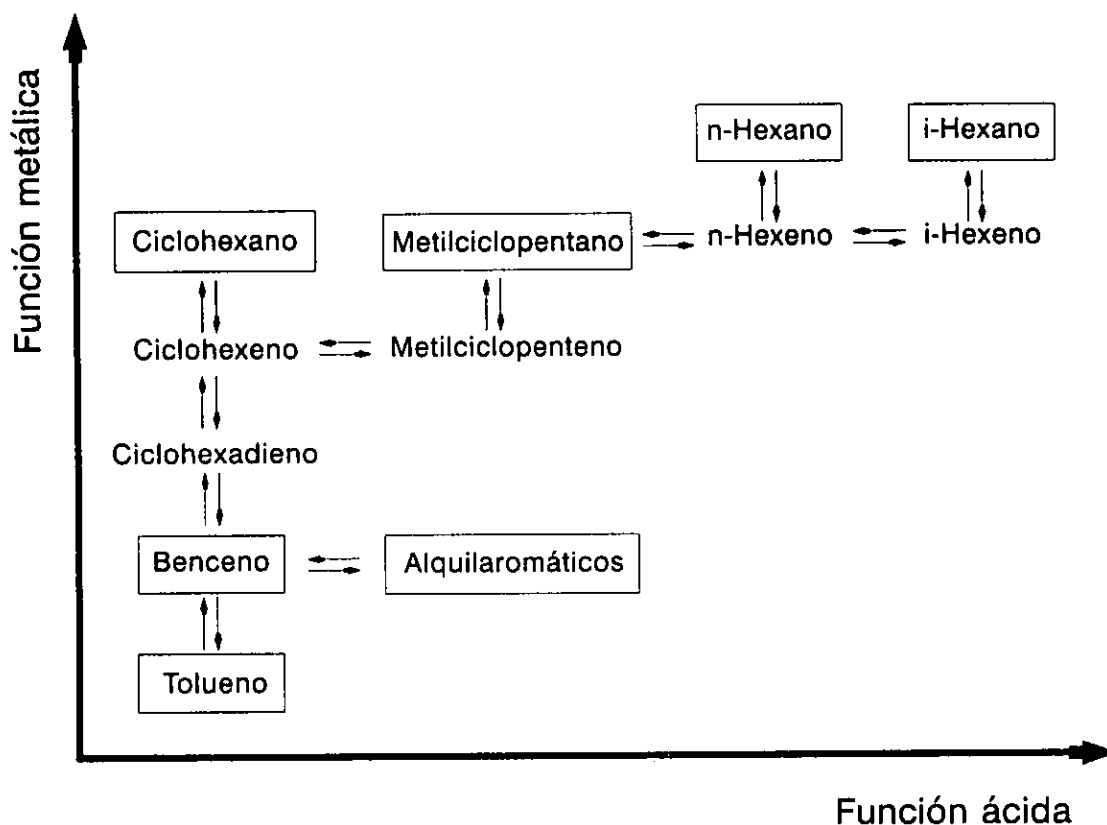


Figura 1.4. Obtención del benceno sobre un catalizador bifuncional como el utilizado en la Reformación Catalítica de Naftas [14]. En los recuadros, los compuestos presentes en la alimentación al proceso.

No obstante de tener el estigma de ser el productor más importante de benceno en la industria de la refinación, la indispensable contribución del proceso de RC al balance de octanos del "pool" de gasolinas y la demanda cada vez más grande de H₂ para satisfacer otros capítulos del CAA, han obligado a la industria de los hidrocarburos a buscar variantes que permitan reducir el benceno que se genera en los reactores de las unidades de RC, pero no a renunciar a su utilización. Vale la pena comentar, que a nivel mundial no son aislados los casos de refinerías cuyo potencial de hidrotreamiento depende 100% del H₂ producido en las unidades de RC. Globalmente se considera que el 75-80% de los procesos de hidrotreamiento del mundo utilizan para su operación el H₂ de RC [9].

Se puede entender el porqué existe una preocupación por el futuro de las unidades de RC, el cual no es un fenómeno aislado de los países en vías de desarrollo, sino una actitud que también se observa en los países altamente industrializados, como los EE.UU., Japón o los que conforman la CEE.

En México, como en el resto de mundo, la RC tiene un papel importante en la formulación de las gasolinas comerciales. Como se puede ver en la Figura 1.5, en 1994 la gasolina reformada representaba el 33% vol. del contenido de una gasolina a ventas, tendencia que para un mediano plazo no se prevé que cambie aun con la puesta en operación de las nuevas unidades del llamado paquete ecológico y con las cuales se prevé producir en el año 2000 gasolinas equivalentes a las utilizadas en los EE.UU. en los años 1996-1997 [15].

Considerando: la capacidad de diseño de las plantas productoras de gasolina de alto octano que actualmente se están construyendo [11] y el rendimiento que cada una de ellas tiene en gasolina producto, podemos predecir la contribución porcentual de cada proceso en la gasolina que se producirá en los próximos dos años. La Figura 1.6. muestra como la gasolina de RC seguirá siendo un elemento importante en las gasolinas comerciales a nivel mundial.

1.3.- Estudios sobre la reducción del benceno.

El reto al que las refinerías tuvieron que enfrentarse al promulgarse el CAA no ha sido fácil. En los EE.UU. la gasolina producida en el período 1989-1990 tenía en promedio 1.6% vol. de C₆H₆, lo que a grandes rasgos no se puede considerar como una cifra preocupante si consideramos que la aplicación del CAA no era obligatoria. Sin embargo, el panorama cambia si consideramos que más del 33% de las refinerías producían gasolinas con un 2-3.5% vol. de benceno [16] y aquellas que tenían porcentajes

menores se debía a que suministraban importantes cantidades de aromáticos (fracción BTX) a la industria petroquímica.

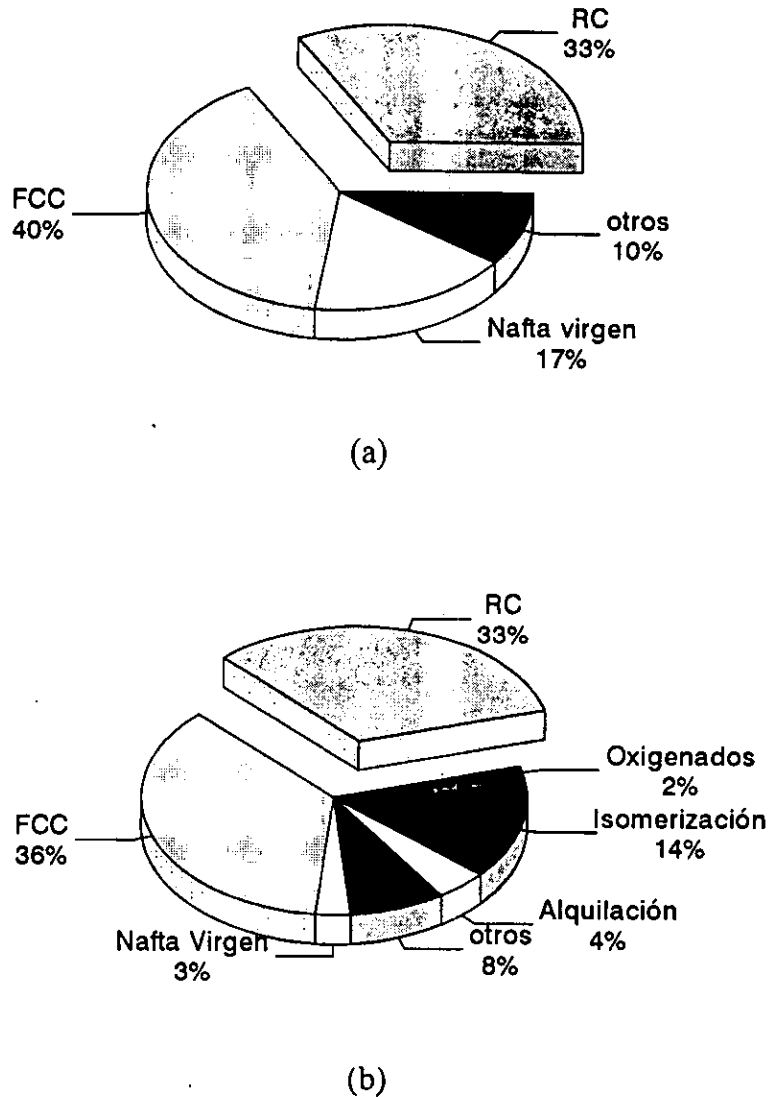


Figura 1.5. Distribución porcentual (%vol.) de la formulación de las gasolinas a ventas en México (a: en 1994, b: prevista a mediano plazo) [15].

La primera opción utilizada para reducir el benceno en las gasolinas fue la de aumentar el porcentaje de aquellas corrientes que tienen C_6H_6 entre 0 y 1%, como es el caso de la gasolina producida en las unidades FCC y el de los alquilados y oxigenados. Sin embargo el éxito de esta medida fue limitado por varios factores:

- El nivel de olefinas (y en algunos casos de azufre) que contienen las gasolinas de FCC, las cuales también están restringidas por las legislaciones ambientales.
- La limitación capacidad de las refinerías para producir olefinas ligeras (C₄-C₅), las cuales son utilizadas como carga a las unidades de alquilación y como base para la producción de éteres.

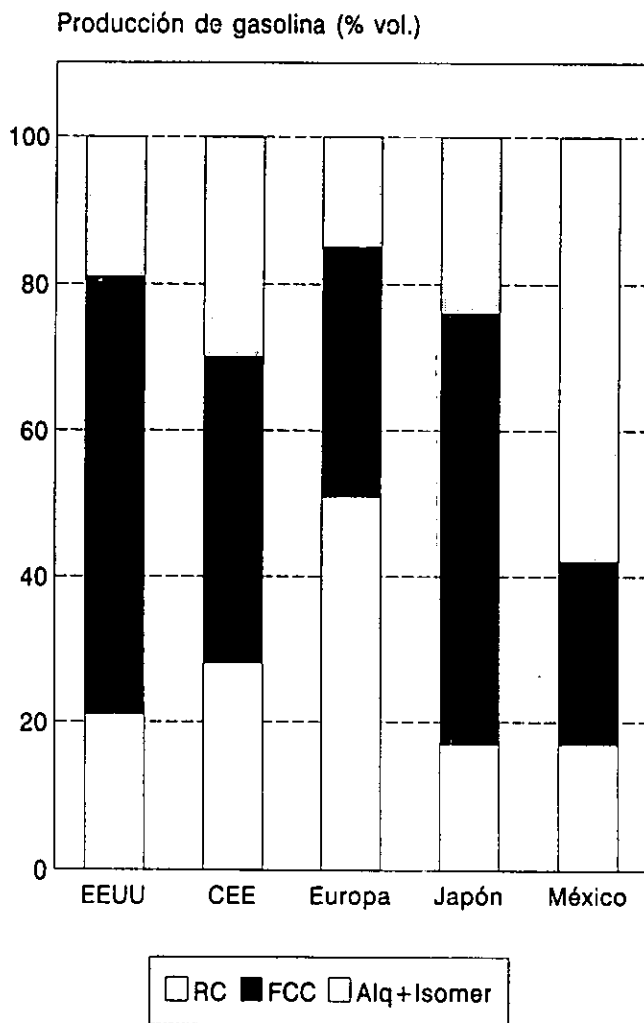


Figura 1.6. Distribución potencial de producción de gasolinas de alto octano (plantas en construcción) [11].

- El elevado porcentaje de gasolina reformada que se utiliza para la preparación de las gasolinas, del cual no se puede prescindir, ya que en ausencia de

especificaciones para el contenido de aromáticos en general y del benceno en particular, la gran mayoría de las refinerías optimizó la formulación de gasolinas a base de maximizar la producción de reformado con alto octano (RONC>94) y por lo tanto rico en fracción BTX [13].

Como se comentó en la sección 1.2, la principal fuente de benceno en el “pool” de gasolinas es la Reformación Catalítica, por lo tanto, el área de oportunidad más atractiva para su reducción es la gasolina producto de la RC (reformado).

Básicamente existen dos vías para lograr la reducción neta del benceno: 1) minimizar su formación removiendo los precursores de benceno que contienen las alimentaciones a las unidades de RC y 2) fraccionando el producto reformado para obtener una corriente ligera y rica en benceno, el cual puede ser posteriormente convertido o extraído.

Evitar la formación del benceno suena ser la opción más lógica, sin embargo, en ciertos casos, consideraciones económicas y prácticas limitan la posibilidad de implementar esta estrategia [17].

La remoción de los precursores del benceno consiste en separar el metilciclopentano (MCP), el ciclohexano (CH) y el benceno de la corriente de gasolina desulfurada que se envía como carga a las unidades de RC. La corriente no utilizada como carga, y a la cual se le conoce como nafta ligera, puede tener diferentes destinos dependiendo esto de las necesidades de cada refinería:

a).La nafta ligera puede enviarse directamente al “pool” de gasolinas en caso de que no exista un requerimiento de octano, ya que al no reformar los precursores del benceno, el número de octano investigación (RONC) del reformado disminuirá por los MCP y CH no convertidos. Asimismo, se tendrá una menor producción de hidrógeno en la unidad de RC.

b).En el caso de que el RONC sea requerido, la nafta ligera puede enviarse a una unidad de isomerización, en la cual se incrementa el índice de octano ($IO = RONC + MONC/2$) de esta corriente hasta en 15 unidades y además se puede lograr un cierto nivel de saturación del benceno [18]. Sin embargo, algunos factores influyen para considerar la isomerización como una opción limitada en la estrategia global para la reducción del benceno. Entre los más importantes se pueden mencionar: 1) El alto consumo de hidrógeno requerido para el proceso y 2) que el producto líquido obtenido tiene una mayor PVR que el de la nafta ligera utilizada como carga.

c).Finalmente, si el IO no es requerido, pero el benceno contenido en la nafta ligera es muy elevado, se puede optar por enviar esta corriente a una unidad de hidrogenación de benceno. Esta opción, al igual que la anterior, tiene el inconveniente de

requerir elevadas cantidades de H_2 ($120 \text{ m}^3/\text{Bl } C_6H_6$), las cuales pueden llegar a representar un 20% del total del H_2 producido en las unidades de Reformación Catalítica [19].

Resulta de lo anteriormente expuesto, que la prefraccionación, en cualquiera de sus variantes, tiene un impacto directo en la producción del hidrógeno de las unidades de RC y en el balance de octano de las refinerías. Las diferentes opciones que se presentan al remover la nafta ligera de la gasolina carga a reformación se pueden ver en la Figura 1.7.

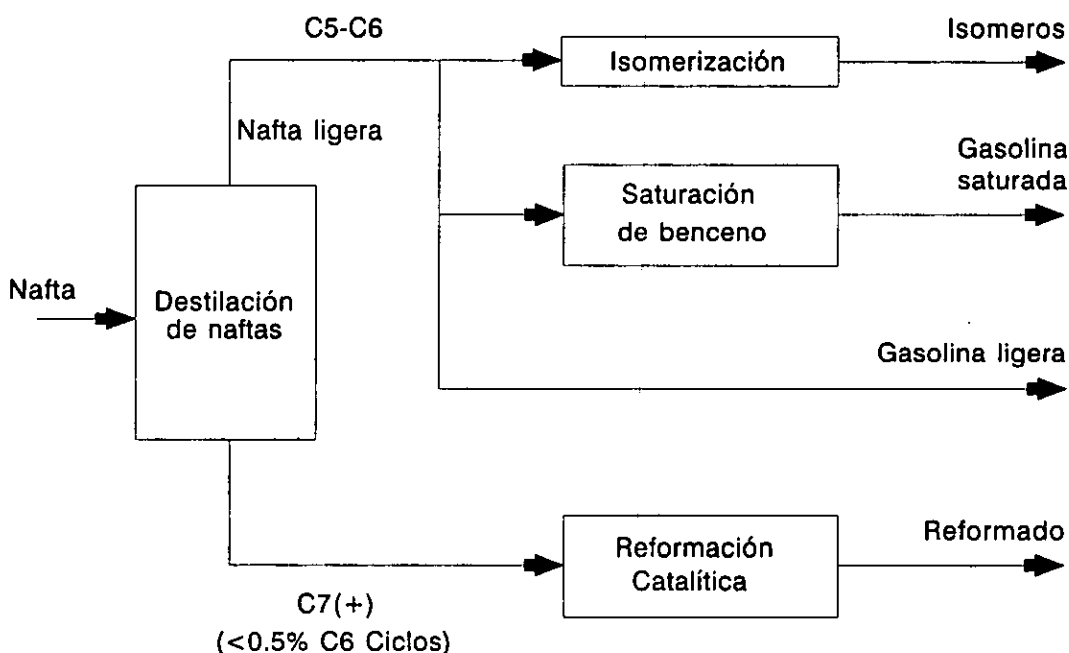


Figura 1.7. Prefraccionamiento de los precursores del benceno (nafténicos C_6) [18].

El procesamiento del reformado ligero, la fracción rica en benceno, es la alternativa más directa para el control de este aromático. Cuando se elige entre el procesamiento del reformado ligero y la remoción de los precursores del benceno, las refinerías toman en consideración 4 variables:

- El nivel de benceno que regularmente se tiene en el “pool” de gasolinas.
- Los niveles de producción de benceno en las unidades de RC que se tengan.
- El esquema general de la refinería y la naturaleza del crudo que se procese.

- Las necesidades presentes y futuras del H_2 .

Existe una opinión generalizada en la industria de la refinación del petróleo, en el sentido de que una reducción de benceno abajo del 1% vol. en el reformado, no se puede lograr únicamente a través de la remoción de los precursores en la alimentación a las unidades de RC. Por lo tanto, el procesamiento del reformado ligero es necesario para alcanzar estos niveles de reducción. Dicho procesamiento será tanto más necesario, cuanto más dependiente sea la refinería de las unidades de RC para alcanzar el nivel y la producción de octanos requeridos. Las posibles rutas de procesamiento del reformado se pueden ver en la Figura 1.8. y son prácticamente cuatro:

- La saturación del benceno.
- La isomerización con saturación.
- La alquilación del benceno.
- La extracción.

La saturación del benceno en ciclohexano reduce significativamente el % del aromático en el "pool" de gasolinas. Sin embargo, esta opción presenta, como se mencionó anteriormente, dos desventajas importantes: 1) Su alto consumo de hidrógeno y 2) una importante pérdida de octano en el reformado ligero, ya que el CH tiene 91 unidades y el MCP sólo 89, mientras que el benceno tiene un RONC de 110 unidades. Por lo tanto, la implementación de esta medida representa una pérdida global de 5 a 6 octanos en la gasolina producto [18].

El uso combinado de unidades de isomerización y saturación resulta en una ganancia neta de octano para el sistema de aproximadamente 5 unidades, gracias a la isomerización de las n-parafinas que vienen en el reformado ligero, sin embargo el consumo de H_2 es mayor al que se tendría en una unidad de hidrogenación de benceno, se reduce ligeramente el rendimiento de producto líquido y se obtiene un producto con mayor PVR.

La opción de extraer benceno del reformado presenta algunas ventajas importantes, como sería la posibilidad de maximizar la producción de H_2 en la unidad reformadora y la de reducir el % de benceno en el "pool" de gasolinas hasta en un 80% vol. [16]. No obstante, esta opción requiere de altos costos de inversión y producción, por lo que económicamente sólo es viable cuando se tiene asegurado un potencial mercado petroquímico al que se le pueda entregar una corriente de C_6H_6 de grado químico, la cual tiene un alto valor agregado.

Finalmente, la alquilación del benceno con olefinas podría ser otra opción viable dentro de la estrategia de reducir el C_6H_6 en el producto reformado. La gran

ventaja que la alquilación presenta, es que es la única ruta de conversión del C_6H_6 que no requiere H_2 . Sin embargo, esta opción no ha sido atractiva para las refinerías por los altos costos de operación que tienen las actuales unidades de alquilación [20], representados estos principalmente por los altos consumos de energía y de catalizador de reposición.

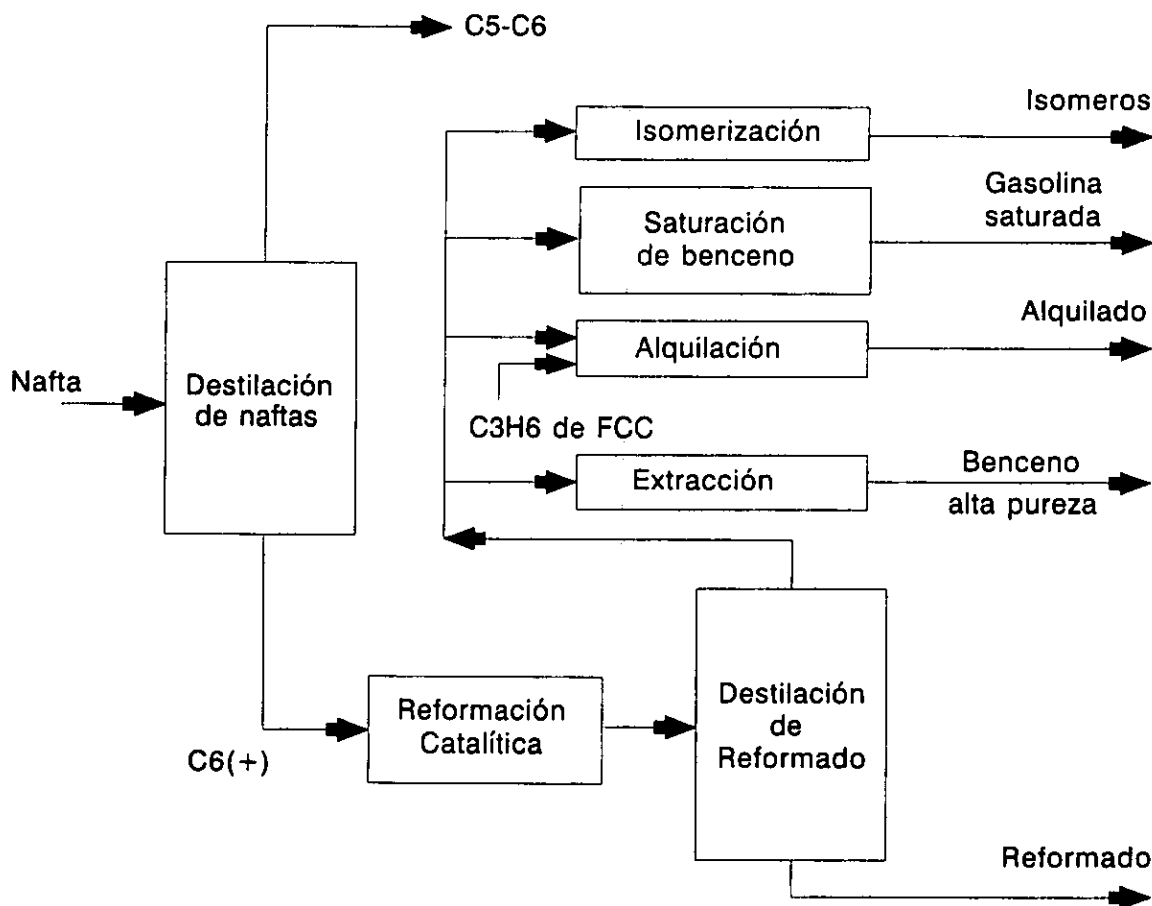


Figura 1.8. Postfraccionamiento del reformado [18].

Al igual que en el caso del prefraccionamiento de los precursores de benceno, la reducción del nivel de este hidrocarburo en el producto reformado a través del procesamiento del reformado ligero, entraña gastos y desajustes en la calidad y la cantidad de los productos obtenidos, por lo que la utilización de cualquiera de estas opciones requiere un análisis global de la refinería.

De lo anterior se desprende que la problemática sobre el contenido de benceno en las gasolinas reformadas dista mucho de estar resuelta, que existe una importe

área de oportunidad para la investigación en este campo, por lo que se requieren estudios serios y profundos en lo que respecta al papel que sobre la producción del C_6H_6 tienen en el proceso de reformación catalítica:

- La composición de la alimentación utilizada.
- Las condiciones de operación del proceso.
- Las propiedades de los catalizadores actualmente utilizados.

1.4.- Bibliografía.

- 1.-Hall J. R., Hyd. Proc., 4 (1992) 142C.
- 2.-Leal Santana A., Bol.Tec.Arpe, 21 (1992) 117.
- 3.-Romanow-Garcia S., Hyd. Proc., 11 (1993) 19.
- 4.-Environmental Protection Agency, "Environmental Progress and Challenges: An EPA Perspective", E.P.A., Whashington D. C. (1984).
- 5.-Hoffman H., Hyd. Proc., 1 (1990) 15.
- 6.-Buchanon Y., Chem. Eng., 8 (1989) 31.
- 7.-Gilman R. H., Oil Gas J., sept. 3 (1990) 44.
- 8.-Seymour A., "Refining and reformulation: The challenge of green motor fuels", Oxford Institute for Energy Studies, Aldgate Press, Oxford, (1992).
- 9.-Davis B. C., Hyd. Proc., 5 (1992) 91.
- 10.-Seymour A., "Reformulated Gasolina: Lessons from America", Oxford Institute for Energy Studies, Aldgate Press, Oxford, (1995).
- 11.-Johnson III C. C., Moore H. F., Kersey J. M. and Mitchell M. M., Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Preprints, 37 (1992) 689.
- 12.-HPI Construction Boxscore, Hyd. Proc., 10 (1996).
- 13.-Suciu Gh. C., "Progrese în prelucrarea hidrocarburilor", Editura Tehnica, Bucuresti (1984).
- 14.-Turpin L. E., Hyd. Proc., 6 (1992) 81.
- 15.-Martínez B. M. L., Salazar S. D., Leyna N. M. A., I.M.I.Q., 7-8 (1996).
- 16.-Goelzer A. R., Hernandez-Robin A., Ram S., Chin A. A., Harandi M. N. and Morris-Smith C., Oil Gas J., sept.13 (1993) 63.
- 17.-Rachford R. H. and Gilsdorf N. L., "1992 NPRA Annual Meeting", National Petroleum Refiners Association, New Orleans (1992).
- 18.-Keesom W. H. and Kuchard P. C., "Penex and Platforming Synergy for Efficient Naphta Processing and Benzene Control", UOP's publication, Des Plaines Illinois (1995).
- 19.-Abraham O. C. and Chapman G. L., Hyd. Proc., 10 (1991) 95.
- 20.-Refining Process Service, Inc. "Catalytic Reforming Process Technology", Houston (1996).

SIMULACION DEL PROCESO DE REFORMACION.

2.- SIMULACION DEL PROCESO DE REFORMACION.

La necesidad de definir con una mayor precisión la orientación definitiva que se iba a requerir en la experimentación, hizo necesario que la primera fase del trabajo se realizara con un simulador matemático del proceso de RC.

La calidad de la carga, las condiciones de operación y el efecto que se tiene al alterar la velocidad de una o varias de las reacciones del proceso, pueden ser evaluadas convenientemente con un simulador apropiado [1]. La primera fase del trabajo se realizó con un simulador cinético del proceso de RC [2], con el objetivo principal de definir el área de oportunidad más conveniente para el trabajo experimental. El simulador utilizado tiene la capacidad de predecir la producción y la composición del reformado en términos de n-parafinas, i-parafinas, nafténicos y aromáticos, indicando la distribución por número de carbonos y la diferencia de temperatura de cada reactor, en base a una carga caracterizada en forma similar al producto reformado y a las condiciones de operación (temperatura de entrada a los reactores, flujo de carga, presión total del sistema y relación molar H_2/HC). La desactivación que presenta el catalizador se determinó con la ayuda de un modelo matemático estadístico desarrollado especialmente para realizar el seguimiento de la desactivación de los catalizadores de reformación catalítica de naftas [3], independientemente que esta desactivación fuera temporal o definitiva.

La mayoría de las ecuaciones cinéticas planteadas para el sistema reaccionante están basadas, en principio, en los resultados obtenidos por Krane y Henningsen [2] y permiten fijar los distintos valores de actividad del catalizador. El sistema de ecuaciones diferenciales resultantes se resuelve a través del método de Runge-Kutta de cuarto orden [4]. Es importante mencionar, que reacciones no consideradas por el modelo original como la isomerización de los alquilciclopentanos a alquilciclohexanos, la isomerización de las n-parafinas a i-parafinas y la alquilación-desalquilación de los compuestos aromáticos fueron agregadas y que algunos de los valores originales de las constantes de velocidad de reacción reportadas por Krane se modificaron para lograr altos grados de reproducibilidad en el modelo con respecto a las plantas industriales de Pemex-Refinación.

El simulador está basado en el modelo cinético que aparece en la Figura 2.1 y en el que se pueden apreciar las reacciones más importantes que tienen lugar en presencia de los catalizadores bifuncionales de RC. Todas las expresiones cinéticas son de primer orden y se considera un sistema pseudohomogéneo.

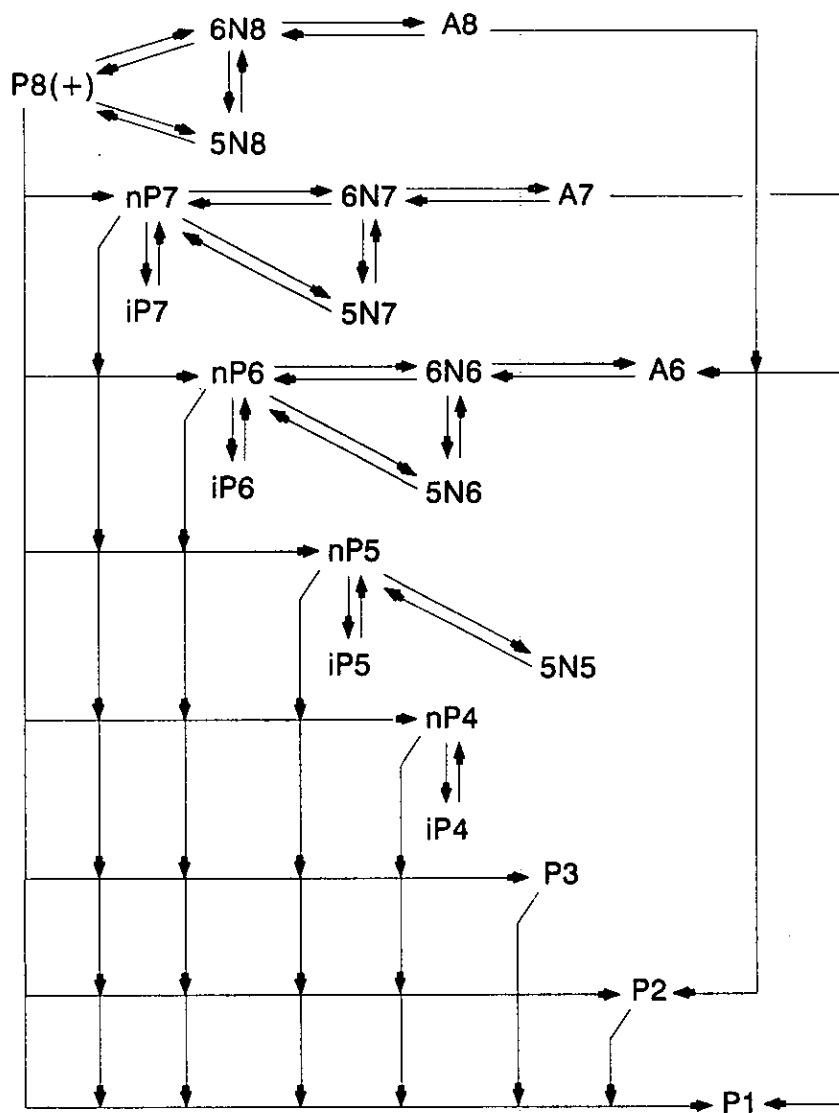


Figura 2.1. Modelo cinético considerado en la simulación de la Reformación Catalítica de Naftas.

El modelo está basado en las ecuaciones que a continuación se presentan y que corresponden a los balances de masa de cada hidrocarburo y al balance de energía del sistema:

Parafinas
$$dP_n/d(W/F) = a_{1,n} * k_{1,n} * N_n - (a_{2,n} * k_{2,n} + a_{5,n} * k_{5,n}) * P_n \quad 2.1$$

$$\begin{aligned} \text{Naftenos} \quad dN_n/d(W/F) = & a_{2,n} * k_{2,n} * P_n + a_{3,n} * k_{3,n} * A_n - \dots \dots \dots \\ & \dots \dots \dots (a_{1,n} * k_{1,n} + a_{4,n} * k_{4,n}) * N_n \end{aligned} \quad 2.2$$

$$\text{Aromáticos} \quad dA_n/d(W/F) = a_{4,n} * k_{4,n} * N_n - a_{3,n} * k_{3,n} * A_n \quad 2.3$$

$$F * C_{p_{cat}} * \int_{T_{ent}}^{T_{sal}} dT + F_{nafta} * C_{p_{nafta}} * \int_{T_{ent}}^{T_{sal}} dT = ((\sum r_i(-\Delta H)_i)/Nt) * dW \quad 2.4$$

Las actividades fueron evaluadas con base al comportamiento de la unidad industrial. Los valores obtenidos no sólo reflejan la pérdida de actividad del catalizador por el depósito de carbón, sino también toman en cuenta factores como la atrición y el envenenamiento permanente.

Como se puede ver en la Figura 2.2, la RC es un proceso complejo que comprende además de la sección de reacción, secciones de compresión y separación, por lo que para evaluar integralmente la unidad y en especial el efecto que las modificaciones catalíticas tienen sobre la calidad de los productos, el modelo cinético fue enlazado al simulador comercial llamado HYSIM donde se reprodujeron las secciones del proceso no consideradas en el primero.

2.1.- Validación del modelo.

Como base de la simulación se tomó la unidad Reformadora de Naftas No 2 de la Refinería de Salamanca, Gto. La carga y los productos se caracterizaron con base a su composición por componentes (análisis P.I.A.N.O.), determinada ésta, utilizando un cromatógrafo marca Varian 3400 con inyección automática, equipado con una columna JW-100 y un detector FID. La secuencia de calentamiento se realizó en tres etapas: la primera, entre los 35-60 °C, fue a una velocidad de 1.5° C/min, entre los 60-180 °C se calentó a 2 °C/min y finalmente, al incrementar la temperatura de 180–220 °C, la velocidad de calentamiento fue de 1 °C/min. El análisis permite desglosar la composición de los hidrocarburos de P₁ (metano) a P₁₀, de N₆ a N₁₀ y de A₆ a A₁₀. Las condiciones de operación fueron las reportadas el mismo día en que se realizaron los análisis cromatográficos de la carga, reformado, gas licuado, gas seco y corriente rica en H₂, los cuales se pueden apreciar en la Tabla 2.1.

Antes de proceder a la validación y ajuste del modelo se realizó la certificación de los datos obtenidos en la unidad industrial, para lo cual se siguió el siguiente procedimiento [1]:

a). Se efectuó un balance global de masa de la unidad, el cual arrojó un error del 0.4%.

b). Se calculó el balance de masa del hidrógeno de composición molecular de cada una de las corrientes. Este balance reportó una diferencia de 0.34% peso entre el hidrógeno alimentado y el que salió de la unidad.

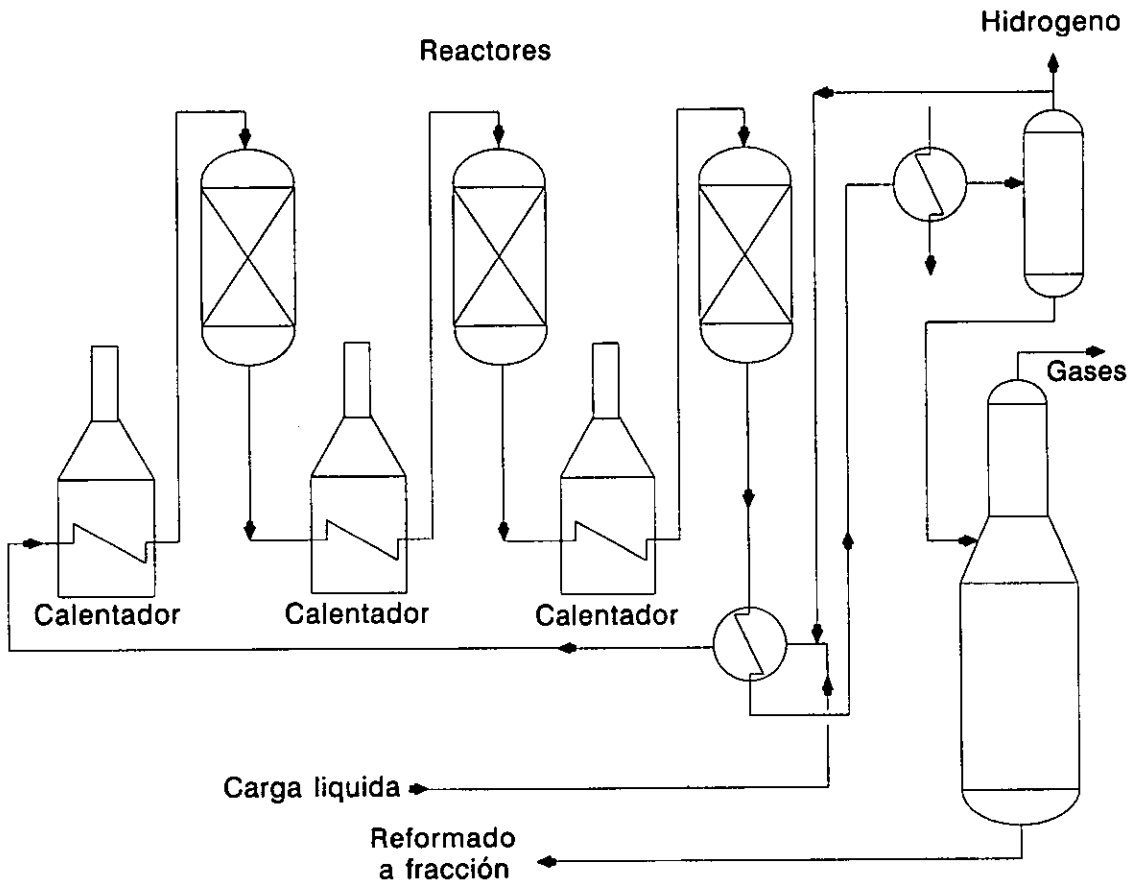
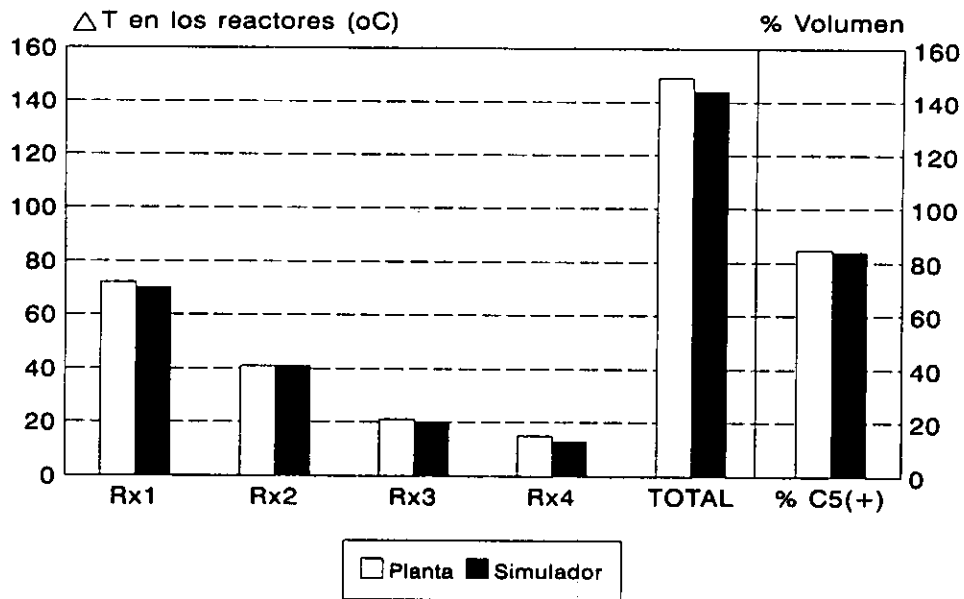


Figura 2.2. Diagrama simplificado de una unidad semirregenerativa de Reformación Catalítica de Naftas.

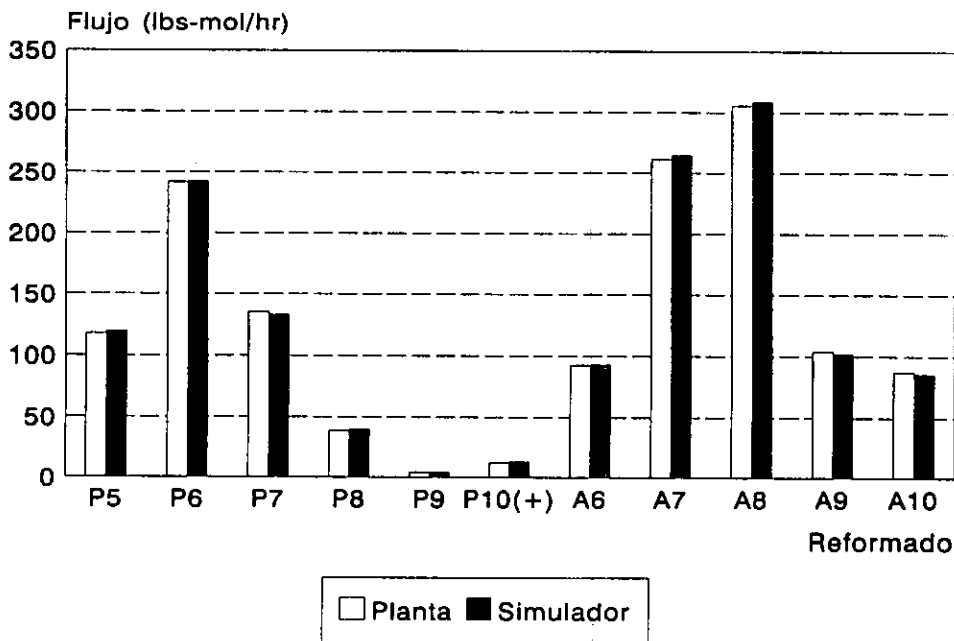
c). En base al flujo molar de los productos de reacción se determinaron las relaciones: $C_1/(C_1+C_2+C_3+C_4)$, $C_2/(C_1+C_2+C_3+C_4)$, $C_3/(C_1+C_2+C_3+C_4)$ y $C_4/(C_1+C_2+C_3+C_4)$, las cuales estuvieron dentro del rango 0.2-0.3 y además siguieron una tendencia ascendente. Ambos datos nos muestran una operación estable de la unidad y una buena congruencia entre los diferentes análisis cromatográficos.

Tabla 2.1. Composición de las corrientes industriales utilizadas para la validación y simulación del proceso de RC.

Corriente	Carga (% mol)	H ₂ producido (% mol)	Gas seco (% mol)	LPG (% mol)	Reformado (% mol)
H ₂	0	86.3	25.14	0.48	0.0
C ₁	0	5.4	9.37	1.03	0.0
C ₂	0	4.2	22.63	9.16	0.0
C ₃	0	2.4	25.15	42.09	0.0
i-C ₄	0	0.63	8.86	28.65	0.2894
n-C ₄	0	0.49	8.7	17.59	1.894
i-C ₅	0.379	0.48	0.0	0.322	4.607
n-C ₅	1.305		0.15	0.831	3.504
i-C ₆	7.884			0.0	11.92
n-C ₆	8.899				4.76
i-C ₇	7.204				7.337
n-C ₇	7.898				1.997
i-C ₈	7.637				2.116
n-C ₈	6.552				0.551
i-C ₉	5.981				0.162
n-C ₉	4.731				0.113
i-C ₁₀ (+)	3.816				0.6714
n-C ₁₀ (+)	3.274				0.174
5N ₅	0.38				0.356
6N ₅ (MCP)	2.695				0.38
6H ₆ (CH)	2.124				0.0
7N ₅	2.996				0.127
7N ₆	3.846				0.0
8N ₅	3.869				0.41
8N ₆	1.314				0.0
9N ₅ +9N ₆	1.327				0.0
10N ₅ +10N ₆ (+)	1.641				0.013
A ₆ (Benceno)	1.564				6.39
A ₇	3.44				18.024
A ₈	5.287				21.078
A ₉	2.519				7.205
A ₁₀	1.156				6.1
Total	98.718				100.1



(a)



(b)

Figura 2.3. Resultados comparativos entre los datos de planta y los obtenidos a través de la simulación. a) Balance térmico y de volumen; b) balance por componentes.

Una vez que la posibilidad de tener errores en los datos de planta era mínima, se realizó la validación del modelo, para lo cual fue necesario determinar también el grado de desactivación que a esa fecha presentó el catalizador. La comparación de los resultados obtenidos con el simulador y lo reportado por la refinería se presentan en la Figura 2.3. Se puede observar que existe una muy buena reproducibilidad. En general, la desviación entre lo calculado y lo reportado por la unidad no es mayor al 3% mol.

Con base a lo anterior se concluyó, que con el simulador elegido se puede reproducir el comportamiento de una unidad comercial de RC y que con base en él, se puede valorar el impacto de las condiciones de operación y explorar las áreas de oportunidad que el proceso presenta para reducir los niveles de benceno en el producto.

2.2.- Efecto de las condiciones de reacción en la producción de benceno.

Las variables que más significativamente afectan el desarrollo de las reacciones que tienen lugar en los reactores de reformación son: la temperatura y la presión parcial del H_2 . En esta última se engloban la presión total del sistema y la relación H_2/HC utilizada. El tiempo de residencia, si bien es cierto que es una variable independiente, su modificación no es relevante en el caso que nos ocupa [5], por lo que el estudio de esta variable no es requerido para alcanzar los objetivos de esta sección del trabajo, sin embargo, es necesario aclarar que los datos aquí comparados están referidos a un tiempo de residencia constante.

La temperatura de entrada a los reactores es la principal variable con que cuenta la refinería para controlar la calidad del producto. Los catalizadores de reformación pueden operar en un margen muy amplio de temperaturas con pocos efectos negativos sobre el rendimiento del producto y la estabilidad catalítica. Temperaturas muy altas, arriba de 538 °C, producen reacciones que disminuyen los rendimientos del reformado y aumentan la desactivación catalítica [6,7].

La Figura 2.4 nos muestra como la producción de benceno se ve afectada al modificar la temperatura de operación. De ella se puede concluir que al aumentar la temperatura de reacción, el nivel del benceno se incrementa en una proporción mayor que el resto de los aromáticos y que su contenido en el producto reformado también crece.

Al disminuir la temperatura de reacción de 515 a 495 °C, si bien es cierto que se reducirá el porcentaje de benceno, la calidad del producto también se verá sensiblemente disminuida, como se puede ver en la Figura 2.5 y el contenido del

aromático bajará apenas un poco más del 1% vol., reducción insuficiente para satisfacer las restricciones ecológicas.

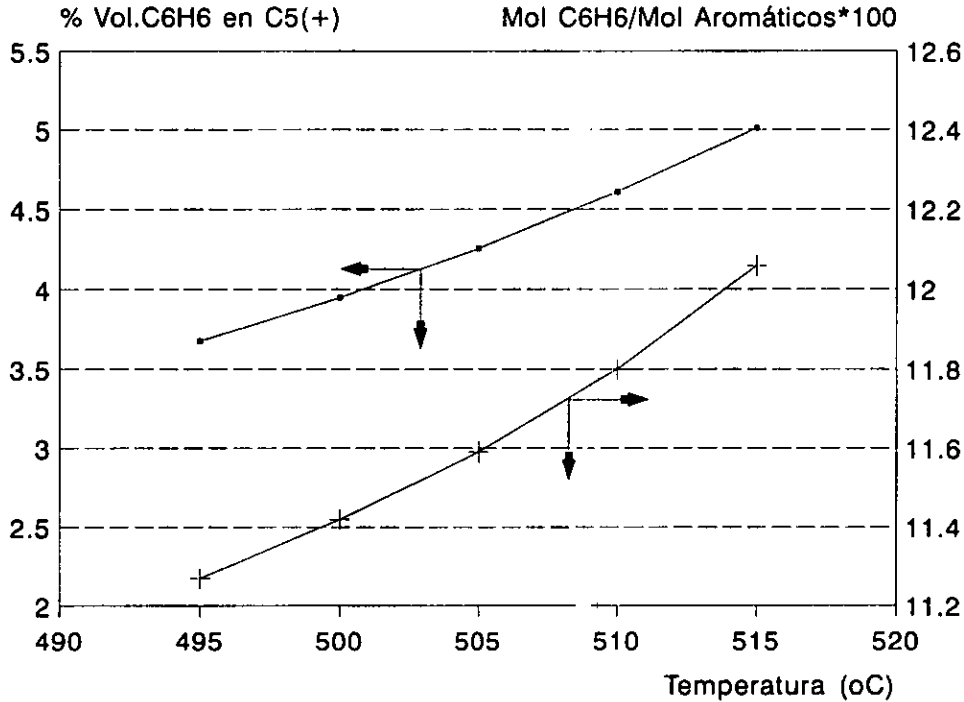


Figura 2.4. Simulación del efecto de la temperatura de reformación en el contenido de benceno en el reformado.

El escalonamiento de las temperaturas de entrada a los reactores también fue simulado. Para comparar esta forma de operación con el de temperaturas iguales de alimentación en todos los reactores, se utilizó el concepto de WAIT (temperatura de alimentación promedio en base al peso de catalizador) [5] el cual se define como:

$$WAIT = \sum T_i * X_i \quad 2.5$$

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 2.6. Como se puede observar, la diferencia obtenida entre utilizar un sistema “escalonado” o uno “plano”, en lo que respecta al contenido de benceno en el reformado, es marginal. Resultados similares se obtuvieron al invertir el sentido del escalonamiento.

Debido al efecto inherente que tiene sobre los índices de reacción, la presión parcial del hidrógeno es la variable básica, pero para facilitar su uso, la

información que sigue a continuación se ha ajustado manteniendo la relación H_2/HC constante, de tal manera que la presión total del reactor sea la variable a utilizar.

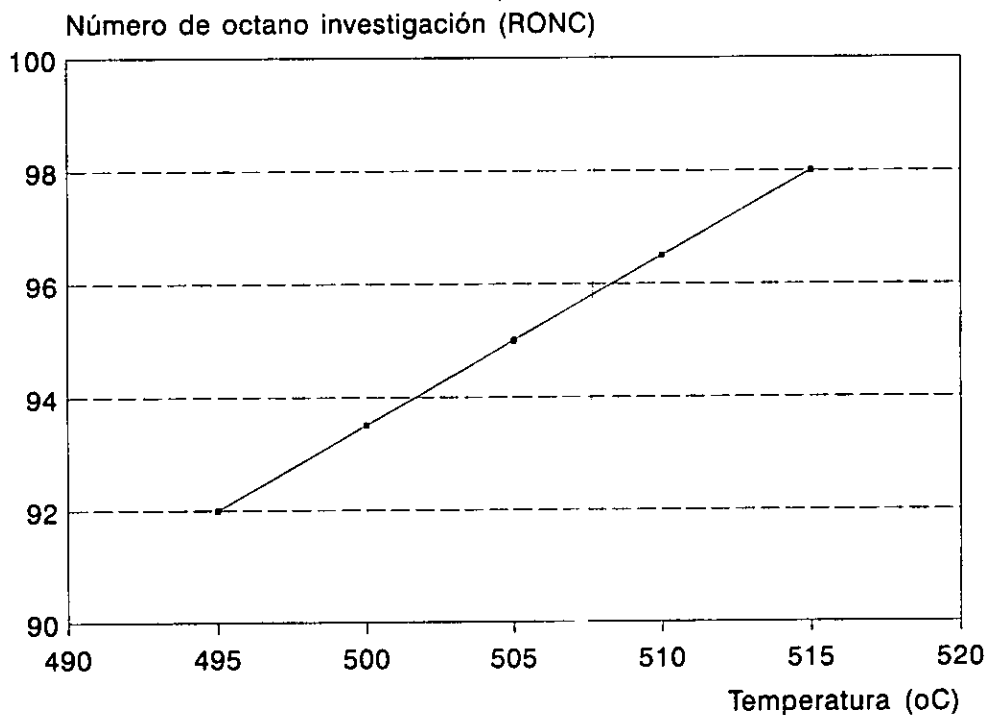


Figura 2.5. Simulación de la variación del RONC del reformado con la temperatura de reacción (WAIT).

La presión del reactor no tiene limitaciones teóricas, aun cuando sí afectan las limitaciones prácticas del diseño. Al disminuir la presión del reactor, se aumentará el rendimiento de hidrógeno y de reformado, se disminuirán los requerimientos de temperatura para obtener un producto de calidad definida y se acortará el ciclo del catalizador, ya que el depósito de carbón sobre él se ve fuertemente acelerado [8].

En la Figura 2.7 se puede ver el efecto que la presión de operación tiene sobre la producción de benceno. Se observa que al disminuir la presión de 12.3 a 4.3 kg/cm^2 , el % volumen de benceno en el reformado se reduce en un 0.3 % vol., pero la cantidad del mismo que sale del reactor aumenta en un poco más de 2 lb-mol/hr.

Esta aparente contradicción se debe, a que al disminuir la presión, las reacciones de deshidrogenación de naftenos se ven favorecidas, por lo que la cantidad de benceno generado dentro de los reactores aumenta [9], sin embargo, una menor presión

también disminuye sensiblemente las reacciones de desintegración, por lo que el rendimiento de producto líquido crece, ya que los compuestos parafínicos al no ser desintegrados, se isomerizan y ciclizan generando de esta forma un efecto de dilución del aromático. Los resultados aquí obtenidos muestran que al disminuir la presión de reformación, la cantidad de hidrocarburos no desintegrados es superior a la de benceno producido. Aun así, la reducción del % vol. de benceno alcanzada es insuficiente para resolver el problema que nos ocupa.

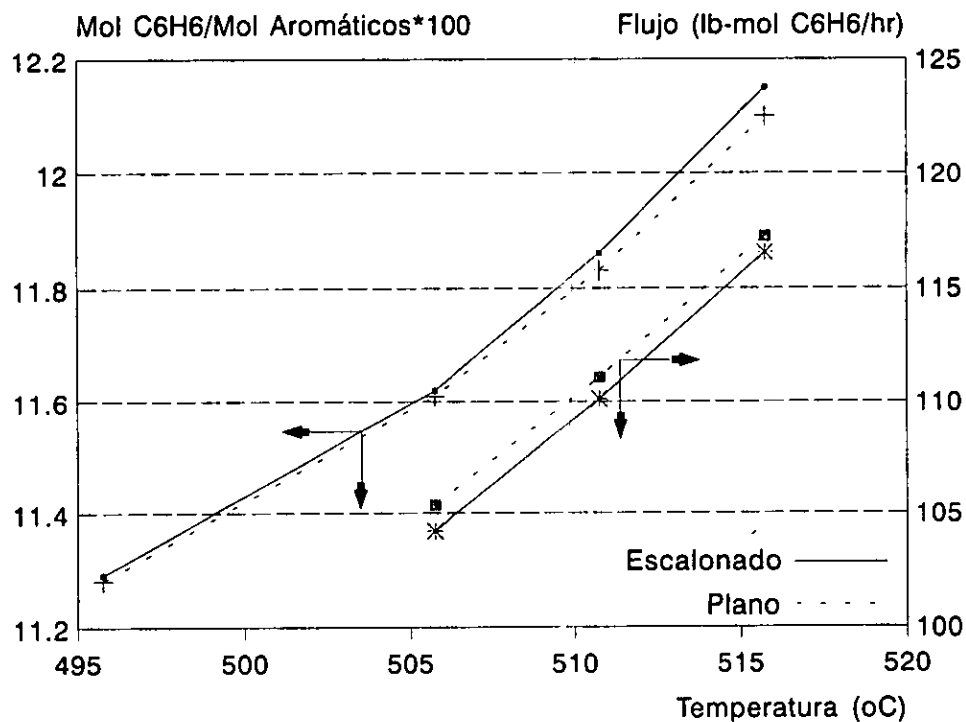


Figura 2.6. Estudio comparativo del contenido de benceno en el reformado entre un sistema con temperatura de entrada escalonado y uno plano.

2.3.- Efecto de la composición de la carga en la cantidad de benceno producido.

Como se esquematiza en la Figura 1.4, el benceno se forma a través de una serie de reacciones, siendo sus promotores más importantes: el n-hexano, el metilciclopentano, el ciclohexano y los alquilaromáticos. Estos compuestos forman parte de la fracción de gasolina utilizada como carga a las unidades de RC. Dicha fracción de gasolina también contiene benceno dentro de sus componentes, el cual pasa a través de los reactores prácticamente como un inerte, contribuyendo a incrementar el nivel de benceno en el producto reformado.

Es importante mencionar que el n-hexano, metilciclopentano, ciclohexano y alquilaromáticos, además de venir en la carga, se forman en los reactores como resultado de las reacciones que en ellos ocurren, de tal manera, que una proporción del benceno producido se debe a los precursores formados dentro de la RC [9].

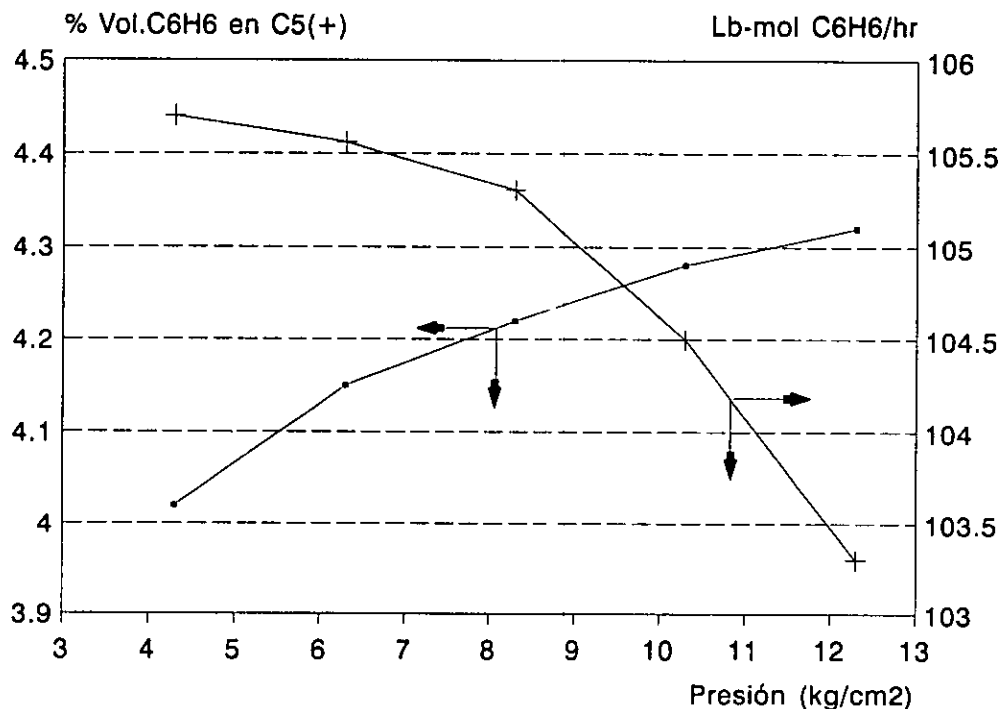


Figura 2.7. Simulación del efecto de la presión en el contenido de benceno en el producto reformado.

Tanto el benceno como sus promotores (con excepción de los alquilaromáticos) son compuestos con temperaturas de ebullición menores a los 90 °C, por lo que pueden ser eliminados a través del prefraccionamiento de la carga, sin embargo, como se comentó en el capítulo 1, esta operación impactaría en la calidad y en la cantidad de los productos del proceso. Evaluar estos impactos es la meta que se buscó en esta sección de la simulación.

La remoción de los precursores de benceno es proporcional a la temperatura inicial de ebullición (TIE) que tiene la carga alimentada al proceso [10]. Con el corte considerado en la simulación (TIE=78 °C), todos los precursores del benceno son alimentados a la unidad, por lo que se tiene el máximo de benceno en el reformado a ciertas condiciones dadas de operación.

Al incrementar la TIE de la carga, los precursores y el benceno son removidos y el nivel del benceno en el producto reformado se reduce.

La Tabla 2.2 muestra cómo la naturaleza de los promotores es determinante en la cantidad de benceno producida. Los resultados obtenidos sugieren que sólo el 9% del total de los n-C₆ se deshidrociclizan, que aproximadamente el 50% del metilciclopentano se convierte en aromático y que casi la totalidad del ciclohexano se deshidrogena para formar benceno. Asimismo se observa que menos del 10% del benceno se debe a las reacciones de desalquilación y a los promotores formados durante la reacción. Resulta evidente que la composición de la carga es determinante en la concentración de benceno que presenta el producto reformado. Entre más nafténica sea la alimentación a la unidad reformadora, mayor será el contenido de benceno obtenido en el reformado.

Tabla 2.2. Efecto en la producción y en el Bls-octano producido, en función de la TIE de la carga a reformación.

Fracción de precursor removido	TIE (°C)	Benceno (% mol)	Bls-octano
Ninguno	78	6.4	76.5
50% de n-C ₆ 12% de MCP 12% de C ₆ H ₆ 2% de CH	87	5.7	74.3
50% de MCP y C ₆ H ₆ 100% de n-C ₆ 10% de CH	93	4.0	69.8
50% de CH 100% de n-C ₆ 95% de MCP 95% de C ₆ H ₆	102	1.8	64.3
100% de precursores.	105	0.6	59.5

n-C₆ = n-hexano, MCP = metilciclopentano, CH = ciclohexano

Los resultados hasta aquí discutidos podrían sugerir que la vía para reducir el contenido de benceno es el prefraccionamiento, sin embargo, con este sistema de trabajo también la cantidad de reformado producido se ve disminuido y el balance de

calidad-cantidad del producto, expresado en Bls-octano, se ve seriamente afectado. El Bls-octano es un parámetro que nos permite comparar la calidad de la operación catalítica de las unidades de RC, ya que nos proporciona información sobre el rendimiento y la calidad del producto obtenido [11], además, es la base fundamental para definir la rentabilidad de las unidades de reformación.

La Tabla 2.2. muestra que al modificar la TIE de la carga entre los 78 y 105 °C, el Bls-octano se reduce un 17%, esto implica, que para mantener constante el Bls-octano, se debe incrementar en 6 o 7 unidades de octano la severidad de las plantas reformadoras, lo que eleva la velocidad de formación de carbón sobre el catalizador en un 100% [5].

2.4.- Contribución de las diferentes reacciones en la generación de benceno.

Primordial interés durante la fase de simulación tuvo el hecho de evaluar el impacto que se tenía en la composición del producto, al modificar las diferentes velocidades de las principales reacciones que participan en la formación del benceno (Figura 1.4), a saber: ciclización del n-hexano, isomerización del metilciclopentano a ciclohexano, desalquilación de alquilaromáticos y deshidrogenación del ciclohexano.

Los resultados obtenidos en esta fase del trabajo computacional se resumen en la Tabla 2.3. En ella se presenta el efecto que sobre la producción de benceno tiene la ausencia de cada una de las reacciones referidas.

Tabla 2.3. Efectos de las velocidades de reacción en la producción del benceno. (alimentación con 1.6% mol de C_6H_6)

Efecto cinético simulado.	% Molar de (C_6H_6)	Δ % Mol (C_6H_6)
Ninguno	6.4	0.0
Sin ciclización de n- C_6	5.7	0.7
Sin deshidrogenación de N_6	2.1	4.3
Sin isomerización de MCP	4.4	2.0
Sin desalquilación del R- C_6H_5	5.4	1.0
Carga sin n- C_6 , N_6 y A_6 .	0.6	5.8

Sin lugar a dudas, la deshidrogenación del ciclohexano es la reacción mediante la cual se genera la mayor cantidad de benceno. Al bloquear esta reacción, ni

los n-C₆, ni el metilciclopentano, ni los ciclohexanos llegan a convertirse en benceno. Esta reacción tiene lugar sobre los sitios hidrogenantes-deshidrogenantes del catalizador, por lo que puede ser inhibida a través del "dopaje" de la función metálica [12,13,14]. Desafortunadamente, los sitios activos que generan el benceno son los mismos que dan lugar a la formación del tolueno, xilenos y etilbenceno [8,9,12], por lo que al disminuir su actividad en un 50%, el producto perderá del orden de 20 octanos y la producción de H₂ se reducirá en un 60-70%, por lo que esta potencial línea de investigación no tiene ningún interés práctico.

La reacción de isomerización del metilciclopentano tiene un importante impacto en la formación del C₆H₆, sin embargo, al igual que en el caso de la deshidrogenación del ciclohexano, el índice de octano y la producción de hidrógeno se ven afectadas. Los resultados de la simulación muestran una pérdida de 8-9 octanos en el producto reformado. Desde el punto de vista práctico, la posible manipulación del catalizador de reformación, con el objeto de bloquear esta reacción, se presenta más sencilla, ya que la isomerización de nafténicos está considerada como una reacción en la cual interviene tanto el carácter ácido de la alúmina, como el carácter hidrogenante-deshidrogenante del metal depositado [3]. Alterando la distribución, el número o la fuerza ácida de la γ -Al₂O₃ se podría alterar y bloquear el desarrollo de esta reacción. Sin embargo, es importante no olvidar que cualquier modificación en la acidez del soporte provocaría también la disminución de la isomerización de las n-parafinas, lo que generaría una pérdida de octano mayor al evaluado en la simulación [12].

Tanto la reacción de deshidrociclización del n-C₆ como la desalquilación de los alquilaromáticos tienen poco impacto en la producción del benceno en las unidades de reformación, sin embargo, es importante mencionar que la reacción de alquilación es la única que no genera pérdida de octano e hidrógeno.

2.5.-La alquilación como área de oportunidad para reducir el benceno en la gasolina reformada.

El análisis que del proceso de RC se hizo con ayuda de los simuladores, nos permitió estudiar las potenciales áreas de oportunidad que se tienen para reducir el contenido de C₆H₆ en el producto reformado.

De los resultados obtenidos en la sección 2.2 se puede asegurar, que exclusivamente modificando las condiciones de operación de las unidades, no se lograrán reducciones importantes de benceno. El "costo" en H₂ y octanos que se tendría que pagar por reducir el C₆H₆ vía temperatura de reacción es excesivo, y la opción de reducir la

presión de operación tiene limitaciones prácticas importantes, que sólo permiten reducir en 4 o 5 kg/cm² la presión de operación de las unidades que actualmente se encuentran operando, lo que evidentemente es insuficiente.

La reducción o eliminación de los promotores de benceno de la carga a reformación presenta una importante área de oportunidad que ya ha sido explotada por varias compañías licenciadoras (ver capítulo 1), sin embargo, la pérdida de Bl-octano que se tiene, sólo la hace atractiva para refinerías con esquemas basados en unidades con regeneración continua de catalizador que operan a baja severidad y baja presión [15] y cuya necesidad de Bls-octanos no sea apremiante.

Sin lugar a dudas, la información obtenida en la sección 2.4 es muy valiosa, en el sentido de que nos permite estudiar por separado cada una de las reacciones que participan en la formación del benceno en las unidades de RC. Desgraciadamente, los resultados aquí obtenidos nos muestran, que desde el punto de vista catalítico, muy poco se puede hacer dentro de los reactores del proceso, ya que:

a). La reacción de ciclización del n-C₆ no reviste interés especial en el trabajo a desarrollar por su mínimo aporte a la formación de C₆H₆

b). La mayor cantidad de benceno se forma a través de la reacción de deshidrogenación del ciclohexano, debido a que esta reacción no puede ser aislada del resto de las reacciones de deshidrogenación de los alquilociclohexanos, no presenta una línea objetiva de investigación para reducir el benceno en los procesos de RC.

c). La reacción de isomerización de MCP a CH presenta los mismos inconvenientes que la deshidrogenación de ciclohexanos: pérdida de octano, disminución en la producción de hidrógeno y dificultad en ser aislada de la isomerización de las n-parafinas.

De lo anterior se desprende, que si se desea "salvar" el octano y la totalidad del hidrógeno de las unidades de RC y además reducir al máximo la producción de benceno e incrementar el Bls-octano en el reformado, la alquilación selectiva del benceno de la gasolina reformada es el área de oportunidad más importante que se tiene, ya que a través de esta reacción se puede lograr la transformación del benceno en compuestos mucho menos restringidos por la legislación ecológica [16], como son los alquilaromáticos, los cuales tienen excelentes propiedades antidetonantes.

Dentro del esquema utilizado para producir gasolinas de alto octano, otras unidades fundamentales son las plantas de desintegración catalítica en lecho fluidizado (FCC), las cuales producen, además de gasolina de alto octano, una corriente gaseosa rica en olefinas C₂, C₃, C₄ y C₅. Los butilenos y amilenos son utilizados en la producción de compuestos oxigenados como MTBE, ETBE y TAME, mientras que el etileno y el

propileno son utilizados como carga a petroquímica o como componentes del gas LPG. Estas olefinas ($C_2^=$ y $C_3^=$) pudieran utilizarse como agentes alquilantes del benceno para producir etilbenceno, i-propil y/o n-propilbenceno, productos con alto índice de octano y dentro del límite de destilación de las gasolinas comerciales.

Si consideramos que la reacción de alquilación del benceno tiene lugar a través de la sustitución electrofílica de un protón del aromático [17], y sí el agente electrofílico que se requiere para inducir dicho ataque se puede generar tanto del etileno como del propileno, resulta lógico pensar en el propileno como nuestro agente alquilante, ya que por presentar carbonos secundarios en su estructura, nos permitirá que la reacción tenga lugar a menor temperatura y por lo tanto, la posibilidad de tener reacciones secundarias disminuirá.

Considerando que la velocidad de una reacción, en principio, depende en buena medida de la concentración de los reactivos, se analizaron los niveles de benceno que se tienen a lo largo de la unidad de RC, encontrándose que dicho hidrocarburo tiene su máxima concentración en el producto a tanques, el cual se obtiene de una torre de destilación de la que se extraen, además del producto reformado, gas seco (C_1 , C_2) y LPG (C_3 , C_4). Es en esta torre de destilación donde las especificaciones de volatilidad de la gasolina se ajustan (Figura 2.2). Se decidió realizar la simulación de la torre estabilizadora de la unidad de Salamanca, para determinar, si técnicamente era posible la separación de una corriente rica en benceno del producto reformado en este equipo.

Las principales conclusiones fueron las siguientes:

a). La extracción de una corriente rica en benceno es técnicamente posible empacando algunas secciones de la torre y modificando el diámetro interno de la sección de rectificación de la misma.

b). Como una primera aproximación se puede hablar de una corriente con una concentración de benceno entre 10-20% volumen.

c). Los hidrocarburos que junto al benceno constituyen esta fracción son fundamentalmente: parafinas n- C_5 , n- C_6 , i- C_5 , i- C_6 ; nafténicos C_5 y C_6 y trazas de Tolueno, i- C_7 y n- C_7 .

Por lo anterior, se puede concluir, que el uso de un reactor de alquilación en el que se alimente la fracción rica en benceno proveniente de la torre de destilación de la unidad reformadora y una corriente de propileno producto de las unidades de desintegración catalítica, es factible y atractiva desde el punto de vista económico, si se desarrolla un catalizador con el que se logre alquilar selectivamente el benceno (Figura 2.8).

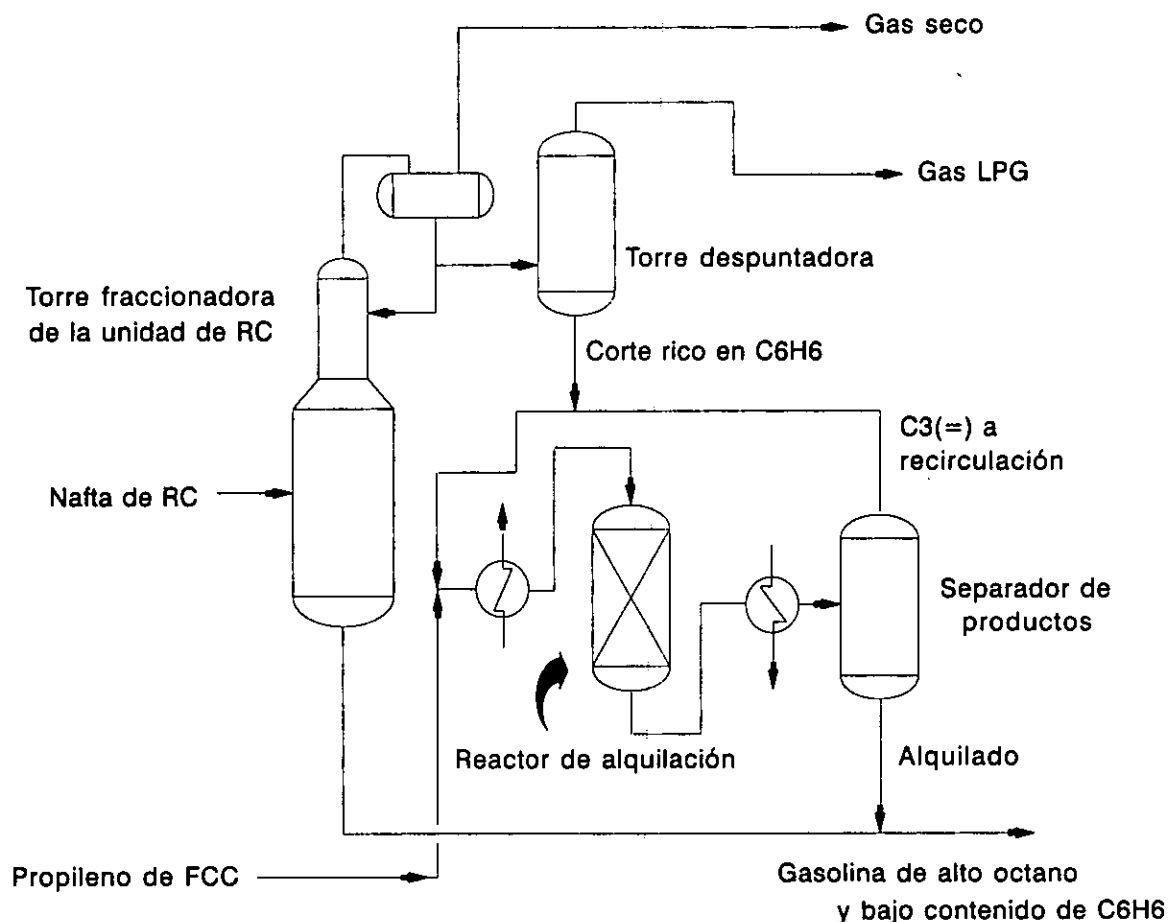


Figura 2.8. Hipotética modificación a la RC para alquilar el benceno del reformado con propileno de FCC.

2.6.- Bibliografía.

- 1.-Turpin L. E., Hyd. Proc., 6 (1992) 81.
- 2.-Muñoz J. A., "Ingeniería Básica del Sistema de Reacción de la Reformación Catalítica de Naftas", Tesis de grado para M. Cs. en Ing. Química, UNAM, México, D.F., (1990).
- 3.-Rodríguez-Otal L. M., "Cambio del Proceso de Regeneración Semicontinua a Regeneración Continua en las Plantas de Reformación Catalítica", Tesis de grado para M. Cs. en Ing. Química, UNAM, México, D.F., (1989).
- 4.-Franks R. G. E. "Modelarea si Simularea în Ingineria Chimica", Editura Tehnica, Bucuresti (1979).

- 5.-U. O. P., "CCR Platforming Process Technology", Pemex Reforming Seminar, Salamanca, (1994).
- 6.-Mieville R. L., J. Catal., 100 (1986) 482.
- 7.-Margitfalvi J. L., Szedlackek P. and Hegedus M., Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. Preprints, 32 (1987) 9.
- 8.-Little D. M., "Catalytic Reforming", PennWell Publishing Co.,Tulsa (1985).
- 9.-Raseev C. and Ionescu C., "Reformarea Catalitica", Editura Tehnica, Bucuresti (1967).
- 10.-Suciu Gh. C., "Progrese in Prelucrarea Hidrocarburilor", Editura Tehnica, Bucuresti (1984).
- 11.-Rachford R. H. and Gilsdorf N. L., "1992 NPRA Annual Meeting", National Petroleum Refiners Association, New Orleans (1992) 22.
- 12.-Gates B. C., Katzer J. R. and Schuit G. C. A., "Chemistry of Catalytic Processes", Mc. Graw Hill, New York (1979).
- 13.-Silvestri A. J., Naro P. A. and Smith R. L., J. Catal., 14 (1986) 386.
- 14.-Pollitzer E. L., Hayes J. C. and Haensel V., Am. Chem. Soc. Ref. Pet. Chem. Preprints, New York, (1969) 7.
- 15.-Keesom W. H. and Kuchard. P. C., "Penex and Platforming Synergy for Efficient Naphta Processing and Benzene Control", U.O.P., Des Plaines Illinois (1995).
- 16.-Hall J. R., Hyd. Proc., 71 (4/5) (1992).
- 17.-Morrison R. T. and Boyd R. N., "Organic Chemistry" Allyn and Bacon Inc., Boston (1974).

REACCION DE ALQUILACION DEL BENCENO CON PROPILENO.

3.- REACCION DE ALQUILACION DEL BENCENO CON PROPILENO.

3.1.- Antecedentes.

La alquilación está basada en la formación de un nuevo enlace C-C a través de la sustitución de un protón de la molécula de un hidrocarburo por un radical alquilo. Estas reacciones exotérmicas son inversas a las de desintegración que se observan a temperaturas elevadas. Por regla general se obtienen mezclas de productos monoalquilados y de polialquilación, y entre las reacciones secundarias importantes están la isomerización y la polimerización [1,2]. En general, las reacciones de alquilación se pueden agrupar en tres grandes categorías: a) reacciones de alquilación del núcleo aromático utilizando catalizadores ácidos, b) reacciones de alquilación de las cadenas parafínicas laterales de los grupos arilo en presencia de catalizadores básicos y c) reacciones de alquilación de isoalcanos con olefinas catalizadas con especies ácidas [3]. Por la naturaleza de la investigación desarrollada, en el presente trabajo nos referiremos únicamente a la alquilación de los anillos bencénicos.

La alquilación de aromáticos es una reacción que tiene lugar a través de un mecanismo de sustitución electrofílica del aromático; conocida desde 1877 [4] gracias a los trabajos de Charles Friedel y James Crafts, es el método más importante que actualmente se conoce para agregar grupos alquilo a los estables anillos aromáticos. La alquilación del benceno con olefinas se logró a fines del siglo XIX. Balsohn utilizó como catalizador AlCl_3 [5], a partir de ese momento una gran variedad de catalizadores fueron utilizados para realizarla, entre los más importantes podemos citar los llamados catalizadores Friedel-Crafts (H_2SO_4 , HF, H_3PO_4 , etc.), los cuales son activos para esta reacción a bajas temperaturas. A últimas fechas se ha incrementado el interés por desarrollar catalizadores sólidos para la alquilación del benceno con olefinas, con el objeto de sustituir los catalizadores líquidos del tipo Friedel-Crafts, los cuales generan graves problemas ambientales en su manejo. Destacan los trabajos referentes a la alquilación con $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, zeolitas y catalizadores de $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Kieselgur}$ [6,7,8,9].

Existen varios mecanismos mediante los cuales puede tener lugar la alquilación de los aromáticos, pero en cualquiera de ellos, ésta ocurre a través de la sustitución electrofílica. La diferencia radica en la naturaleza del agente electrofílico y la forma como éste sea producido.

Uno de los mecanismos propuestos para la alquilación requiere la presencia de ácidos de tipo Lewis (BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 , etc.) y un haluro de alquilo del que se genera el agente electrofílico requerido para atacar el anillo bencénico; en el otro extremo, la presencia de un ácido de tipo Brønsted y de un alcohol o una olefina son necesarios para

generar el ion carbonio [1,4]. De lo anterior se puede concluir, que para definir el tipo de catalizador a desarrollar y posteriormente investigar, es necesario conocer la fuente de la que provendrá el grupo alquilo que se adicionará al benceno.

Siendo la refinería de Salamanca la referencia del estudio, se investigó la naturaleza de las corrientes disponibles y susceptibles a ser utilizadas en una potencial planta de alquilación de benceno, encontrándose que existe una importante cantidad de propileno ($C_3^=$), producto de las plantas de desintegración catalítica, el cual podría ser utilizado como agente alquilante. Por tal motivo, se decidió realizar la experimentación utilizando como fuente productora del ion carbonio al propileno, el cual al reaccionar con el benceno producirá i-propil y/o n-propilbenceno, ambos, productos con alto índice de octano y dentro del límite de destilación de las gasolinas comerciales.

Los primeros estudios sobre la alquilación del benceno con propileno y de desalquilación catalítica de alquilaromáticos en presencia de catalizadores sólidos datan de 1945 [3]. A partir de esa fecha, los estudios en esta dirección se han multiplicado, no sólo en número, sino también en las variantes catalíticas utilizadas. Por lo general, la gran mayoría de estos estudios están dirigidos a la búsqueda de los parámetros de operación óptimos para la realización industrial de la reacción. También se han desarrollado trabajos con el objeto de establecer la cinética del proceso y el mecanismo de reacción [1,3].

En lo que respecta al mecanismo, todo parece indicar que en los catalizadores sólidos, éste ocurre a través de la formación de complejos intermediarios del tipo σ y π ; las estructuras intermediarias σ fueron puestas en evidencia por Natta y colaboradores con la ayuda de la espectroscopia UV [3,5]. Phung Nhu y Lefebvre [3] propusieron un mecanismo para la alquilación del benceno con hexeno en presencia de zeolitas deuteradas. Este mecanismo propone que la participación del protón requerido para generar el ion carbonio, es el resultado del rompimiento del enlace O-H (D) de los grupos OH que se encuentran en la superficie de la zeolita. El ion carbonio formado a través de un ataque electrofílico a la molécula de benceno sustituye a un hidrógeno del aromático, el cual emigra a la superficie catalítica regenerando los sitios activos del sólido [3]. En la Figura 3.1, se esquematiza el mecanismo antes descrito.

De forma similar, el ataque del hexeno a través de una sustitución seguida de una eliminación, puede generar polímeros del hexeno, lo que explica la rápida desactivación que las zeolitas sufren cuando son utilizadas como catalizador en este tipo de reacciones.

Es ampliamente conocida la estabilidad del anillo bencénico, la cual se observa de forma evidente en el comportamiento que la molécula muestra en las

reacciones químicas, y que se explica en base a su estructura de resonancia electrónica generada por los orbitales sp^2 , con los que se unen los átomos de carbono de la molécula y que le confieren al benceno un carácter neto de donador de electrones [4].

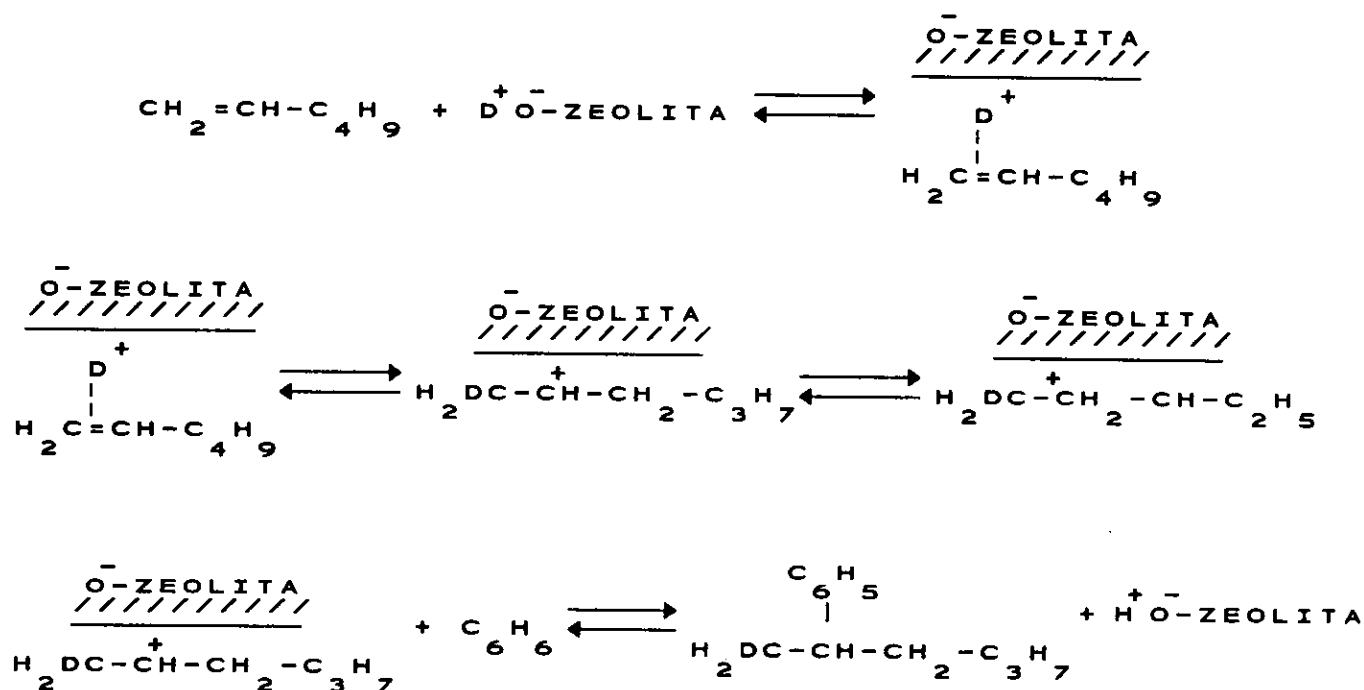


Figura 3.1. Alquilación sobre zeolitas (vía acidez de tipo Brönsted) [3].

Al sustituir un hidrógeno de la molécula del benceno por algún grupo, sea éste orgánico o inorgánico, la naturaleza química del grupo afecta la reactividad del anillo y determina la orientación de la próxima sustitución. En el caso de la alquilación del benceno con el propileno, el grupo $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ incrementa levemente la reactividad del anillo. Debido a esto, es decir, a la capacidad de dicho grupo a donar electrones, se genera un efecto inductivo que facilita la generación de un ion carbonio más estable (se forma más rápidamente) y por lo tanto más reactivo en las reacciones sucesivas [1,4]. La mayor estabilidad del ion carbonio se explica por la neutralización de la carga positiva del anillo, a través de la dispersión de dicha carga, con la ayuda de los electrones del grupo alquilo. Desafortunadamente, en la revisión bibliográfica realizada no se ha encontrado información sobre la reacción de di-alquilación del benceno con propileno sobre catalizadores sólidos, sin embargo, es lógico suponer y prever la posibilidad de que esta reacción se presente durante la experimentación. Fundamental será entonces, poder

encontrar las condiciones de reacción que no favorezcan esta reacción secundaria, ya que los productos de dialquilación del benceno con propileno, por su elevada temperatura de ebullición, son productos indeseables en las gasolinas comerciales.

3.2.- Termodinámica de la alquilación.

La termodinámica de la alquilación ha sido ampliamente estudiada por varios autores [1,10]. La reacción es altamente exotérmica y termodinámicamente posible a la temperatura de referencia (25 °C), su ΔH° es de -26.429 kcal/mol, mientras la ΔG° es de -15.05 kcal/mol. En la Tabla 3.1 se aprecia el logaritmo de las constantes de equilibrio para la reacción de alquilación del benceno con propileno, y en la Figura 3.2 se observa una curva indicativa de las conversiones del aromático en el equilibrio, en función de la temperatura de reacción. Del análisis de la bibliografía citada se puede concluir que:

a).Termodinámicamente las reacciones de alquilación del benceno con el propileno son posibles.

b).La constante de equilibrio de la reacción de alquilación para la obtención del cumeno es mayor conforme la temperatura de reacción disminuye.

c).La reacción de alquilación del benceno con propileno es altamente exotérmica (-23.759 kcal/mol en fase gaseosa y -26.429 kcal/mol en fase líquida).

d).Las reacciones de alquilación de aromáticos se ven favorecidas por el aumento de la presión en el sistema.

Tabla 3.1. Logaritmo de las constantes de equilibrio para la reacción de alquilación del benceno con propileno [1].

Temperatura (°C)	100	200	300	400	500
ln Kp	14.358	7.6278	3.2874	0.2722	-1.9364

De lo anterior se desprende que no existe ningún tipo de limitación termodinámica para no considerar la alquilación del benceno con propileno como una opción viable para reducir el contenido del benceno en el producto reformado, al transformarlo en isopropilbenceno (cumeno), el cual es un líquido incoloro, con una temperatura de ebullición de 152.4 °C y con un índice de octano motor (RONC) mayor al del benceno. La sustitución del benceno por cumeno no genera modificaciones apreciables en las propiedades físicas de una gasolina comercial.

Para apreciar el comportamiento termodinámico de las reacciones secundarias de dialquilación con respecto a la reacción de monoalquilación, se calcularon

los logaritmos de las constantes de equilibrio de estas reacciones, en base a sus constantes termodinámicas. El resultado de dicho cálculo lo podemos observar en la Figura 3.3. Evidentemente, existe un rango de temperatura en el cual es posible llevar a cabo la monoalquilación del benceno sin la presencia de las reacciones secundarias, ya que éstas no son termodinámicamente favorecidas. Esta característica termodinámica que presenta el sistema, nos permite pensar que la investigación de la reacción de alquilación para obtener cumeno debe realizarse dentro de este rango de temperatura, el cual, si bien es cierto que permitirá una elevada selectividad del benceno hacia cumeno, también es cierto que limitará la conversión del aromático.

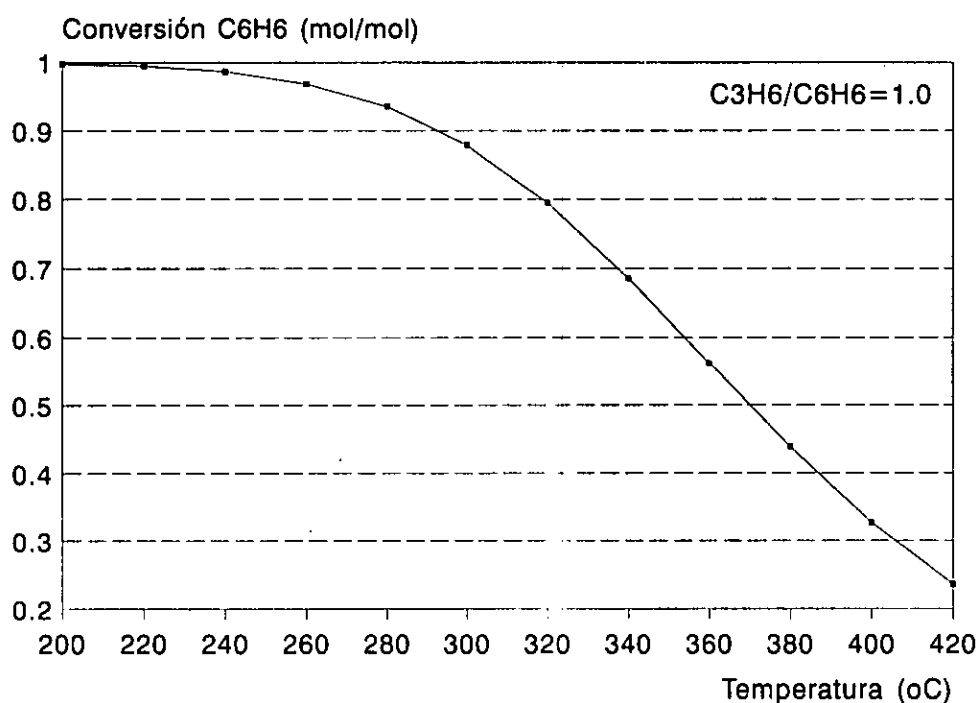


Figura 3.2. Conversión del benceno al equilibrio, en la reacción de alquilación con propileno.

3.3.- Tipos de catalizador utilizado y desarrollo industrial.

La acidez de tipo Brønsted requerida para que la alquilación del benceno tenga lugar, al utilizar propileno como el segundo reactante, se puede encontrar en algunos sólidos catalíticos como los aluminosilicatos cristalinos (zeolitas), la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tratada, entre otros [11].

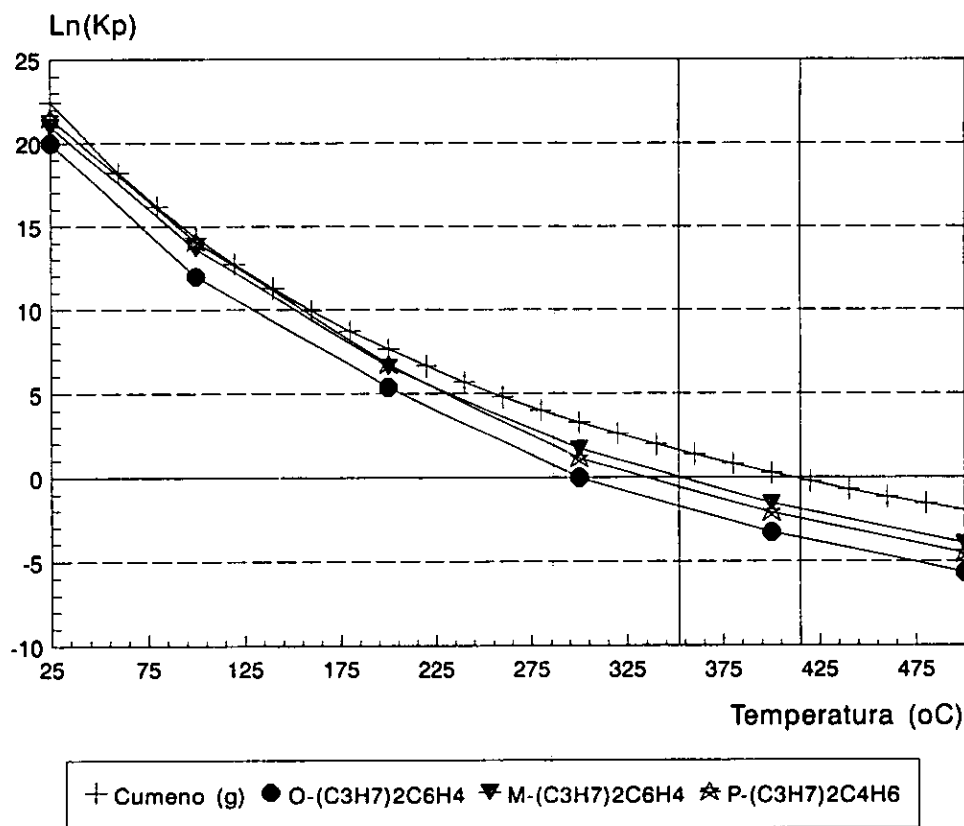


Figura 3.3. Comportamiento de las constantes de equilibrio para las reacciones de alquilación del benceno y del cumeno con propileno.

Sin lugar a dudas, las zeolitas han atraído la atención de un sinnúmero de investigadores, debido a las características fundamentales de los materiales zeolíticos, las cuales se derivan de su estructura cristalina formada por canales y cavidades de dimensiones definidas y regulares, que permiten tener altas concentraciones de centros activos modificables a voluntad dentro de un amplio intervalo, alta estabilidad térmica e hidrotérmica y alta selectividad debido a sus propiedades de tamiz molecular [8].

El análisis de los resultados reportados en la literatura sobre los trabajos realizados con zeolitas en el campo de la alquilación de los aromáticos, nos lleva a las siguientes conclusiones:

a) Las zeolitas de poro pequeño, como la Erionita, dificultan la difusión de las parafinas largas, los nafténicos y los aromáticos hacia el interior de la zeolita, por lo que su uso está limitado prácticamente a la desintegración selectiva de parafinas cortas para la producción de LPG [12].

b) Las zeolitas con un tamaño de poro comprendido entre 5-6 Å, como la zeolita ZSM-5, se pueden considerar como los aluminosilicatos que mayor potencial presentan para ser utilizados en la solución del problema del alto contenido de benceno en las gasolinas reformadas, ya que incluso han dado lugar a procesos comerciales de alquilación del benceno [3,6,8,13,14]. Lamentablemente, presentan una rápida carbonización que hace necesario un proceso de regeneración continua y requieren que tanto el aromático como la olefina estén prácticamente libres de otros hidrocarburos, ya que la presencia de éstos acelera aun más la carbonización del catalizador. Debido a que la separación del benceno de los otros compuestos que conforman la gasolina es un proceso caro, estas unidades de alquilación con zeolitas, hasta la fecha, son prohibitivas para las refinerías a nivel mundial.

c) Finalmente, las zeolitas dotadas con poros formados con anillos de 12 celdas unitarias, tales como las zeolitas Y, X, L, β y Ω entre otras (conocidas como zeolitas de poro grande), han sido estudiadas por varios autores [7,15,16,17]. De los resultados por éstos obtenidos se observa, que si bien presentan una buena actividad para la alquilación, también presentan una elevada formación de productos ligeros (C_4^-), los cuales en ciertas condiciones de operación representan el 50% de la carga líquida alimentada, además, el depósito de carbón sobre la superficie se forma con tal rapidez, que en ocasiones la actividad de las zeolitas se deprime a los 5 minutos de iniciar la reacción [17].

Otro sólido que ha sido de interés para los investigadores es la silicámina. Las propiedades ácidas de la $SiO_2-Al_2O_3$ dependen del método de preparación, de la proporción de Al_2O_3 y de la temperatura de deshidratación [11]. Numerosos estudios se han realizado para conocer las propiedades ácidas y la naturaleza de los sitios ácidos que posee. Se conoce bastante sobre la intimidad estructural y superficial de este sólido, el cual industrialmente ha sido utilizado como catalizador para las unidades de desintegración catalítica.

La literatura sobre el uso de este sólido como catalizador en reacciones de alquilación de aromáticos es escasa, pero se sabe que la $SiO_2-Al_2O_3$ presenta actividad catalítica para esta reacción y que cuando el catalizador es fluorado dicha actividad se incrementa, sin embargo, casi nada se habla sobre los cambios que la superficie del sólido sufre al agregarse el halógeno [18].

A pesar de la gran cantidad de estudios realizados con el objeto de desarrollar catalizadores sólidos para la reacción de alquilación de benceno con olefinas, pocas han sido las tecnologías que se han desarrollado a nivel industrial, y menor es aún el número de procesos que en la actualidad se encuentran disponibles.

La obtención del cumeno (isopropilbenceno) a nivel industrial ha respondido, principalmente, a la necesidad de satisfacer un mercado que lo utiliza como materia prima para la petroquímica, ya que a través de su deshidrogenación se obtiene el metilestireno, el cual es utilizado como monómero para la fabricación de materiales plásticos y del caucho sintético. También el cumeno se utiliza como materia prima para la obtención del fenol y la acetona [19].

Industrialmente el isopropilbenceno (el cual es un líquido incoloro, soluble en hidrocarburos, alcohol y éter e insoluble en agua y que posee una densidad de 0.862 g/cm^3 y una temperatura de ebullición de $152.4 \text{ }^\circ\text{C}$) se obtiene a través de la alquilación del benceno con propileno utilizando como catalizador $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Kieselgur}$ (proceso tradicional) [19] o zeolitas del tipo ZSM-5 (proceso Mobil) [13].

3.3.1.- Proceso tradicional con catalizador $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Kieselgur}$.

El proceso tradicional está diseñado con un reactor, el cual posee cinco estratos de catalizador de diferente espesor. La reacción ocurre a temperaturas de $205\text{-}210 \text{ }^\circ\text{C}$ y la presión de operación es del orden de los 40 kg/cm^2 . Como productos secundarios se obtienen polipropilbencenos (con dos o más moléculas de propileno en la molécula de benceno). El diagrama de la unidad se puede ver en la Figura 3.4 [19]. Las materias primas, el propileno y el benceno, deben estar perfectamente secos. El propileno no debe de tener otras olefinas, las cuales pueden reaccionar y dar otros alquilbencenos difíciles de separar, pero la presencia de hidrocarburos saturados no afecta de manera importante el desarrollo de la reacción, de tal manera que se puede operar con fracciones de propano-propileno con niveles de propileno que van del 30 al 80%.

Como se observa en la Figura 3.4, la mezcla propileno-benceno, previamente calentada, se introduce por la parte superior del reactor, siendo la reacción de alquilación altamente exotérmica, para mantener constante la temperatura de reacción se introduce propano entre los estratos de catalizador. Los productos de reacción, una vez enfriados, se introducen en una torre de destilación donde se separan el propano y el propileno de los productos aromáticos, los cuales son enviados a una segunda columna de destilación donde se separa el benceno para ser recirculado.

Los alquilaromáticos son enviados a una tercera torre de destilación, en la cual se obtiene como producto de domo el cumeno, el cual es enviado a almacenamiento. Por el fondo de la columna salen los polialquilados, los cuales también son enviados a almacenamiento.

Es evidente, que la eliminación del benceno de las gasolinas producto de las unidades de reformación catalítica vía alquilación con propileno, en una unidad del tipo descrito anteriormente, resulta excesivamente caro, prohibitivo para la industria de la refinación, no sólo por el hecho de requerir reactantes secos y con cierta pureza, sino por el proceso en sí, el cual es enérgicamente muy demandante y encarecería el costo de producción de una gasolina comercial más allá de lo razonable.

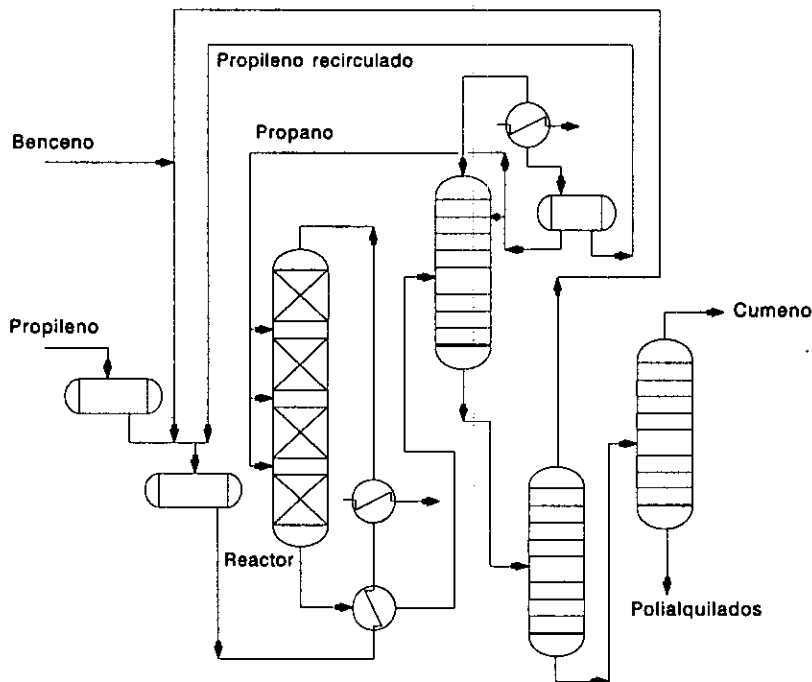


Figura 3.4. Esquema de una planta industrial de alquilación de benceno con propileno (Proceso Tradicional) [19].

3.3.2.- Proceso Mobil con zeolitas ZSM-5.

El proceso Mobil fue creado para hacer frente al reto que representa el producir una gasolina con bajo contenido de benceno. Este proceso utiliza como catalizador zeolitas del tipo ZSM-5 en lecho fluidizado, las cuales convierten el benceno en alquilaromáticos utilizando como agente alquilante olefinas provenientes del proceso de desintegración catalítica (FCC) o de las unidades coquizadoras, gasolinas de pirólisis o naftas ligeras ricas en olefinas. De acuerdo al licenciador, el proceso, además de reducir el nivel del benceno presente en la gasolina, incrementa su índice de octano y el rendimiento líquido de hidrocarburos [13].

Como se puede observar esquemáticamente en la Figura 3.5, el proceso consta de un reactor con lecho fluidizado de catalizador y con un sistema de regeneración continua de catalizador. Ambos, el reactor y el regenerador, son operados en un régimen de fluidización turbulenta con camas relativamente densas. La baja tendencia de la alimentación a la producción de carbón permite operar con bajas tasas de recirculación de catalizador, por lo que el mayor porcentaje del inventario del sólido está dentro del reactor. Siendo la reacción de alquilación una reacción exotérmica, el balance térmico entre reactor-regenerador no es tan delicado como en el caso de los procesos donde las reacciones que ocurren son endotérmicas y el calor de combustión del carbón depositado en el sólido es la principal fuente de energía de la reacción.

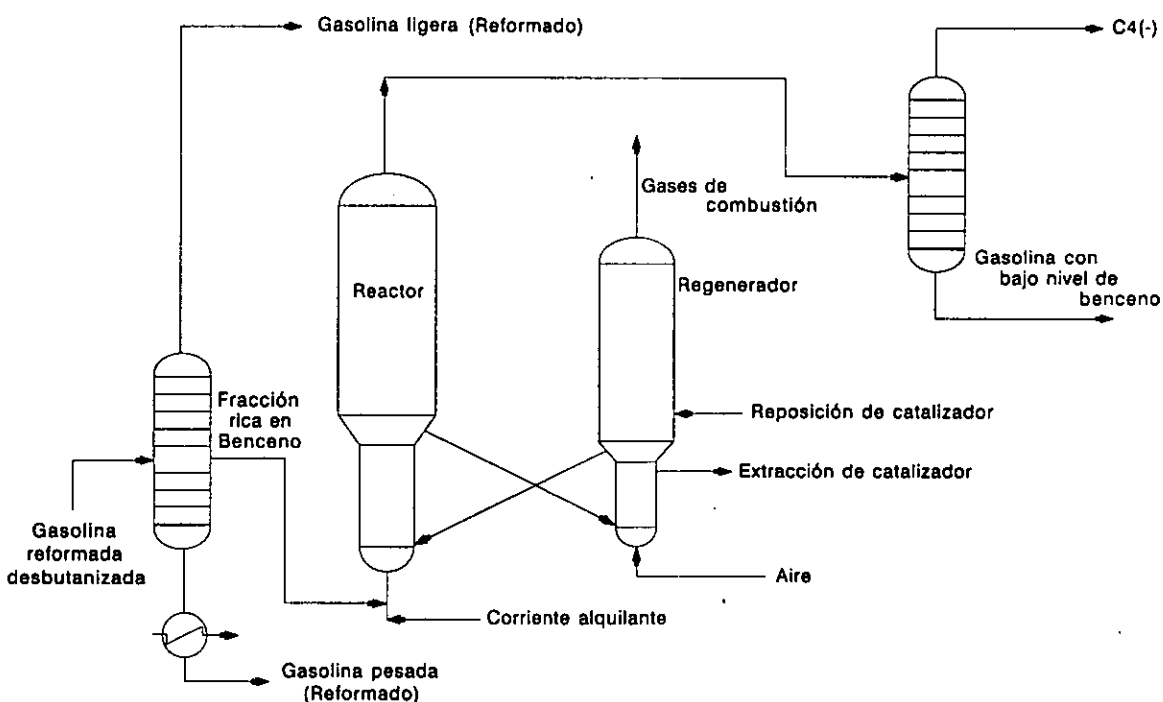


Figura 3.5. Esquema de una unidad de alquilación de benceno con corrientes ricas en olefinas (Proceso Mobil) [20].

En el típico proceso Mobil, la fracción de gasolina reformada rica en benceno se mezcla con la corriente alquilante justo antes de introducirse al reactor, en donde se ponen en contacto con el catalizador fresco y recién regenerado, y por lo tanto caliente. La temperatura del catalizador es suficiente para desencadenar la reacción de alquilación y también una serie de reacciones secundarias, como la isomerización y desintegración de las olefinas, la transalquilación de los alquil aromáticos formados y las

reacciones de polimerización, las cuales conducen a la formación del carbón sobre la superficie del catalizador, lo que produce una rápida pérdida de la actividad catalítica.

Los productos de reacción son enviados a una torre de destilación, donde son separados los gases de los productos líquidos. Estos últimos son enviados a la corriente de gasolinas terminadas.

El catalizador desactivado se envía al regenerador, en donde por la acción de la temperatura y del oxígeno que se inyecta, se logra un total quemado del carbón, y por lo tanto una recuperación casi total de la actividad catalítica. Como se comentó anteriormente, el catalizador regenerado y caliente se introduce de nueva cuenta en el reactor, para así cerrar su ciclo. Los gases de combustión son enviados a la atmósfera previo tratamiento.

Hasta la fecha, el proceso Mobil no ha sido comercializado, pese a la fuerte campaña publicitaria del licenciador [20], el cual no proporciona las condiciones de operación a las que recomienda la operación del proceso, pero sí aclara, que en éste, la relación molar aromático/olefina resultó ser clave para su buena operación y para optimizar la conversión del benceno. Al reducir la relación aromático/olefina se incrementa el benceno alquilado y el índice de octano del producto obtenido, sin que se reduzca el rendimiento líquido del proceso.

El gran inconveniente que el proceso Mobil presenta para la industria de la refinación es su alto costo de instalación y de operación, representado este último, por la constante reposición de catalizador que requiere todo proceso con regeneración continua.

3.4.- Alúmina fluorada como potencial catalizador de alquilación.

La alúmina, en su estructura morfológica más conocida, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, muestra una fuerte acidez superficial, cuyos valores de acidez, expresada esta en base a la función de acidez de Hammett, oscila entre los -5.6 y los $+3.3$ [11]. Esta acidez se aproxima a la que posee la sílica-alúmina, pero la naturaleza de los sitios ácidos es diferente. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta prácticamente sólo acidez de tipo Lewis, ya que los protones presentes en su superficie son demasiado débiles incluso hasta para reaccionar con la piridina [11,21]. Sin embargo, al promover este sólido con halógenos [21,22,23] o con metales como el Molibdeno [24] tiene lugar la aparición de centros ácidos de naturaleza protónica, los cuales participan activamente en las reacciones de desintegración, isomerización de parafinas, olefinas y aromáticos. El máximo de actividad catalítica que presentan las alúminas halogenadas depende del tipo de halógeno utilizado y de la reacción a catalizar,

esto nos invita a pensar que existe una relación entre la fuerza de los centros ácidos de tipo Brönsted y la naturaleza de las reacciones.

Por lo que se refiere a la alquilación de aromáticos con olefinas, la información existente no es muy extensa [24,25,26,27], pero sí suficiente para considerar la posibilidad de utilizar alúmina fluorada como catalizador para la alquilación del benceno con olefinas, y desde luego, la posibilidad de investigar las modificaciones que el flúor genera en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y que a su vez aumentan la actividad catalítica de este sólido.

La alúmina se obtiene por la precipitación de soluciones acuosas que contienen iones $\text{Al}(+3)$. La primera precipitación es una sustancia gelatinosa obtenida a temperaturas entre 40-80 °C. Los detalles de esta primera parte son sumamente importantes, pues tienen una influencia directa sobre las propiedades del producto final. Este precipitado gelatinoso se filtra, lava y seca. La parte final del proceso se realiza a temperaturas de 600 °C. A temperaturas superiores a 1000 °C, se forma $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que puede ser considerada como una alúmina inerte. Durante el proceso, la alúmina pasa por diferentes estados de hidratación, como se muestra en la Figura 3.6 [28].

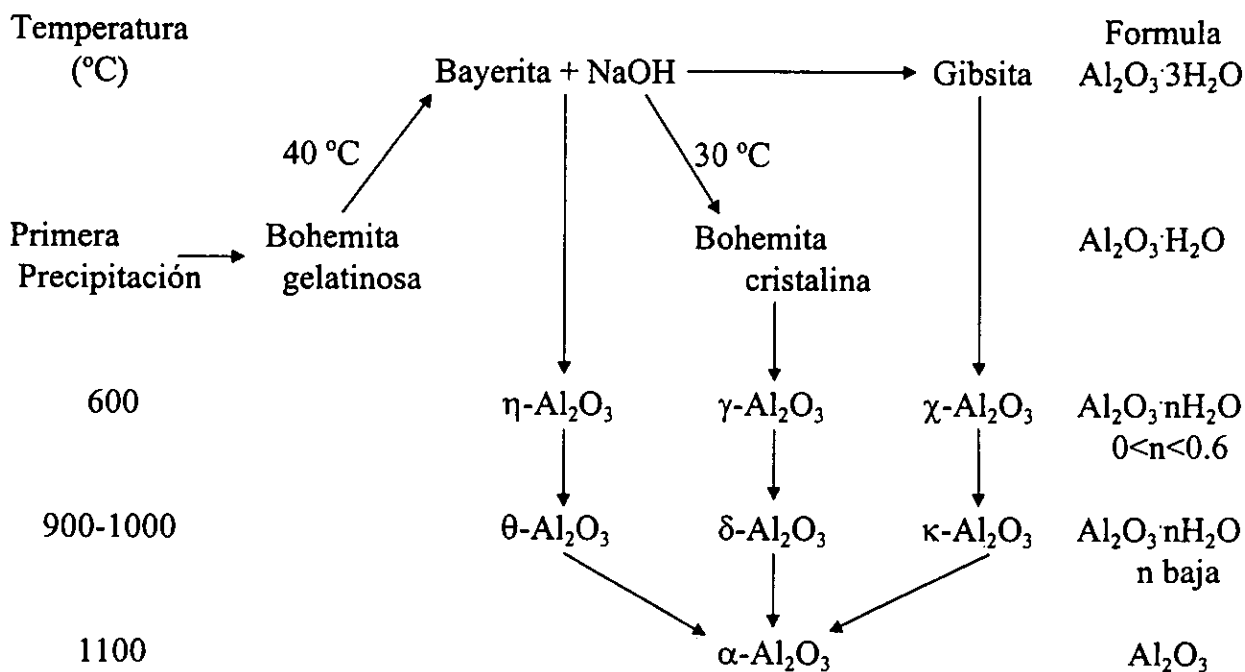


Figura 3.6. Representación esquemática de la formación de varios hidratos de Al_2O_3 [28].

La alúmina activa tiene entre un 5 y un 10% de agua, y de acuerdo al método utilizado se puede obtener alúmina con óxidos alcalinos, óxidos de fierro y sulfatos. La presencia de Na_2O reduce de manera sensible el efecto catalítico de la alúmina. La presencia del sulfato se puede considerar como un aumento en el carácter ácido del soporte.

Durante la etapa de la deshidratación tienen lugar diferentes fenómenos estructurales en la alúmina. Cuando se obtiene la Bohemita, se observa un cambio en la orientación de los iones aluminio de la red cristalina, este movimiento ocurre en forma violenta [28]. En los pasos sucesivos, la red cristalina va a sufrir más cambios, esto es, la estructura de los cristales pasa de un arreglo hexagonal a uno cúbico, y en esta última estructura aparecen posiciones octaédricas, así como se observa en la Figura 3.7. No obstante, los octaedros están interconectados con los tetraedros, y hay celdas de cationes en posiciones tetraédricas, a condición de que los cationes sean pequeños, esto es, de radios menores a 1.4 \AA , el radio del $\text{O}(-2)$. Los iones de $\text{Al}(+3)$ tienen radios de 0.5 \AA y pueden caber tanto en las posiciones octaédricas como en las tetraédricas [29].

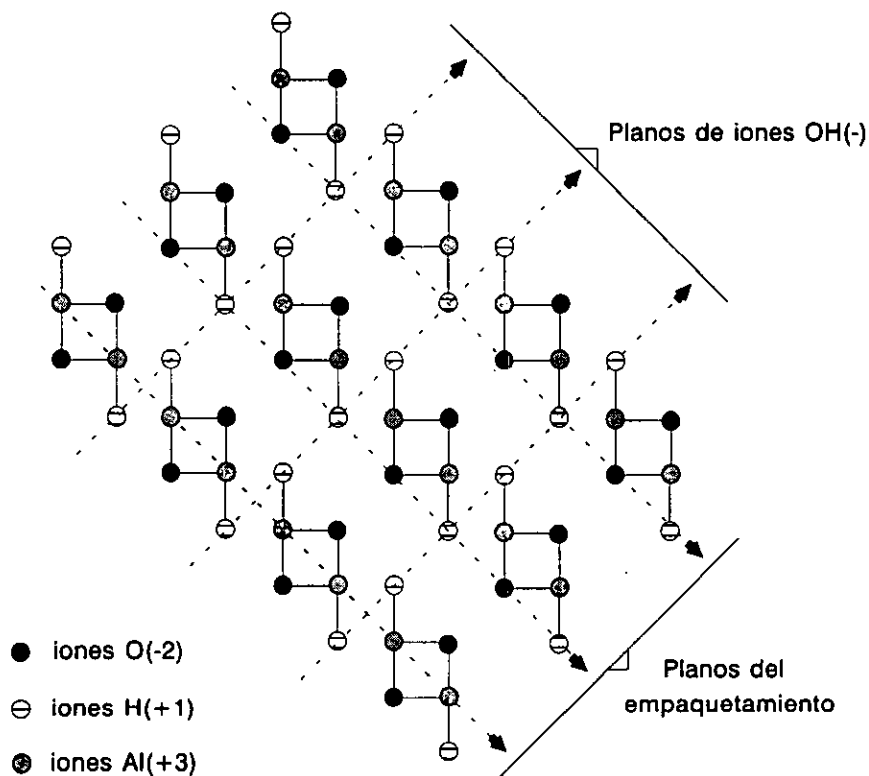


Figura 3.7. Estructura cristalina de la Bohemita. Empaquetamiento de doble cadena $\text{AlO}(\text{OH})$ [28].

Las alúminas activas tienen una estructura cristalina conocida con el nombre de "spinel". Esta denominación proviene del material del mismo nombre, el cual presenta exactamente la misma estructura cristalina; la fórmula del mineral es $MgAl_2O_4$. En él, el $Mg(+2)$ ocupa la posición tetraédrica y el $Al(+3)$ la posición octaédrica. Para el caso de las alúminas activadas, la fórmula estructural propuesta (según bases de datos obtenidas a través de la difracción de rayos "X") es similar: $(H_{0.5}Al_{0.5})Al_2O_4$ o $Al(H_{0.5}Al_{0.75})O_4$, en las cuales algunos de los iones $Al(+3)$ ocupan las posiciones tetraédricas [28]. La superficie de estas alúminas está ocupada por grupos $OH(-)$ [21,30,31,32].

Los grupos $OH(-)$ que están en la superficie de la alúmina le imprimen a ésta un potencial carácter ácido de tipo Brönsted, ya que si bien es cierto que estos grupos están presentes, su fuerza es extremadamente débil. Durante la deshidratación, los iones $OH(-)$ vecinos se combinan dando agua y de esta forma se deja "expuesto" un átomo de aluminio, el cual se comporta como un ácido de tipo Lewis debido a su carácter deficiente de electrones. Como se puede observar en la Figura 3.8, los grupos $OH(-)$, que son numerosos cuando existen cantidades grandes de agua, son paulatinamente convertidos en centros ácidos de tipo Lewis [28].

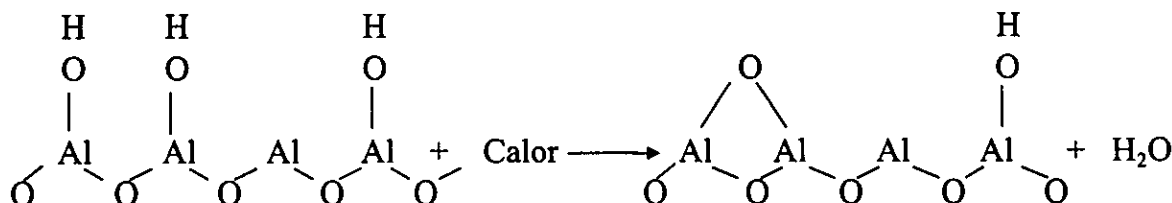


Figura 3.8. Obtención de centros ácidos de tipo Lewis por deshidratación de centros ácidos de tipo Brönsted [14].

La $\gamma-Al_2O_3$ ha sido ampliamente estudiada por varios autores [11,21,23,24,33]. Se ha propuesto un esquema detallado para la superficie de esta alúmina, con base en los espectros infrarrojos resultantes de sus análisis. En ellos se observan 5 puntos de absorción máxima ($3800, 3780, 3744, 3733, 3700\text{ cm}^{-1}$), los cuales se asocian a cinco tipos de $OH(-)$ aislados, que se diferencian entre sí por el número de iones oxígeno que tienen como vecinos (Figura 3.9). Resulta evidente que la densidad de carga para cada uno de los tipos de $OH(-)$ es diferente y que por lo tanto su comportamiento catalítico tampoco es el mismo. Aquellos $OH(-)$ contiguos a cuatro iones oxígeno son los más electronegativos de la superficie y presentan un carácter francamente

básico, en el otro extremo, los iones OH^- aislados totalmente, sin iones oxígeno en su vecindad, son los que presentan el mayor carácter ácido [11].

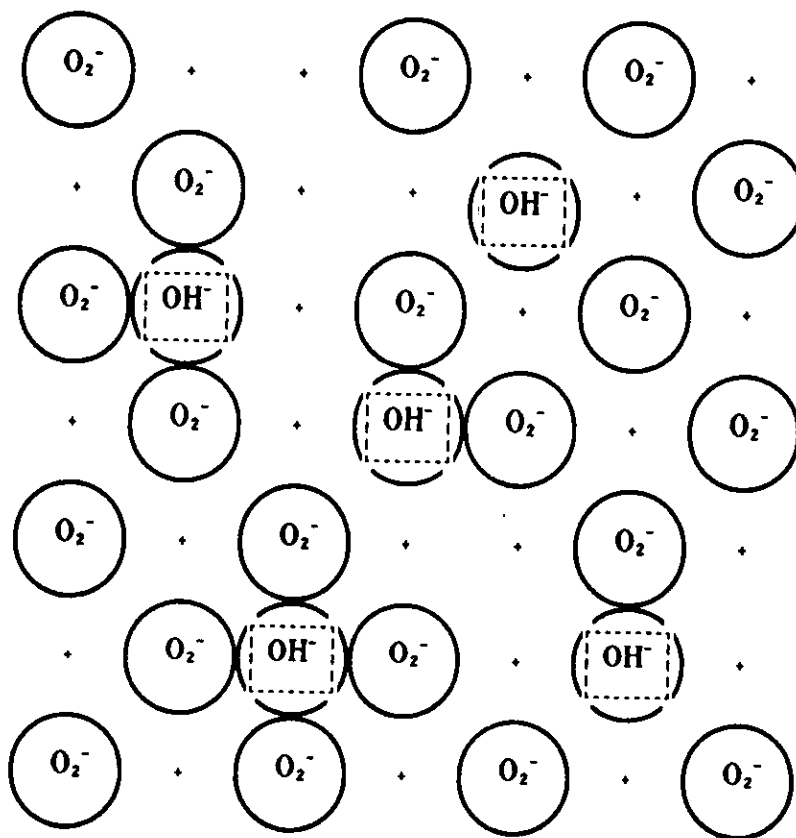
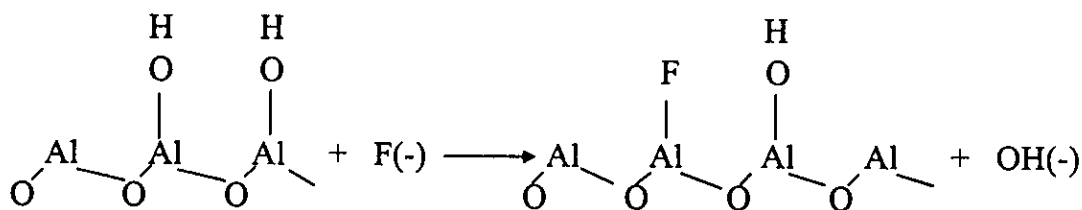


Figura 3.9. Esquema propuesto para los centros ácidos de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [11].

Es importante comentar que no siempre aparecen las cinco bandas de absorción en los espectros infrarrojos de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ya que la distribución y la naturaleza de los grupos OH^- localizados en la superficie dependen en buena medida de la cantidad de agua adsorbida por el sólido. Yamadaya y colaboradores [11] han notado que las bandas "básicas" empiezan a aparecer cuando las moléculas de agua adsorbidas son suficientes para formar una monocapa sobre la superficie de la alúmina, y que su intensidad crece hasta que la cantidad de agua corresponde a una capa de 3 moléculas de espesor. Por tal motivo, no sorprende el hecho que estudios realizados con muestras de alúmina calcinada a 600°C muestren sólo 3 bandas en su espectro infrarrojo, correspondiendo éstas a los OH^- con el menor número de iones oxígeno vecinales [21,30].

La necesidad de contar con centros ácidos de tipo Brønsted fuertes en la superficie de la γ - Al_2O_3 , obliga a modificar la distribución de la naturaleza de sus sitios ácidos superficiales, para lo cual se usa entre otros compuestos el flúor, el cual es un compuesto altamente electronegativo, que de acuerdo a diversas publicaciones aumenta la fuerza de los centros ácidos de tipo Brønsted en la superficie de la alúmina [18,21,24,34].

Al depositar flúor sobre la alúmina, en principio, éste sustituye los grupos $\text{OH}(-)$ de la superficie, generando una polarización en la estructura a través de un efecto inductivo, el cual afecta tanto a los grupos $\text{OH}(-)$ que no han sido sustituidos, como a la estructura electrónica del aluminio. En el primer caso, el hidrógeno de los grupos $\text{OH}(-)$ genera centros ácidos Brønsted capaces de participar en reacciones tales como la isomerización, ciclización, desintegración y alquilación, entre otras [35]. Los sitios Lewis, generados por la deficiencia electrónica del aluminio, también incrementan su fuerza debido a la presencia del flúor en la estructura [18,21].



Estudios sobre la química y la superficie de la alúmina fluorada [34,35] han demostrado que la naturaleza de los grupos $\text{OH}(-)$ presentes determina la secuencia con la que el flúor los sustituye, es decir, entre menos ácido sea el grupo $\text{OH}(-)$, es más fácilmente sustituido por el halógeno. Conforme el porcentaje de flúor depositado se incrementa, los $\text{OH}(-)$ de menor acidez van siendo reemplazados, hasta que sólo dos tipos de $\text{OH}(-)$ permanecen sobre la superficie de la alúmina, aun cuando el flúor sea superior al 10% [31].

3.5.- Conclusiones.

El estudio termodinámico realizado en el presente capítulo nos muestra que la reacción de alquilación del benceno con propileno podría tener lugar con una muy alta selectividad entre los 345° - 415° C. De la misma manera, en base a la revisión bibliográfica, podemos concluir, que en la actualidad las investigaciones realizadas y los procesos desarrollados no llenan las expectativas de la industria de la refinación, en lo

que respecta a la alquilación del benceno, ya sea por la alta formación de subproductos o por la rápida desactivación del catalizador.

El hecho de considerar la alúmina como el sólido base en el estudio de la reacción se debe a la propiedad que este sólido presenta: la de poder modificar su acidez de acuerdo a la cantidad del halógeno que se deposite sobre ella, de tal manera, que la naturaleza, el número y la fuerza de la acidez evolucionan conforme el %F depositado varia. En base a esto, al %F depositado, se podrá estudiar el avance de la reacción de alquilación en función de las modificaciones químicas, superficiales y estructurales que se generen por la presencia del halógeno. De la misma manera se pretende estudiar, si los sólidos resultantes son capaces de realizar la reacción de alquilación sin producir una excesiva cantidad de carbón sobre la superficie del catalizador, en otras palabras, se trata de determinar si es posible encontrar un punto de compromiso entre la actividad y la estabilidad del catalizador, en base a las modificaciones generadas sobre el sólido.

3.6.- Bibliografía.

- 1.-Lupusor G., Mericâ E. si Gorea C., "Ingenieria Sintezei Intermediarilor Aromatici", Vol. 2, Editura Tehnica, Bucuresti, (1981).
- 2.-Corma A. and Martinez A., Catal. Rev.-Sci. Eng. 35 (4) (1993) 483.
- 3.-Popescu A. and Angelescu E., "Procese Catalitice in Chimia Hidrocarburilor", Editura Tehnica si Pedagogica, Bucuresti (1976).
- 4.-Morrison R. T. and Boyd R. N., "Organic Chemistry", Allyn and Bacon Inc., Boston (1976).
- 5.-Germain J. E., "Conversión Catalítica de Hidrocarburos" Editorial Trillas, México (1980).
- 6.-Kaeding W. W. and Holland R. E., J. Catal., 109 (1988) 212.
- 7.-Martin A. M., Chem J. K. and John V. T., Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Preprints, 36 (4) (1991) 841.
- 8.-Corma A., "Zeolitas como Catalizadores en Petroquímica y Refino" XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis (Vol. I), Segovia, (1992).
- 9.-Pradhan A. R. and Rao B. S., J. Catal., 132 (1991) 79.
- 10.-Kaeding W. W., Chu C., Young L. B. and Butter S. A., J, Catal., 69 (1981) 392.
- 11.-Tanabe K., "Solid Acids and Bases (Their Catalytic Properties)", Academic Press, New York, (1970).
- 12.-Liers J., Meusinger J. and Mösch A., Hyd. Proc., 72 (8) (1993).
- 13.-Collins N. A., Avidan A. A., Yurchak S., and Harandi M. N., Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Preprints, 38 (4) (1993) 754.

- 14.-Chem N.Y. and Gardwood W.E., Catal. Rev.-Sci. Eng., 28 (2 and 3), (1986) 185.
- 15.-Chow M. and McVicker G. B., Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Preprints, 37 (4) (1991) 985.
- 16.-Fukunaga T. and Sugimoto M., Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Preprints, 36 (4) (1991) 723.
- 17.-Smirniotis P. G. and Ruckenstein E., J. Catal., 140 (1993) 526.
- 18.-Ashim K. and Kydd R. A., Catal. Rev.-Sci. Eng., 27 (4) (1985) 539.
- 19.-Vidrascu Gh., "Tehnologia Prelucrării Titeiului și a Petrochimiei", Editura Didactică și Pedagogică, București (1980).
- 20.-HPI Petrochemical Processes '97, Hyd. Proc., 3 (1997) 103.
- 21.-Scokart P. O., Selim S. A., Damon J. P. and Rouxhet P. G., J. Colloid Interface Sci., 70 (2) (1979) 209.
- 22.-Verderone R. J., Dieck G. L., Sad M. R. and Parera J. M., Appl. Catal., 21 (1986) 239.
- 23.-Ayame A., Sawada G., Sato H., Zhang G., Ohta T. and Izumizawa T., Appl. Catal., 48 (1989) 25.
- 24.-Boorman P. H., Kydd R. A., Sarbak Z. and Somogyvari A., J. Catal. 96 (1985) 115.
- 25.-Allenger V. M., Fairbridge C., McLean D. D. and Ternan M., J. Catal., 105 (1987) 71
- 26.-Panming J., Qiuying W. Chao Z. and Yanhe X., Appl. Catal., 91 (1992) 125.
- 27.-Ruckenstein E., Ind. Eng. Chem. Res., 34 (5) (1995) 1517.
- 28.-Gates B C, Katzer J. R. and Schuit G. C. A., "Chemistry of Catalytic Processes", Mc. Graw Hill, New York (1979).
- 29.-Chia I, Chu I. and Wang I., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 21 (1982) 338.
- 30.-Boehm H. P., Adv. Catal., 16 (1966) 179.
- 31.-Gerberich H. R., Lutinski F. E. and Hall W. K., J. Catal., 6 (1966) 209.
- 32.-Scokart P. O. and Pouxhet P. G., J. Colloid Interface Sci., 86 (1) (1982) 96.
- 33.-Chesnokov V., Paukshtis E. A., Buyanov R. A. and Prokudina N. A., Kinet. Katal., 28 (1987) 649.
- 34.-Decanio E. C., Brund J. W., Nero V. P. and Edwards J. C., J. Catal., 140 (1993) 84.
- 35.-Kozorev Yu. I. and Lisin V. I., Zh. Prikl. Khim., 49 (10) (1976) 2304.

**PREPARACION DE LOS CATALIZADORES Y
TECNICAS DE CARACTERIZACION.**

4.- PREPARACION DE LOS CATALIZADORES Y TECNICAS DE CARACTERIZACION.

En esta sección del trabajo se describe el método utilizado para la preparación de los catalizadores y las técnicas experimentales que fueron empleadas para su caracterización. El procedimiento para depositar el flúor sobre la alúmina fue elegido en base a la disponibilidad del equipo con que se contaba en el laboratorio de Ingeniería de Procesos de la Facultad de Química de la UNAM, ya que es importante señalar, la dificultad que representa el manejar los compuestos de flúor, los cuales son altamente corrosivos y agresivos. Por lo que respecta a las técnicas de caracterización, la mayoría de éstas fueron realizadas en el Institut de Recherches sur la Catalyse de Lyon, Francia.

4.1.- Preparación de los catalizadores.

Para preparar el catalizador se tomó como base $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial. La alúmina utilizada es de la compañía Rhône-Poulenc (alúmina activa del tipo A), la cual tiene $0.41\text{ cm}^3/\text{g}$ de volumen de poro y un área superficial de $321\text{ m}^2/\text{gr}$. Para depositar el flúor se utilizó el método de impregnación incipiente [1], el cual se describe más adelante. En la Tabla 4.1 se enlistan los sólidos preparados, en ella se observa el porcentaje de flúor que se esperaba depositar y la denominación utilizada para designarlos.

4.1.1.- Preparación del sólido y de la solución impregnante.

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue reducida en su tamaño de partícula y tamizada a 100-200 mallas, se prepararon también sólidos con un tamaño de 80-100 y mayor a 200 mallas, para ser utilizados en pruebas preliminares. Una vez tamizada, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 18 hrs., para eliminar las impurezas que se pudieron depositar sobre el sólido. Paso seguido, se determinó el volumen de agua bidestilada que se requería para "llenar" los poros de la alúmina a condiciones ambientales.

Conocido el volumen de impregnación, se procedió a preparar soluciones de NH_4F con una concentración tal, que el total de flúor a depositar estuviera comprendido en el volumen de impregnación determinado experimentalmente. Se prepararon soluciones de NH_4F que tuvieran el flúor requerido para alcanzar los porcentajes en peso del halógeno que se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Catalizadores preparados con el método de impregnación incipiente.

Catalizador (denominación)	Flúor esperado (% en peso de F)
LRF-00	0.0
LRF-01	1.0
LRF-02	2.0
LRF-03	3.0
LRF-04	4.0
LRF-05	5.0
LRF-06	6.0
LRF-10	10.0
LRF-15	15.0
LRF-20	20.0
LRF-40	15.0
LRF-42	15.0

4.1.2.- Impregnación de la γ - Al_2O_3 .

La impregnación se realizó con ayuda de una jeringa, en la cual se puso la solución de NH_4F ; el sólido fue constantemente agitado para asegurar la difusión hacia los poros de la solución impregnante.

Una vez agregado el volumen de impregnación, el sólido se mantuvo por 2 hrs. a temperatura ambiente.

4.1.3.- Secado y calcinación.

Las muestras, después de haber permanecido a temperatura ambiente, fueron puestas en una estufa entre 80-100 °C por un período de 18 hrs., con el objeto de remover el exceso de agua.

Finalmente, los sólidos fueron calcinados a 450 °C durante 4 hrs. (sólo el denominado LRF-42 se calcinó a 650 °C durante 6 hrs.), para posteriormente ser colocados en un desecador y evitar el exceso de humedad, la cual podría modificar las características de los sólidos preparados.

Con un lote de alúmina se siguió el mismo procedimiento de preparación y como solución impregnante se utilizó únicamente agua bidestilada y desionizada. Esta muestra, a la que se denominó LRF-00, tiene como función la de servir de "blanco" en la caracterización de los catalizadores.

4.1.4.- Envenenamiento selectivo del catalizador.

Una serie de catalizadores con diferentes niveles de envenenamiento fue preparada tomando como base una de las alúminas fluoradas: el LRF-20. A este sólido se le agregaron diferentes cantidades de NaHCO_3 , el cual al calentarse se descompone y genera NaOH , compuesto que en principio bloquea únicamente a los centros ácidos de tipo Brönsted. El procedimiento utilizado fue el siguiente:

a). A una cantidad de LRF-20 previamente pesada se le agregó NaHCO_3 , ambos sólidos se mezclaron mecánicamente durante 10 min. para asegurar una buena homogeneidad.

b). Las muestras, después de haber permanecido por espacio de 1 hr. a temperatura ambiente, se secaron 18 hrs. a $80-85\text{ }^\circ\text{C}$ en una estufa.

c). Una vez secos, los catalizadores fueron calcinados a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 hrs., para descomponer el NaHCO_3 .

d). La cantidad de Na depositada se evaluó en base a la diferencia de masa, entre el sólido resultante y el LRF-20 originalmente utilizado.

Al sólido LRNa-01 no se le agregó bicarbonato de sodio, a él sólo se le realizó el tratamiento térmico que le fue aplicado a esta serie de catalizadores. Con la preparación de este sólido se buscaba evaluar las posibles modificaciones que se tuvieran en él, debido a la calcinación realizada para llevar a cabo el ataque del sodio sobre los centros ácidos de Brönsted.

4.2.- Caracterización de los sólidos.

Con el objeto de relacionar las modificaciones que el flúor genera al depositarse sobre la alúmina, con la actividad catalítica del sólido resultante en la reacción de alquilación del benceno con propileno, se requiere realizar una caracterización detallada de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ impregnada, en lo que se refiere a sus propiedades superficiales, tanto físicas (área superficial, distribución del tamaño de poro, etc.) como químicas (fuerza, número y naturaleza de los sitios ácidos, etc.).

En base a lo anterior, se realizaron los análisis y caracterizaciones que a continuación se enumeran:

- Determinación del porcentaje de F depositado.
- Area específica y distribución del tamaño de poro.
- Difracción de rayos "X" (DRX).
- Espectroscopía de fotoelectrones de rayos "X"(XPS).
- Desorción a temperatura programada de NH_3 (TPD- NH_3).
- Estudio de absorción de piridina al Infrarrojo (IR).
- Determinación potenciométrica de la acidez con n-butilamina.

4.2.1.- Contenido de flúor.

El contenido de flúor depositado fue determinado en las muestras calcinadas a 450 °C a través de la técnica ICP, en el Institut de Recherches sur la Catalyse de Lyon, Francia. En esta técnica, el flúor es separado de la alúmina por fusión, utilizando pentóxido de vanadio y un flujo de vapor de agua de 6 lt/min. El halógeno es convertido en HF y recolectado junto con el vapor condensado, a esta solución se le agrega NaOH para prevenir la volatilización del HF, el cual se convierte en FNa. Se realizan diluciones hasta volúmenes definidos y posteriormente se agrega un quelato. La concentración del flúor es medida potenciométricamente por comparación con soluciones estándares del halógeno, utilizando para esto, un medidor de PH de alta sensibilidad dotado con un electrodo selectivo para iones flúor. [2].

4.2.2.- Area específica y distribución de tamaño de poro.

Para las caracterizaciones texturales se utilizó la técnica BET, la cual se basa en la propiedad que tiene el N_2 de adsorberse físicamente sobre un sólido en forma ordenada, en función de la presión de equilibrio.

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77.4 K fueron realizadas en un equipo B.E.T. automático marca IRC. Tanto el área, como la distribución del tamaño de poro, fueron calculados de acuerdo al método B.E.T. y B. J. H respectivamente [3]. Las muestras fueron previamente desgasificadas a 120 °C en un vacío de 1.6×10^{-6} kg/cm² durante 4 hrs, en un equipo convencional de vacío.

4.2.3.- Difracción de rayos "X" (DRX).

Para caracterizar posibles compuestos cristalinos de flúor formados durante la impregnación y calcinación de los sólidos, se utilizó la difracción de rayos "X", la cual

es una técnica ampliamente utilizada en catálisis heterogénea para dilucidar las estructuras cristalinas de los sólidos. Para realizar la DRX, la muestra es irradiada con rayos "X" de una longitud de onda conocida, los cuales al encontrar una superficie cristalina son difractados en función de los ángulos que presenten las estructuras encontradas sobre la superficie del catalizador [4].

El estudio se realizó en un difractor de tipo Siemens D500, usando la línea de longitud de onda del CuK_α ($\lambda=1.54186 \text{ \AA}$). A través de esta técnica se puede saber si el flúor se encuentra sólo sustituyendo los grupos OH(-) superficiales de la Al_2O_3 o forma algún otro tipo de compuestos al reaccionar con el aluminio.

4.2.4.- Espectroscopía de fotoelectrones de rayos "X" (XPS).

Esta técnica permite caracterizar las energías de enlace de los electrones situados en las capas más externas de los elementos presentes en las superficies catalíticas, pudiendo el análisis ser cualitativo y cuantitativo. Debido a que la energía de enlace es sensible a los efectos electrónicos de su periferia, la técnica nos permite determinar el estado de oxidación de los elementos, y de esta forma, inferir las posibles estructuras químicas que se forman [4]. Esto se logra al hacer incidir sobre la muestra un haz de fotones de rayos "X", los cuales provocan una emisión de fotoelectrones de las estructuras superficiales del sólido, cuya energía cinética es cuantificada. La energía cinética de los fotoelectrones emitidos depende de la energía de enlace de los electrones en el sólido, si consideramos, que la energía de enlace de los electrones es característica para cada elemento, entendemos por qué la XPS nos permite obtener información sobre la composición elemental del sólido [5].

La sensibilidad del método es tal, que podemos obtener información de especies que se encuentran presentes en 1% masa con respecto a la monocapa a analizar [2]. Es por esto, que al "cruzar" los resultados obtenidos en el XPS, con aquellos del DRX, se logra concretar una idea clara de la estructura superficial de los sólidos analizados.

El análisis XPS fue realizado en 4 de los sólidos: LRF-04, LRF-10, LRF-15 y LRF-20. Se utilizó un espectrómetro tipo VG Scientific LTD (625 diffusion/turbo pump control) y a los sólidos no se les aplicó ningún tratamiento especial. Se usó como referencia el pico O1s (531.2 eV) y la técnica fue aplicada a muestras sometidas a un vacío de $6.5 \times 10^{-12} \text{ kg/cm}^2$. La interpretación de los resultados se centró en los picos de los electrones Al2p y F1s.

4.2.5.- Estudio de la acidez superficial.

Para caracterizar adecuadamente la acidez de un catalizador, es necesario conocer: la fuerza, el número, la naturaleza y la distribución de los centros ácidos que posee el sólido.

En base a lo anterior, el estudio de la acidez superficial de los sólidos preparados en este trabajo, se realizó a través de tres métodos, cuya suma de resultados nos permitió obtener una adecuada visión de la acidez superficial de nuestros catalizadores.

4.2.5.1.- *Determinación potenciométrica de la acidez con n-butilamina.*

Una primera determinación de la acidez total de los sólidos se realizó a través de un método potenciométrico, en el cual, la muestra a analizar, que fue previamente secada por espacio de 10 hrs. en una estufa a 80-90 °C, se encuentra suspendida en acetonitrilo, gracias a una agitación vigorosa que se mantiene durante todo el análisis. El sólido es titulado potenciométricamente con una solución 0.25 M de n-butilamina. La cantidad de reactivo consumido permite calcular el número total de sitios ácidos (NTSA) en miliequivalentes de n-butilamina por gramo de catalizador. La máxima fuerza ácida (MFA) que presenta el sólido, se determina en mvolts, a través del potencial que se genera al iniciar la titulación [6].

El método potenciométrico no nos permite diferenciar la naturaleza de los sitios ácidos.

4.2.5.2.- *Desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃).*

La desorción de NH₃ a temperatura programada es una técnica que nos permite determinar la acidez total del sólido en mmol de NH₃/g y la distribución de la fuerza que los sitios ácidos presentan, en base a la temperatura de desorción que tienen las moléculas de amoníaco [7].

Se analizaron cuatro sólidos (LRF-00, LRF-04, LRF-10 y LRF-20) siguiendo el procedimiento que a continuación se detalla: La muestra se puso en contacto con una corriente de O₂ a 450 °C durante 2 hrs. Una vez transcurrido el período de calentamiento, se enfrió a temperatura ambiente con un flujo de He. La adsorción del amoníaco se realizó por pulsos a 85 °C y en atmósfera de He. Se consideró que se había

logrado una impregnación total, cuando el pulso de NH_3 antes y después del sólido presentaba la misma concentración. Para eliminar el exceso de amoníaco del catalizador, se dejó éste en una corriente de He por espacio de 2 hrs. a 85°C . Una vez transcurrido ese periodo, se inició la desorción del amoníaco calentando el sólido a una velocidad de $4^\circ\text{C}/\text{min}$. hasta alcanzar los 450°C .

4.2.5.3.- Espectroscopia al infrarrojo.

La espectroscopia al infrarrojo es una técnica ampliamente utilizada, que nos permite obtener información sobre la naturaleza de los catalizadores y sus propiedades superficiales, en base a las energías vibracionales y rotacionales de las moléculas ancladas en la superficie de los sólidos catalíticos. Estas energías se pueden medir a través de un espectro de absorción generado dentro de una longitud de onda correspondiente al espectro infrarrojo [7,8].

Para determinar el efecto que el flúor depositado tiene sobre la naturaleza de los sitios ácidos superficiales de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se realizaron diferentes espectros al infrarrojo de los sólidos. Para esto, se utilizó un espectofotómetro Bruker IFS-48 con celdas de CaF_2 . Muestras de 20 mg fueron prensadas para obtener pastillas que se colocaron en celdas, donde fueron sometidas a un tratamiento térmico en presencia de oxígeno a 400°C por espacio de 3 hrs. Posteriormente, se realizó un vacío en la celda de $1.6 \times 10^{-6} \text{ kg/cm}^2$ durante 2 hrs., manteniendo la temperatura a 400°C . Se realizaron los siguientes espectros al infrarrojo:

- a).Después del tratamiento térmico al vacío.
- b).Después de realizar la impregnación con piridina (grado ultrapuro), la cual se hizo a temperatura ambiente y a vacío.
- c).Después de eliminar el exceso de piridina a temperatura ambiente, pero a un vacío de $1.6 \times 10^{-6} \text{ kg/cm}^2$ por espacio de 12 hrs.
- d).Después de desorber la piridina a 170°C por 2 hrs.
- e).Después de calentar el sólido a 300°C por espacio de 2 hrs.
- f).Después de eliminar la piridina a 400°C por espacio de 2 hrs. Este último espectro sólo fue requerido cuando la piridina no se desorbió totalmente después del tratamiento térmico a 300°C .

La desorción de la piridina para la realización de los espectros d), e) y f) también se realizó manteniendo en la celda un vacío de $1.6 \times 10^{-6} \text{ kg/cm}^2$.

4.3.- Descripción de los equipos experimentales de reacción.

4.3.1.- Unidad de baja presión.

Para realizar el estudio experimental se concibió, diseñó, construyó y probó una unidad, cuyo diagrama se presenta en la Figura 4.1 y la cual fue diseñada bajo los siguientes criterios:

- a). Mantener un flujo continuo de benceno y propileno al reactor.
- b). Rangos de temperatura de reacción entre los 30-450 °C.
- c). Relaciones molares de propileno/benceno entre 0.5-20.
- d). $WHSV \leq 2.0 \text{ hr}^{-1}$.

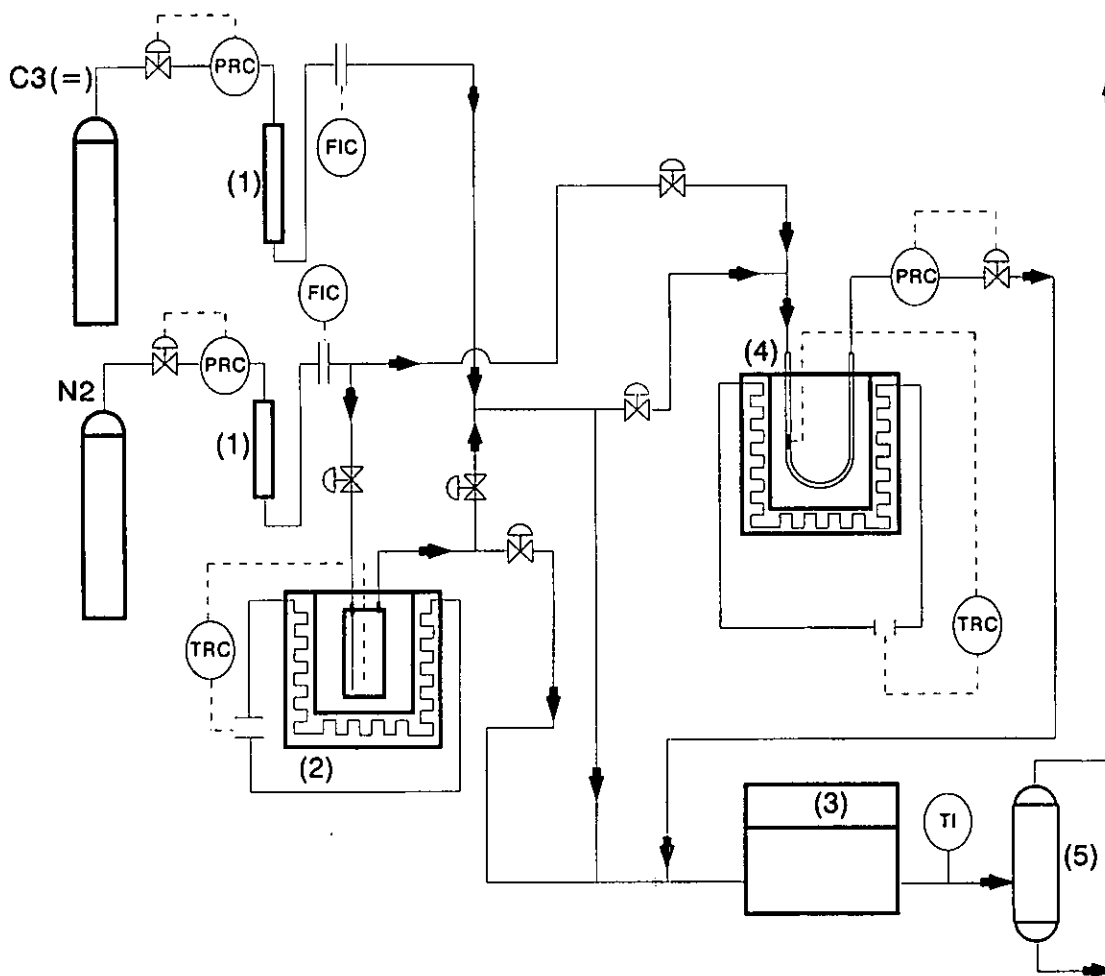


Figura 4.1. Diagrama de la unidad experimental para operar a baja presión utilizada en la caracterización catalítica de las F/Al_2O_3 . 1) Secadores, 2) saturador, 3) cromatógrafo de gases, 4) reactor y 5) separador de líquidos.

La unidad experimental construida en su totalidad de acero inoxidable, consta del siguiente equipo:

- a).Reactor isotérmico dotado de controles automáticos de temperatura (TRC) y presión (PRC).
- b).Saturador continuo de corrientes gaseosas, también dotado con un TRC e indicador de presión (PI).
- c).Cromatógrafo de gases tipo GOW-MAC (serie 580) equipado con una columna empacada de 8x1/8" SS, 5% OV-1010N, Chrom-P-Aw-DMCS (80-100 mallas).
- d).Secador y purificador para corrientes gaseosas (2).
- e).Rotámetros para medir flujos de N_2 y propileno.
- f).Controladores de presión para corrientes a alimentar.

Para evitar la condensación de los productos y de las corrientes saturadas, se instalaron resistencias eléctricas para calentar las líneas que los manejan.

Es importante mencionar, que la unidad está equipada con líneas de muestreo para analizar individualmente las siguientes corrientes:

- a).Nitrógeno saturado con benceno.
- b).Propileno.
- c).Mezcla de N_2 - C_3H_6 - C_6H_6 (alimentación al reactor).
- d).Productos de reacción.

Antes de entrar a la secuencia utilizada para operar el equipo es importante hacer hincapié en el hecho de que la exacta determinación de la carga y del producto en el trabajo experimental, son pieza fundamental para la obtención de resultados reales y consistentes, por tal motivo, especial atención se puso en este punto.

Por razones inherentes al diseño y a la disponibilidad de equipo para construir la unidad, se hizo necesario alimentar el benceno a través de la saturación de un gas inerte (N_2) a condiciones de flujo, presión y temperatura conocidas y controladas en el saturador. Por lo tanto asegurar una operación estable, consistente y capaz de ser fácilmente reproducible en este equipo, fue prioritario durante el arranque inicial, para lo cual se hizo lo siguiente:

- a).Se determinó el rango de operación del rotámetro de N_2 que nos asegura una completa saturación del gas con el benceno.
- b).Se comprobó que la operación del saturador a diferentes temperaturas (a flujo de N_2 y presión constantes) siguiera la ecuación de Clausius-Clapeyron y que por lo tanto, el logaritmo neperiano de la presión vapor del C_6H_6 (área

cromatográfica) y el recíproco de la temperatura absoluta de saturación, al graficarse, dieran una línea recta.

c). Se probó la reproducibilidad de la operación del saturador.

Una vez asegurada la confiabilidad de la operación del saturador, de realizar la calibración de los rotámetros y de disponer de curvas de calibración para el propileno, benceno y cumeno, la unidad se encontró lista para iniciar la investigación.

Con el objeto de evitar introducir alguna perturbación relacionada con la preparación y desarrollo del trabajo experimental, se procedió a desarrollar una secuencia de actividades perfectamente definidas, las cuales fueron seguidas en cada uno de los experimentos realizados.

Como primer paso, se realizaba el cargado del catalizador en el reactor. Para evitar la pérdida del sólido, éste era colocado sobre un estrato de cuarzo de 2 g. Una vez cargado el catalizador, se colocaba el termopar en el seno del sólido a 1 mm de profundidad y se cerraba el reactor. Al iniciar la corrida experimental, una corriente de N_2 seco, la cual no pasa por el saturador, es introducida a la unidad para: 1) alcanzar la presión de operación, 2) supervisar fugas en el sistema y 3) actuar como refrigerante durante el calentamiento de la cama catalítica. Esto último se hace para evitar que los hidrocarburos entren en contacto con el catalizador, antes de que éste tenga la temperatura de reacción requerida.

Durante el tiempo que dura el calentamiento del reactor, otra corriente de N_2 es alineada hacia el saturador, en el cual se establecen las condiciones de flujo ($<45 \text{ cm}^3/\text{min}$), temperatura y presión que se mantendrán durante la experimentación, estableciendo de esta manera un circuito independiente al del reactor.

Cuando las condiciones de reacción y saturación han sido alcanzadas y estabilizadas, el nitrógeno saturado con benceno se mezcla con el propileno y se envía al cromatógrafo de gases, para determinar la composición de la corriente que será alimentada al reactor, una vez hecho esto, se alinea hacia el reactor la mezcla de N_2 - C_3H_6 - C_6H_6 .

Los efluentes del reactor se pasan a través del cromatógrafo para determinar su composición. Durante la corrida experimental se registraron periódicamente la totalidad de las condiciones de operación, así como los resultados obtenidos en los análisis cromatográficos. Finalizado el experimento, se procedía a suspender la alimentación de los reactivos y a evacuar el sistema de reacción con N_2 .

4.3.2.- Equipo de alta presión.

La naturaleza de la reacción y los resultados alcanzados en las primeras etapas de experimentación que tuvieron lugar a baja presión, a 2.13 kg/cm^2 , generaron el interés de evaluar el sistema a presiones superiores a las que se podían alcanzar en la unidad descrita en el punto 4.3.1. Por lo tanto, se adquirió una planta experimental, con la cual se pueden alcanzar presiones superiores a los 34.2 kg/cm^2 .

El diagrama de dicha unidad se presenta en la Figura 4.2. Como se puede observar, el diseño fundamental prácticamente es el mismo al utilizado en la unidad de baja presión, sin embargo, destaca el hecho de que el sistema de saturación consta de dos saturadores en serie, lo que lo hace más seguro y confiable.

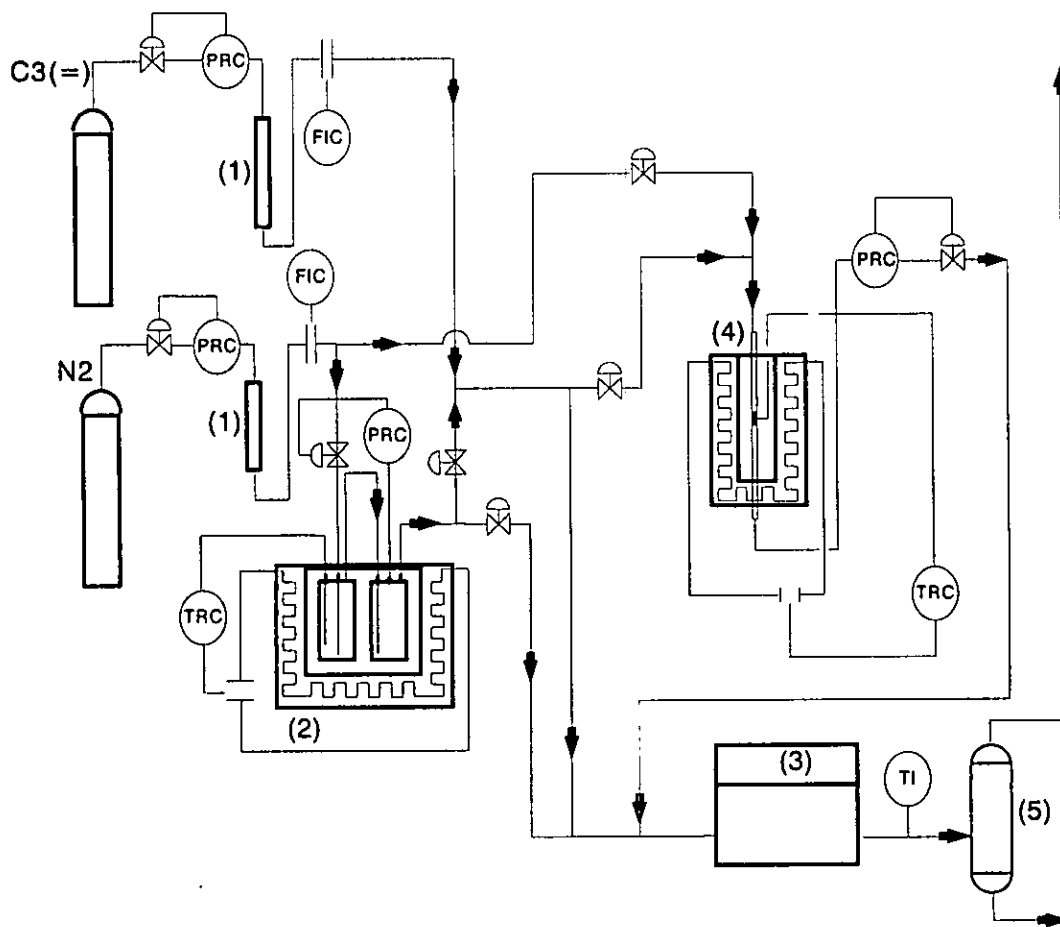


Figura 4.2. Diagrama del equipo de alta presión utilizado en la caracterización catalítica de las F/Al_2O_3 . 1) Secadores, 2) saturadores, 3) cromatógrafo de gases, 4) reactor y 5) separador de líquidos.

Esta planta experimental está construida en su totalidad de acero inoxidable y consta del siguiente equipo:

- a). Reactor isotérmico dotado de controles automáticos de temperatura (TRC) y presión (PRC).
- b). Saturador continuo de corrientes gaseosas, también dotado con un TRC, un PRC y un indicador de presión (PI).
- c). Cromatógrafo de gases tipo Hewlett Packard (serie HP 6890) equipado con una columna empacada del tipo HP-5, 30 m x 320 μm x 0.25 μm (nominal).
- d). Secador y purificador para corrientes gaseosas (2).
- e). Medidores másicos para medir flujos de N_2 y propileno.
- f). Controladores de presión para corrientes a alimentar.
- g). Sistema de control computarizado.

Para evitar la condensación de los productos y de las corrientes saturadas, se tienen instaladas resistencias eléctricas para calentar las líneas que los manejan.

La unidad está equipada con líneas de muestreo para analizar individualmente las siguientes corrientes:

- a). Nitrógeno saturado con benceno.
- b). Propileno.
- c). Mezcla de N_2 - C_3H_6 - C_6H_6 (alimentación al reactor).
- d). Productos de reacción.

Por lo que respecta a la secuencia para operar el equipo, ésta fue prácticamente la misma a la utilizada en la unidad de baja presión, con la gran diferencia, que en esta unidad, el control del arranque, calentamiento, alimentación de reactivos, evacuación, enfriamiento y análisis se llevó a través del programa de computo, lo que disminuye de manera importante la posibilidad de introducir perturbaciones en los estudios realizados.

4.4.- Bibliografía.

- 1.- Chia I., Chu I., Wang I., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 21 (1982) 338.
- 2.- Institut de Recherches sur la Catalyse, "Technique d'analyse de l'IRC", Edité par l'Association des Thésards de l'IRC, Lyon France, (1993).
- 3.- Perrichon V., "2éme Colloque Franco-Maghrébin sur la Catalyse", Alger, (1992).

4.-Dumesic J. A., Rudd D. F., Aparicio L. M., Rekoske J. E. and Treviño A. A., "The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis", ACS Professional Reference Book, Washington D. C., (1993).

5.-Baiker A., Intern. Chem. Eng., 25 (1) (1985) 38.

6.-Cid R and Pecchi G., Appl. Catal., 14 (1985) 15.

7.-Rosas Aburto A., "Diseño y Construcción de un Equipo de Desorción por Temperatura Programada (TPD) para la Caracterización de Catalizadores Acidos", Tesis de Licenciatura en Ing. Química, UNAM, México, D.F. (1997).

8.-Scokart P. O., Selim S. A., Damon J. P. and Rouxhet P. G., J. Colloid Interface Sci., 70 (2) (1979) 209.

9.-Ashim K., Ghosh R. and Kydd A., Catal. Rev. Sci. Eng., 27 (4) (1985) 539.

RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION DE LOS SOLIDOS.

5.- RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION DE LOS SOLIDOS.

5.1.- Contenido real de flúor.

Los resultados del análisis se pueden ver en la Tabla 5.1 y nos revelan que existen diferencias entre el nivel del flúor esperado y el que en realidad se deposita. Además, esta diferencia se incrementa conforme el %F que se desea depositar sobre la alúmina es mayor. Este comportamiento coincide con los resultados reportados en la literatura [1,2] y se podría explicar en base a la dificultad cada vez mayor que tiene el flúor para acceder a la superficie de la alúmina y reaccionar con ella, conforme el contenido del halógeno ya depositado se incrementa. Esto daría lugar, a que el NH_4F que no reaccionó con la alúmina, se sublima durante la calcinación o que ataque la cerámica utilizada para la impregnación de los catalizadores. El flúor, al atacar la porcelana, forma fluorosilicatos, compuestos que poseen temperaturas de sublimación menores a los 0°C [3,4].

5.2.- Propiedades texturales.

En la Tabla 5.1 se muestra cómo evolucionó el área superficial del sólido, conforme se incrementaba el %F depositado. Como se puede ver, existe una disminución casi continua en el área superficial a medida que el contenido de flúor crece, sin embargo, cuando el %F es mayor a 14 se observa un brusco incremento en el área, la cual prácticamente aumenta hasta llevar la superficie del sólido al 80% del área original. Estos resultados no concuerdan con lo publicado por Scokart [1]. Sin embargo, Kerkhof [5], en un estudio posterior, presenta un comportamiento de las áreas superficiales de sus $\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$ más parecido al obtenido en este trabajo que al alcanzado por Scokart [1]. En la Figura 5.1 se observa una gráfica en la que se comparan los resultados obtenidos en los tres trabajos.

La comparación de los resultados sugiere que el comportamiento del área superficial de la alúmina, al ser depositado flúor sobre ella, depende del método utilizado, de la alúmina base de la que se parte y de la concentración en la que se encuentre el halógeno en la solución utilizada para la impregnación.

El desarrollo que presenta la porosidad del sólido conforme se incrementa su contenido de flúor, se puede observar claramente en la Figura 5.2. Conforme el %F aumenta, los sólidos presentan una más amplia distribución en los diámetros de los poros. Las modificaciones más apreciables ocurren a elevados niveles de fluoración. Entre los sólidos con niveles de flúor menores al 3%, las modificaciones en la distribución de los diámetros apenas son perceptibles.

Tabla 5.1. Tabla de los catalizadores preparados.

Catalizador	Contenido en %F		Na agregado (atm-gr)	Area específica (m ² /gr)
	Esperado	Real		
LRF-00	0	0	0	231
LRF-01	1	0.9 (b)	0	N.D.
LRF-02	2	1.9	0	201
LRF-03	3	2.5 (b)	0	196
LRF-04	4	3.19	0	186
LRF-05	5	4.6 (b)	0	199
LRF-05(80)	5	4.6 (b)	0	194
LRF-05(200)	5	4.6 (b)	0	196
LRF-06	6	N.D.	0	172
LRF-10	10	6.5	0	160
LRF-15	15	13.1	0	133
LRF-20	20	14.5	0	187
LRF-40 (a)	15	N.D.	0	135
LRF-42	15	N.D.	0	102
LRNa-01	20	14.5	0	219
LRNa-02	20	14.5	1.54x10 ⁻³	N.D.
LRNa-03	20	14.5	0.77x10 ⁻³	N.D.
LRNa-04	20	14.5	0.38x10 ⁻³	N.D.
LRNa-05	20	14.5	0.29x10 ⁻³	N.D.
AlF ₃ ·3H ₂ O	41	41	0	48
AlF ₃ (650)	41	N.D.	0	10

(a) Réplica del LRF-15

(b) Estimado en función de la máxima fuerza ácida (método potenciométrico).

N.D. No disponible

Las isotermas de adsorción-desorción para el sólido sin flúor (LRF-00) y para una de las alúminas fluoradas (LRF-20), muestran que a elevados niveles de fluoración (14.5% F), la curva de desorción, para un volumen determinado, se desplaza hacia relaciones P/P₀ mayores (ver Figura 5.3). Esto sugiere un incremento sensible en el diámetro promedio de los poros debido a la acción del flúor. Sin embargo, las curvas que aparecen en la Figura 5.4 y que relacionan el volumen de N₂ adsorbido en las alúminas fluoradas con el volumen de N₂ adsorbido en la alúmina limpia, reafirman la idea de que a bajos niveles de fluoración no existen variaciones apreciables en el diámetro de los mesoporos. La similitud que se observa en las curvas LRF-00 y LRF-04, nos indica que

no existe tampoco una variación importante en el volumen de los poros, la cual fue de apenas un 2.5%, ya que se redujo de 0.41 cm³/g, que presentaba el LRF-00, a 0.40 cm³/g. Al incrementar el nivel de fluoración del sólido, se observan, al igual que en la Figura 5.2, sensibles variaciones en el diámetro, las cuales generan una reducción de un 15% en el volumen total de los poros del sólido LRF-20 (0.35 cm³/g), lo que no se puede considerar como una drástica modificación de este parámetro.

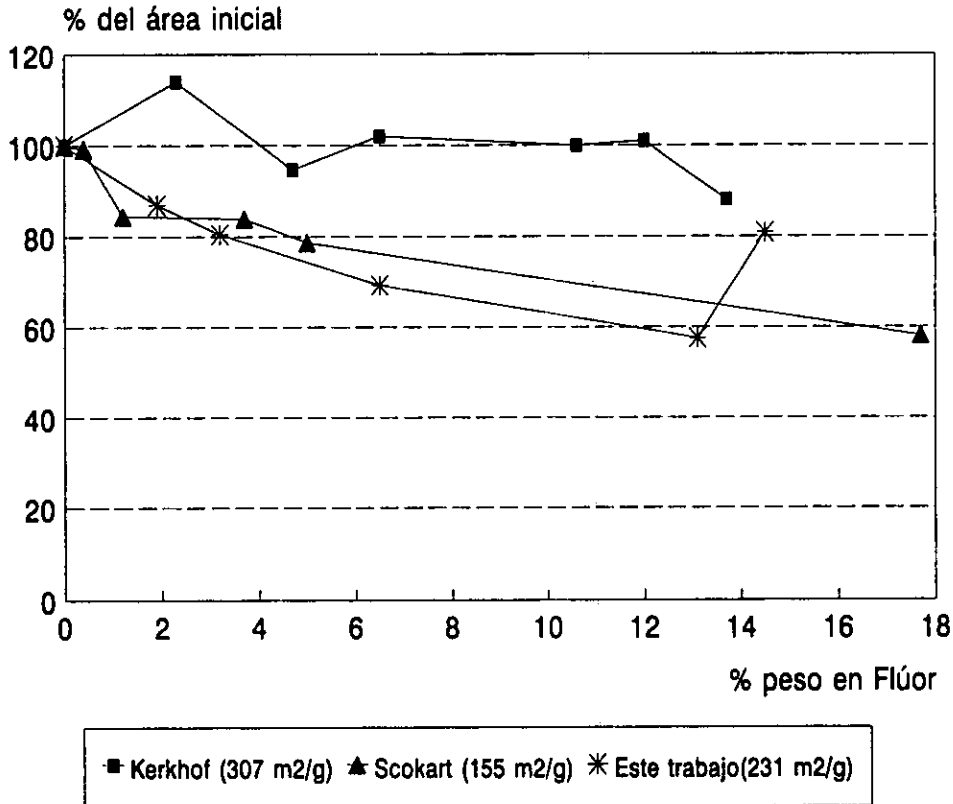


Figura 5.1. Evolución del área específica de varias alúminas en función del %F depositado.

Lo anterior sugiere, que al principio el flúor sólo ataca las delgadas paredes que separan a los poros, destruyéndolas, modificando con esto el diámetro, pero no sensiblemente el volumen de los mismos. Cuando el contenido de flúor crece, el ataque también aumenta y afecta a paredes más gruesas, generando una más amplia distribución en los diámetros de los poros y una más apreciable modificación en el volumen de los mismos.

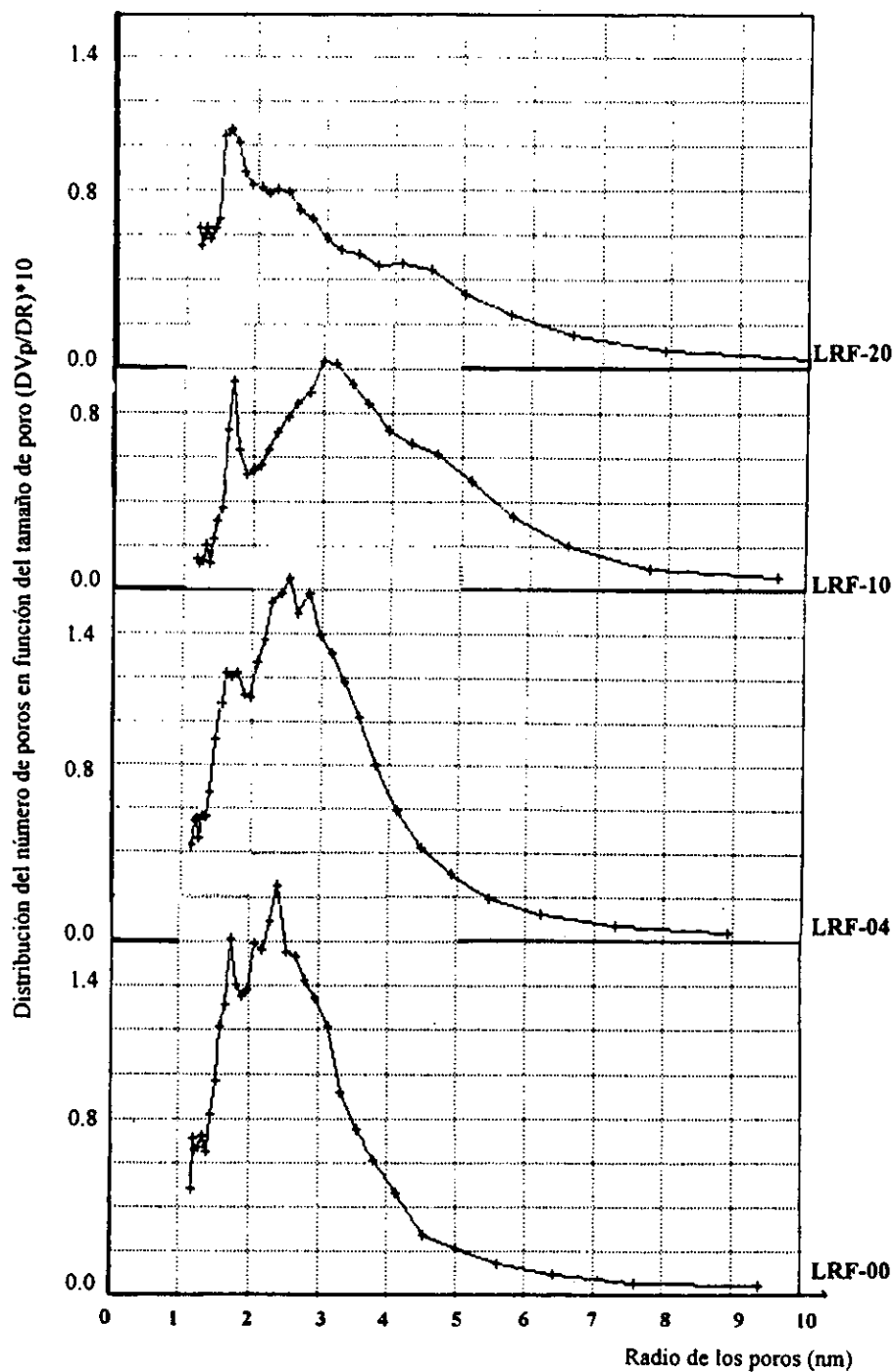


Figura 5.2. Modificación de la distribución de los radios de los poros de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en función del %F depositado.

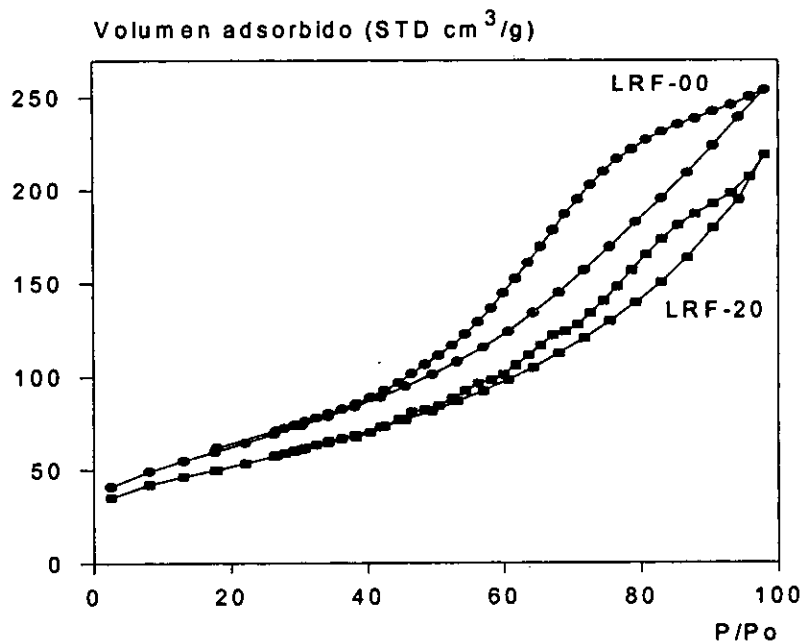


Figura 5.3. Isothermas de adsorción-desorción del N₂ a 77 K (sólidos calcinados a 450 °C)

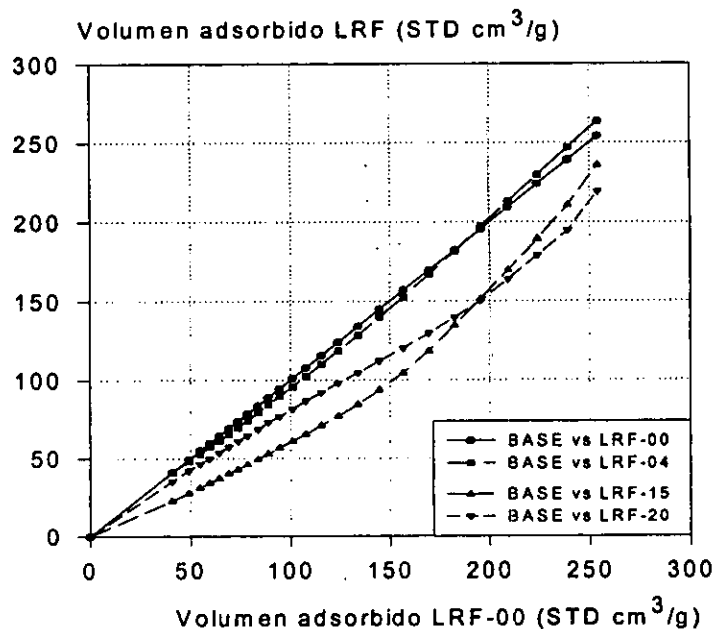


Figura 5.4. Comparación entre el volumen de N₂ adsorbido a 77 K en el LRF-00 con el N₂ adsorbido por las alúminas fluoradas.

5.3.- Naturaleza química de la superficie de los catalizadores preparados.

5.3.1.- Estudio de los sólidos a través de DRX.

Inicialmente se analizaron 3 muestras: LRF-10 (6.5 %F), LRF-15 (13.1 %F) y LRF-20 (14.5 %F). De los difractogramas obtenidos, que se muestran en la Figura 5.5, se puede observar en primera instancia lo siguiente:

a). Los tres sólidos muestran claramente los picos característicos de la alúmina, a saber: $2\theta = (37.5^\circ, 45.9^\circ \text{ y } 67.5^\circ)$. Es interesante mencionar, que tanto el espectro característico de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como el de la $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ coinciden con el obtenido.

b). El sólido LRF-15 muestra picos adicionales en $2\theta = (14.8^\circ, 25.1^\circ, 25.8^\circ, 29.8^\circ \text{ y } 51.1^\circ)$, los cuales se identifican con el espectro del $\gamma\text{-AlF}_3$. Asimismo, aparecen picos en las bandas $2\theta = (15.6^\circ, 29.5^\circ, 31.5^\circ \text{ y } 52.8^\circ)$, que se relacionan con el espectro de un $\text{AlF}_{(3-x)}(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, además, se alcanzan a observar picos en $2\theta = (17.5^\circ, 19.8^\circ \text{ y } 62.1^\circ)$, los cuales concuerdan con los picos típicos del $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$.

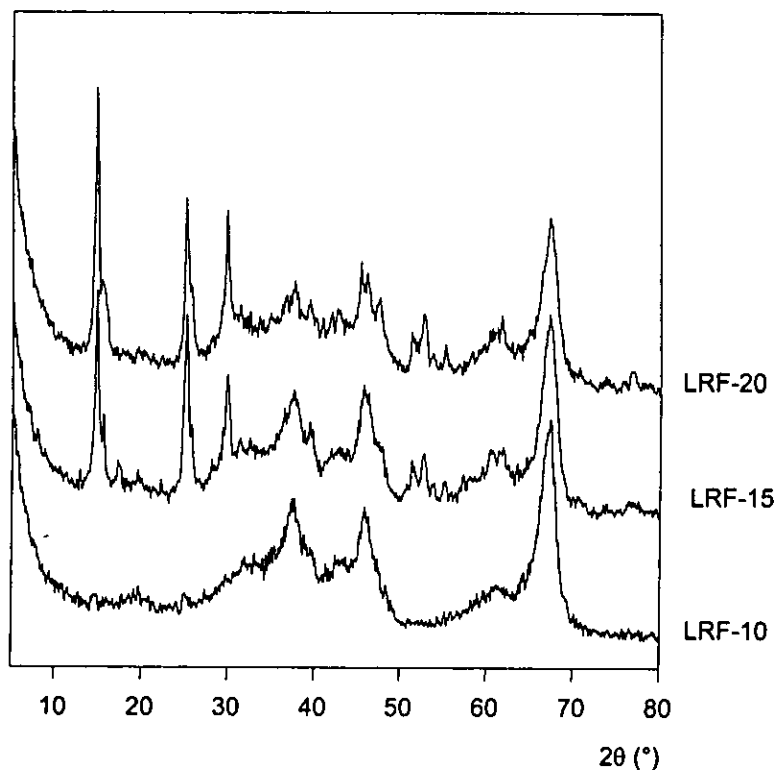
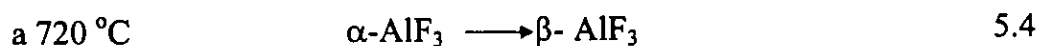
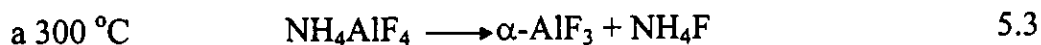
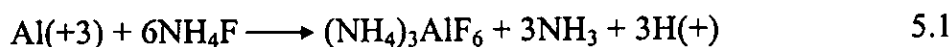


Figura 5.5. Difractogramas DRX de diferentes F/Al₂O₃ calcinadas a 450 °C.

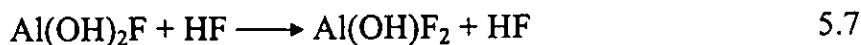
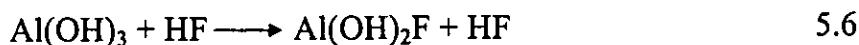
c). El difractograma del LRF-20 no difiere mucho del obtenido con el LRF-15, no obstante, es interesante hacer notar que algunos de los picos típicos de la alúmina pierden intensidad, mientras que aquellos identificados con la γ -AlF₃ y el AlF_(3-x)(OH)_x·nH₂O la ganan y que los picos del (NH₄)₃AlF₆ han desaparecido.

Los difractogramas de los sólidos con un %F mayor a 10 nos muestran claramente tres diferentes estructuras con flúor: (NH₄)₃AlF₆, AlF_{1.65}OH_{1.35}·nH₂O y γ -AlF₃, mientras que el LRF-10 sólo presenta los picos típicos de la Al₂O₃. Esto pudiera deberse a: 1) que el flúor, en porcentajes menores al 7%, sólo ha sustituido a los grupos OH(-) de la alúmina, formando una monocapa sobre su superficie o 2) que las fases cristalinas de los otros compuestos son menores a 50 Å, dimensión que requieren tener para que puedan ser detectados con la técnica DRX.

La presencia de (NH₄)₃AlF₆, AlF_(3-x)(OH)_x·nH₂O y γ -AlF₃ ha sido mencionada por Kowalak [6,7] y Kerkhof [5]. Kowalak sugiere que el AlF₃ se forma a través de una serie de reacciones, representadas estas con las ecuaciones 5.1 a 5.4.



El proceso presentado por Kerkhof [5] para la formación del AlF₃, es el siguiente:



Ya que nuestros difractogramas presentan estructuras consideradas como intermedias en ambos procesos de obtención del AlF₃, se puede sugerir que dicho compuesto se formó a través de ambos mecanismos. El hecho de que el (NH₄)₃AlF₆ sólo se detecte en el LRF-15 y no en el LRF-20, pudiera deberse a que existe un mecanismo predominante en la formación del AlF₃, el cual depende de la concentración de la

solución de NH_4F utilizada para la impregnación, ya que ésta fue la única diferencia en la preparación del LRF-15 y del LRF-20. Esto concuerda con lo publicado por Bulgakov y Antipina [8], quienes concluyeron que la relación $\text{Al}_2\text{O}_3/[\text{NH}_4\text{F}]$ juega un rol determinante en el tipo de especies formadas sobre el $\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Los resultados hasta aquí obtenidos, sugieren que a ciertos niveles de fluoración, en los sólidos, se forman cristales de $\text{AlF}_{(3-x)}(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y $\gamma\text{-AlF}_3$, y que muy probablemente, conforme se incrementa la cantidad de flúor adsorbido, el tamaño de los cristales crece. Esto explicaría la mayor intensidad de los picos característicos de estos compuestos y la disminución de aquellos que se identifican con la alúmina.

No deja de llamar la atención el hecho, de que aparezca el $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ en el difractograma de un sólido calcinado a 450°C , temperatura a la cual, este compuesto debió de desaparecer de acuerdo a la reacción 5.2 [7]. Esto podría deberse al tiempo de calcinación, el cual posiblemente no fue lo suficientemente largo para que se diera la total desaparición de dicho compuesto.

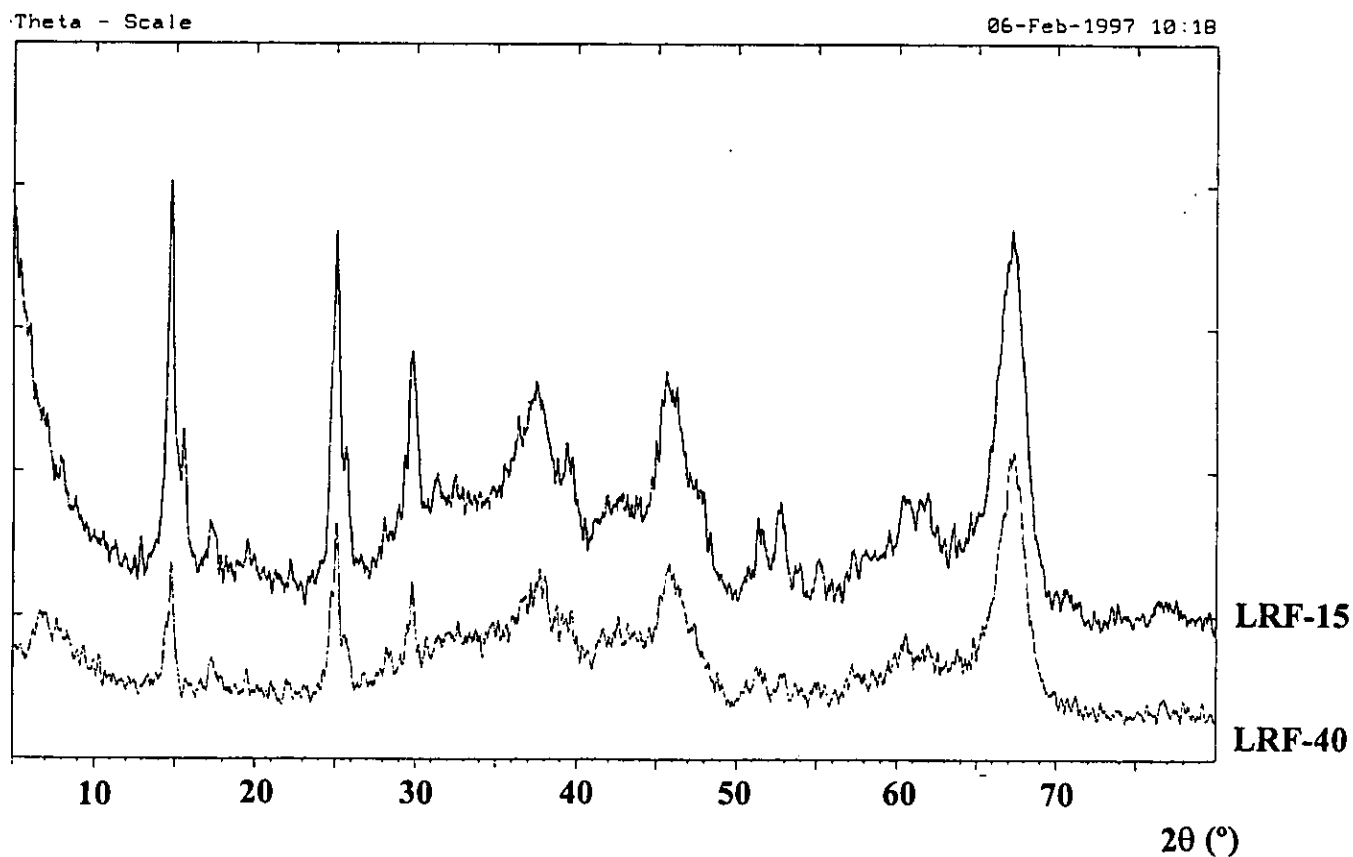


Figura 5.6. Comparación de los difractogramas DRX de los sólidos LRF-15 y LRF-40, calcinados a 450°C .

La Figura 5.6 muestra que el sólido LRF-40 es, como se esperaba, una réplica del LRF-15. En ambos espectros se localizan claramente las tres estructuras mencionadas anteriormente.

El sólido LRF-42 se preparó exactamente igual al LRF-40, sólo que su calcinación duró 6 hrs. y la temperatura utilizada fue de 650 °C. En la Figura 5.7, claramente se puede observar que al incrementar la temperatura y el tiempo de calcinación, se dieron importantes modificaciones en las estructuras de la F/Al_2O_3 , las cuales se reflejan en el hecho de que los picos del $(NH_4)_3AlF_6$ y del $AlF_{(3-x)}(OH)_x \cdot nH_2O$ han desaparecido, y que los picos relacionados con el $\gamma-AlF_3$ han sufrido modificaciones.

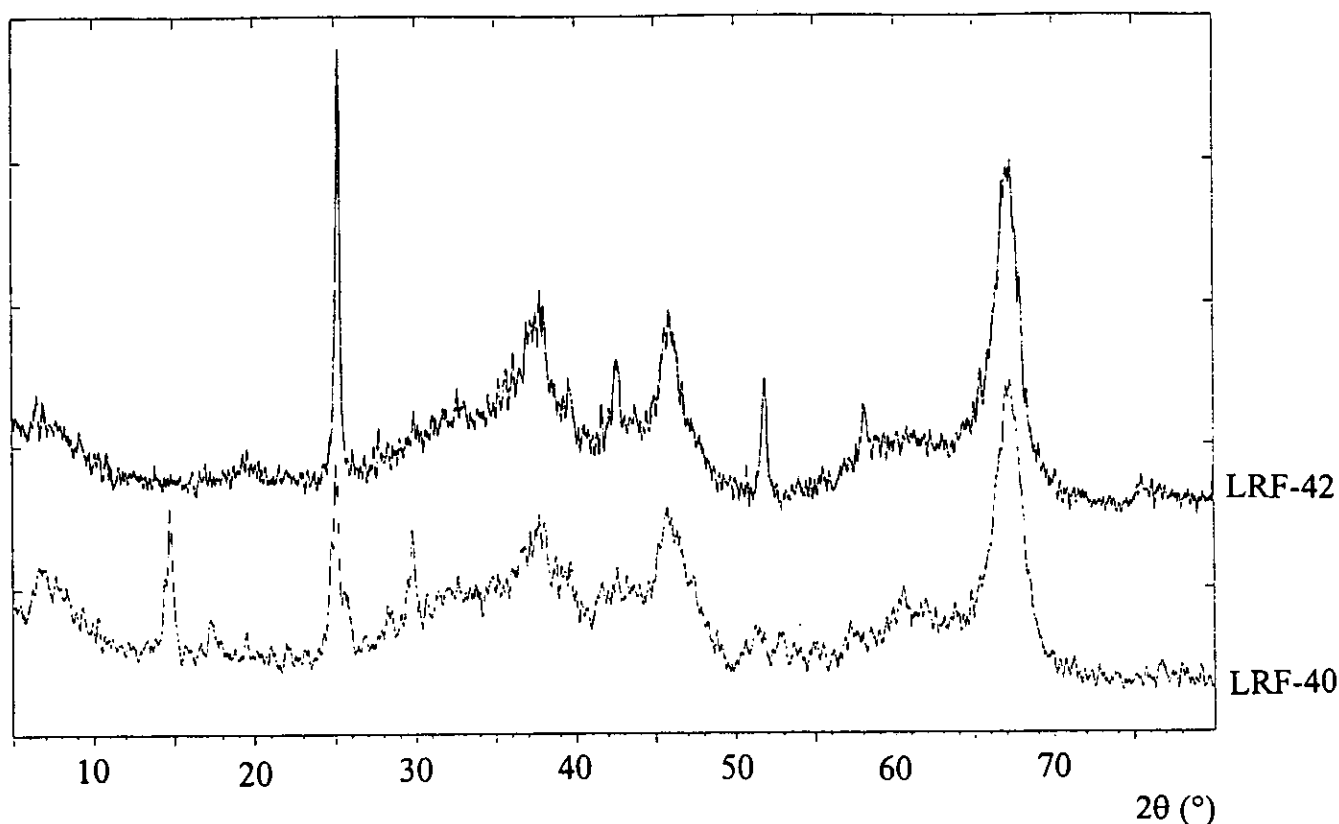


Figura 5.7. Comparación de los difractogramas DRX del sólido LRF-40 calcinado a 450 y 650 °C de temperatura.

La desaparición de los compuestos nitrogenados no sorprende, ya que esto era lo esperado en base a lo comentado anteriormente, sin embargo, la desaparición de los hidroxifluoruros de aluminio sí nos refleja una modificación importante en la superficie de la alúmina fluorada. Finalmente, las modificaciones de los picos de

la γ - AlF_3 implican que este compuesto de estructura tetragonal se transformó en α - AlF_3 , un compuesto más estable, menos hidratado, con una estructura cristalina de tipo hexagonal [9] y cuyas bandas características aparecen en $2\theta = (25.2^\circ, 29.8^\circ, 42.5^\circ, 51.8^\circ$ y $55.1^\circ)$.

Al comparar el difractograma del $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ comercial (trifluoruro de aluminio trihidratado al 97% de pureza de Aldrich) con el de una muestra del mismo $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ comercial calcinada a 650°C por espacio de 6 hrs., se comprueba, que durante la calcinación se generan importantes cambios estructurales. La Figura 5.8 muestra claramente que el sólido resultante de la calcinación es diferente al que se tenía anteriormente. Mientras que el espectro del $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ no calcinado ($\text{AlF}_3\text{-NC}$) presenta una correspondencia casi total con el $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Rosenbergite, el difractograma del $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ calcinado ($\text{AlF}_3\text{-650}$) presenta sólo bandas que se relacionan con compuestos no hidratados, o muy pobremente hidratados, del AlF_3 , esto es: una temperatura de calcinación de 650°C produce la casi total deshidratación del $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

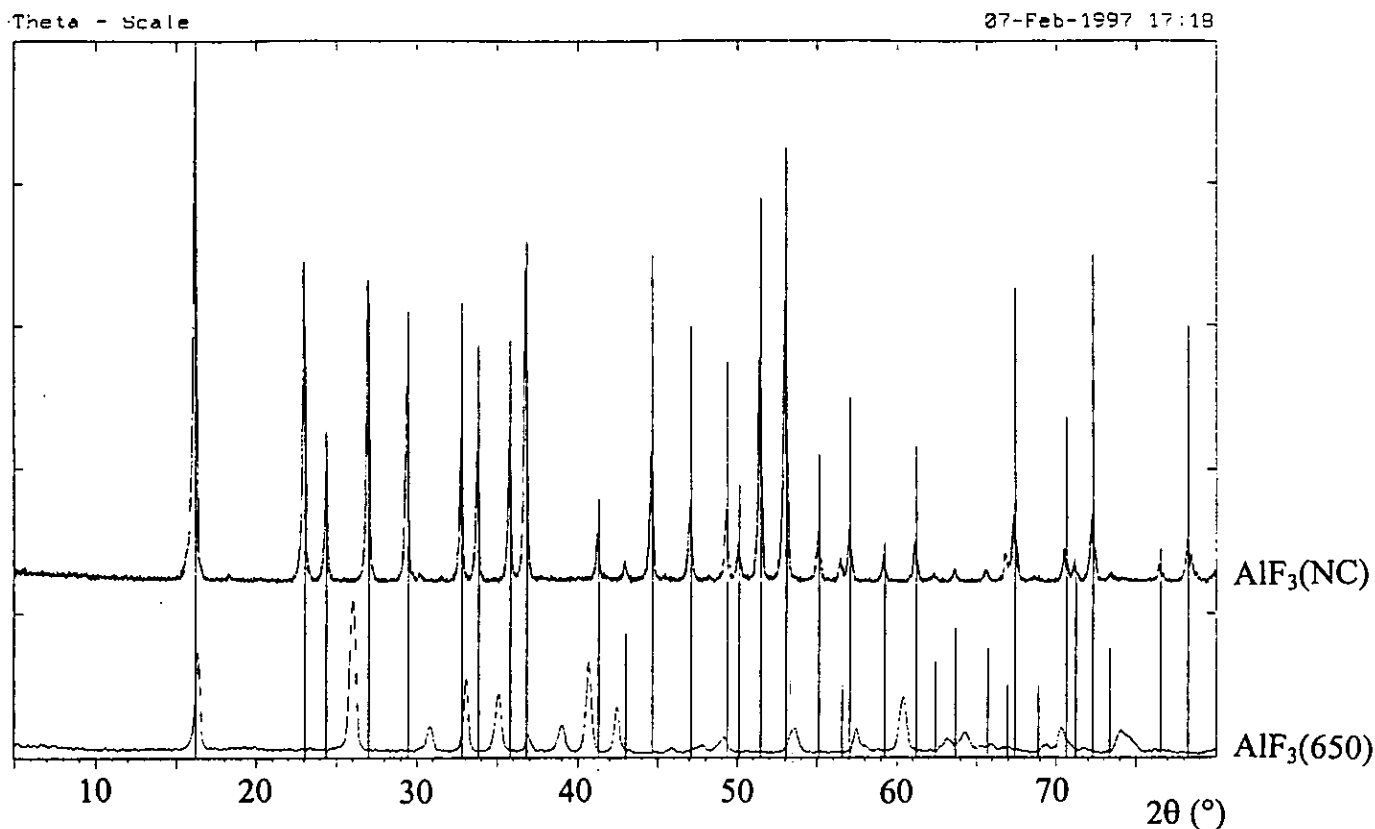


Figura 5.8. Comparación de los difractogramas DRX del $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ comercial sin calcinar y calcinado a 650°C de temperatura.

En la Figura 5.9 se comparan los difractogramas del $\text{AlF}_3(\text{NC})$ y del LRF-40. Observamos, que los principales picos del primero aparecen también en la alúmina fluorada, indicando con esto su presencia en el sólido. Por otro lado, al comparar en la Figura 5.10 los seis picos más intensos del espectro generado por el AlF_3 -650, vemos que no existe ninguna concordancia entre éste y el generado por el DRX del LRF-40.

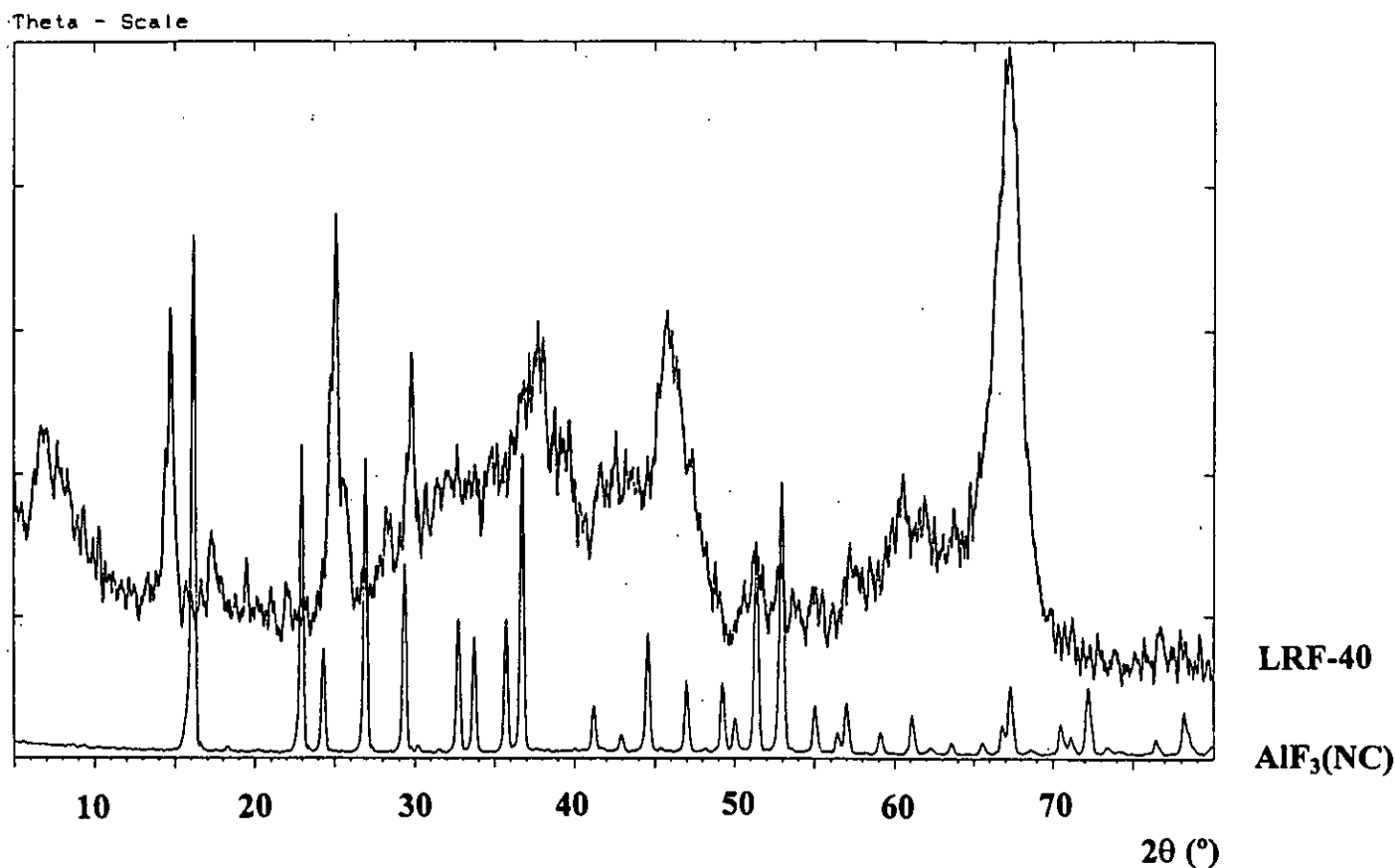


Figura 5.9. Comparación de los difractogramas DRX del $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ comercial sin calcinar y el LRF-40 calcinado a 450°C de temperatura.

Lo discutido anteriormente pudiera sugerir, que sólo especies no hidratadas de AlF_3 se encuentran en la alúmina después de calcinarla a 650°C , mientras que la calcinación a 450°C permite conservar un elevado grado de hidratación de los compuestos de fluoro-aluminio, representados éstos por los $\text{AlF}_{(3-x)}(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, el $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y el $\gamma\text{-AlF}_3$.

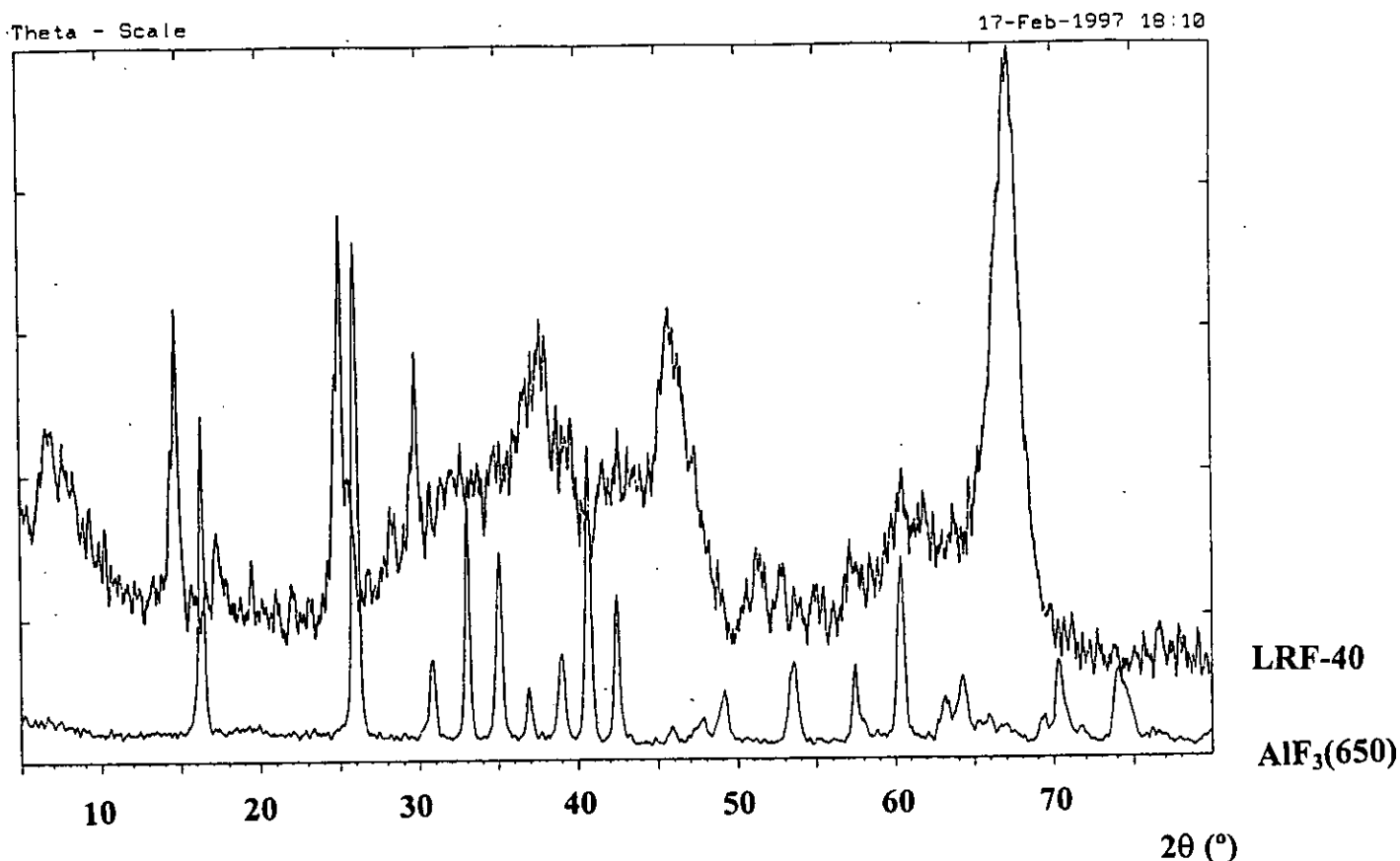


Figura 5.10. Comparación de los difractogramas DRX de los sólidos LRF-40 y AlF₃-650.

5.3.2.- Estudio de los sólidos a través del XPS.

En la Figura 5.11 se observa la evolución que presentaron los espectros del electrón F1s en las muestras estudiadas. Resulta claro y evidente el desplazamiento que presenta la banda F1s desde 685.4 hasta 688.2 eV, así como el engrosamiento de los picos conforme el contenido de flúor aumenta. Tanto el desplazamiento, como el engrosamiento de la banda, son indicios irrefutables de la existencia de dos tipos de especies de flúor en los sólidos caracterizados. El desplazamiento hacia la derecha sugiere un incremento en el estado de oxidación del flúor y el engrosamiento se debe a la presencia de dos picos (dos especies diferentes) dentro de una misma banda, como se puede ver en la Figura 5.12, en la que se presenta la deconvolución del electrón F1s del LRF-15.

En la Tabla 5.2 se presenta un resumen cuantitativo de los resultados obtenidos a través del XPS. En ella se observan claramente las dos especies de flúor que se generan sobre la alúmina, aquella que resulta de sustituir los grupos OH(-)

superficiales y que se asocia a una energía de enlace del orden de los 685 eV, y la relacionada con el enlace F-Al, que se genera en las especies del tipo AlF_3 y que presenta una energía de enlace de 688 eV. En esta tabla, se aprecia la presencia de ambas especies de flúor, aun a bajos niveles de fluoración, y el incremento porcentual que el pico de 688 eV presenta conforme el %F depositado se incrementa, lo cual genera el engrosamiento y el corrimiento que se observan en la Figura 5.11.

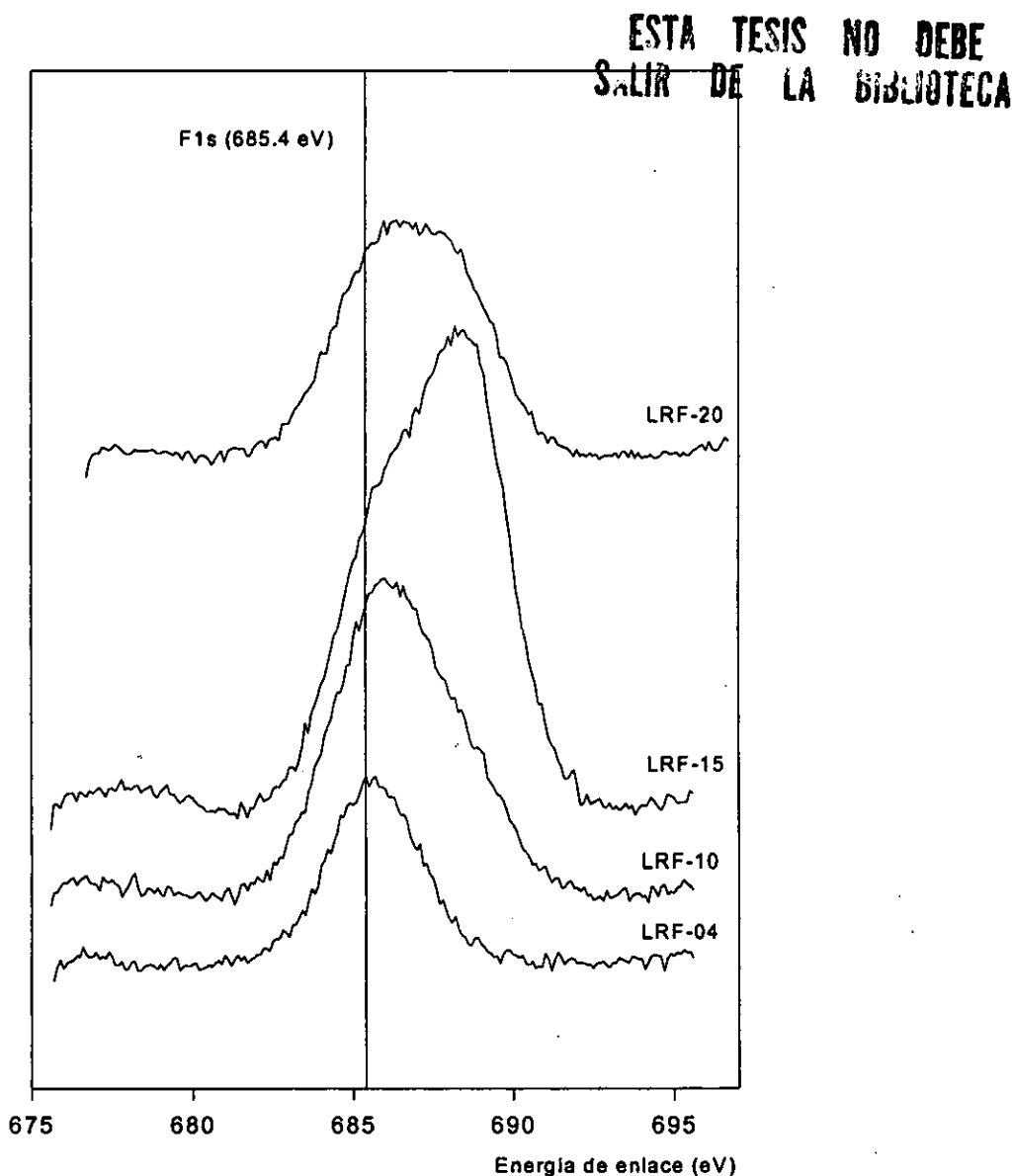


Figura 5.11. Espectros XPS del electrón F1s de alúminas con diferentes niveles de flúor depositado.

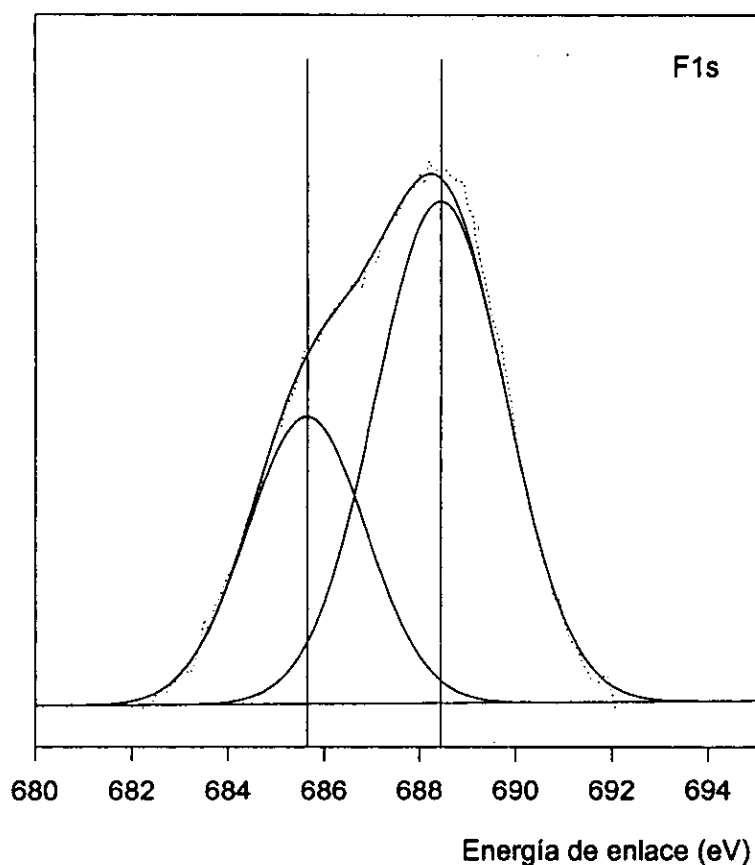


Figura 5.12. Deconvolución del electrón F1s del sólido LRF-15.

Los resultados de la Tabla 5.2 muestran, en discrepancia con otros autores [1,2,9,10], que las especies del tipo $AlF_{(3-x)}(OH)_x \cdot nH_2O$ y el $AlF_3 \cdot nH_2O$ detectadas a través de la DRX se pueden formar incluso cuando se tienen contenidos de flúor del orden del 3.19% peso.

Tabla 5.2. Resumen cuantitativo de los espectros obtenidos a través del XPS

Catalizador	Al2p				F1s				F1s/Al2p	Al2p/O1s
	(eV)	(%)	(eV)	(%)	(eV)	(%)	(eV)	(%)		
LRF-04	74.3	100	-	-	685.4	95	688.0	5	0.17	0.65
LRF-10	74.4	91.5	76.5	8.5	685.8	60	687.8	40	0.34	0.74
LRF-15	74.3	85	77.3	15	685.4	35	688.2	65	0.46	0.78
LRF-20	74.4	92	76.3	8	685.5	52	688.1	48	0.50	0.70

Las discrepancias existentes en la literatura sobre este punto, sugieren, que muy probablemente el método de preparación de la alúmina y el de impregnación del flúor influyen en el nivel de halógeno que se requiere para que la incorporación del flúor en la alúmina se dé a través de la formación de cristales con enlaces Al-F.

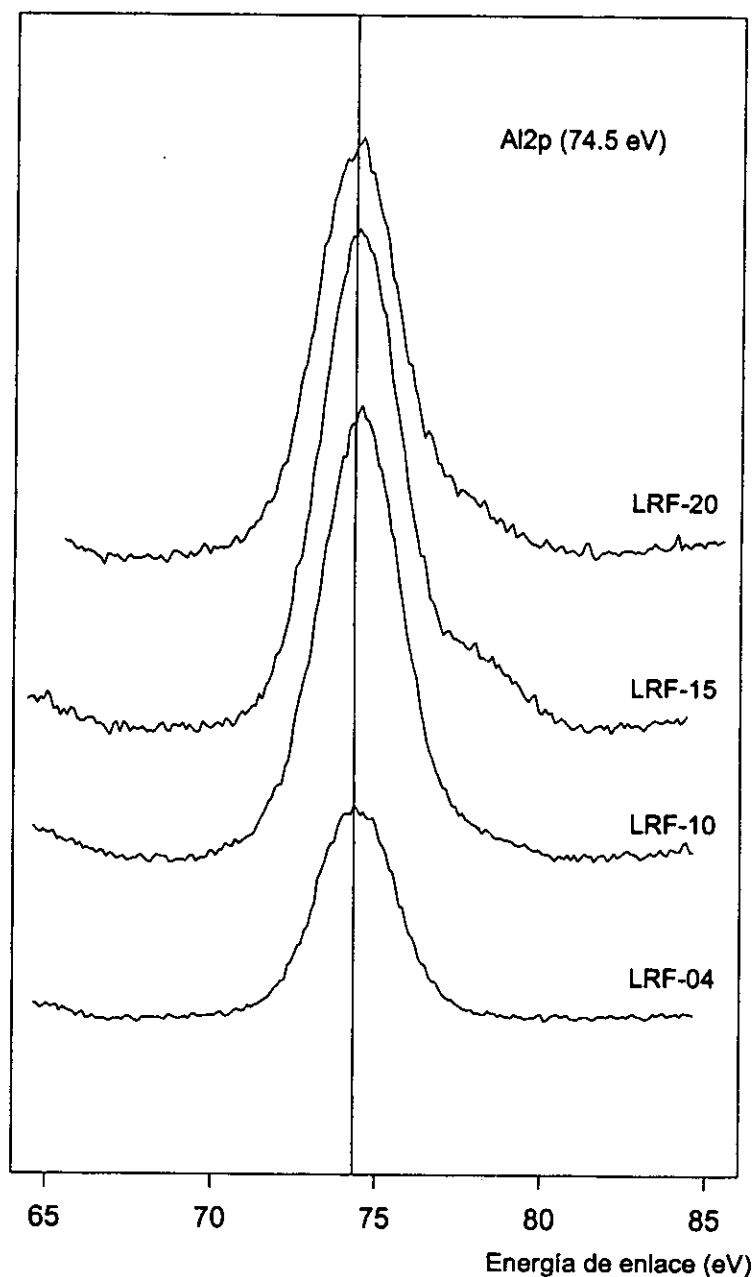


Figura 5.13. Espectros XPS del electrón Al₂p de alúminas con diferentes niveles de flúor depositado.

En la Figura 5.13 se presenta la evolución del espectro del electrón Al2p en función del contenido de flúor depositado. Apenas resulta perceptible el corrimiento de la banda y el engrosamiento del pico. Esto se debe, a que proporcionalmente las modificaciones ocurridas sobre el sólido son mucho menores al ser referidas a la alúmina, la cual es, junto con el oxígeno, el elemento porcentualmente dominante en la serie de sólidos preparados. Sin embargo, los resultados reportados en la Tabla 5.2 muestran, que cuando sobre la alúmina se ha depositado un 6% de flúor, las modificaciones son tan evidentes que pueden ser detectadas aun en base al aluminio. En la Figura 5.14 se presenta la deconvolución del electrón Al2p para el catalizador LRF-15, en ella se aprecia la presencia de dos tipos de especies de aluminio en el sólido caracterizado, una que posee una energía de enlace de 74.3 eV y que se asocia a la estructura de la Al_2O_3 y la otra, relacionada con los enlaces F-Al de las estructuras cristalinas, que se presenta a los 77.3 eV.

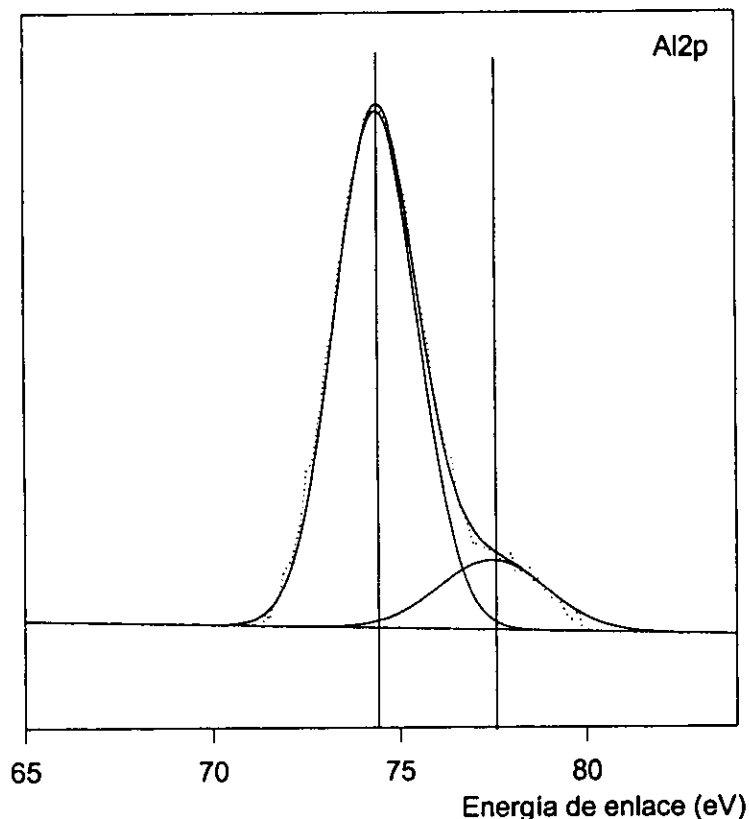


Figura 5.14. Deconvolución del electrón Al2p del sólido LRF-15.

Los resultados reportados en la Tabla 5.2 muestran también, que a bajos niveles de fluoración, la relación F1s/Al2p se incrementa linealmente con el contenido de

flúor depositado, lo que indica que el halógeno está homogéneamente disperso sobre la superficie de la alúmina. Con altos niveles de fluoración, el cociente $F1s/Al2p$ tiende a hacerse asintótico, lo que sugiere la formación de estructuras cristalinas de flúor sobre la superficie de la alúmina. La evolución que presenta la relación $F1s/Al2p$ con respecto al porcentaje de flúor depositado, se observa en la Figura 5.15. Por lo que respecta a la relación $Al2p/O1s$, el valor calculado para el sólido LRF-04 concuerda con el valor teórico (0.66). Cuando el %F es elevado, el incremento de la relación $Al2p/O1s$ refleja que el halógeno ha reemplazado a un número importante de los grupos $OH(-)$ superficiales de la alúmina.

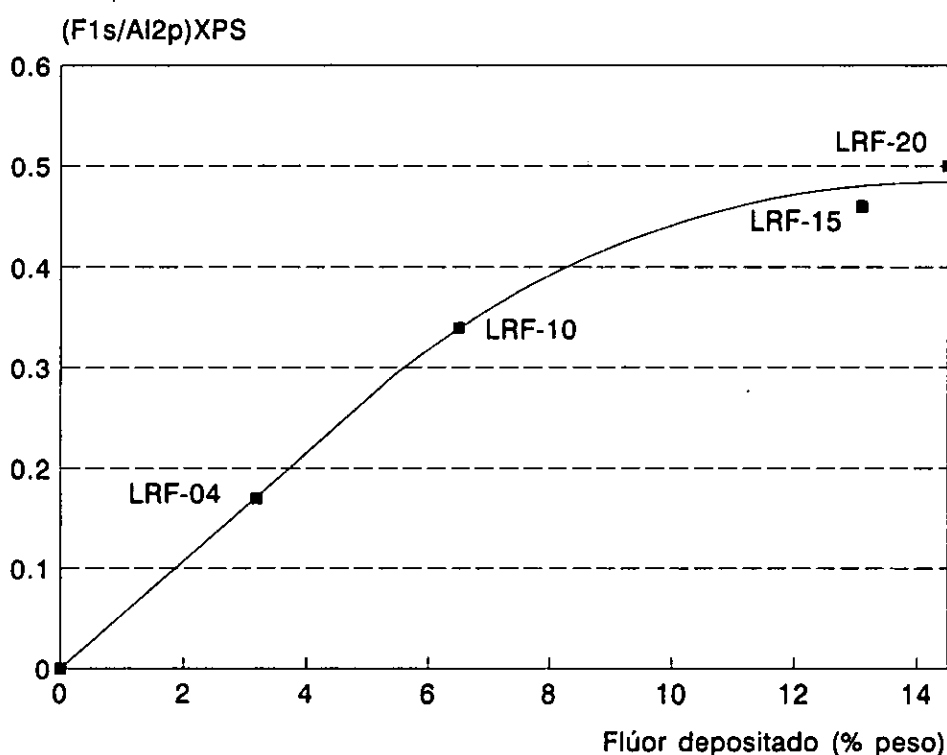


Figura 5.15. Comparación entre el $F1s/Al2p$ obtenido experimentalmente a través del XPS y el calculado en base al %F depositado sobre la alúmina.

5.3.3.- Acidez superficial.

5.3.3.1.- Determinación potenciométrica de la acidez.

En las Figuras 5.16 y 5.17 se puede apreciar la evolución que presenta la mayor fuerza ácida (MFA) y el número total de sitios ácidos (NTSA) de la F/Al_2O_3 en función del % de flúor depositado.

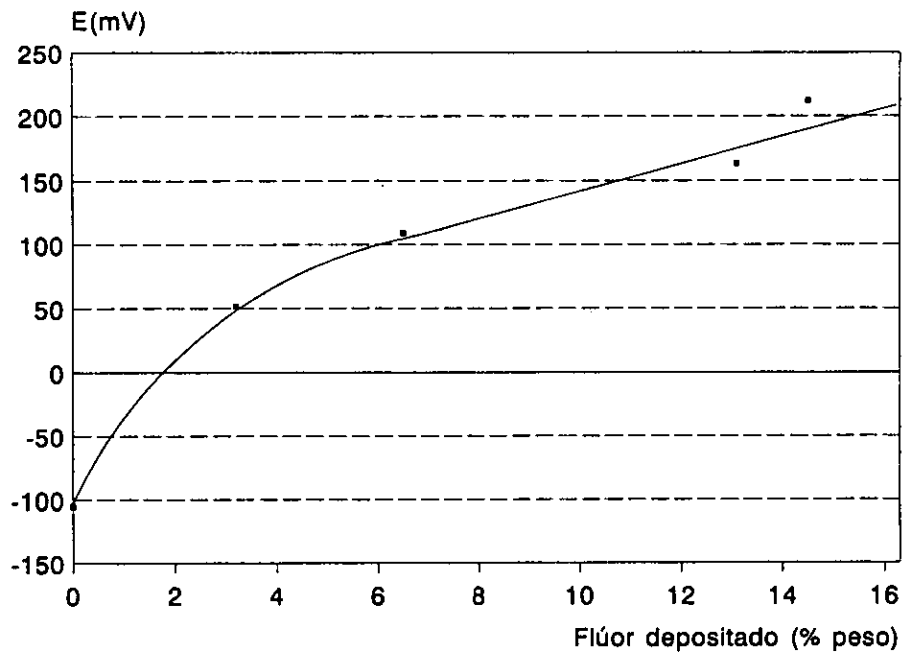


Figura 5.16. Evolución de la mayor fuerza ácida de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en función de la cantidad de flúor depositado.

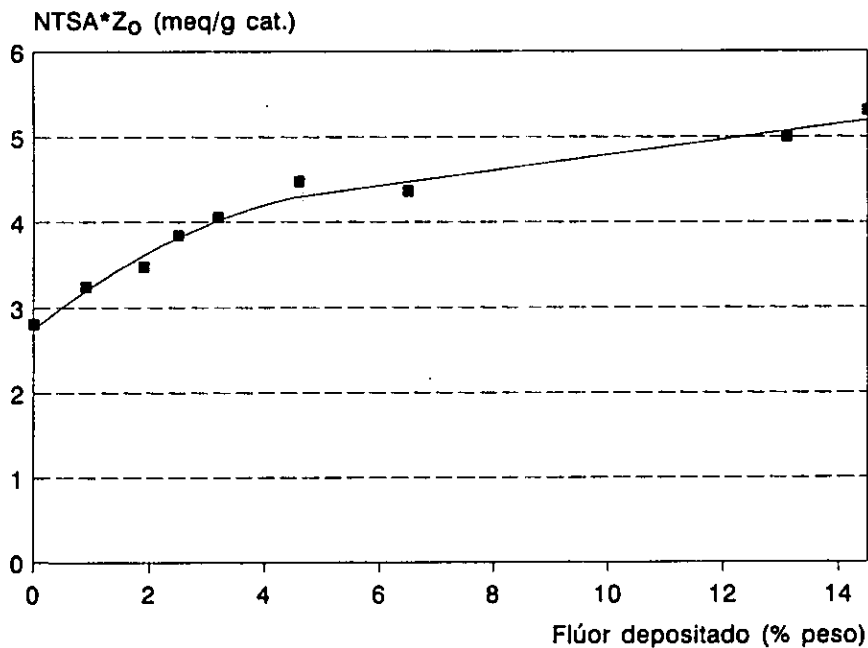


Figura 5.17 Evolución del número total de sitios ácidos de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en función del %F depositado.

En la Figura 5.16 se observa la dependencia que existe entre la MFA y el %F. El halógeno incrementa la fuerza ácida del sólido, y el mayor incremento se genera a bajos niveles de fluoración, no obstante, la MFA continua aumentando incluso cuando se tienen porcentajes de flúor arriba del 14%, si bien es cierto que no con la misma intensidad, sí de una manera sostenida y constante.

El NTSA accesibles a la n-butilamina, también se incrementa conforme aumenta el nivel de flúor depositado. Como se observa en la Figura 5.17, al igual que en el caso de la mayor fuerza ácida, el incremento más significativo del NTSA se da a bajos niveles de fluoración, y continúa aumentando conforme el %F se eleva.

La titulación potenciométrica con n-butilamina nos revela, que con niveles de flúor entre 0 y 14.5% peso, los catalizadores preparados presentan una mayor acidez y un mayor número de sitios ácidos, conforme su contenido de flúor se incrementa.

5.3.3.2.- *Desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃).*

En la Tabla 5.3 se observan los valores de acidez total de los sólidos analizados. Los valores obtenidos indican, que el número de sitios ácidos accesibles al NH₃ aumentan, conforme el contenido de flúor se incrementa. La tendencia de estos resultados es consecuente con la obtenida en el método potenciométrico. Si bien es cierto que los valores absolutos son bien diferentes, es bueno recordar, que mientras en el método potenciométrico el catalizador sólo fue secado, en el TPD-NH₃, el sólido se sujetó a un cuidadoso pretratamiento, y que mientras el TPD-NH₃ mide una acidez dentro de rangos de temperatura bien definidos, en el método potenciométrico se hace una medición integral de la acidez del sistema. Es por eso que la información que proporciona este último se debe considerar más como una información cualitativa, sin embargo, es una valiosa información que nos permitió comprobar la tendencia que la acidez muestra conforme el %F depositado sobre la alúmina se incrementa.

Tabla 5.3. Resultados del TPD-NH₃ de diferentes alúminas fluoradas.

Sólido	mmol NH ₃ /g	Area (m ² /g)	mmol NH ₃ /m ²
LRF-00	0.443	231	1.92x10 ⁻³
LRF-04	0.466	186	2.52x10 ⁻³
LRF-10	0.493	160	3.08x10 ⁻³
LRF-20	0.640	187	3.42x10 ⁻³

El análisis de la distribución de la acidez se hizo en base a la clasificación de los tres tipos de sitios ácidos definidos en la literatura [11], y que se basa en la propiedad del NH_3 de desorberse a diferentes temperaturas, dependiendo de la fuerza del sitio al que este anclado. Las clases de sitios considerados son: débiles ($25\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$), intermedios ($200\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$) y fuertes ($>400\text{ }^\circ\text{C}$).

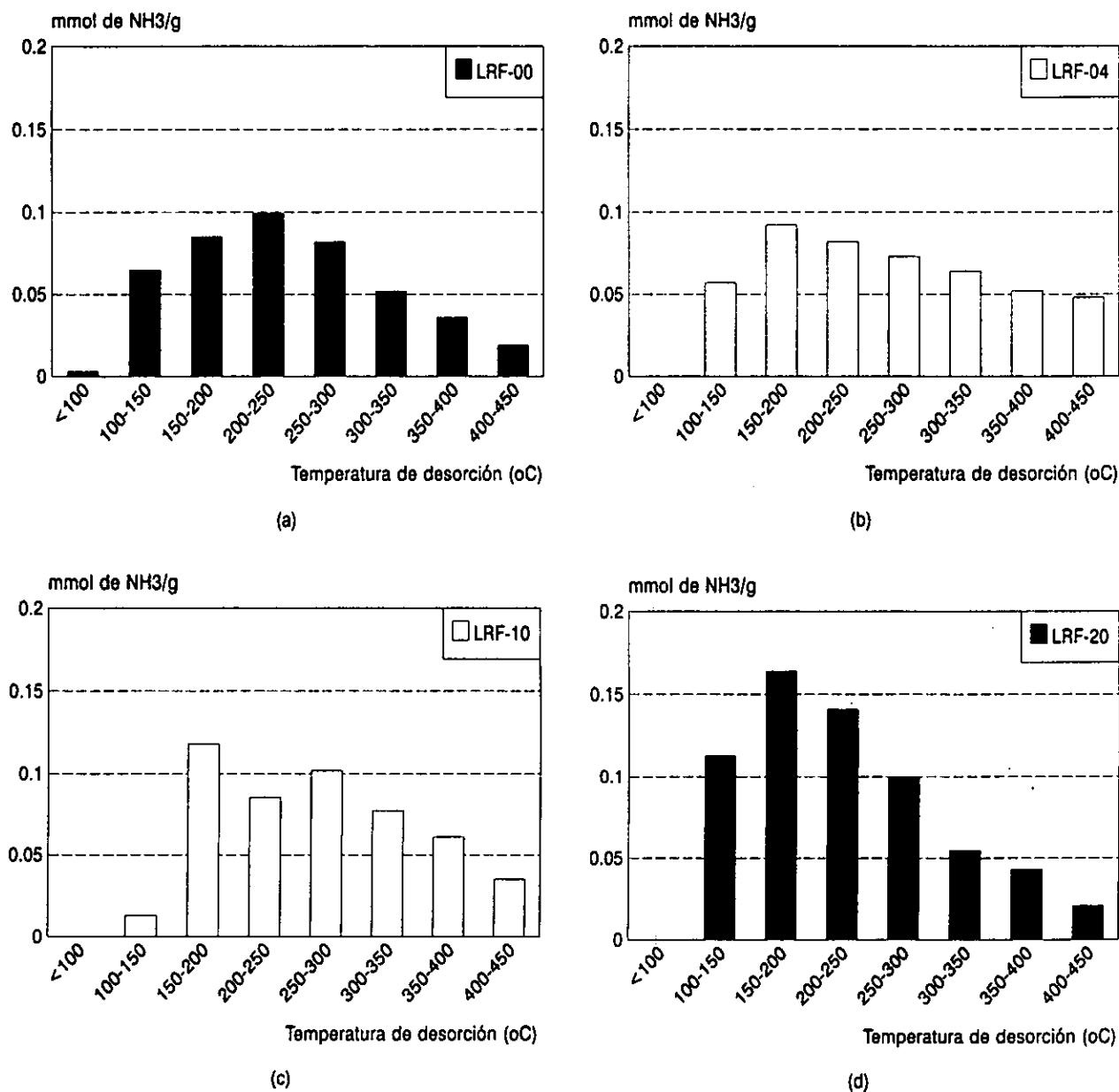


Figura 5.18. Distribución del NH_3 desorbido de alúminas con diferentes niveles de fluoración. a) LRF-00, b) LRF-04, c) LRF-10 y d) LRF-20.

La distribución que mostró la acidez de los sólidos en función del %F depositado, se puede ver en las Figuras 5.18. La gráfica (a) muestra la distribución original de la alúmina sin flúor. Se observa, que la curva de desorción presenta un máximo entre los 200-250 °C, que abajo de los 200 °C se ha desorbido la tercera parte del NH₃ y que los sitios fuertes son los menos numerosos.

A bajos niveles de fluoración (LRF-04) se observa un ligero corrimiento del máximo de la curva hacia una menor temperatura de desorción (150-200 °C), la posición de ese máximo se mantiene independiente del %F, pero su intensidad crecerá al incrementarse el halógeno depositado. Es en LRF-04 donde se aprecia una mayor homogeneidad en la distribución de la acidez, el NH₃ desorbido arriba de los 350 °C tiene un fuerte incremento, mayor al que se observa en el resto de la gráfica 5.18 (b). Al agrupar el amoniaco desorbido en base a la fuerza de los sitios ácidos, se observó que la modificación sustancial se da en los sitios ácidos fuertes (Figura 5.19).

Al elevar el % F depositado (LRF-10) se observa, en la Figura 5.18 (c), la aparición de un segundo pico entre los 250-300 °C, y en general es apreciable un importante incremento de los sitios intermedios, mientras que la acidez fuerte pierde intensidad, al igual que la acidez débil.

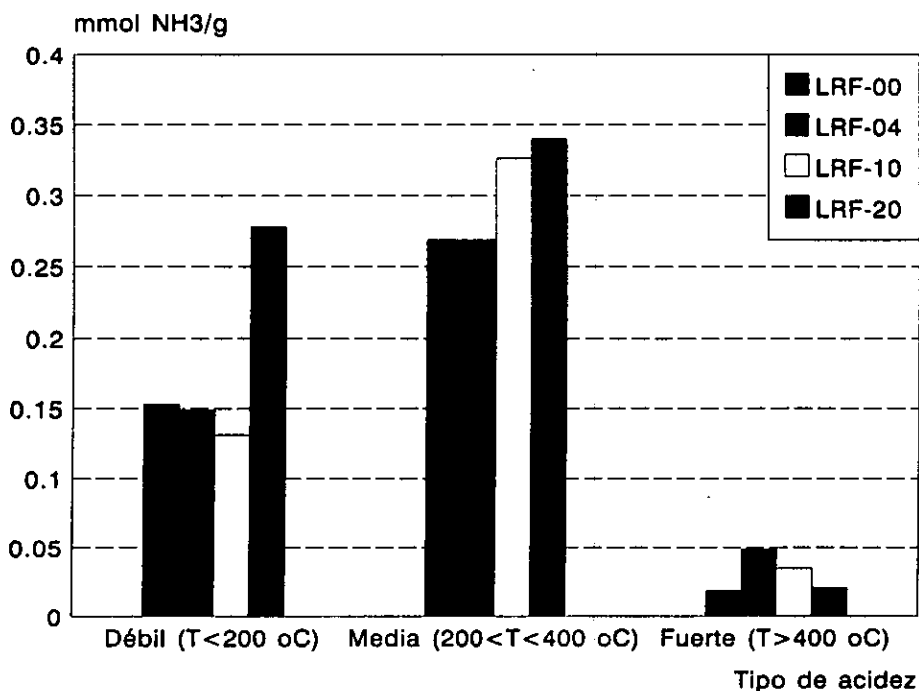


Figura 5.19. Distribución de la acidez superficial de las F/Al₂O₃ en función de la temperatura de desorción del NH₃

Cuando el contenido de flúor alcanza del orden del 14% (LRF-20), se aprecia que el pico de los 250-300 °C ha desaparecido, pero no porque haya disminuido, sino porque el amoniaco que se desorbió entre los 100-250 °C tuvo un incremento espectacular, que provocó una sobreposición de señal. Los resultados aquí obtenidos muestran que para estos niveles de fluoración, son los sitios débiles los que se ven fuertemente favorecidos, mientras que la acidez fuerte tiende a disminuir y la intermedia no sufre modificaciones importantes.

Las mediciones con el TPD-NH₃ ponen en evidencia, que indiferentemente de la cantidad de flúor depositada, la acidez intermedia es la preponderante en el sólido, mientras que la acidez fuerte presenta su máximo crecimiento a bajos niveles de fluoración.

Los sitios ácidos débiles e intermedios presentan importantes incrementos a niveles de fluoración mayores al 6%. Estos incrementos podrían estar relacionados con la formación de los nuevos compuestos cristalinos en la superficie de la alúmina, los cuales también podrían presentar grupos OH(-) superficiales, que a su vez podrían tener un comportamiento similar a los OH(-) superficiales de la Al₂O₃.

5.3.3.3.- Espectroscopía al infrarrojo.

En la Figura 5.20 se pueden observar los espectros sin piridina de cuatro de los sólidos preparados: LRF-00, LRF-04, LRF-10 y LRF-20. El espectro de la alúmina no fluorada muestra cuatro picos, a 3751, 3730, 3674 y 3568 cm⁻¹, los cuales se identifican con cuatro de los cinco posibles OH(-) de la superficie de la alúmina. Conforme el grado de fluoración de la γ -Al₂O₃ se incrementa, se da la desaparición progresiva de las bandas de los OH(-). Con un %F mayor a 3 (LRF-04), los picos a 3568 y 3751 han desaparecido totalmente, la banda a 3730 cm⁻¹ sufre un ligero corrimiento a la izquierda, pero se observa que su intensidad ha aumentado. Con un %F mayor a 6, desaparece el tercer pico (3674 cm⁻¹), y se constata la presencia de una nueva banda a 3650 cm⁻¹, la cual es claramente visible cuando el %F ha aumentado a más del 14% (LRF-20).

El espectro LRF-20 muestra sólo dos picos, ambos asociados a grupos OH(-), los cuales a pesar del elevado nivel de fluoración, han permanecido sobre la superficie. La banda 3750 cm⁻¹ se identifica con un OH(-) ácido fuerte, mientras que aquella situada a 3650 cm⁻¹ se relaciona con un grupo OH(-) con acidez débil [12]. Estos espectros coinciden con los resultados obtenidos en el TPD-NH₃ en el sentido de que a altos niveles de fluoración se hacen presentes sitios débiles.

Es interesante remarcar el hecho, de que con un 14 %F sobre su superficie, la alúmina conserva grupos OH(-).

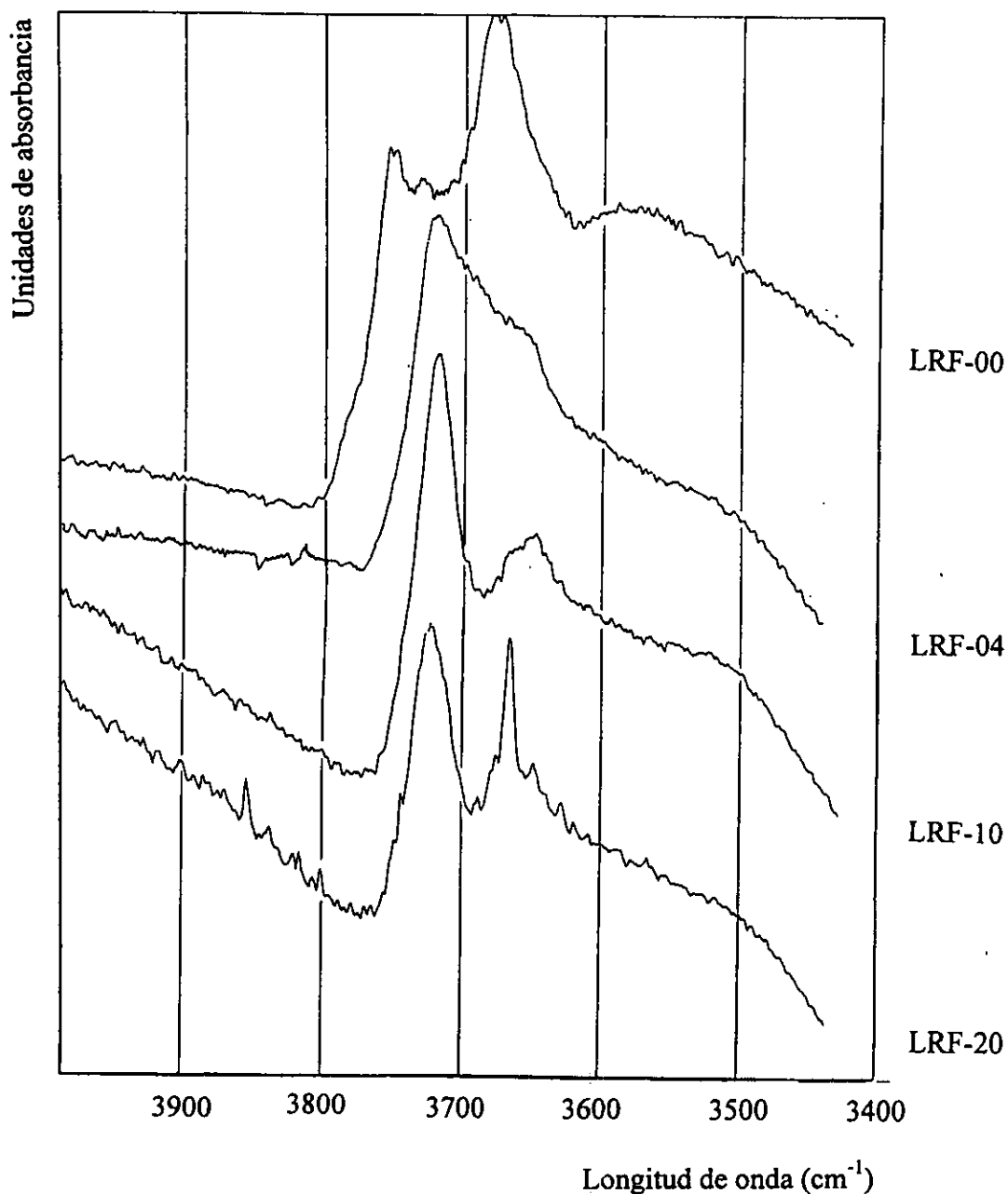


Figura 5.20. Espectros al infrarrojo de los sólidos LRF-00, LRF-04, LRF-10 y LRF-20

La piridina es una base fuerte ($pK_a=9$) que se puede anclar tanto en los sitios ácidos de tipo Brönsted (B^+) como en los sitios tipo Lewis ($L:$), no obstante, una vez absorbida químicamente genera vibraciones moleculares características para cada

tipo de sitio ácido [13]. A través del espectro infrarrojo del sólido (con piridina) se puede detectar la naturaleza de los sitios ácidos que posee el sólido, observando la posición de las bandas presentes en el espectro.

La Figura 5.21 muestra las modificaciones que sufren los espectros conforme el %F depositado aumenta. Mientras que en el espectro de la alúmina sin flúor, sólo se encuentran presentes los picos asociados a la acidez de Lewis (1445, 1592 y 1615 cm^{-1}) y el pico a 1493 cm^{-1} (donde se revela la presencia tanto de sitios ácidos de Lewis como de Brönsted) [13], en el sólido LRF-04 ya son apreciables: 1) el pico a 1639 cm^{-1} y 2) un doble pico a 1493 cm^{-1} . Ambos eventos reflejan la presencia de centros ácidos de tipo Brönsted asociados a la piridina. Al incrementar el nivel de flúor sobre la superficie de la alúmina, las bandas referidas a los Brönsted son más claras y definidas, asimismo, podemos observar el desdoblamiento que aparece en la banda de los 1445 cm^{-1} , el cual se asocia a un incremento de la fuerza de los sitios Lewis. Cuando el %F es mayor a 6 (LRF-10), también se presenta un pico a los 1540 cm^{-1} , el cual también está asociado con sitios de naturaleza protónica.

En el espectro del LRF-20 se puede apreciar que el incremento de flúor generó una mejor definición de las bandas, lo que permite ver con claridad la presencia de sitios ácidos Brönsted y Lewis.

Al realizar la desorción de la piridina a diferentes temperaturas y al vacío, se pudo observar, que conforme el %F depositado era mayor, la dificultad para eliminar la piridina también aumentaba. Con la muestra LRF-04 (Figura 5.22), sólo fue necesario realizar la desorción a 300 °C, para eliminar prácticamente en su totalidad los picos del espectro, en cambio, el espectro IR de desorción del sólido LRF-20 (Figura 5.23), muestra que aún a 400 °C subsistieron algunos de los enlaces coordinados Piridina-Lewis. Este comportamiento está de acuerdo con los resultados obtenidos en la titulación potenciométrica, en el sentido de que la fuerza de los sitios ácidos se incrementa con el %F depositado.

En la Figura 5.24 se pueden ver los espectros de dos de los sólidos envenenados con sodio e impregnados con piridina. Aquí se aprecia que las bandas a 1540 y 1639 cm^{-1} , las cuales son el resultado de la interacción de la piridina con los sitios de naturaleza protónica, han desaparecido del espectro del sólido LRNa-02. En cambio, aquellos picos que caracterizan a los sitios de Lewis no sufren modificaciones importantes. Estos resultados sugieren que el sodio bloqueó selectivamente a los sitios de tipo Brönsted y que el sólido LRNa-02 sólo posee en su superficie centros ácidos de Lewis.

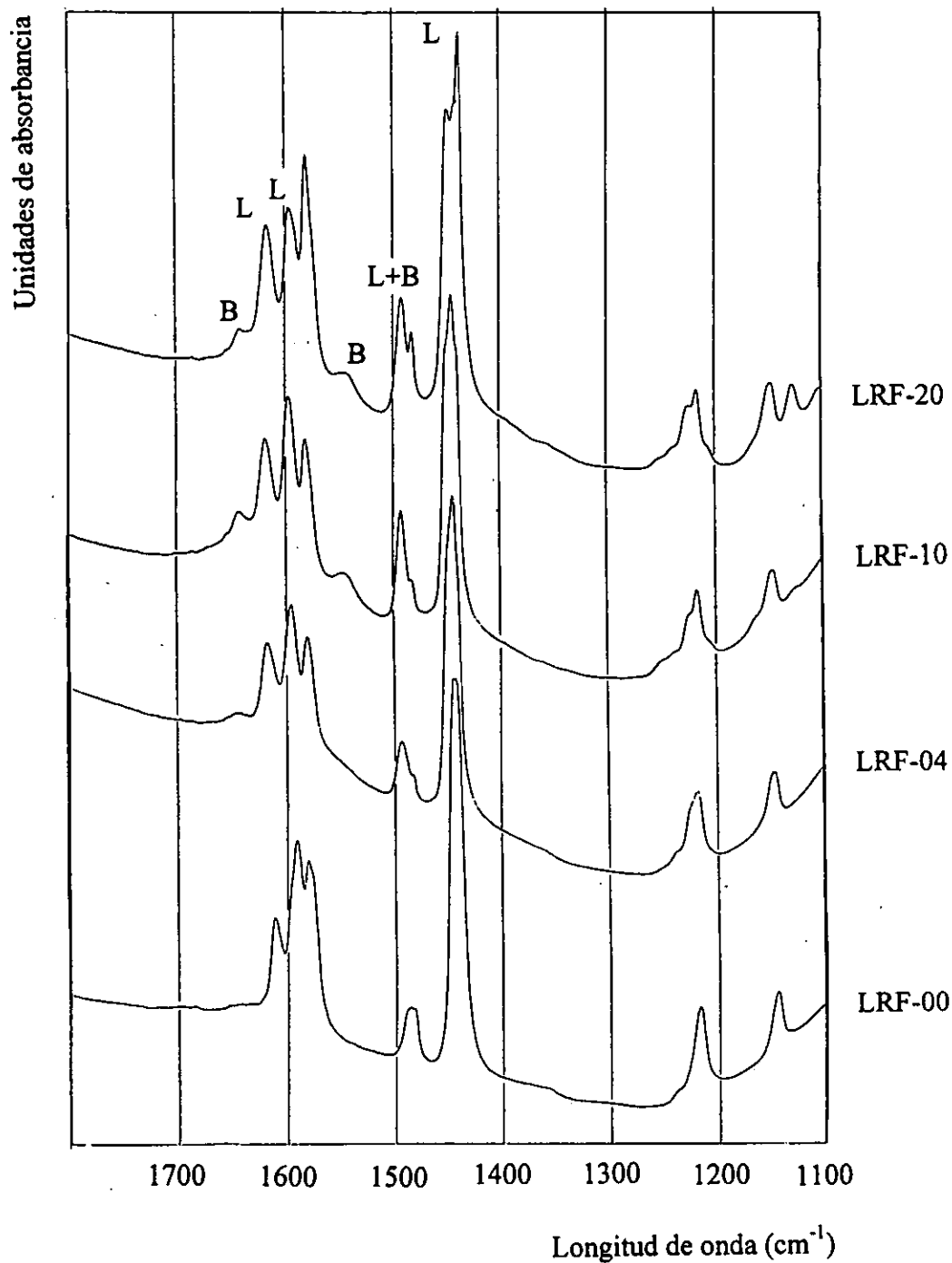


Figura 5.21. Espectros al infrarrojo de los sólidos LRF-00, LRF-04, LRF-10 y LRF-20, impregnados con piridina.

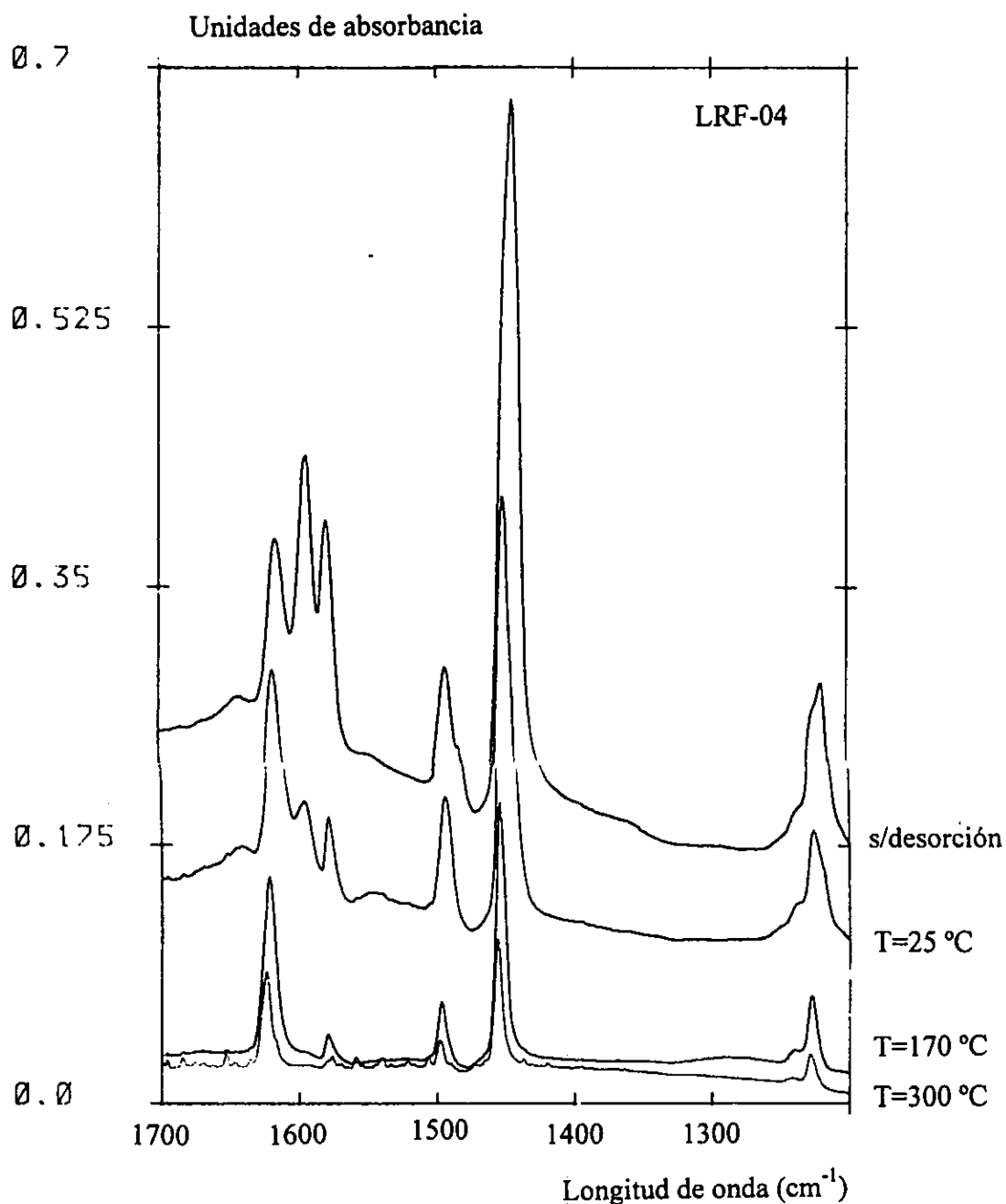


Figura 5.22. Espectros IR del sólido LRF-04 que muestran el efecto de la temperatura en la desorción de la piridina.

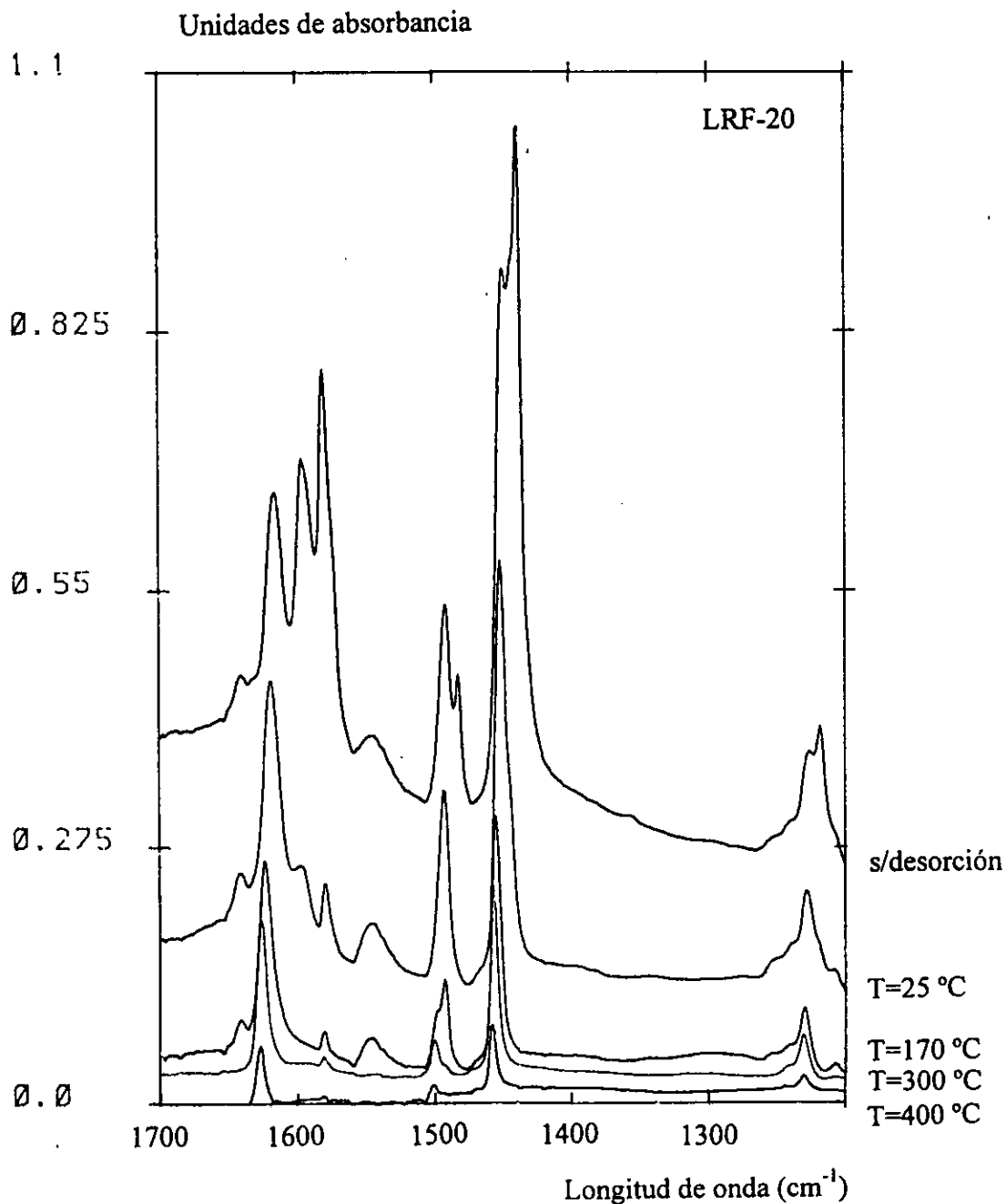


Figura 5.23. Espectros IR del sólido LRF-20 que muestran el efecto de la temperatura en la desorción de la piridina.

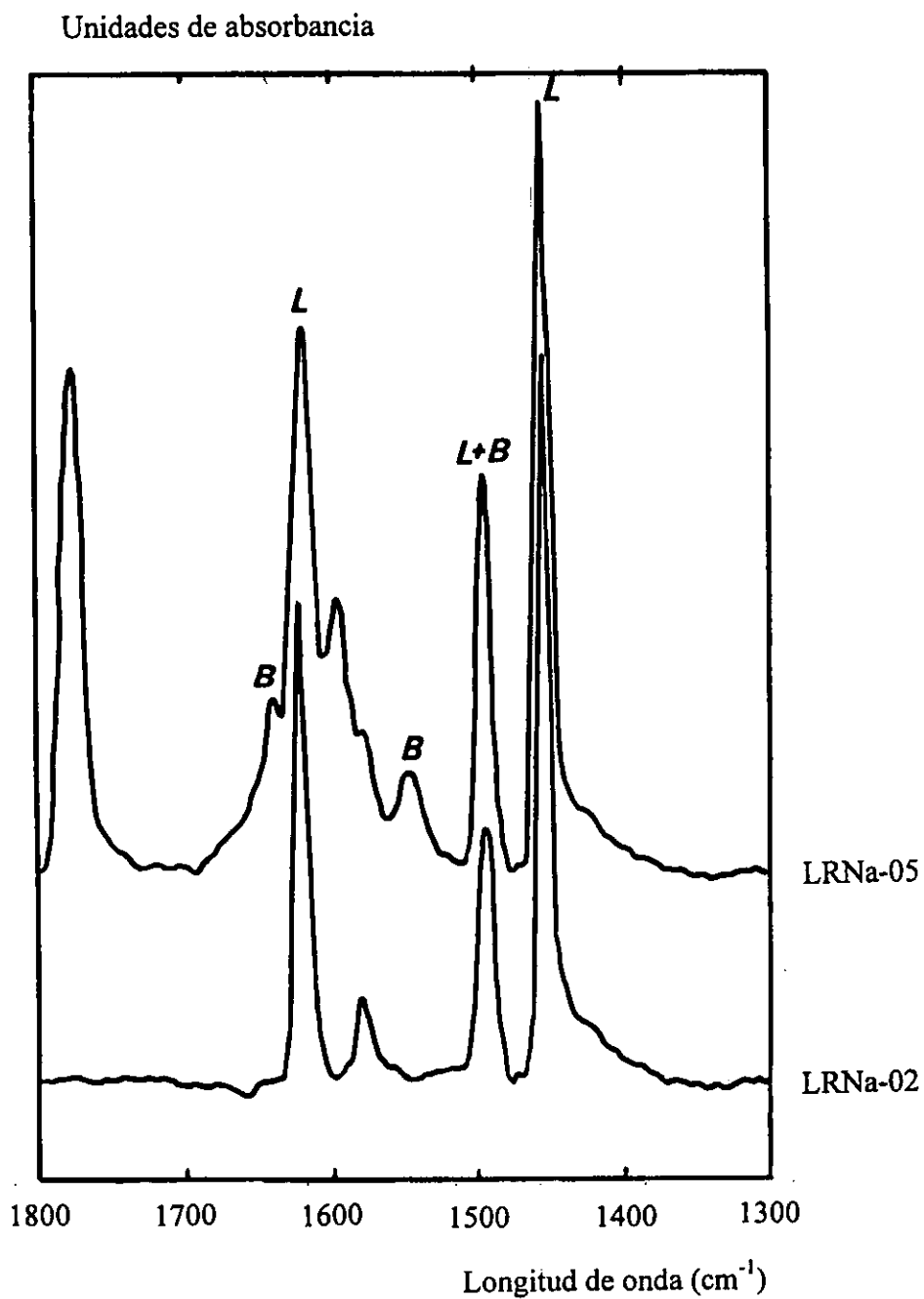


Figura 5.24. Espectros IR del sólido LRF-20 envenenado con Na e impregnado con piridina. (Atm-gr de Na: LRNa-02 con 1.54×10^{-3} y LRNa-05 con 0.29×10^{-3})

Considerando que la intensidad de la absorbancia de los picos característicos de la acidez Brönsted es una medida indirecta de la cantidad de piridina que se encuentra “anclada” en ellos, y por lo tanto de la concentración de estos sitios sobre la superficie de la alúmina, resulta lógico pensar, que la relación entre la absorbancia de dos muestras con diferentes cantidades de Na, nos ofrece información cuantitativa sobre la disminución del número de sitios de naturaleza protónica que se tiene al agregar el sodio en las alúminas fluoradas.

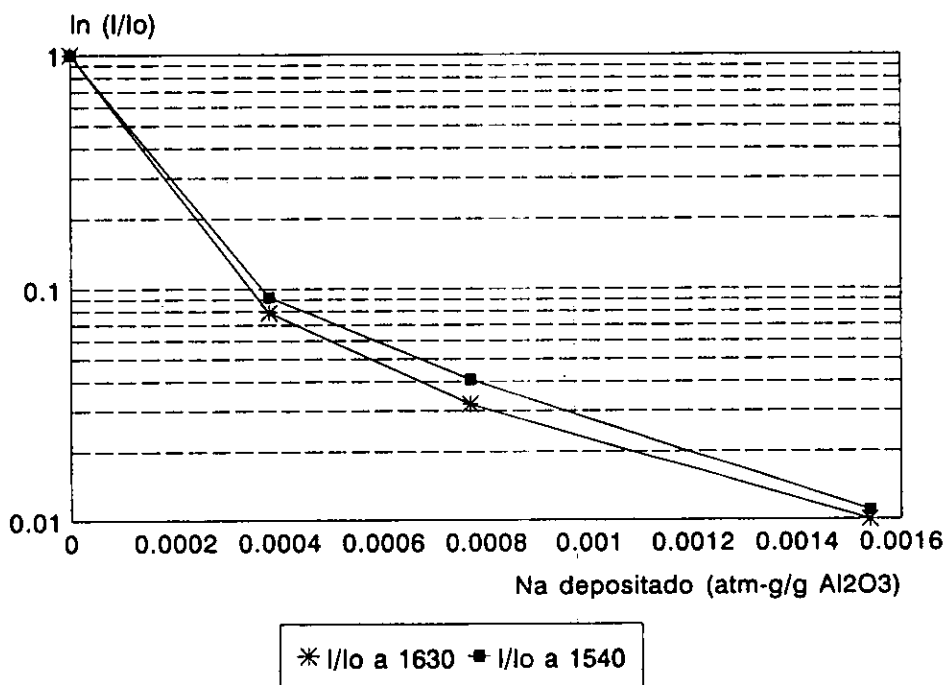


Figura 5.25. Efecto de la adición del Na en las bandas características de los sitios Brönsted en los espectros al IR de los sólidos de la serie LRNa.

En la Figura 5.25 se presenta el efecto que la cantidad de Na agregada, expresada en atm-g de Na/g de Al₂O₃, genera sobre la intensidad de las dos principales bandas características de los sitios Brönsted. Para evaluar esta variación se utilizó el cociente I/I₀, en donde I₀ es la intensidad de los picos del sólido LRNa-01, e I es la absorbancia de los catalizadores a los cuales se les agregaron diferentes cantidades de Na. Resulta interesante observar, que ambas bandas, las que aparecen a 1630 y 1540 cm⁻¹, presentan un comportamiento similar en lo que respecta al cociente de intensidades, y que disminuyen conforme la cantidad de Na agregada es mayor. Esto sugiere, que la concentración de ácidos de Brönsted disminuye de acuerdo a la cantidad de Na agregada, en otras palabras, que efectivamente el sodio está envenenando selectivamente a la acidez de naturaleza protónica que se encuentra en la superficie de las alúminas fluoradas.

5.4.- Discusión y conclusiones de la caracterización.

Los resultados de la caracterización de los sólidos preparados ponen en evidencia las modificaciones texturales y químicas que el flúor genera al ser depositado sobre la alúmina.

En primer lugar, se discutirán los resultados de las modificaciones texturales y superficiales, y después se hablará sobre las modificaciones de la acidez en términos del tipo, fuerza y número.

Los resultados del XPS ponen en manifiesto, que a bajos niveles de fluoración (%F=3.19), el halógeno presenta dos energías de enlace diferentes, una de ellas (685.4 eV) se relaciona con la sustitución de los OH(-) superficiales de la alúmina, y la otra (688 eV) con un enlace Al-F de tipo estructural como el desarrollado en las moléculas de AlF_3 , esto indica, que la formación del $\gamma\text{-AlF}_3$ y del $\text{AlF}_{(3-x)}(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se da incluso cuando el contenido de flúor es inferior al 6 % peso, y que estas estructuras inicialmente presentan cristales con dimensiones menores a 5 nm, por lo que no pueden ser detectadas a través de la DRX.

El flúor se encuentra presente sobre los sólidos calcinados a 450 °C, sustituyendo grupos OH(-) superficiales de la alúmina (Figura 5.20) o formando cristales de $\gamma\text{-AlF}_3$, $\text{AlF}_{(3-x)}(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Cuando la calcinación se llevó a cabo a 650 °C, la alúmina sufre una disminución de su superficie, y las estructuras cristalinas en base al flúor y al aluminio se deshidratan, generando un AlF_3 sin agua y estructuralmente diferente a la $\gamma\text{-AlF}_3$ y al $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ que se encontraban en los sólidos calcinados a 450 °C.

Los resultados del XPS y DRX nos permiten suponer que la reducción del área superficial a bajos niveles de fluoración se da por dos vías: 1) A través del ataque a las paredes de los poros, del cual se habló en la sección 5.2 y 2) por el bloqueo de los microporos, debido a la presencia de pequeños cristales de $\text{AlF}_{(3-x)}(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y de $\text{AlF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ menores a 5 nm.

Conforme el nivel del halógeno crece, el ataque del flúor afecta también a las paredes que separan los mesoporos, provocando una disminución apreciable del área superficial del sólido y un incremento del tamaño de los cristales de $\text{AlF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y de $\text{AlF}_{(3-x)}(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, los cuales ya son visibles por la técnica de la DRX y han provocado un aumento de la relación F1s/Al2p y Al2p/O1s en la superficie de la $\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Tabla 5.2).

La distribución de la acidez total que presenta originalmente la alúmina se modifica al agregar el flúor. Los resultados obtenidos a través del TPD- NH_3 , ponen en

evidencia, que el efecto que el halógeno tiene sobre los diferentes tipos de sitios ácidos, depende de la cantidad de flúor depositada, sin embargo, los resultados alcanzados a través de la titulación potenciométrica nos permiten sugerir que indiferentemente de la distribución de la acidez total, la fuerza de los sitios ácidos se incrementó conforme el %F era mayor. Debido a que el TPD-NH₃ sólo ofrece información sobre la distribución de la acidez total que presenta el sólido y que la titulación potenciométrica tampoco permite conocer la naturaleza de los sitios ácidos de los que se trata, se requiere información adicional para tener una idea clara del efecto que el flúor genera sobre la acidez superficial de la alúmina.

La caracterización de la acidez superficial nos permite asegurar que aun a elevados niveles de fluoración, el halógeno no sustituye la totalidad de los OH(-) superficiales de la alúmina. Aquellos que se encuentran en la superficie del sólido, le confiere una acidez de Brönsted, cuya fuerza se incrementa conforme el %F depositado aumenta. Como se pudo constatar en base a las temperaturas que se requieren para desorber la piridina de la alúmina fluorada, el flúor, como se esperaba, modificó la naturaleza de los sitios ácidos de la alúmina e incrementó la fuerza, tanto de los sitios protónicos, como la de los sitios de Lewis.

Al agregar el flúor, además de modificar la naturaleza de la acidez, se incrementa el número total de los sitios ácidos de la alúmina, ya sea a través del efecto inductivo que el halógeno ejerce sobre la estructura del óxido, y que pone en evidencia a los grupos OH(-) que la alúmina posee en su superficie, o por las nuevas especies que se forman sobre la F/Al₂O₃ y que también poseen grupos OH(-) superficiales y átomos de aluminio deficientes de electrones, que bien podrían comportarse como sitios Brönsted o Lewis respectivamente. Esto último podría explicar el fuerte aumento de sitios ácidos que se detectan en el TPD-NH₃ entre los sólidos LRF-10 y LRF-20 y el fuerte incremento en la intensidad de los picos del espectro al infrarrojo del LRF-20, en especial aquellos relacionados con los sitios de naturaleza protónica.

Se puede asegurar, que la complejidad de la superficie de la alúmina crece conforme el contenido de flúor aumenta: menos alúmina accesible y más compuestos superficiales. Esto genera problemas estéricos importantes, que dificultan el acceso del flúor a los puntos de anclaje que potencialmente tiene sobre la alúmina, haciendo más difícil su ataque y facilitando la pérdida del halógeno, sea por sublimación del NH₄F, sea por ataque a la cerámica utilizada.

Finalmente, todo parece indicar, que por medio del envenenamiento selectivo con Na(+) de los sitios Brönsted, se pudieron preparar catalizadores que poseen únicamente acidez Lewis. Los espectros IR de la serie LRNa muestran que conforme la cantidad de Na(+) se incrementa, la acidez Brönsted se deprime, mientras que la acidez de tipo Lewis prácticamente permanece sin modificaciones importantes (ver Figura 5.24).

5.5.- Bibliografía.

- 1.-Scokart P. O., Selim S. A., Damon J. P. and Rouxhet P. G., *J. Colloid Interface Sci.*, 70 (2) (1979) 209.
- 2.-Ashim K., Ghosh R. and Kydd A., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 27 (4) (1985) 539.
- 3.-Gerberich H. R., Lutinski F. E. and Hall W. K., *J. Catal.*, 6 (1966) 209.
- 4.-Perry J. H., "Chemical Engineers' Handbook 4ed., Mc. Graw Hill, New York, (1963).
- 5.-Kerkhof M., Oudejans J. C., Moulijn J. A. and Matulewicz E. R. A., *J. Colloid Interface Sci.*, 77 (1980) 120.
- 6.-Kowalak S., *Chim. Acad. Sci. Hung.*, 107 (1981) 27.
- 7.-Kowalak S., *Chim. Acad. Sci. Hung.*, 107 (1981) 19.
- 8.-Bulgakov O. V. and Antipina T. V., *Russ. J. Phys. Chem.*, 41 (1980) 120.
- 9.-Reitsma H. J. and Boelhouwer C., *J. Catal.*, 33 (1974) 39.
- 10.-Kerkhof M., Reitsma H. J. and Moulijn J. A., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 7 (1) (1977) 15.
- 11.-Berteau P. and Delmon B., *Catal. Today*, 5 (1989) 121.
- 12.-Tanabe K., "Solid Acids and Bases (Their Catalytic Properties)", Academy Press, New York, (1973).
- 13.-Dumesic J. A., Rudd D. F., Aparicio L. M., Rekoske J. E. and Treviño A. A., "The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis", A.C.S., Washington DC (1993).

EVALUACION CATALITICA DE LOS SOLIDOS.

6.- EVALUACION CATALITICA DE LOS SOLIDOS.

6.1.- Condiciones de reacción seleccionadas.

Básicamente la evaluación catalítica se realizó en dos series de condiciones de reacción, las cuales se pueden ver en la Tabla 6.1.

Algunas de estas condiciones de operación, como la presión y el flujo molar, fueron fijadas con base en las limitaciones de la unidad con la que se trabajó, sin embargo, se tuvo especial cuidado al fijar la fracción molar del benceno en la alimentación, ya que se trató de que fuera lo más cercano posible a una hipotética alimentación proveniente de la torre fraccionadora de una unidad de reformación catalítica.

Tabla 6.1. Condiciones de reacción seleccionadas para la evaluación catalítica de las F/Al_2O_3 en la reacción de alquilación de C_6H_6 con C_3H_6 .

Series de reacción	(1)	(2)
Temperatura (°C)	400	350
Presión absoluta (kg/cm ²)	2.2	2.2
Relación molar C_3H_6/C_6H_6	5.8	0.6
Fracción mol:		
N_2	0.57	0.77
C_3H_6	0.366	0.09
C_6H_6	0.064	0.14
Peso de catalizador (g)	0.5	0.5
Flujo molar (mol/min)	1.65×10^{-3}	1.43×10^{-3}

El intervalo de temperatura utilizado fue aquel que nos aseguró, en base a la termodinámica, que ocurriría en forma preponderante la reacción de monoalquilación del benceno, ya que los productos di- y tri-alquilados son compuestos no deseados en la corriente de la gasolina por su elevada temperatura de ebullición.

A lo largo del trabajo, algunos de los parámetros sufrieron modificaciones, con las cuales se trataba de estudiar más detalladamente el comportamiento catalítico de nuestros sólidos. Estas modificaciones se presentan conforme se fueron realizando.

6.2.- Pruebas preliminares.

La primera fase del trabajo experimental, en lo referente a la evaluación de la actividad catalítica de los sólidos, consistió en una serie de pruebas preliminares, a través de las cuales se buscó definir las mejores condiciones de reacción que se deberían tener para evaluar la reacción de alquilación, lejos de los efectos de la transferencia de masa, esto es, asegurar que el trabajo experimental se realizaría en la zona en la cual, la reacción química es la etapa controlante. Asimismo, se buscó determinar la presencia de reacciones no catalíticas y el origen de los subproductos.

Para lograr lo anterior se realizaron las siguientes pruebas preliminares:

- a).Reacción en ausencia de catalizador.
- b).Reacción con un sólo reactivo.
- c).Reacción con diferentes tamaños de partícula de catalizador.
- d).Reacción con diferentes cantidades de catalizador a W/F

constante.

6.2.1.- Reacción en ausencia de catalizador.

Se siguió el mismo procedimiento de arranque utilizado en las determinaciones con catalizador, sólo que en este caso, el reactor contenía únicamente los 2 g de partículas de cuarzo utilizadas como soporte de la cama catalítica. Las condiciones de reacción son las mismas que se presentaron en la Tabla 6.1.

La corrida experimental duró 270 minutos y la composición de la corriente de efluentes no registró ninguna variación con respecto a la que se tenía en la alimentación. Con base en esto se concluyó: que en las condiciones de reacción seleccionadas no tiene lugar ninguna reacción en ausencia del catalizador.

6.2.2.- Reacción con un sólo reactivo.

Para esta prueba se utilizó el sólido LRF-15, el cual, en pruebas cualitativas utilizadas para comprobar el funcionamiento de la unidad, había mostrado actividad catalítica. Se cargó el reactor con 0.5 g de sólido, y una vez alcanzada la temperatura de reacción, se procedió a alinear una corriente de N_2 saturada con benceno a 26 °C, por lo que dicha corriente tenía una presión de vapor del aromático equivalente a 0.14 kg/cm². Las condiciones de reacción fueron las mismas utilizadas en la sección 6.2.1. Una vez

transcurrido el tiempo de evaluación, y durante el cual cada 15 minutos se analizaron los efluentes del reactor, se concluyó que: el benceno sólo no reacciona.

Al repetir el experimento utilizando como reactivo una mezcla de N_2 - C_3H_6 se pudo determinar que el propileno en contacto con el catalizador produce una serie de subproductos, cuyo número crece conforme la relación C_3H_6/N_2 aumenta. Estos subproductos presentan un tiempo de residencia en la columna cromatográfica mayor al del propileno, lo que nos invita a pensar que son productos de oligomerización y ciclización. El subproducto más importante, el cual aparece aun con bajas concentraciones de C_3H_6 en la alimentación, aparece entre los tiempos de residencia del propileno y el benceno, y fue identificado como el metilciclopentano, hidrocarburo nafténico con un no despreciable índice de octano, el cual puede ser integrado sin problema al "pool" de gasolinas, y que además contribuirá a reducir el porcentaje de benceno en el producto a través de un efecto de dilución.

Un tercer hidrocarburo fue alimentado al reactor: el etileno. Esta olefina, al igual que el propileno, se puso en contacto con el sólido catalítico a través de una mezcla de C_2H_4 - N_2 , la cual no mostró reacción aun a elevadas relaciones C_2H_4/N_2 . Esta prueba se desarrolló a 350 °C y a 400 °C de temperatura de reacción, obteniéndose el mismo resultado: no hubo presencia de productos de reacción.

De lo anterior se puede resumir, que el único reactivo que genera subproductos al reaccionar con el mismo, es el propileno, y que uno de los subproductos se obtiene aun con bajas concentraciones de propileno en la alimentación.

6.2.3.- Reacción con diferentes tamaños de partícula de catalizador.

Las limitaciones difusionales, que pudieran afectar a las moléculas de los reactantes y de los productos, generarían muy probablemente resultados que nos llevarían a conclusiones erróneas sobre las reacciones químicas que ocurren en el sistema estudiado. Por tal motivo, asegurar que la experimentación se realizaría en condiciones de reacción tales en las que la reacción química es la etapa controlante, fue considerado como una parte fundamental durante las pruebas preliminares.

Para evaluar si los efectos difusionales internos afectaban el sistema de reacción, se utilizaron los sólidos LRF-05, LRF-05(80) y LRF-05(200), los cuales tenían tamaño de partícula entre 100-200 mallas, 80-100 mallas y mayor a 200 mallas respectivamente. La prueba catalítica se realizó con 0.5 g de sólido, a una temperatura de

400 °C y siguiendo el mismo procedimiento de arranque y muestreo descrito en la sección 4.3.1.

Las conversiones obtenidas con los tres sólidos, fueron las mismas, por lo que se puede concluir que el tamaño del catalizador y por ende los efectos difusionales internos no afectan al desarrollo de la reacción.

Por lo anterior, se decidió que el catalizador utilizado a lo largo de la experimentación tendría las dimensiones del LRF-05, esto es: un sólido que pasaría a través del cedazo de 100 mallas y que se recolectaría en el de 200, por lo cual se considera que en promedio, las partículas del catalizador utilizado tienen un tamaño de 0.1105 mm.

6.2.4.- Efecto de la velocidad de flujo sobre la conversión.

Para definir la zona de trabajo en la que la difusión externa no afecta al desarrollo de la reacción, se realizaron una serie de pruebas experimentales, en las que se varió la masa del sólido y el flujo de la alimentación, para mantener constante el tiempo de contacto y variar únicamente la velocidad lineal a través de la cama catalítica. La temperatura de reacción fue de 350 °C, la relación molar C_3H_6/C_6H_6 de 0.6 y el catalizador utilizado fue el LRF-20, la presión de reacción se mantuvo en 2.2 kg/cm² mientras que el W/F fue de 0.0175 g-min/cm³.

En la Figura 6.1 se presentan los resultados obtenidos, el sistema parece operar en régimen de control cinético, cuando el flujo es mayor a los 20 cm³/min (0.86×10^{-3} mol/min), lo que corresponde a una masa del catalizador de 0.35 g. A flujos menores, se observa que muy probablemente, la difusión externa influye en el comportamiento del sistema. De esta gráfica resulta, que al operar con una masa de catalizador de 0.5 g, para asegurar una operación en la que la difusión externa sea insignificante, se requiere tener un flujo mayor a los 29 cm³/min (1.1×10^{-3} mol/min).

De las pruebas preliminares realizadas, se puede concluir, que las condiciones de reacción elegidas nos permitieron trabajar en condiciones tales en que no hay efectos difusionales importantes sobre el sistema reaccionante.

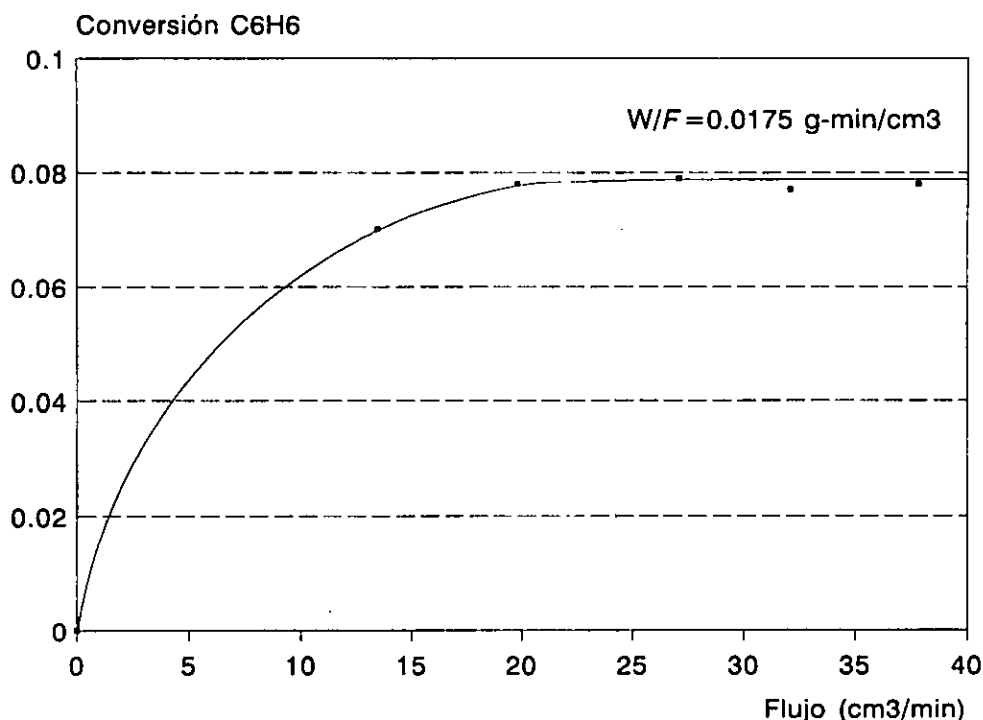


Figura 6.1. Efecto de la velocidad de flujo en la conversión del benceno.

6.3.- Reacciones con catalizadores de F/Al₂O₃.

6.3.1.- Influencia del contenido de flúor.

La caracterización de los sólidos reveló la existencia de importantes cambios en la superficie de la alúmina al depositar y modificar el contenido del flúor sobre el sólido. El objetivo de esta sección del trabajo, fue la de evaluar el efecto que estas modificaciones tienen sobre el comportamiento de la alúmina, como catalizador en la reacción de alquilación del benceno con propileno.

6.3.1.1.- *Primera serie de experimentos, estudio a 400 °C.*

Las pruebas catalíticas tuvieron una duración total de 400 minutos. Los datos utilizados para evaluar la actividad de los sólidos fueron tomados después de 120 minutos de tener alineados los reactivos hacia el reactor, esto es, hasta que se tenía la plena seguridad de que el sistema de reacción se encontraba estable, en otras palabras, que presentaba una actividad catalítica constante.

Los cálculos de las conversiones fueron hechos después de realizar el balance de masa global del sistema, el cual arrojó un error de +2%, y el balance de anillos aromáticos, cuya desviación fue menor a la unidad.

La evaluación de las reacciones fue hecha con base en los siguientes criterios:

- Conversión de benceno (C_b) = $[(N_6)_o - (N_6)] / (N_6)_o$
- Conversión del propileno (C_p) = $[(N_3)_o - (N_3)] / (N_3)_o$
- Selectividad a cumeno referido al benceno (S_b) = $(N_9) / [(N_6)_o - (N_6)]$
- Selectividad a cumeno referido al propileno (S_p) = $(N_9) / [(N_3)_o - (N_3)]$

Los resultados obtenidos en esta primera etapa experimental se presentan en la Tabla 6.2. En ellos se observa, que aquellos sólidos con un porcentaje de flúor menor a 2, prácticamente no presentan conversión ni de benceno ni de propileno, sin embargo, a partir de este punto, la F/Al₂O₃ muestra incrementos significativos de actividad conforme el % F se eleva.

Tabla 6.2. Actividades de los sólidos F/Al₂O₃ en la reacción de alquilación de benceno con propileno^(a) a 400 °C.

Catalizador	C ₆ H ₆ Conversión (C _b) (%)	Cumeno Selectividad (S _b) (%)	C ₃ H ₆ Conversión (C _p) (%)	Cumeno Selectividad (S _p) (%)
LRF-00	0	-	0	-
LRF-01	Trazas	-	Trazas	-
LRF-02	.09	-	.24	-
LRF-03	5.0	99.9	18.7	9.9
LRF-04	7.2	99.7	27	11.5
LRF-05	9.5	99.5	30.2	10.3
LRF-10	11.5	99.3	38.4	6.11
LRF-15	12.0	99.2	54.8	5.9
LRF-20	11.8	99.5	66	3.7

^(a) Catalizador 0.5 g; presión 2.2 kg/cm²; C₃H₆/C₆H₆ = 5.8 mol/mol.

El benceno aumenta su conversión hasta alcanzar el 11.5% con el sólido LRF-10 (6.5% F), después, el consumo del aromático se mantiene constante, esto es, que

aparentemente mayores contenidos de flúor ya no afectan la actividad del sólido con respecto a la reacción de alquilación, sin embargo, la conversión del propileno continua incrementándose conforme el catalizador utilizado tiene un porcentaje de flúor más elevado. El comportamiento que muestra la selectividad del cumeno referido al propileno (S_p), es un indicador de la importante presencia de reacciones secundarias, en las cuales participa la olefina, y que llegan a reducir la S_p hasta valores de 3.7%. En contraparte la selectividad referida al benceno (S_b) se mantiene alrededor del 100%, lo que prueba la ausencia de reacciones secundarias de di-alquilación.

Por lo general es aceptado [1,2], que los sitios ácidos catalizan la oligomerización, polimerización y la alquilación olefina-isoparafina del propileno, y que el primer paso de estas reacciones es la adición del protón en la olefina para generar el ion carbonio [3]. Además, la alquilación del benceno con olefinas sobre catalizadores ácidos se considera ocurre a través de un mecanismo de ion carbonio. Por lo anterior no deja de llamar la atención, que si la reacción primaria de nuestro sistema (la alquilación) y las reacciones secundarias ocurren a través del mismo mecanismo, las conversiones del benceno y del propileno tengan comportamientos tan distintos.

En base a lo anterior podemos pensar, que los resultados reportados en la Tabla 6.2 sugieren que existe otro efecto, de naturaleza no catalítica, que detiene el avance de la reacción de alquilación. Siendo el fenómeno catalítico altamente sensible a la temperatura, se decidió mapear el comportamiento del sistema en función de este parámetro.

Los resultados de la conversión de benceno obtenida con 0.5 gr de LRF-15 se presentan en la Figura 6.2. La curva resultante sugiere que la conversión del benceno a partir de los 365 °C se ve afectada de manera negativa por el equilibrio termodinámico, ya que en este punto, la conversión disminuye siguiendo un comportamiento muy similar a la que presenta la conversión al equilibrio de una reacción exotérmica como la alquilación [4].

Por lo anterior se decidió realizar un estudio termodinámico del sistema de reacción utilizado, para evaluar la forma de como las reacciones secundarias afectan el equilibrio de la reacción de alquilación del benceno.

6.3.1.2.- Aspecto termodinámico del sistema.

Las energías libres de Gibbs presentadas en la sección 3.2 hacían prever que el techo termodinámico de nuestro sistema se encontraba en una conversión de benceno

del orden del 45%, sin embargo, la alcanzada experimentalmente no rebasó el 12%. Esto hizo suponer, que el consumo de propileno en las reacciones secundarias fue tan elevado, que la disminución de su concentración jugó un papel importante en el desplazamiento del equilibrio de la reacción de alquilación.

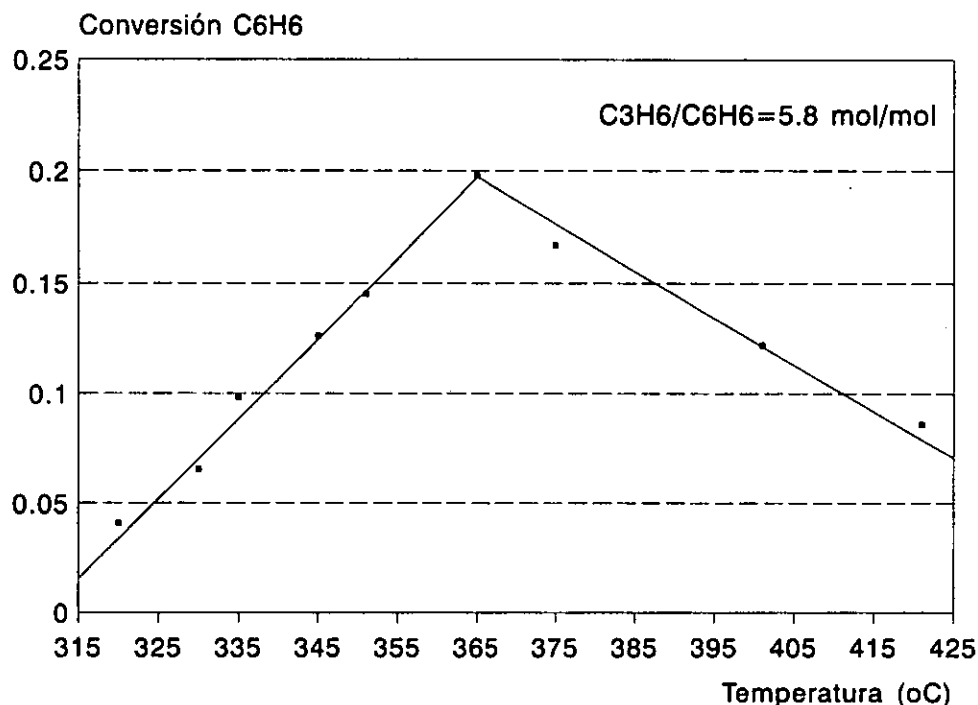


Figura 6.2. Evolución de la conversión del benceno en función de la temperatura de reacción.

En base a las energías libres de Gibbs se calcularon las constantes de equilibrio de la reacción de alquilación del benceno (Tabla 3.1). Utilizando la composición de la mezcla alimentada y las condiciones de operación de nuestro sistema, se obtuvieron las conversiones al equilibrio del benceno, considerando el consumo de propileno, tanto en la reacción principal como en las reacciones secundarias. Los resultados de esos cálculos se presentan en la Figura 6.3.

En esta figura se observa, que si el C_3H_6 se consumiera sólo en la alquilación, se podría alcanzar a 400 °C una conversión de benceno en el equilibrio de 45%. Sin embargo, se observa también que el consumo de propileno en las reacciones secundarias afecta directamente a la máxima conversión de benceno que se podría alcanzar en el sistema. Entre mayor sea la cantidad de propileno que reacciona a través de

las reacciones secundarias, menor será la conversión de benceno que se alcance dentro del sistema, en el equilibrio termodinámico.

Los resultados presentados en la Figura 6.3, indican que si alrededor del 90% del propileno que reacciona se consume en las reacciones secundarias, la conversión del benceno no podría ser superior al 11-12%. Estos resultados están de acuerdo con los reportados en la Tabla 6.2, por lo que resulta evidente, que el consumo de propileno en las reacciones secundarias, limitó termodinámicamente la reacción de alquilación. Esto es: se alcanzó la conversión al equilibrio del benceno ya con el sólido LRF-10.

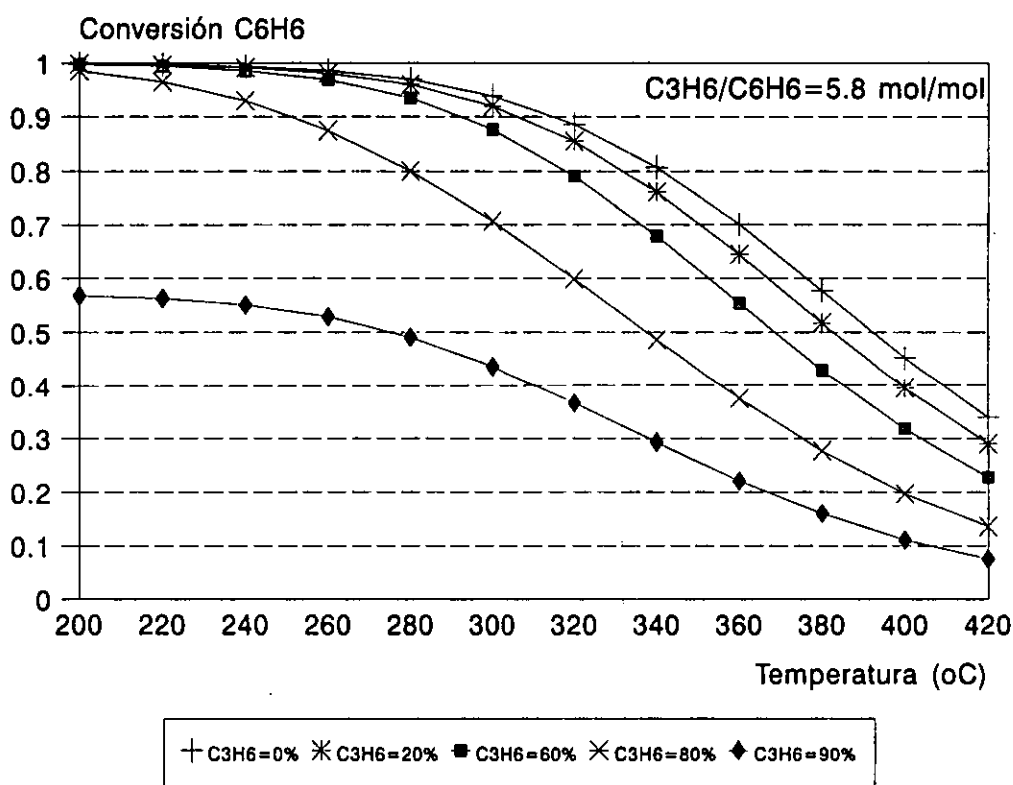


Figura 6.3. Efecto de las reacciones secundarias del propileno en el equilibrio de la de la reacción de alquilación del benceno con propileno (en el recuadro el % mol de C₃H₆ que se consume a través de las reacciones secundarias)

Para evitar la limitante termodinámica y poder evaluar el efecto del flúor sobre nuestra reacción se decidió reducir la temperatura de reacción a 350 °C y la relación molar C₃H₆/C₆H₆ a 0.6 (ver Tabla 6.1).

6.3.1.3.- Segunda serie de experimentos, estudio a 350 °C.

La evaluación catalítica de las F/Al₂O₃ a 350 °C y con una relación molar C₃H₆/C₆H₆ de 0.6 se realizó siguiendo los mismos procedimientos y precauciones que se tuvieron durante el estudio de la actividad a 400 °C. Los resultados obtenidos en esta etapa experimental se presentan en la Tabla 6.3. A estas condiciones sólo se presentaron dos productos: el propilbenceno y el metilciclopentano.

Un estudio termodinámico similar al realizado en la sección precedente, se llevó a cabo considerando la nueva composición de la alimentación y la temperatura de reacción ahora utilizada. Los resultados se presentan en la Figura 6.4. De acuerdo a los valores de la selectividad a cumeno referido al propileno de la Tabla 6.3, aproximadamente entre un 60 y un 65% del propileno que reaccionó, lo hizo a través de la reacción secundaria. Para esta condición, la Figura 6.4 nos indica que la conversión del benceno al equilibrio es del orden del 17%, lejos de la mayor conversión alcanzada durante esta segunda serie de experimentos. Esto nos permite afirmar, que el equilibrio termodinámico, a estas nuevas condiciones de reacción, no enmascara el efecto que los diferentes contenidos de flúor de las alúminas tienen sobre la reacción de alquilación del benceno.

Tabla 6.3. Actividad catalítica de los sólidos F/Al₂O₃ en la reacción de alquilación de benceno con propileno ^(a) a 350 °C.

Catalizador	C ₆ H ₆ Conversión (C _b) (%)	Cumeno Selectividad (S _b) (%)	C ₃ H ₆ Conversión (C _p) (%)	Cumeno Selectividad (S _p) (%)
LRF-00	0	-	0	-
LRF-02	0.05	100	0.15	-
LRF-04	0.31	99.9	1.50	35.3
LRF-06	1.73	100	8.20	34.4
LRF-10	2.42	97.9	10.3	39.0
LRF-15	4.90	100	15.8	37.0
LRF-20	6.90	99.8	28.3	32.7

^(a) Catalizador 0.5 g; presión 2.2 kg/cm²; C₃H₆/C₆H₆ = 0.6 mol/mol.

En la Tabla 6.3 se puede apreciar como la actividad catalítica de la alúmina fluorada se incrementó conforme el contenido de flúor fue mayor. Incluso en los sólidos

con un %F mayor a 10 (LRF-15 y LRF-20) se observa un claro incremento, tanto de la conversión del benceno como en la de propileno. Estos resultados confirman que el comportamiento observado con los sólidos que contienen alto nivel de flúor en los experimentos a 400 °C y 5.8 de relación molar, se debieron a que se alcanzó el equilibrio termodinámico en la reacción de alquilación.

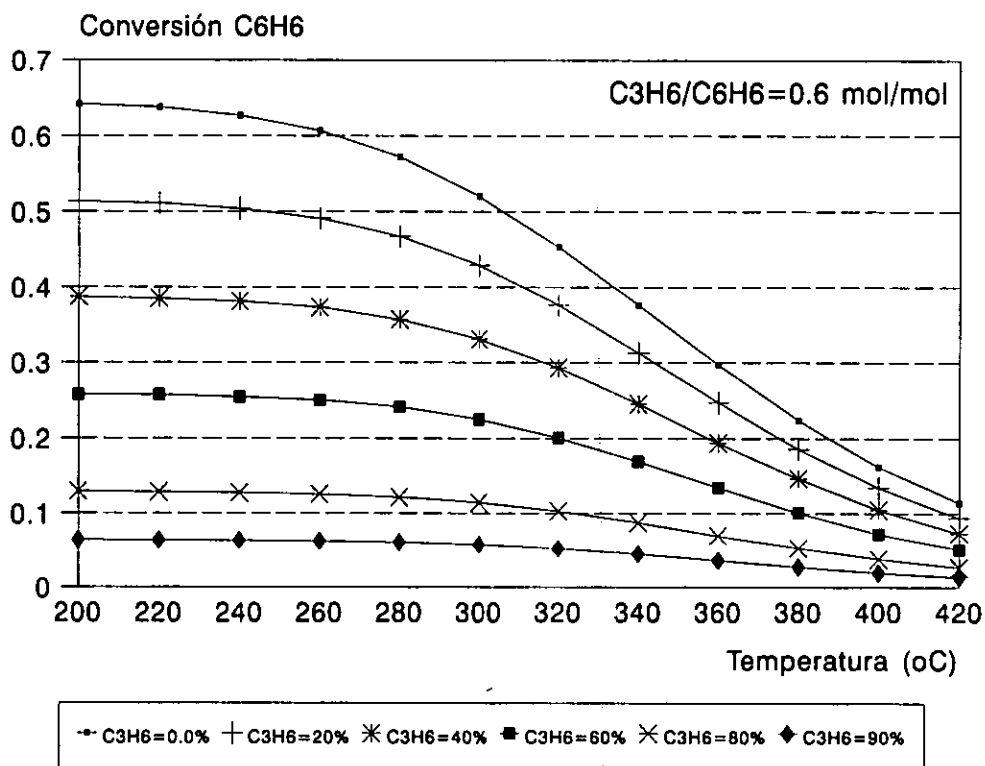


Figura 6.4. Efecto de las reacciones secundarias del propileno en el equilibrio de la de la reacción de alquilación del benceno con propileno (en el recuadro el % mol de C₃H₆ que se consume a través de las reacciones secundarias)

Los valores de selectividad reportados muestran que la reacción secundaria que se desarrolló en el sistema es una reacción paralela a la monoalquilación del benceno y que la dialquilación del anillo aromático no ocurre a estas condiciones de reacción. Los resultados alcanzados sugieren, que la reacción de alquilación y la reacción secundaria tienen un paso inicial común, ya que como se puede ver en las Tablas 6.2 y 6.3, no se detectó en ningún momento que alguna de las reacciones ocurriera sin que la otra también tuviera lugar. Es decir, nunca se encontró una conversión de propileno, por pequeña que sea, sin detectar conversión del aromático, independientemente de la relación C₃H₆/C₆H₆

utilizada. Esto coincide con lo publicado, en el sentido de que la formación del ion carbonio a partir de una olefina, es la reacción inicial para la alquilación de un aromático y para la ciclización [1,2,3,5].

Los resultados obtenidos nos muestran también, que la conversión alcanzada con las F/Al_2O_3 aumenta conforme el contenido de flúor es mayor, sin embargo, la selectividad hacia cumeno, tanto la referida al benceno como la referida al propileno, parece ser independiente del nivel de flúor que se tenga en el sólido. Por último, es importante resaltar el incremento en la selectividad a cumeno con respecto al propileno, que se logró al modificar las condiciones experimentales. Muy posiblemente la relación molar utilizada fue importante para alcanzar estos valores de selectividad.

Los resultados reportados en las secciones 6.3.1.1 y 6.3.1.3 indican, que las modificaciones generadas por el flúor sobre la alúmina, la han convertido de un sólido inerte para la reacción de alquilación (LRF-00) en un catalizador para dicha reacción, que nos permite convertir el benceno con una alta selectividad. Sin embargo, la F/Al_2O_3 también cataliza reacciones secundarias del propileno, las cuales por ser de tipo bimolecular, consumen elevadas cantidades de la olefina para su desarrollo, por lo que la S_p se reduce fuertemente conforme éstas avanzan. No obstante, la naturaleza de los productos obtenidos no los hace indeseables para ser utilizados dentro del "pool" de gasolinas, por lo que su eliminación no es de primordial importancia.

6.3.2.- Efecto de la temperatura.

Para evaluar el efecto de la temperatura en el sistema se utilizaron 0.6 gr del sólido LRF-20, la temperatura de reacción fue de 350 °C y la relación molar C_3H_6/C_6H_6 se mantuvo en 0.6, el resto de las condiciones fueron las de la serie 2 de la Tabla 6.1. Los resultados de conversión y selectividad se presentan respectivamente en las Figuras 6.5 y 6.6.

Como se puede observar en la Figura 6.5, la conversión del benceno disminuye conforme la temperatura de reacción es menor, lo que era previsible, sin embargo, la naturaleza de los productos aromáticos obtenidos se ha modificado, ya que fueron detectados anillos bencénicos dialquilados cuando se utilizaron temperaturas menores a 350 °C. La Figura 6.6 muestra como la selectividad del cumeno, referida al benceno, disminuye al reducir la temperatura del lecho catalítico. Estos resultados están de acuerdo con lo mencionado en el capítulo 3 del presente trabajo.

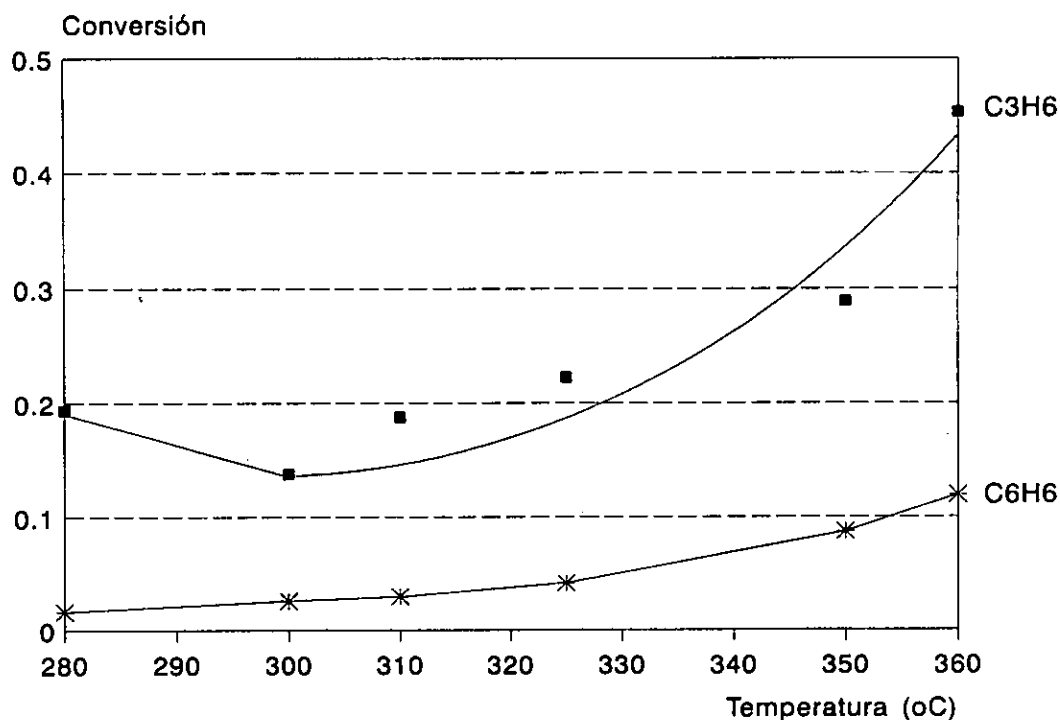


Figura 6.5. Efecto de la temperatura en las conversiones del sistema de reacción $C_3H_6-C_6H_6$

La conversión del propileno muestra una tendencia similar a la del benceno, dentro del rango comprendido entre los 300 y los 350 °C. A temperaturas menores, se aprecia un ligero incremento en la conversión del propileno.

Este comportamiento se explica con la aparición de las reacciones de dimerización del propileno, las cuales, al igual que las reacciones de ciclización, por ser del tipo bimolecular, consumen una gran cantidad del propileno alimentado. Es importante hacer mención, que con estas temperaturas de reacción, en el producto fueron detectados compuestos aromáticos triarilados, los cuales, también contribuyen a disminuir la selectividad del sistema. Es interesante mencionar, que conforme la temperatura de reacción disminuyó de 350 a 280 °C, en el cromatografo el número de picos asociados a subproductos del benceno y del propileno, paulatinamente se fue incrementando.

De los resultados hasta aquí presentados, resulta que a las condiciones de presión y relación molar a las que se realizó el estudio, una disminución de la temperatura no favorece ni la actividad ni la selectividad del proceso.

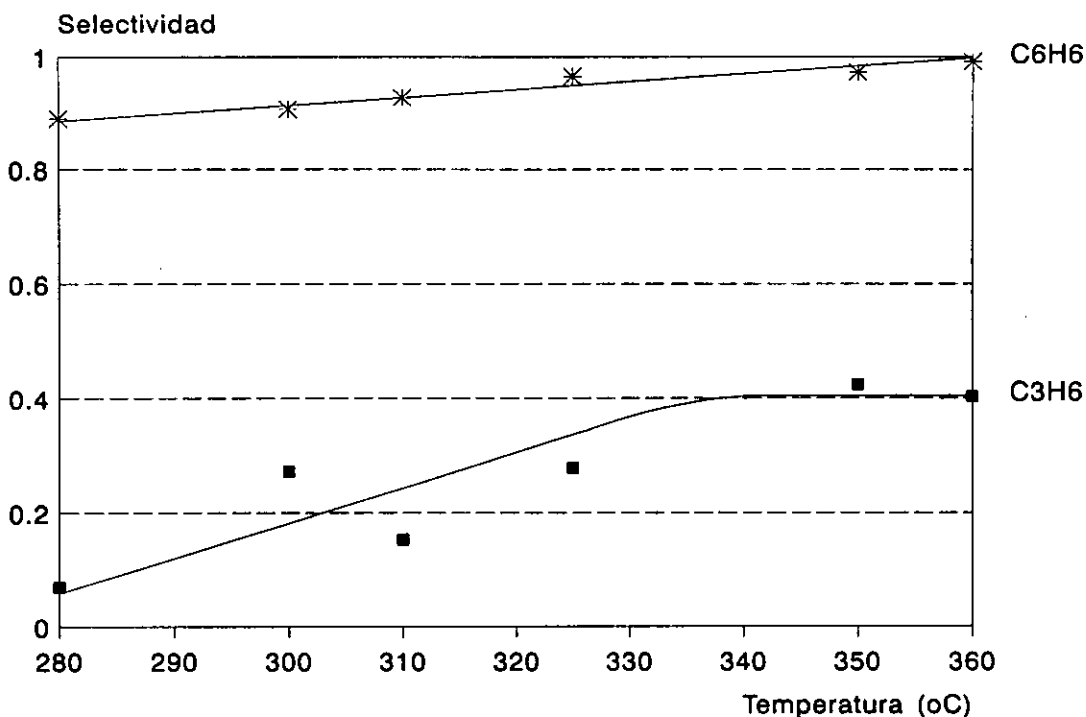


Figura 6.6. Efecto de la temperatura en la selectividad del sistema de reacción $C_3H_6-C_6H_6$

6.3.3.- Propuesta del esquema reaccionante.

Los resultados hasta aquí obtenidos, nos permiten sugerir un esquema del sistema reaccionante que se genera al pasar la corriente de $C_3H_6-C_6H_6-N_2$ a través de una cama catalítica de F/Al_2O_3 .

En base a la naturaleza de los reactantes, a los resultados de las pruebas preliminares y al comportamiento que el sistema mostró al modificar las principales condiciones de reacción, en la Tabla 6.4 se presenta un análisis estequiométrico del sistema estudiado.

Básicamente podemos diferenciar tres grupos de reacciones: las reacciones entre un mismo reactante, las reacciones cruzadas entre reactantes y las reacciones consecutivas, que son el resultado de la reacción entre productos y reactantes.

El estudio termodinámico presentado en el capítulo 3 y los resultados obtenidos al operar el sistema a temperaturas menores de los 350 °C, muestran que efectivamente las reacciones consecutivas, esto es, las reacciones de dialquilación,

ocurren, produciendo una disminución en la selectividad del benceno. Incluso, a temperaturas menores a los 285 °C se lograron detectar compuestos de benceno trialquilados, esto sugiere que conforme la temperatura de reacción es menor, el grado de alquilación de la molécula de benceno se incrementa.

Tabla 6.4. Análisis estequiométrico del sistema reaccionante
 $C_3H_6 + C_6H_6$

Reacciones primarias (descomposición de reactantes):	ΔH
$C_3H_6 =$ muy improbable.	-
$C_6H_6 =$ muy improbable	-
Reacciones entre un mismo reactivo:	
$2C_3H_6 = C_6H_{12}$ (dímeros lineales)	Exotérmica
$2C_3H_6 = C_6H_{12}$ (dímeros con cadenas laterales)	Exotérmica
$2C_3H_6 = C_6H_{12}$ (metilciclopentano)	Exotérmica
$2C_3H_6 = C_6H_{12}$ (ciclohexano)	Exotérmica
$2C_6H_6 =$ muy improbable	-
Reacciones cruzadas entre reactantes:	
$C_6H_6 + C_3H_6 = C_6H_5-(C_3H_7)$	Exotérmica
Reacciones consecutivas:	
$C_6H_5-(CH_2)_2CH_3 + C_3H_6 = o-C_6H_4(C_3H_7)_2$	Exotérmica
$C_6H_5-(CH_2)_2CH_3 + C_3H_6 = m-C_6H_4(C_3H_7)_2$	Exotérmica
$C_6H_5-(CH_2)_2CH_3 + C_3H_6 = p-C_6H_4(C_3H_7)_2$	Exotérmica
$C_6H_4-(C_3H_7)_2 + C_3H_6 = C_6H_4(C_3H_7)_3$	Exotérmica

Para definir la naturaleza de los productos resultantes de la reacción del propileno consigo mismo, fue necesario realizar un estudio termodinámico de la evolución, que en función de la temperatura, tiene las reacciones de dimerización y ciclización, que más probablemente se pueden presentar, esto se hizo, con el objeto de poder determinar las condiciones en las cuales estas reacciones son espontáneas y podrían ocurrir en nuestro sistema. Los resultados se presentan en la Figura 6.7.

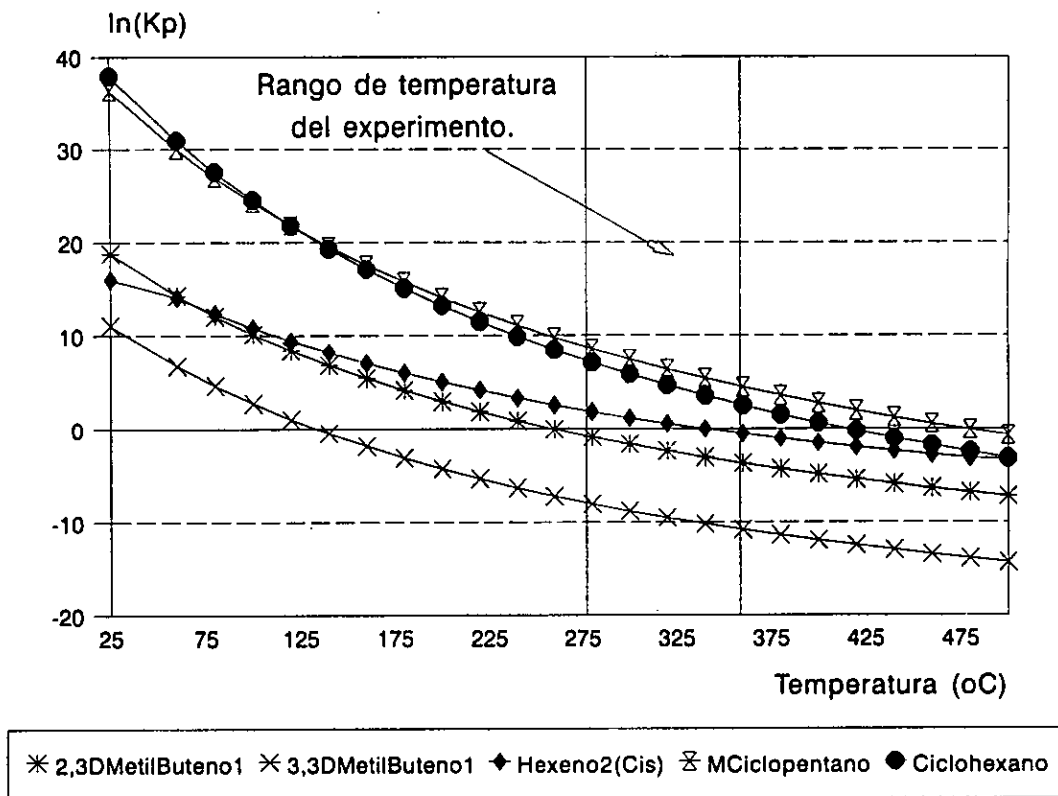


Figura 6.7. Cálculo termodinámico para las reacciones secundarias del C_3H_6 .

De lo anterior resulta: 1) que las reacciones de ciclización, esto es, la formación del metilciclopentano y ciclohexano, son las más favorecidas a 350 °C ; 2) que el resto de las reacciones secundarias están prácticamente suprimidas y 3) que conforme la temperatura de reacción es menor, las reacciones de dimerización aparecen. Estos resultados concuerdan y explican el comportamiento que presentó el sistema de reacción, cuando se operó a temperaturas menores a los 290 °C , condición a la cual, el número de subproductos creció y la selectividad del propileno hacia cumeno disminuyó sensiblemente.

De acuerdo a los resultados alcanzados en la sección 6.3.2, en la cual se evaluó experimentalmente el sistema de reacción en función de la temperatura, hemos visto que en el rango de temperaturas estudiado, claramente se pueden definir tres zonas. La primera, arriba de los 350 °C , donde el benceno reacciona formando únicamente productos monoalquilados y la olefina presenta reacciones secundarias del tipo de la ciclización; la segunda, entre los 300 y 345 °C , en la cual las reacciones de dialquilación empiezan a ser importantes y se empiezan a presentar reacciones secundarias de

dimerización de la olefina y por último, la región de temperaturas menores a los 300 °C, en donde las reacciones bimoleculares del propileno son las más importantes y aparecen los productos bencénicos trialquilados.

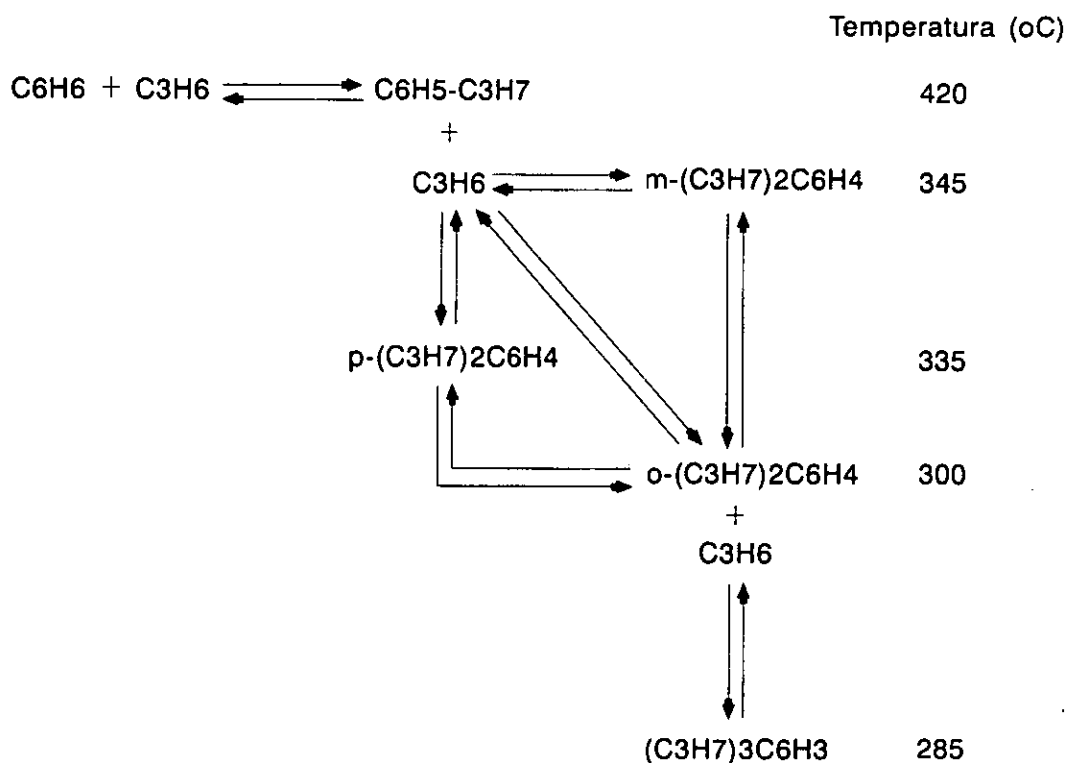


Figura 6.8. Esquema propuesto para las reacciones de alquilación del benceno con el propileno.

En base a lo anterior, en las Figuras 6.8 y 6.9, se proponen los esquemas de reacción que muy probablemente tienen lugar en el sistema estudiado. En la parte derecha de las figuras se enlistan las temperaturas abajo de las cuales las respectivas reacciones son favorecidas termodinámicamente. Como claramente se puede observar, conforme la temperatura de reacción es menor, el sistema es cada vez más complejo, la cantidad de compuestos insaturados aumenta y la polialquilación del benceno es más acentuada. Resulta claro que para nuestro objetivo, el de reducir el nivel de benceno de la gasolina reformada, la zona de trabajo interesante es aquella que se encuentra arriba de los 345 °C, ya que a estas condiciones no se presentan productos secundarios indeseables para la formulación de las nuevas gasolinas ecológicas.

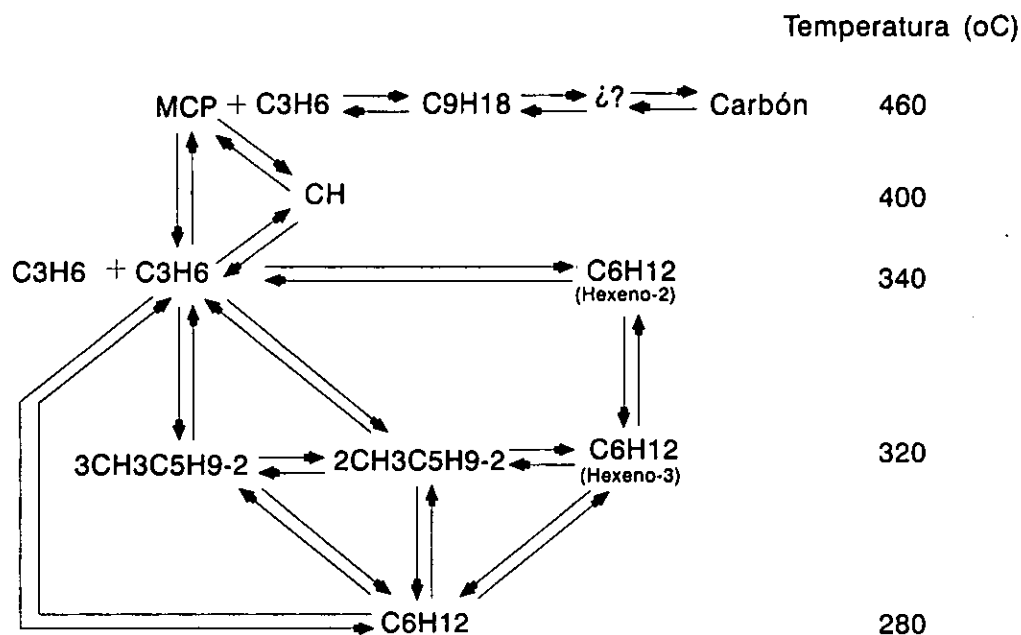


Figura 6.9. Esquema propuesto para las reacciones secundarias del propileno.

6.3.4.- Evaluación del comportamiento catalítico de otros hidrocarburos.

En base a lo discutido en los capítulos anteriores, la potencial corriente de benceno a utilizar en el reactor de alquilación, además de benceno, tendrá compuestos n-parafínicos, i-parafínicos y nafténicos, los cuales son hidrocarburos difíciles de separar del aromático por la proximidad en sus temperaturas de ebullición y que invariablemente son productos de las unidades de RC.

Tomando en cuenta los resultados de la simulación, se eligieron cuatro hidrocarburos representativos de los compuestos que acompañarían al benceno, si se aplicara un esquema de separación como el presentado en la Figura 2.8. Estos compuestos son: n-heptano ($n-C_7H_{16}$), 3-metilpentano (MP), 2,3-dimetilpentano (DMP) y ciclohexano (CH).

Los hidrocarburos fueron alimentados por separado, utilizando N_2 como vehículo de transporte, la temperatura del saturador se varió de acuerdo a la presión de saturación de cada hidrocarburo, para mantener constantes, dentro de lo posible, las fracciones molares de la alimentación al reactor.

En el sistema de reacción se utilizó el catalizador más activo: el LRF-20. La reacción se llevó a cabo a tres temperaturas (330, 365 y 400 °C), el tiempo total de

reacción con propileno fue de 300 min, el resto de las condiciones son las del bloque de reacción 1 de la Tabla 6.1, ya que con ellas, se asegura una elevada presión parcial de la olefina en el sistema y por lo tanto, se incrementan las posibilidades de que la reacción olefina-alifático ocurra. Una vez transcurridos los 300 min, se sustituía el propileno con propano y se mantenían las condiciones de reacción por espacio de 270 min, esto se hizo con la idea de evaluar el comportamiento del propano en el sistema y por lo tanto, la posibilidad de utilizar toda la fracción $C_3H_6-C_3H_8$ que se produce en las unidades FCC como agente alquilante.

Los catalizadores utilizados con cada hidrocarburo, se probaron posteriormente en una reacción de $C_3H_6-C_6H_6$, para comprobar que su actividad y selectividad no hubieran sufrido alguna alteración importante. Los resultados se presentan cualitativamente en la Tabla 6.5.

Como se puede observar, ninguno de los cuatro hidrocarburos reaccionó con la olefina, los únicos productos de reacción, cuando se alimentó una mezcla alifático- $C_3H_6-N_2$, fueron los resultantes de las reacciones secundarias que promueve el propileno. Asimismo, ninguno de los sólidos al ser probados posteriormente en la reacción de alquilación de benceno con propileno mostró signos de desactivación.

Tabla 6.5. Análisis cualitativo de la evaluación catalítica de otros hidrocarburos con F/Al_2O_3

	C_3H_6	C_3H_8	DMP	MP	$n-C_7H_{16}$	CH	C_6H_6	C_9H_{12}
C_3H_6	*	-	-	-	-	-	*	*
C_3H_8	-	-	-	-	-	-	-	-
DMP	-	-	-	-	-	-	-	-
MP	-	-	-	-	-	-	-	-
$n-C_7H_{16}$	-	-	-	-	-	-	-	-
CH	-	-	-	-	-	-	-	-
C_6H_6	*	-	-	-	-	-	-	-
C_9H_{12}	*	-	-	-	-	-	-	-

* Reaccionan.

- No reaccionan.

Los resultados aquí obtenidos muestran que la F/Al_2O_3 es un sólido que no promueve ningún tipo de reacción entre el propileno y los hidrocarburos alifáticos que acompañan al benceno en una fracción de gasolina reformada con límites de destilación entre 65-95 °C. Esto implica, que al alimentar el corte de hidrocarburos en un reactor de alquilación, la F/Al_2O_3 sólo promoverá la alquilación del benceno con el propileno y las reacciones secundarias generadas por la olefina. Es importante destacar el hecho de que el propano se comporte como un inerte, esto nos permitiría utilizar toda la fracción C_3H_8/C_3H_6 de las plantas catalíticas como agente alquilante.

6.3.5.- Estabilidad del catalizador.

Durante el desarrollo de las pruebas de actividad de los catalizadores, no se observó desactivación alguna, después de 400 min (6.6 hrs) de reacción, para ninguno de los sólidos utilizados, sin embargo, al extraer los catalizadores del reactor, una vez finalizada la prueba de actividad, se observó que su aspecto se había modificado, ahora presentaba una coloración negruzca que denota la presencia de carbón sobre la superficie de las F/Al_2O_3 , las cuales originalmente son de color blanco.

Con el objeto de explicar lo anteriormente expuesto, se decidió realizar las siguientes pruebas:

a). A los catalizadores que se extrajeron del reactor después de los estudios a 400 °C (punto 6.3.1.1) se les determinó el contenido de carbón que se había formado durante la reacción.

b). Se realizó una prueba de carbonización acelerada que duró 36 hrs.

6.3.5.1.- *Determinación del contenido de carbón.*

Las determinaciones del contenido de carbón que se formó durante la reacción de alquilación a 400 °C y relación C_3H_8/C_6H_6 de 5.8 mol/mol, se presentan en la Tabla 6.6. Los resultados ahí reportados muestran, que el carbón sobre la alúmina fluorada se incrementó conforme fue mayor la cantidad de flúor depositado. Trabajos de diversos autores [6,7,8,9,10] han puesto en evidencia, que la formación de carbón sobre los catalizadores ácidos, depende de la fuerza y de la densidad de los sitios ácidos que se tengan. A mayor acidez, mayor formación de carbón. Si consideramos que la caracterización de los sólidos utilizados, realizada en el capítulo anterior, reveló que conforme el %F depositado aumentaba, tanto la fuerza como el número de los sitios ácidos de la alúmina crecía, los resultados aquí obtenidos son congruentes con lo publicado y corroboran los resultados de la caracterización. Sin embargo, el depósito de

carbón parece no influir en la estabilidad de los catalizadores. Esto sugiere, que los sitios en donde se deposita el carbón, no son los mismos sitios sobre los cuales tiene lugar la reacción de alquilación.

Tabla 6.6. Contenido de carbón en los sólidos F/Al₂O₃ después de 400 min de reacción.

Catalizador	Contenido de flúor (% peso)	Contenido de carbón (% peso)
LRF-00	0.0	0.44
LRF-04	3.19	1.26
LRF-10	6.5	2.41
LRF-20	14.5	2.68

a) Catalizador 0.5 g; presión 2.2 kg/cm²; C₃H₆/C₆H₆ = 5.8 mol/mol.

6.3.5.2.- Prueba de carbonización acelerada.

Con el fin de evaluar el comportamiento que tendría el catalizador en un período largo de operación, se decidió simular esta condición a través de una prueba de carbonización acelerada. Esta prueba se desarrolló utilizando el sólido LRF-15. La Figura 6.10 muestra el comportamiento que tuvo el catalizador durante las 36 hrs. (2160 min) que duró el experimento.

Las condiciones de reacción fueron las señaladas en la serie uno de la Tabla 6.1, con excepción de la temperatura, ya que para la prueba de envejecimiento se utilizaron dos: 340 y 415 °C.

La mayor parte de la prueba se realizó a 415 °C. A esta temperatura, con la elevada relación molar que se utilizó, muy probablemente se tiene una mayor formación de carbón, sin importar que la reacción de alquilación alcance el equilibrio, ya que de acuerdo a diversas publicaciones [6,7,9,10], a temperaturas de reacción más elevadas y mayores presiones parciales de olefina, la formación de carbón sobre los catalizadores ácidos se acelera, ya sea por las reacciones de condensación de los compuestos aromáticos [10] o por las reacciones de polimerización del propileno [6]. A los 340 °C, se evaluó el efecto que el carbón formado a 450 °C tuvo sobre la conversión del benceno, lejos del equilibrio.

En la Figura 6.10 se observa que después de 36 hrs, el LRF-15 no mostró pérdida de actividad. La prueba se dio por terminada al considerar que el sólido mostró

una buena estabilidad. Esto, en base a la cantidad de reactivos que se habían hecho pasar sobre la cama catalítica (equivalente a 590 Bls de carga/lb de catalizador).

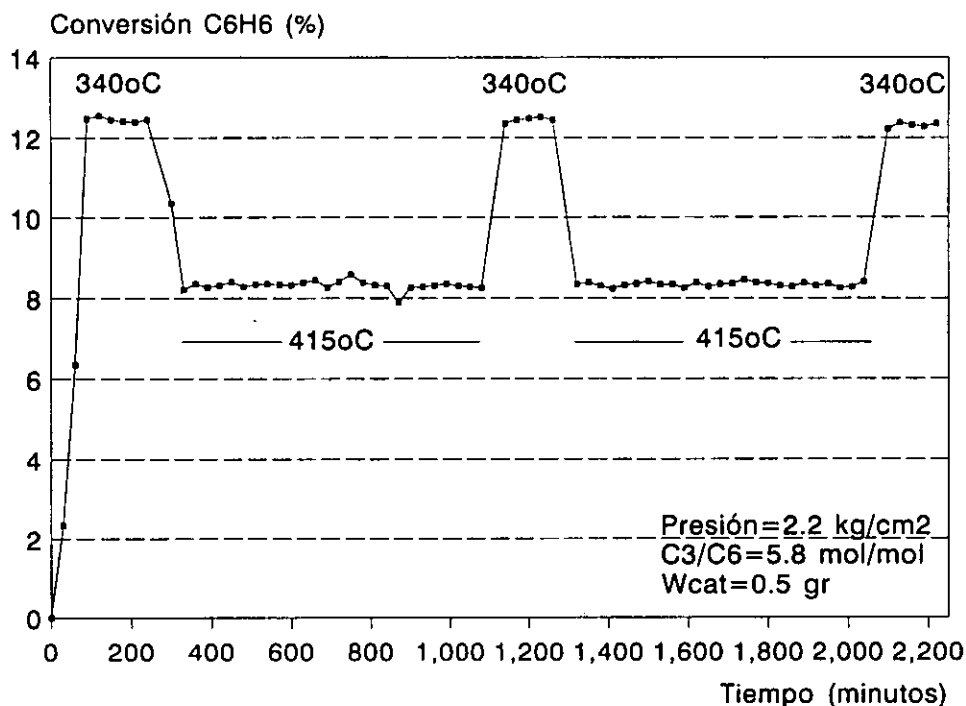


Figura 6.10. Prueba de envejecimiento acelerado.

Las pruebas realizadas en esta sección del trabajo, muestran que la formación de carbón se acelera en los sólidos con mayor %F, sin embargo, la estabilidad de los catalizadores no se altera, independientemente de la cantidad de flúor depositado.

6.4.- Papel del flúor en la reacción.

Los resultados obtenidos muestran, que al depositar el flúor sobre la alúmina, se han generado una serie de modificaciones químicas y estructurales en el sólido, que lo han convertido en un catalizador para la reacción de alquilación, sin embargo, con los resultados hasta aquí obtenidos, no podemos inferir la forma en que las especies generadas en la alúmina contribuyen para que el fenómeno catalítico tenga lugar. Conocer íntimamente el desarrollo de la reacción y la relación que existe entre dicho desarrollo y las especies activas del catalizador nos permite no sólo entender el proceso,

sino también nos permite sentar las bases para el desarrollo de nuevos catalizadores, más activos y selectivos.

Dilucidar el efecto que las modificaciones en la fuerza, naturaleza y número de los sitios ácidos tienen sobre el desarrollo de la reacción, es lo que se busca en la presente sección.

6.4.1.-Efecto de la naturaleza de la olefina utilizada como agente alquilante.

Para realizar esta fase del trabajo se utilizaron 0.5 g. de catalizador LRF-20. La fracción mol del benceno en la mezcla reaccionante se mantuvo constante durante todo el experimento. Se varió la relación molar olefina/benceno y la temperatura de reacción. Las olefinas utilizadas como agentes alquilantes fueron el etileno y el propileno.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.7. De ellos resulta que:

a).La alquilación del benceno con el etileno es mucho más lenta que cuando se usa propileno.

b).Aparentemente no existe ningún tipo de subproducto en la reacción cuando se utiliza el etileno.

Tabla 6.7. Resultados comparativos de la alquilación de benceno utilizando etileno o propileno como agente alquilante ^(a).

Olefina	C_nH_{2n}/C_6H_6 (mol/mol)	Temp. (°C)	Conversión (%)		Selectividad (%)	
			C_6H_6	C_nH_{2n}	C_6H_6	C_nH_{2n}
Etileno	1.60	350	0.20	0.13	100	100
Etileno	2.82	350	0.43	0.15	100	100
Etileno	4.71	350	0.76	0.20	100	100
Etileno	1.72	375	0.46	0.28	100	100
Propileno	0.83	350	7.6	11.8	99	63
Propileno	0.59	350	5.9	25.2	98.3	38.5

^(a) Catalizador 0.5 g; presión 2.2 kg/cm².

Se sabe que las olefinas son bases débiles que poseen cierta afinidad por los protones [11] y que evaluaciones teóricas de la afinidad del protón indican que la basicidad se incrementa al aumentar la sustitución de los carbonos [12]. Belusi y

colaboradores [13] señalan que la afinidad protónica del propileno es mayor a la del etileno, 180.4 y 160.6 kcal/mol respectivamente. En base a esto, se puede explicar el hecho de que la alquilación del benceno sea más lenta al utilizar etileno como agente alquilante.

El hecho de que la rapidez de la reacción de alquilación esté relacionada con la naturaleza de la olefina y a su facilidad de formar un ion carbonio, apoya el mecanismo clásico para la alquilación, el cual postula, que esta reacción ocurre a través del ataque electrofílico al benceno de un ion carbonio, que fue formado a partir de la olefina [5,11,14]. La existencia de los iones carbonio ha sido inferida por varios autores, a través de la propiedad que tienen estas especies al rápido rearrreglo hacia estructuras más estables, el cual ocurre antes que la alquilación y que es más intenso cuanto menor es la reactividad aromática [15,16,17,18].

Un incremento de la temperatura de reacción de 350 a 375 °C aumenta sensiblemente la rapidez de la alquilación del benceno con etileno, sin embargo, las conversiones alcanzadas siguen siendo mucho menores a aquellas que se tienen cuando el propileno es utilizado como agente alquilante, incluso con relaciones C_nH_{2n}/C_6H_6 mucho menores.

Llama la atención, la alta selectividad hacia etilbenceno que se logra cuando el etileno es utilizado como agente alquilante, los resultados reportados en la Tabla 6.7 nos indican que reacciona únicamente con el benceno.

Si la afinidad protónica de la olefina define la velocidad de la alquilación, los resultados aquí obtenidos apoyan lo publicado por Belusi y colaboradores [13], quienes sugieren que la formación del ion carbonio es la etapa controlante de la reacción de alquilación sobre el F/Al_2O_3 .

6.4.2.- Adición de sodio a las F/Al_2O_3 .

El sodio es un metal cuya estructura electrónica le permite sustituir con cierta facilidad los cationes de los grupos OH(-) superficiales. Existe evidencia de que el Na se intercambia con el hidrógeno de los sitios Brønsted de las zeolitas utilizadas como catalizadores en los procesos de FCC, provocando con esto, una importante disminución en su actividad [19]. En base a lo anterior, se decidió agregar sodio sobre las alúminas fluoradas, con el objeto de bloquear los sitios ácidos de naturaleza protónica, sin alterar la acidez Lewis.

Para determinar el cambio en la actividad catalítica del LRF-20 al incorporar diferentes cantidades de sodio, se realizaron una serie de experimentos utilizando los sólidos de la serie LRNa (ver Tabla 4.1). La temperatura de reacción fue 350°C, la relación molar C_3H_6/C_6H_6 de 0.6 y el resto de las condiciones de reacción fueron las de la corrida 2 que aparecen en la Tabla 6.1, la cantidad de sólido cargado fue de 0.5 g de F/Al_2O_3 . Los resultados se presentan en la Tabla 6.8.

El catalizador base (LRF-20) y el blanco (LRNa-01), al cual no se le agregó sodio, pero que se le sometió al mismo tratamiento térmico del resto de los catalizadores de la serie LRNa, presentan conversiones similares, se puede considerar que las diferencias existentes caen dentro del rango del error experimental. Estos resultados nos aseguran, que los sólidos, durante el tratamiento térmico utilizado para adicionar el Na y que fue descrito en la sección 4.1.4, sólo sufrieron las modificaciones inherentes al depósito del Na y que no se modificaron el resto de sus propiedades catalíticas generadas al depositar el flúor sobre la Al_2O_3 .

Tabla 6.8. Efecto de la adición de sodio al sólido LRF-20 ^(a) en la actividad de la reacción de alquilación a 350 °C.

Catalizador	Na depositado (atm-g/g Al_2O_3)	C_3H_6/C_6H_6 (mol/mol)	Conversión (%)	
			C_6H_6	C_3H_6
LRF-20	0.0	0.65	8.0	28.9
LRNa-01	0.0	0.62	7.4	29.8
LRNa-02	1.54×10^{-3}	0.59	0.4	0.90
LRNa-03	0.77×10^{-3}	0.62	1.9	9.6
LRNa-04	0.38×10^{-3}	0.63	4.3	18
LRNa-05	0.29×10^{-3}	0.62	5.9	21.8

^(a) Catalizador 0.5 g; presión 2.2 kg/cm²; $C_3H_6/C_6H_6 = 0.6$ mol/mol.

Resulta del análisis de los resultados de la Tabla 6.8, que la actividad del sólido fue disminuyendo conforme la cantidad del sodio depositado aumentaba, hasta convertir el catalizador en un sólido prácticamente inerte, tanto para la reacción de alquilación, como para las reacciones secundarias del propileno, ya que las conversiones reportadas muestran que la actividad del LRF-20 se redujo en más de un 95%.

Para evaluar porcentualmente la pérdida de actividad que se tuvo, se graficó la cantidad de sodio depositado con el cociente de: la conversión alcanzada con los

catalizadores envenenados sobre la conversión obtenida con el catalizador sin sodio. Los resultados se observan en la Figura 6.11.

Es interesante observar, como la pérdida porcentual de conversión del propileno y la del benceno, en función de la cantidad de Na depositado, son del mismo orden. Estos resultados sugieren que el sodio está envenenando una especie catalítica que afecta en similar magnitud la rapidez de la alquilación y de la ciclización. Estos resultados reafirman la idea de que ambas reacciones se generan a través de una reacción inicial común.

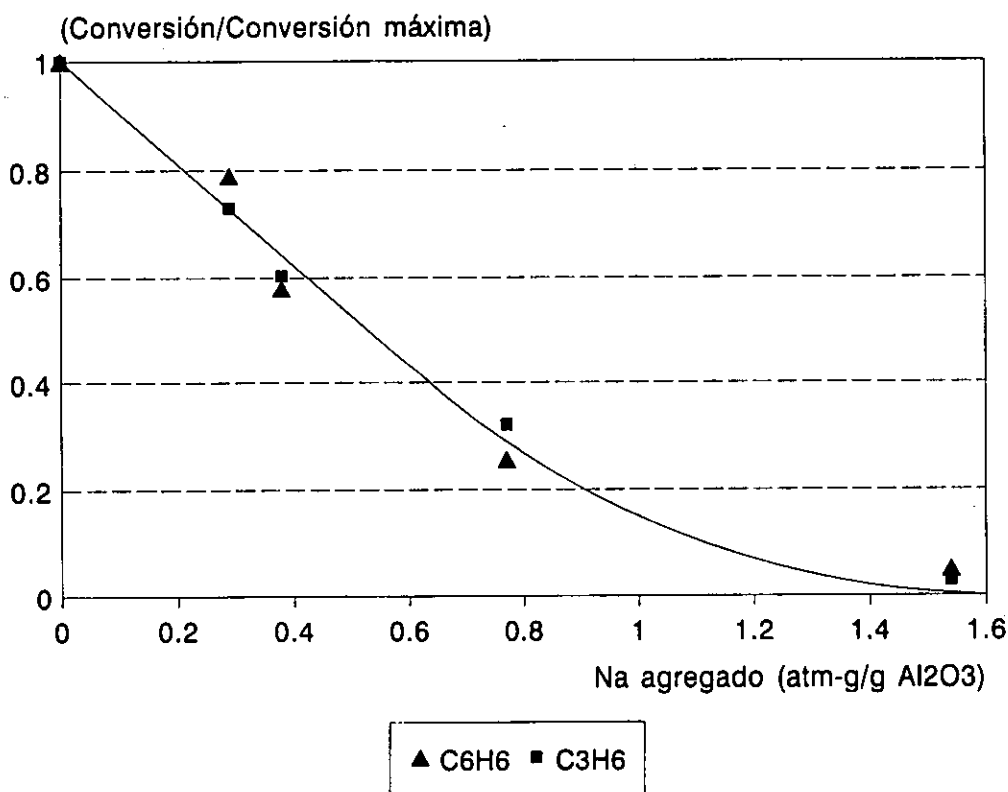


Figura 6.11. Pérdida porcentual de actividad por envenenamiento con sodio.

El comportamiento observado en la Figura 6.11 muestra, que existe una dependencia lineal entre la disminución de la conversión del propileno y la del benceno. Para este caso en particular, la conversión promedio del propileno es 3.8 veces la del benceno. En la Figura 6.12 se graficó la evolución que la conversión del benceno y del propileno presentan en función de la cantidad de sodio agregado. En esta misma figura se

graficó la conversión de propileno calculada con base en la expresión $C_p = 3.8 * C_b$. Resulta evidente la concordancia entre los valores calculados y los experimentales.

Estos resultados nos indican, que la selectividad no se altera en el sistema, independientemente de la cantidad de Na agregada, incluso el sólido sin sodio presenta la misma selectividad que aquellos a los cuales se les adicionó el metal. Resulta de lo anterior, que para esta etapa inicial de la reacción, hay una clara proporcionalidad en la rapidez de las reacciones.

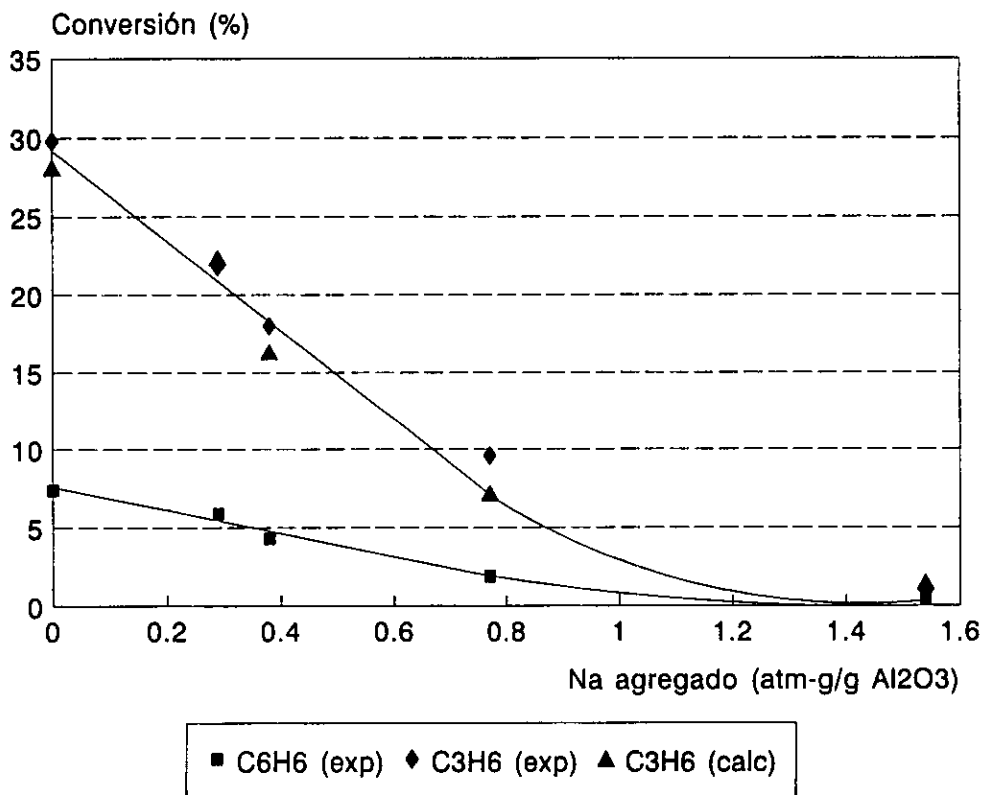


Figura 6.12. Efecto del Na en las conversiones del benceno y propileno en el sistema $C_3H_6-C_6H_6$.

6.4.3.- Efecto del AlF_3 .

Existe una vieja controversia, sobre el efecto que los cristales de AlF_3 depositados sobre la alúmina tienen en el desarrollo de las reacciones catalíticas. Algunos autores [20] afirman, que independientemente del trifluoruro de aluminio que se tenga, los sólidos presentan actividad catalítica, en cambio, Moerkerken y colaboradores [21]

aseguran, que esta actividad depende de la estructura cristalina del AlF_3 de que se trate. En algunas otras publicaciones se discute que el efecto del AlF_3 es principalmente sobre los sitios ácidos de Lewis de la alúmina [22], mientras que otros autores responsabilizan a la acidez Brönsted [23] de la actividad catalítica que presentan las $\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, hay investigadores que se inclinan a pensar, que esta es el resultado de la sinergia entre ambos tipos de acidez [24], incluso Reitsma y Boelhouwer sugieren que el fenómeno catalítico de estos sólidos no se desarrolla ni sobre el AlF_3 , ni sobre la alúmina, sino en la frontera de ambas especies [25]. Para intentar explicar el papel de estos compuestos sobre la reacción de alquilación se realizaron una serie de experimentos, los cuales se describen a continuación.

El trabajo experimental se realizó en base a tres grupos de sólidos preparados: 1) mezclas mecánicas de LRF-00 con AlF_3 -NC (trifluoruro de aluminio no calcinado), 2) mezclas mecánicas de LRF-00 con $\text{AlF}_3(650)$ y 3) catalizadores preparados siguiendo el procedimiento descrito en la sección 4.1, pero calcinados a diferentes temperaturas.

Los sólidos fueron probados catalíticamente utilizando las condiciones de la serie No 2 que aparece en la Tabla 6.1, con excepción de la relación molar $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ que fue de 1.1. Los resultados de estas pruebas catalíticas se presentan en la Tabla 6.9.

Como se comentó en el capítulo 5, el catalizador LRF-40 es una réplica del sólido LRF-15, esto es, fue calcinado a 450°C . El LRF-42 es el mismo sólido, sólo que fue calcinado a 650°C por 6 hr. El tiempo y la temperatura de calcinación de este último sólido se obtuvieron con base a una serie de pruebas experimentales, en las cuales se pudo comprobar, que a estas condiciones el AlF_3 fue desprovisto de las moléculas de agua que lo pudieran acompañar.

De los resultados reportados en la Tabla 6.9 resulta que aquellos catalizadores preparados con $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, el LRF-60 y el LRF-61, son activos para la reacción de alquilación del benceno y que su actividad crece conforme aumenta la cantidad de AlF_3 -NC utilizado en su preparación, lo cual se refleja por el contenido de flúor que cada uno tiene. Asimismo, se aprecia que el AlF_3 -NC solo, presenta una importante actividad catalítica. Estos resultados contrastan con los obtenidos con los sólidos preparados en base al AlF_3 calcinado, los catalizadores de la serie LRF-70, los cuales no presentaron actividad catalítica.

Otro sólido que carece de actividad catalítica es el AlF_3 -NC(Na), que es trifluoruro de aluminio hidratado, al cual se le agregó Na de acuerdo al método descrito en la sección 4.1.4.

Estos resultados sugieren, que el AlF_3 como tal, no es una especie activa para la reacción de alquilación, sin embargo, cuando se encuentra hidratado presenta una importante actividad. El hecho de que el $\text{AlF}_3\text{-NC(Na)}$ tampoco presente actividad catalítica, pudiera significar, que esta se debe a los grupos OH(-) superficiales que presenta el $\text{AlF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y que han sido anulados por la presencia del Na.

Es interesante resaltar el hecho, ya observado en las otras experiencias realizadas en este trabajo, de que no se detecta, por mínima que sea, conversión alguna de los hidrocarburos de manera aislada, invariablemente tanto la reacción de alquilación como la de ciclización se presentan simultáneamente, lo que sugiere, que son los mismos sitios activos los responsables de ambas reacciones.

Tabla 6.9. Actividades de los sólidos preparados en base a $\text{AlF}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ a 350 °C.

Catalizador	Contenido % F	Conversiones (%)		Selectividad (%)	
		C_6H_6	C_3H_6	C_6H_6	C_3H_6
LRF-00	0	0	0	-	-
LRF-60 ^{a)}	12	2.9	8.1	100	38.6
LRF-61 ^{a)}	19	3.2	13.5	99.2	40
AlF_3NC	41	3.3	16.7	99.8	39
$\text{AlF}_3\text{NC(Na)}$	41	0	0	-	-
LRF-70 ^{b)}	20	0	0	-	-
LRF-71 ^{b)}	31	0	0	-	-
$\text{AlF}_3(650)$	67	0	0	-	-
LRF-40	15	9.6	33.4	99.7	37.1
LRF-42	15	6.2	24.0	98.8	35.3

^{a)} Sólidos serie LRF-60 (LRF-00 + AlF_3NC).

^{b)} Sólidos serie LRF-70 (LRF-00 + $\text{AlF}_3(650)$).

^{c)} Catalizador 0.5 g; presión 2.2 kg/cm^2 ; $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_6\text{H}_6 = 1.1 \text{ mol/mol}$.

El sólido LRF-42, calcinado durante 6 hr a 650 °C, en teoría no contiene AlF_3 hidratado, por lo que se infiere que la actividad que presenta es generada casi en un 100 % por la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fluorada. La conversión alcanzada con este sólido, es el 60 % de la que se tiene con el LRF-40, el cual se supone presenta la actividad de la alúmina y la del AlF_3 hidratado. Si bien es cierto, que debido a la diferente temperatura de calcinación no es posible hacer una comparación directa, los resultados alcanzados con

los sólidos de la serie LRF-40, si nos permiten suponer que la actividad catalítica del F/Al_2O_3 es el resultado de un efecto combinado, de las nuevas estructuras que el flúor genera sobre la alúmina y de las modificaciones superficiales que sobre la $\gamma-Al_2O_3$ produce la electronegatividad del halógeno.

6.5.- Relación entre la caracterización y la actividad.

6.5.1.- Discusión.

De lo expuesto en el capítulo 5, resulta que al depositar el flúor sobre la alúmina se generan importantes modificaciones físicas y químicas en la superficie del sólido, el cual se transforma de un sólido inerte, en un catalizador para la reacción de alquilación del benceno con propileno. Esto sugiere, que las modificaciones que tienen lugar en la alúmina, al ser depositado el halógeno, son las responsables del carácter catalítico que adquiere este sólido.

Los resultados de la caracterización muestran que el flúor:

- a). Modifica la naturaleza de la acidez de la $\gamma-Al_2O_3$.
- b). Aumenta la fuerza y el número de los sitios ácidos.
- c). Forma nuevas especies químicas sobre el sólido.
- d). Genera modificaciones texturales importantes en la superficie de

la alúmina.

Definir la contribución que cada una de estas modificaciones tiene sobre el fenómeno catalítico, es lo que se busca en la presente sección.

El hecho de que la naturaleza de la acidez superficial de la alúmina se modifique al agregar el flúor, quedó demostrado a través de los espectros al infrarrojo que se realizaron a las alúminas fluoradas impregnadas con piridina. En ellos se pudo apreciar, que incluso a bajos niveles de fluoración (%F=3.19), los sólidos ya presentan bandas características de la acidez Brönsted, la cual no estaba presente en la superficie de la alúmina no fluorada. Los espectros al infrarrojo de las F/Al_2O_3 a las que se les agregó sodio, nos muestran que este metal bloqueó selectivamente los sitios ácidos de naturaleza protónica, que fueron generados al agregar el halógeno, e incluso, que existe una clara dependencia entre la cantidad de sodio agregado y la intensidad de los picos característicos de la acidez Brönsted, ver Figura 5.25. Esto se puede interpretar, como una disminución de la concentración de los sitios ácidos de naturaleza protónica en la superficie del sólido, en función de la cantidad de Na depositada.

Con base en lo anterior, y analizando los resultados que se obtuvieron en los estudios de actividad con las alúminas de la serie LRNa, se puede afirmar que existe una dependencia entre la concentración de la acidez Brönsted de la alúmina y la actividad catalítica de estos sólidos. En la Figura 6.12 se puede ver, que conforme la cantidad de sodio depositado es mayor, por lo tanto el número de sitios Brönsted es menor, el sólido, paulatinamente pierde actividad. Es interesante recordar, que los sólidos de la serie LRNa tienen un nivel de flúor constante y que incluso el LRNa-02, que prácticamente no mostró actividad para la reacción de alquilación, presenta claramente las bandas características de la acidez Lewis (Figura 5.24).

Estos resultados nos muestran, que sólo los sólidos que tienen acidez de naturaleza protónica presentan actividad catalítica, tanto para la reacción de alquilación de benceno, como para la reacción secundaria de ciclización del propileno. En otras palabras, las reacciones que ocurren en nuestro sistema son catalizadas por los sitios ácidos de Brönsted que se desarrollan sobre la superficie de la alúmina al agregar el flúor.

El hecho de que el flúor no sólo modifica la naturaleza de la acidez del sólido, se puso en evidencia en los estudios realizados para desorber la piridina de las alúminas fluoradas (ver Figuras 5.22 y 5.23). En ellos se observa, que se requirió una mayor temperatura para desorber la piridina, tanto de los sitios Brönsted como de los sitios Lewis, conforme el %F depositado es mayor, lo que se interpreta como un incremento en la fuerza de la acidez que se desarrolla sobre los sólidos fluorados. De la misma manera, al observar los espectros al IR de las alúminas fluoradas en la Figura 5.21, se puede ver que al aumentar el %F depositado sobre la superficie de la alúmina, la intensidad de los picos característicos de la acidez Brönsted aumenta, lo que a su vez se interpreta, como un incremento de la cantidad de este tipo de sitios sobre la superficie de la alúmina. El mismo fenómeno se observa en las bandas características de la acidez Lewis.

A través de la titulación potenciométrica y del TPD de NH_3 se evaluó cuantitativamente la modificación en la fuerza y el número de los sitios ácidos superficiales de la alúmina. En la Figura 6.13 se gráfica, la conversión de C_6H_6 alcanzada con las $\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$, en función de la mayor fuerza ácida (MFA) que presenta cada uno de estos sólidos. De la gráfica resultante llama la atención: 1) la linealidad que se presenta una vez que la reacción de alquilación ocurre, esto es, cuando el sólido posee una MFA superior a los 50 mvolts y 2) el brusco cambio de pendiente que se tiene abajo de estos valores.

Lo primero sugiere que existe una importante dependencia entre la MFA y la actividad de las $\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$: conforme el sólido presenta una mayor acidez, mayor es su

actividad. Ahora bien, si consideramos que esta última se debe a la presencia de los sitios ácidos de naturaleza protónica, los resultados también sugieren que existe una proporcionalidad entre la fuerza de los sitios ácidos de Brönsted que se forman y la MFA que presenta la alúmina fluorada. Por otro lado, el brusco cambio de pendiente que se observa en la gráfica es un claro indicio de que se requiere un mínimo de fuerza ácida para que la reacción ocurra. El hecho de que los sólidos LRF-01 y LRF-02 no presenten una actividad significativa, sugiere, que la fuerza de los sitios Brönsted, generados a bajos niveles de fluoración, es insuficiente para promover las reacciones. En otras palabras, se requiere una mayor cantidad de flúor sobre la alúmina, para maximizar el efecto inductivo del halógeno sobre la superficie del sólido.

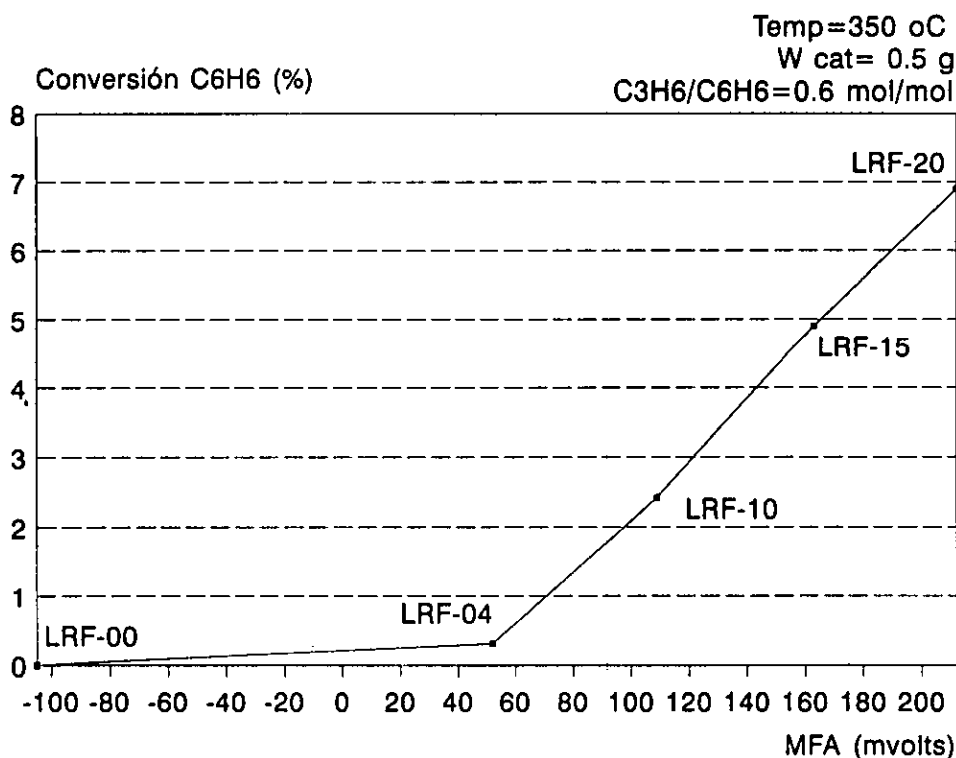


Figura 6.13. Efecto de la mayor fuerza ácida de la F/Al_2O_3 en la reacción de alquilación del benceno con propileno.

El hecho de que el flúor no sólo incrementa la MFA del sólido y que esta modificación de la acidez es un fenómeno global en la superficie de la alúmina fluorada, se puso en evidencia en los estudios realizados para desorber la piridina de las alúminas fluoradas a diferentes temperaturas. En ellos se observa, que la fuerza con la que la piridina se adsorbió en los diferentes tipos de sitios ácidos aumentó conforme el %F

depositado fue mayor, incluso los resultados indican, que son los sitios Lewis los que poseen la mayor fuerza ácida, ya que aun permanece piridina adsorbida en ellos, cuando ha sido totalmente removida de los sitios Brönsted. Lo anterior apoya la idea, de que el incremento de la fuerza de la acidez Lewis y Brönsted es proporcional al porcentaje de flúor depositado y que por lo tanto, la MFA reportada a través del método potenciométrico es una medida indirecta de como la fuerza de los sitios ácidos de naturaleza protónica crece, conforme el % F es mayor.

Los termogramas obtenidos en el TPD-NH₃, Figuras 5.18 (a-d), muestran la evolución que tiene lugar en la superficie de la alúmina al incrementarse el %F depositado. De ellos también resulta, que las modificaciones son un fenómeno global en la superficie del sólido y que no sólo generan fuerza ácida, sino que también modifican el número y la proporción de los llamados sitios ácidos débiles, medios y fuertes.

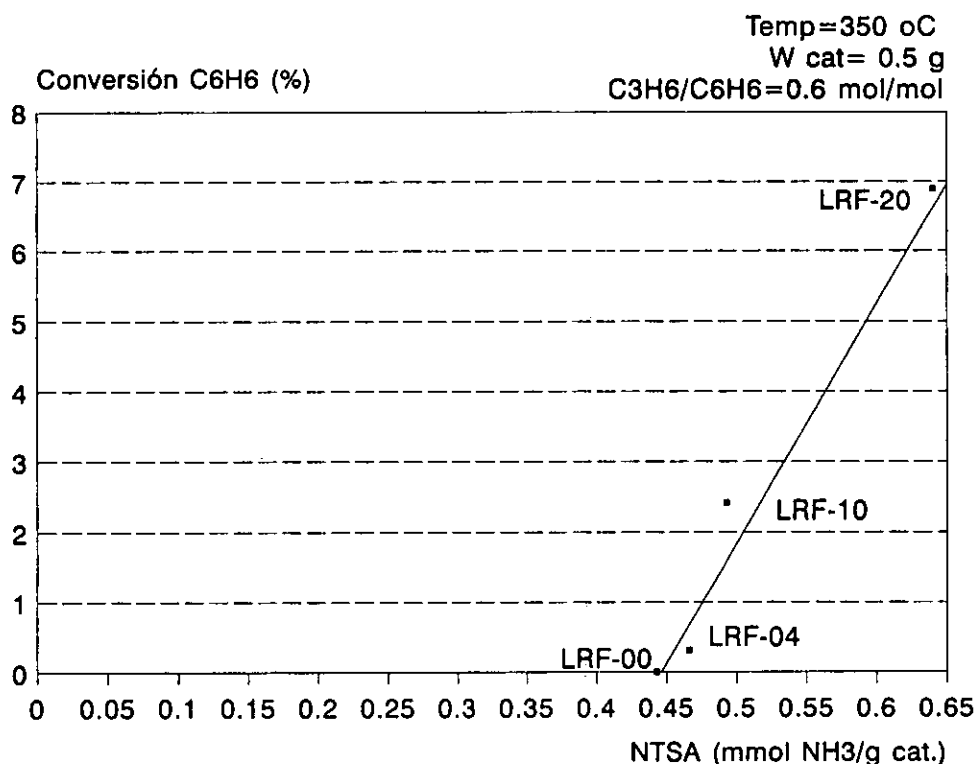


Figura 6.14. Efecto del número total de sitios ácidos de la F/Al₂O₃ en la reacción de alquilación del benceno con propileno.

Por lo que respecta a la relación entre el número de sitios ácidos y la actividad catalítica de las F/Al₂O₃, en la Figura 6.14 claramente se puede ver, que

conforme el NTSA aumenta, la alúmina fluorada es más activa, esto nos indica que una mayor densidad de sitios ácidos favorece la reacción de alquilación. Sin embargo, es necesario señalar el alto NTSA que se tienen en el sólido no fluorado (LRF-00), el cual no presenta actividad alguna para ninguna de las reacciones de nuestro sistema. Esto nos indica, que si bien es cierto que el NTSA de las F/Al_2O_3 incrementan la actividad del sólido, más importante y definitivo es la naturaleza de los sitios ácidos generados al depositar el flúor. En otras palabras, a diferencia de lo que se observa en el caso de la MFA, en donde se requiere un mínimo de fuerza ácida para que la reacción tenga lugar, en el caso del NTSA, lo más importante es el número de los sitios Brönsted que se formen, sin importar la cantidad de Lewis que se desarrollen o que se tengan en la superficie de la alúmina.

Los resultados hasta aquí presentados, sugieren que la actividad catalítica de las F/Al_2O_3 depende únicamente del incremento de la fuerza y del número de los sitios ácidos de naturaleza protónica, que se desarrollan en la alúmina, cuando se deposita el flúor sobre su superficie. Sin embargo, diversos estudios [26,27,28] han puesto en evidencia, que el benceno se adsorbe sobre los sitios ácidos de Lewis de la $\gamma-Al_2O_3$ y de las F/Al_2O_3 , debido a la alta densidad electrónica que presenta la molécula de este aromático. En base a lo anterior, la interpretación de nuestros resultados sugiere, que la reacción de alquilación del benceno con propileno ocurre a través de un complejo intermediario de tipo σ , formado por el propileno y los sitios de naturaleza protónica de la F/Al_2O_3 , el cual interacciona con el benceno que se encuentra adsorbido sobre un sitio Lewis vecino. A falta de acidez Brönsted, el complejo σ no se genera y por lo tanto la reacción no ocurre. Esta interpretación concuerda con las conclusiones alcanzadas por otros autores [14,29] para otros sólidos catalíticos, dentro de los que destacan las zeolitas.

Se sabe que la acidez Brönsted se genera en la superficie de la alúmina por la presencia de los grupos $OH(-)$ que en ella se encuentran [30,31,32]. Los espectros IR de las F/Al_2O_3 sugieren, que el flúor sustituye al menos dos de los cinco tipos de $OH(-)$ superficiales de la alúmina y algunos autores indican que una alúmina con una monocapa de 6% de flúor pierde la totalidad de los grupos $OH(-)$ que posee [33]. Entonces ¿cómo explicar, que la densidad de los sitios de naturaleza protónica aumente en los sólidos aquí preparados, los cuales tienen un %F mayor 6?

Esta aparente contradicción se explica en base a las nuevas estructuras que se forman sobre la alúmina, cuando el %F es mayor a 3 y las cuales fueron puestas en evidencia a través del DRX y del XPS. Todas las especies que se formaron durante la fluoración presentan una singularidad: la de poseer átomos de hidrógeno en su estructura, más concretamente, la de tener un cierto nivel de hidratación, el cual, como se comprobó en la sección 6.4.3, le confiere a estas estructuras una actividad catalítica importante.

La información que resulta de analizar los espectros XPS y DRX de las alúminas fluoradas y los resultados de la actividad catalítica del $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y de las $\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$, sugieren que los cristales que se forman sobre la superficie de la alúmina presentan una estructura superficial muy similar a la de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, esto es, una superficie “sembrada” de grupos $\text{OH}(-)$, los cuales, debido al efecto inductivo que genera el flúor sobre la estructura del AlF_3 , se comportan como sitios ácidos de naturaleza protónica, con una importante fuerza ácida que les permite adsorber la piridina, la n-butilamina, el amoníaco y además, participar activamente en el fenómeno catalítico.

La aparición de estos nuevos grupos $\text{OH}(-)$ sustituye a aquellos que fueron desplazados por el halógeno a bajos niveles de fluoración y sugiere que la reacción de alquilación ocurre indistintamente sobre los $\text{OH}(-)$ superficiales de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de los compuestos $\text{AlF}_{(3-x)}(\text{OH})_x$.

En base a lo anterior, que es el resultado de la información obtenida durante la caracterización física, química y catalítica de las $\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$ realizada en este trabajo, y de lo publicado en la literatura, en el sentido de que la concentración de los grupos $\text{OH}(-)$ superficiales de la alúmina desaparecen paulatinamente conforme se incrementa el %F depositado [21,34,35], se puede proponer el aspecto de la superficie de los sólidos preparados en este trabajo de investigación y el cual se presenta en la Figura 6.15. La vista de planta (a) nos muestra como una importante parte de la superficie de la alúmina se encuentra cubierta por el flúor y sus compuestos, no obstante, la superficie del sólido resultante continua presentando una importante concentración de grupos $\text{OH}(-)$ superficiales, algunos de los cuales forman parte de la estructura original de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, estos no fueron sustituidos a lo largo del proceso de fluoración, el resto son los grupos $\text{OH}(-)$ relacionados a los compuestos $\text{AlF}_{(3-x)}(\text{OH})_x$ y $\text{AlF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. En el corte lateral (b) se puede apreciar como el aluminio ha sido extraído de la estructura superficial de la alúmina, formando con el flúor los compuestos cristalinos observados a través del XPS y la DRX.

En la Figura 6.16 se observa como se incrementa la actividad de las $\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$ conforme el %F depositado es mayor, sin embargo, los resultados reportados en la Tabla 6.3 y en la Figura 6.12 muestran claramente que la selectividad del proceso es independiente de la cantidad de flúor que haya sido depositado sobre la alúmina, esto es: tanto la reacción de alquilación como la de ciclización ocurren sobre el mismo tipo de sitios activos, siendo la adsorción del propileno sobre los sitios de naturaleza protónica el paso inicial para ambas reacciones. Si el sitio ácido de Brønsted es el punto donde la adsorción del propileno tiene lugar para formar la especie activa: el ion carbonio (el cual indistintamente puede evolucionar hacia la alquilación o la ciclización), resulta evidente que la selectividad del proceso no dependerá de la estructura del catalizador.

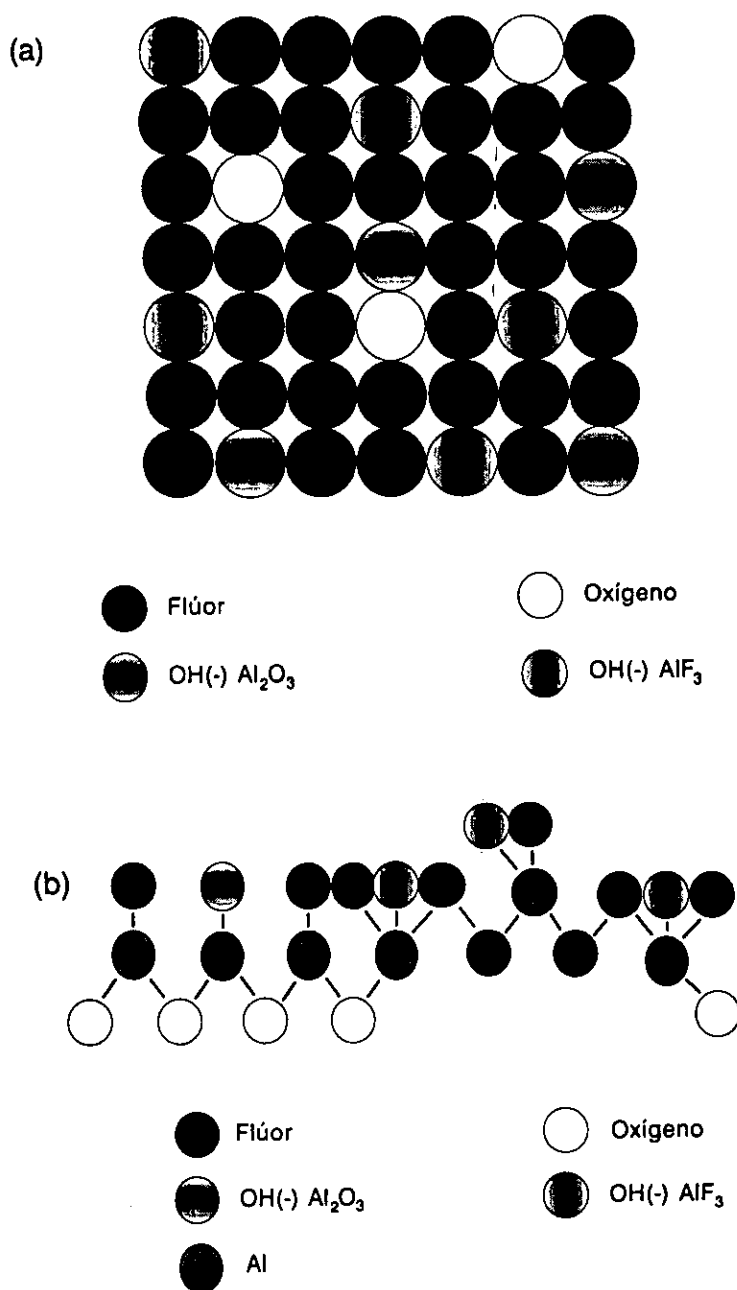


Figura 6.15. Aspecto de la superficie de las F/Al₂O₃ preparadas en este trabajo.
a) Vista de planta, b) vista lateral.

En la sección 5.2. se discutió como el flúor, al ser depositado sobre la γ -Al₂O₃, afecta de forma importante el área superficial y sólo marginalmente el volumen de los poros. Sin lugar a dudas, la evolución que el área superficial tiene por la presencia del halógeno es la modificación textural más importante que sufre el sólido desde el punto de

vista de la catálisis. Sin embargo, el análisis del comportamiento catalítico que presentan las F/Al_2O_3 muestra claramente que la actividad de los sólidos depende mucho más de las modificaciones químicas que sufre la alúmina, que de la evolución del área superficial del sólido, lo que sugiere, que la concentración de los sitios activos en la superficie de la alúmina aumenta conforme el contenido de flúor crece, independientemente que el área superficial disminuya.

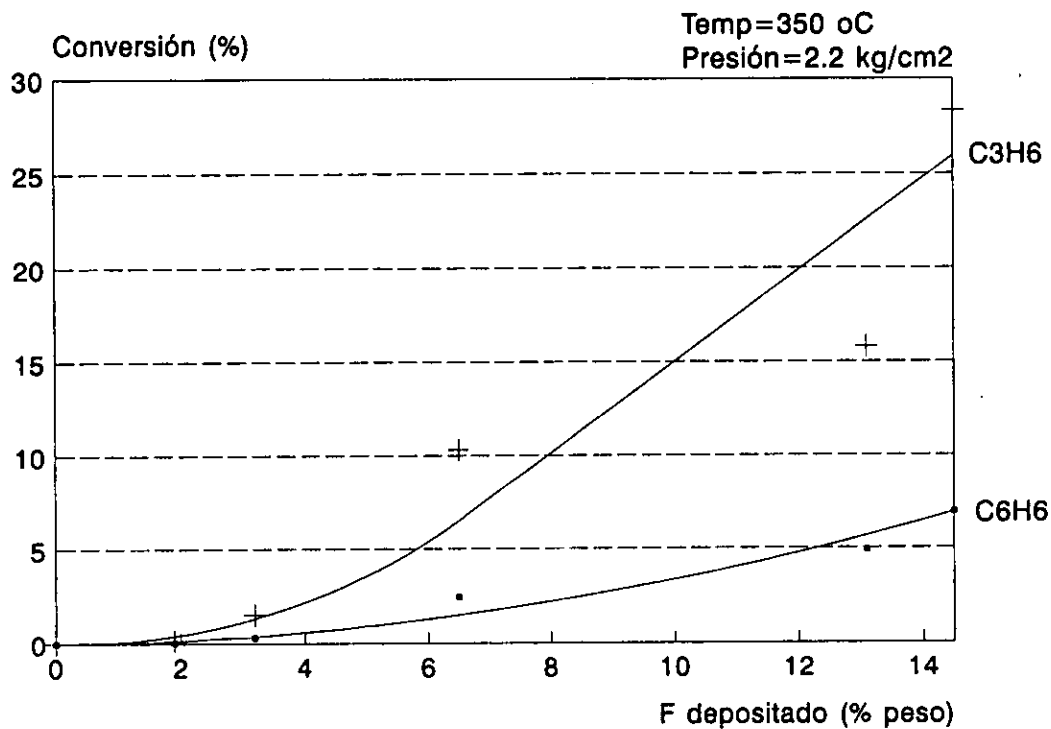


Figura 6.16. Efecto del %F depositado sobre la alúmina en las conversiones del sistema de reacción $C_3H_6-C_6H_6$.

En la Figura 6.17 esquemáticamente se presenta la evolución del NTSA en función del contenido de flúor depositado. Estos resultados, obtenidos a través del TPD de NH_3 , muestran que independientemente de que se tome como base el peso o el área específica del catalizador, la concentración de sitios ácidos y por ende de los sitios de naturaleza protónica, crece conforme el %F depositado aumenta. Esto explica porque las modificaciones en el área superficial de los sólidos no son trascendentales en la actividad de las alúminas fluoradas. Sin embargo, es importante señalar, que muy probablemente este comportamiento presente un máximo, en algún nivel de fluoración mayor al que se utilizó en las alúminas del presente trabajo, ya que paulatinamente el aluminio de la Al_2O_3 se convierte en AlF_3 , un sólido con mucho menor área superficial.

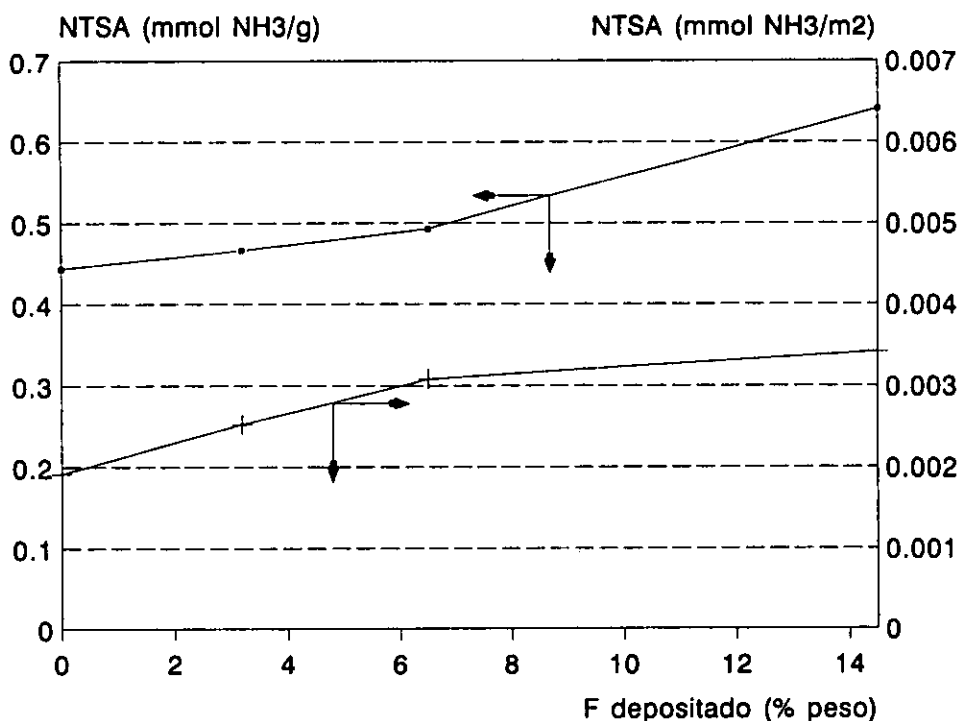


Figura 6.17. Efecto del %F depositado en la evolución del número de sitios ácidos, determinados a través del TPD-NH₃.

Por lo que respecta a la formación de carbón sobre los catalizadores, los resultados reportados en la Tabla 6.6 ponen en evidencia, que conforme el %F depositado es mayor, se produce una más rápida carbonización sobre la superficie de las F/Al₂O₃, lo que sugiere, que las modificaciones que tienen lugar en la alúmina al ser depositado el halógeno, además de favorecer la alquilación, también favorecen las reacciones de polimerización del propileno y de condensación de los anillos aromáticos, las cuales son las responsables directas del carbón que se deposita en la superficie de los catalizadores ácidos [1,6,36]. Sin embargo, es importante hacer notar, que el efecto del halógeno sobre la actividad y sobre la formación de carbón no es el mismo. La Figura 6.18 nos muestra como el %F depositado sobre la alúmina afecta a la conversión de benceno y a la formación de carbón.

Resulta de los datos presentados en la Figura 6.18, que el comportamiento que presentan la actividad y la carbonización son diferentes. Mientras que con bajos niveles de flúor la formación de carbón creció muy rápidamente, la actividad catalítica prácticamente no aumentó, ésta requirió una mayor cantidad de halógeno para presentar un incremento importante. A niveles elevados de flúor, superiores al 7%, el

comportamiento presentado es contrario, ahora la actividad crece conforme la cantidad de flúor aumenta, mientras que la carbonización apenas muestra un ligero incremento. Estos resultados, al compararlos con las curvas de distribución de los sitios ácidos obtenidas a través del TPD-NH₃ (Figura 5.18), sugieren que la carbonización se vio más favorecida a bajos niveles de fluoración por el incremento en la acidez fuerte (temperatura de desorción mayor a 400 °C) generada sobre la superficie de la alúmina, la cual fue preponderantemente de tipo Lewis, como lo muestran los espectros al infrarrojo que se aprecian en la Figura 5.21. En estos sólidos, los sitios de naturaleza protónica no tienen aun la suficiente fuerza o concentración para que la reacción de alquilación tenga lugar.

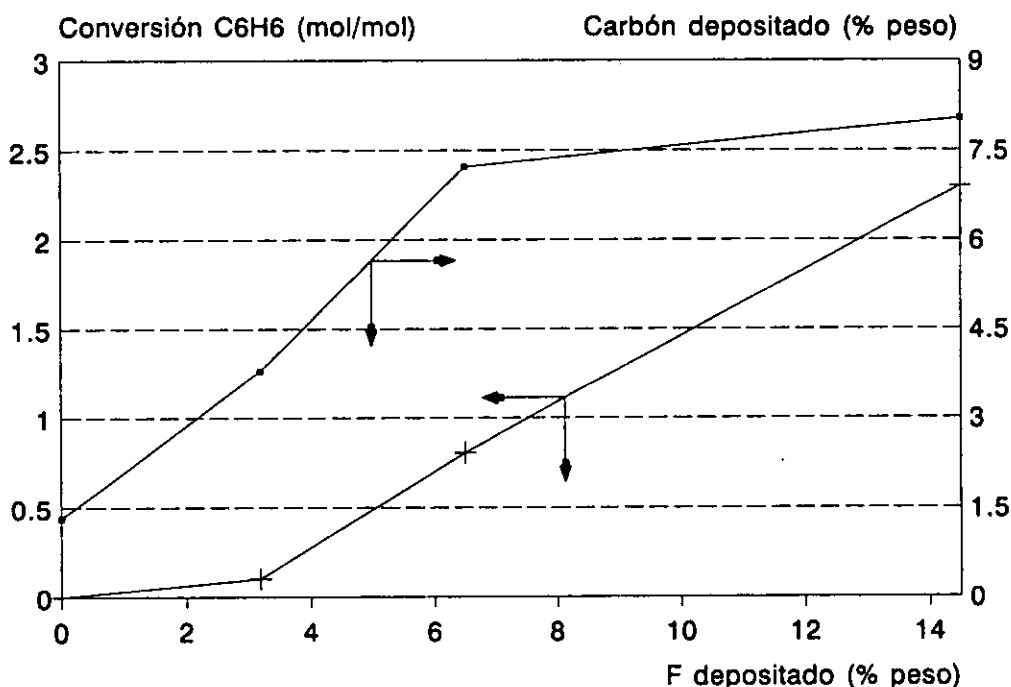


Figura 6.18. Efecto del %F depositado sobre la conversión del benceno y la formación de carbón.

El comportamiento que presenta el desarrollo de la carbonización en los sólidos con bajos contenidos de %F, sugiere que la formación de carbón ocurre debido a la presencia de sitios de Lewis con una fuerte acidez. Esto se corrobora con los resultados obtenidos en los sólidos que tienen elevados niveles de fluoración y en los cuales preponderantemente se forman sitios de Brönsted, tanto sobre la Al₂O₃ como en los cristales de AlF₃·nH₂O, los cuales, como se discutió anteriormente, presentan una elevada concentración de grupos OH(-) superficiales. Pareciera que sobre las estructuras

cristalinas formadas sobre la superficie de la alúmina sólo se desarrollan las reacciones en la que los productos tienen una baja masa molecular.

Lo anteriormente expuesto, concuerda con los resultados alcanzados por algunos investigadores [37,38,39], los cuales concluyen que la formación de carbón en la superficie de la alúmina ocurre sobre los sitios de tipo Lewis, incluso se afirma, que la acidez Brønsted no participa de forma directa en la formación del carbón.

El LRF-15, en cuya superficie son claramente visibles las estructuras cristalinas formadas por el flúor al reaccionar con la alúmina, mostró en la prueba de carbonización acelerada una buena estabilidad, que nos permitió mantener constante las conversiones del benceno por espacio de 36 horas, independientemente de la cantidad de carbón formada. Estos resultados ponen claramente de manifiesto la potencialidad que las F/Al_2O_3 tienen como catalizadores para la alquilación del benceno con propileno.

6.6.- Bibliografía.

- 1.-Lee G. S., Maj J. J., Rocke S. C. and Garces J. M., Catal. Letters, 2 (1989) 243.
- 2.-Ruckenstein E., Ind. Eng. Chem. Res., 34 (5) (1995) 1517.
- 3.-Corma A. and Martinez A., Catal. Rev. Sci. Eng., 35 (4) (1993) 483.
- 4.-Levenspiel O., "El Omnilibro de los Reactores Químicos", Ed. Reverte, S. A., Barcelona, (1986).
- 5.-Morrison R. T. and Boyd R. N., "Organic Chemistry", Allyn and Bacon Inc., Boston, (1974).
- 6.-Gates B. C., Katzer J. R. and Schuit G. C. A., "Chemistry of Catalytic Processes", Mc. Graw Hill, New York, (1979).
- 7.-Hegedus L. L. and McCabe R. W., Catal. Rev. Sci. Eng., 23 (3) (1981) 377.
- 8.-Wolf E. E. and Alfani F., Catal. Rev. Sci. Eng., 24 (3) (1982) 329.
- 9.-Little D. M., "Catalytic Reforming", Penn Well Books, Tulsa (1985).
- 10.-Pradhan A. R. and Rad B. S., J. Catal., 132 (1991) 79.
- 11.-Germain J. E., "Conversión Catalítica de Hidrocarburos", Ed. Trillas, México (1980).
- 12.-Evans A. G. and Long F. A., J. Chem. Soc., (1947) 252.
- 13.-Bellusi G., Pazzuconi G., Perego C., Girotti G. and Terzoni G., J. Catal., 157 (1995) 227.
- 14.-Lupusor G., Mericâ E. and Gorea C., "Ingineria Sintzei Intermediarilor Aromatici", Ed. Tehnicâ, Bucarest (2) (1981).

- 15.-Asinger F., Geiseler G. and Beetz W., *Ber. Dt. Chem. Ges.*, 92 (1959) 755.
- 16.-Pines H., Lazerte D. and Ipatieff V. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 2850.
- 17.-Olson C. A., *Ind. Eng. Chem.*, 52 (10) (1960) 833.
- 18.-Popescu A. si Angelescu E., "Procese Catalitice în Chimia Hidrocarburilor", Ed. Didactică si Pedagogică, Bucarest (1976).
- 19.-O'Connor P., Takatsuka T. and Woolery G. L. "Deactivation and Testing of Hydrocarbon-Processing Catalysts", ACS Symposium Series 634, Washington, D.C. (1996).
- 20.-Kaiser J. R., Moore L. D. and Odioso R. C., *Ind. & Ec. Prod. Reserch Devel.*, 1 (2) (1962) 127.
- 21.-Moerkerken A., Behr B., Noordeloos-Maas M. A. and Boelhouwer C., *J. Catal.*, 24 (1972) 177.
- 22.-Covini R., Fattore V. and Giordano N., *J. Catal.*, 7 (1967) 126.
- 23.-Kowalak S., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 107 (1) (1981) 27.
- 24.-Gerberich H. R., Lutinski F. E. and Hall W. K., *J. Catal.*, 6 (1966) 209.
- 25.-Reitsma H. J. and Boelhouwer C., *J. Catal.*, 33 (1974) 39.
- 26.-Asmolov G. N. and Krylov O. V., *Kinet. Katal.*, 19 (1979) 807.
- 27.-Asmolov G. N., Krylov O. V., Bragin O. V. and Furman D. B., *Kinet. Katal.*, 18 (1977) 603.
- 28.-Asmolov G. N., Krylov O. V., Bragin O. V. and Furman D. B., *Kinet. Katal.*, 18 (1976) 609.
- 29.-Price C. C., *Chem. Rev.* 27 (1939) 25.
- 30.-Tanabe K., "Solid Acids and Bases "Their Catalytic Properties", Academy Press, New York (1970).
- 31.-Scokart P. O., Selim S. A., Damon J. P. and Rouxhet P. G., *J. Colloid Interface Sci.*, 70 (2) (1979) 209.
- 32.-Boorman P. H., Kydd R. A., Sarbak Z. and Somogyvari A., *J. Catal.*, 96 (1985) 115.
- 33.-Davis S. M., Meitzner G. D., Fischer D. A. and Gland J., *J. Catal.*, 142 (1993) 368.
- 34.-Kerkhof F. P. J. M., Oudejans J. C., Moulijn J. A. and Matulewicz E. R. A., *J. Colloid Interface Sci.*, 77 (1) (1980) 120.
- 35.-DeCanio E. C., Bruno J. W., Nero V. P. and Edwards J. C., *J. Catal.*, 140 (1993) 84.
- 36.-Allenger V. M., McLean D. D. and Ternan M., *J. Catal.*, 131 (1991) 305.
- 37.-Chesnokov V. V., Paukshtis E. A., Buyanov R. A., Krivoruchko O. P., Zolotovskii B. P. and Prokudina N. A., *Kinet. Katal.*, 28 (3) (1987) 649.

38.-Mievill R. L. J. Catal., 100 (1986) 482.

39.-Tanaka M. and Ogasawa S., J. Catal., 16 (1970) 157.

POTENCIAL UTILIZACION DEL CATALIZADOR DESARROLLADO.

7.- POTENCIAL UTILIZACION DEL CATALIZADOR DESARROLLADO.

La información obtenida a lo largo de este trabajo de investigación nos muestra que el catalizador desarrollado, la F/Al_2O_3 , promueve la reacción de alquilación. Asimismo, se pudo determinar que la actividad catalítica del sólido depende de la presencia de los sitios de naturaleza protónica y que conforme sea mayor la fuerza y el número de estos sitios, el catalizador mostrará una mayor actividad, sin embargo, también se puso en evidencia que la selectividad hacia propilbenceno depende de las condiciones de reacción y no de la actividad de la F/Al_2O_3 utilizada. En esta sección del trabajo se busca: 1) discutir la posibilidad de que las alúminas fluoradas puedan ser utilizadas a nivel industrial y 2) proponer el esquema preliminar de una planta de alquilación del benceno contenido en la gasolina reformada con propileno.

7.1.- Factibilidad del proceso de alquilación dentro del esquema de refinería.

Los estudios realizados en la sección 6.3.4 muestran, que con una corriente de propano-propileno, es potencialmente posible realizar la alquilación del benceno que se encuentra en el reformado ligero, el cual está formado principalmente por n-parafinas e i-parafinas, el contenido de nafténicos que tiene esta fracción del reformado es mínima y el nivel de aromáticos de la fracción $C_7(+)$ es prácticamente nulo. La naturaleza de los productos obtenidos dependerá de las condiciones de reacción y de la relación molar propileno/benceno utilizada.

La obtención del reformado ligero, a partir de la gasolina reformada, es técnicamente posible. En la sección 2.5 de este trabajo se presentaron las conclusiones de la simulación de la torre estabilizadora de una unidad de reformación catalítica, en ellas se establece, que el reformado ligero se puede obtener como producto de domo de esta unidad fraccionadora, si se realizan algunas modificaciones estructurales y de condiciones de operación. Existen además varios trabajos publicados en este sentido [1,2,3], en ellos se destaca, que si no se desea modificar la torre estabilizadora de la unidad de reformación, se requiere instalar una fraccionadora de naftas, como la que se muestra en la Figura 7.1, con la cual se puede lograr obtener una corriente de domo con 17-20% vol. de benceno, con menos de 0.5% vol. de tolueno, a partir de un reformado que contenga únicamente 4% vol. de benceno [2].

Las plantas de desintegración catalítica con lecho fluidizado (FCC) producen por el domo de la torre rectificadora una corriente de propileno con una pureza del 98-99% mol. Esta corriente, bien podría ser utilizada para alquilar benceno. Generalmente las plantas FCC producen 0.05 Bls $C_3^=$ /Bl de gasóleo alimentado, por lo

que para alquilar un barril de C_6H_6 se requiere el propileno producido por 21 Bl de gasóleo de vacío (GOL). En otras palabras, para alquilar la totalidad del benceno producido en una planta reformadora de 20,000 Bls/día, que produce un reformado con 5% vol. de benceno, se requiere el propileno producido al desintegrar 18,000 Bls de GOL en una planta FCC. Con base en estos datos, y considerando el balance que existe en Pemex-Refinación de RC/FCC [4], podemos considerar, que en las seis refineries del sistema se genera el propileno suficiente para alquilar la totalidad del benceno que se produce en las unidades de RC.

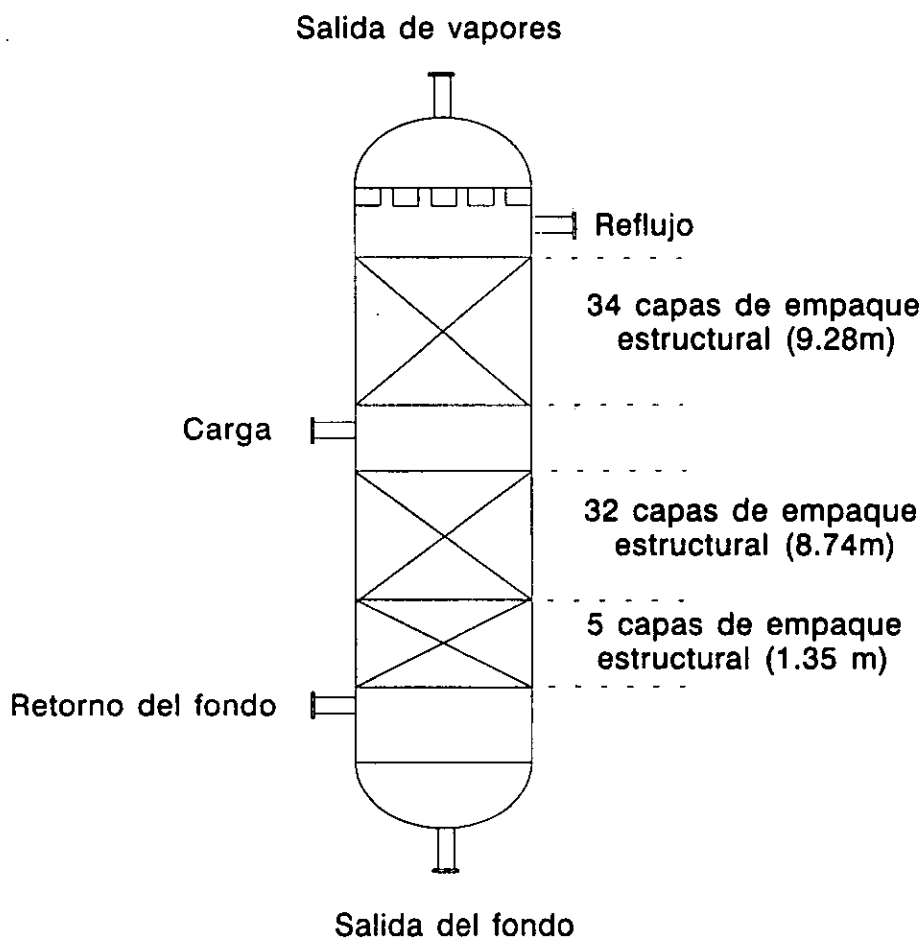


Figura 7.1. Torre fraccionadora de naftas calculada para obtener una corriente rica de benceno a partir del reformado de una unidad de RC [2].

Desde el punto de vista técnico, la alquilación del benceno con propileno ofrece básicamente las siguientes ventajas:

- Maximiza la producción de H_2 en las unidades reformadoras.

- Incrementa el rendimiento líquido del reformado.
- Produce un compuesto con baja presión de vapor y alto número de octano (RONC).
- Disminuye la toxicidad de la gasolina.

De lo aquí presentado resulta, que la alquilación del benceno con propileno es un proceso factible y técnicamente posible, que además, incrementa la flexibilidad de las refinerías, ya que al no estar limitado el uso del reformado en las gasolinas por sus altos contenidos de benceno, permite maximizar la producción de H_2 , tan necesario en los centros de refinación, para alcanzar los niveles de azufre que marcan las legislaciones ecológicas en el diesel y las otras fracciones pesadas.

7.2.- Estudio cinético de la reacción.

En la presente sección no se busca realizar un estudio cinético profundo de la alquilación, sino que se pretende obtener una ecuación de rapidez sencilla, pero lo suficientemente precisa, para cada una de las reacciones que tienen lugar en nuestro sistema, con la idea de poder simular a condiciones industriales el comportamiento del catalizador desarrollado y poder explorar de esta forma, la potencial utilización industrial de las F/Al_2O_3 .

7.2.1.- Estudio de la evolución inicial de las reacciones.

Para evaluar el comportamiento del catalizador a diferentes tiempos de contacto se utilizó el sólido LRF-20, el cual mostró una buena actividad y estabilidad durante las pruebas catalíticas. Las condiciones de reacción fueron las que se presentan en la Tabla 6.1 en la columna No 2. Tanto las condiciones, como la masa de catalizador, fueron elegidas buscando eliminar la limitación termodinámica. Los resultados alcanzados se presentan en la Tabla 7.1.

La Tabla 7.1 muestra como las conversiones de C_6H_6 y de C_3H_6 aumentan conforme la cantidad de catalizador es mayor, pero que la selectividad hacia cumeno, referida al benceno o al propileno, se mantiene prácticamente constante a lo largo de todo el experimento. Estos resultados sugieren, que existe cierta proporcionalidad en el avance de la reacción de alquilación con respecto a la reacción de ciclización. Proporcionalidad que ya se había observado claramente en algunas de las experiencias catalíticas anteriores, en especial, cuando se depositó sodio sobre los sólidos, donde se estableció que existía una relación de $Conv. C_3H_6/Conv. C_6H_6$ de aproximadamente 3.8. En la Figura

6.11 se observa la proximidad que existe entre las conversiones experimentales y las calculadas, al multiplicar la conversión de C_6H_6 por este factor.

Tabla 7.1. Conversión de benceno y de propileno a diferentes tiempos de contacto y 350°C.

W catalizador (gramos)	C_6H_6		C_3H_6		C_3H_6/C_6H_6	W/F (g/mol/min)
	Conv. (%)	Selec. (%)	Conv. (%)	Selec. (%)	Conv/Conv	
0.18	2.9	99.6	10.5	39.6	3.54	1.26×10^3
0.36	6.0	98.9	21.1	39.2	3.50	2.52×10^3
0.50	7.83	98.8	28.0	38.9	3.58	3.50×10^3
0.61	8.12	98.3	29.3	37.1	3.65	4.27×10^3
1.06	11.10	96.4	39.2	36.0	3.53	7.41×10^3
1.50	13.49	97.6	45.5	40.7	3.37	10.49×10^3
2.0	15.56	98.0	54.8	44.8	3.42	13.99×10^3

(a) Catalizador LRF-20; presión 2.2 kg/cm²; $C_3H_6/C_6H_6 = 0.6$ mol/mol.

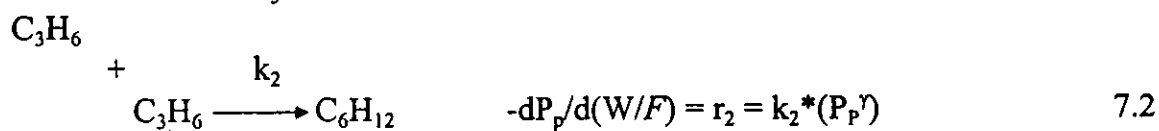
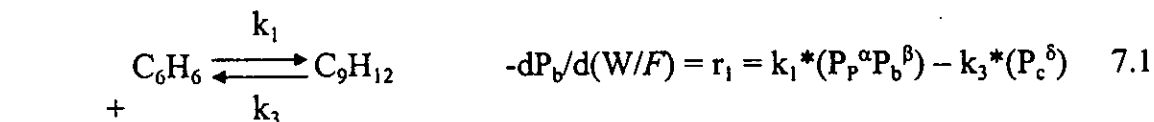
La penúltima columna de la Tabla 7.1 muestra la relación numérica entre ambas conversiones. Esto es, el efecto que el tiempo de contacto tiene sobre cada una de las reacciones es similar, lo que sugiere, que las reacciones, de alquilación y de ciclización, son paralelas y que a las condiciones de reacción elegidas, la reacción reversible, en el caso de la alquilación del benceno, no es importante.

7.2.2.- Establecimiento de una ecuación de rapidez de reacción.

Del conjunto de corridas experimentales realizadas, se puede tomar como base para iniciar el análisis, los resultados mostrados en la Tabla 7.1, ya que de ellos se obtiene información sobre la evolución del sistema reaccionante en función del tiempo.

La primera observación importante es la constancia mostrada por la selectividad para cualquiera de los tiempos de residencia. Este comportamiento de la selectividad, ya había sido observado en los resultados obtenidos durante las pruebas de actividad catalítica de los sólidos con diferentes niveles de flúor (Tabla 6.3), en las pruebas experimentales con los catalizadores de la serie LRNa (Tabla 6.8) y en los

experimentos realizados con AlF_3 (NC) (Tabla 6.9). El hecho de que se presente una selectividad constante para sólidos con diferentes contenidos de flúor y con diferentes cantidades de sodio, sugiere, como se comentó anteriormente, la existencia de dos reacciones paralelas: una en la que el benceno reacciona con el propileno para transformarse en cumeno y la otra en la que el propileno reacciona consigo mismo. En base a lo anterior y considerando el sistema como pseudohomogéneo, se pueden plantear las siguientes ecuaciones de rapidez:



Tomando en cuenta que ambas reacciones ocurren en su etapa inicial, se puede considerar que la constante k_3 es despreciable, por lo que la ecuación para la rapidez de la reacción de alquilación quedaría expresada como:

$$dP_b/d(W/F) = k_1*(P_p^\alpha P_b^\beta) \quad 7.3$$

La selectividad, que no varía significativamente ni con el tiempo, ni con la composición de los sólidos considerados, además de mostrar la existencia de reacciones paralelas, sugiere que las ecuaciones de rapidez de las reacciones son del mismo orden e independientes de la concentración del benceno, por lo que la ecuación 7.3 quedaría expresada como:

$$dP_b/d(W/F) = (k_1 * P_b) * (P_p^\gamma) \quad 7.4$$

Por lo que la desaparición total del propileno en nuestro sistema es entonces:

$$dP_p/d(W/F) = (k_1^1 + 2k_2) * P_p^\gamma \quad 7.5$$

Dividiendo la Ecuación 7.4 entre la 7.5 e integrando la expresión resultante tenemos que:

$$[(P_b)_o - P_b] = [k_1^1 / (k_1^1 + 2k_2)] * [(P_p)_o - P_p] \quad 7.6$$

Si el cociente de las selectividades se expresa como:

$$S_p/S_b = [(P_b)_o - P_b]/[(P_p)_o - P_p] = [C_b/(P_b)_o]*[(P_p)_o/C_p] \quad 7.7$$

Entonces:

$$1 + 2*k_2/k_1 = (C_p/C_b)*(P_p)_o/(P_b)_o \quad 7.8$$

A partir de los resultados de la Tabla 7.1 se obtiene directamente un valor promedio de $(1 + 2*k_2/k_1)$ igual a 2.49, valor cercano también al calculado en base a los resultados reportados en las Tablas 6.3 y 6.8, los cuales fueron respectivamente 2.45 y 2.39.

Al integrar la Ecuación 7.5 y sustituir las conversiones de propileno reportadas en la Tabla 7.1, se encuentra que para un valor de "γ" igual a 2, el termino $(k_1 + 2*k_2)$ muestra constancia con un valor promedio de 4.826×10^{-10} . Por lo que las ecuaciones de rapidez inicial de reacción pueden escribirse como:

$$r_1 = 1.93 \times 10^{-10} * P_p^2 \quad 7.9$$

$$r_2 = (1.93 + 2.895) \times 10^{-10} * P_p^2 \quad 7.10$$

En donde la rapidez de la reacción esta expresada en mol/g-min y las presiones parciales de propileno en Torr.

En las Figuras 7.2 y 7.3 se muestran las conversiones de benceno y propileno obtenidas en el trabajo experimental y las calculadas con las Ecuaciones 7.9 y 7.10. Ya que a lo largo del trabajo desarrollado la importancia del equilibrio termodinámico ha sido claramente puesta en evidencia, se requiere completar la Ecuación 7.9 para contar con un instrumento capaz de predecir el comportamiento del sistema a condiciones finitas.

Utilizando como base los valores de la constante de velocidad obtenida a través del método de la velocidad inicial y con el valor de la constante de equilibrio de la reacción a 350 °C, se obtiene la siguiente expresión:

$$r_1^{-1} = k_1^{-1} * [(P_T^2 * n_p^2 / n_T^2) - (P_T * n_C / K_{eq} * n_T)] \quad 7.11$$

Si bien es cierto, que existirán limitaciones en la interpretación de los resultados obtenidos con las Ecuaciones 7.10 y 7.11, también es cierto que las ecuaciones desarrolladas nos ofrecen una buena aproximación de lo que ocurre en el reactor de alquilación, por lo que la modelización a través de estas expresiones matemáticas nos

permitirá hacer una primera propuesta del tipo de reactor más conveniente para realizar la alquilación del benceno que se encuentra en una corriente de reformado. Es importante señalar, que un estudio completo de la cinética sería interesante, pero esto se encuentra fuera de los alcances del presente trabajo.

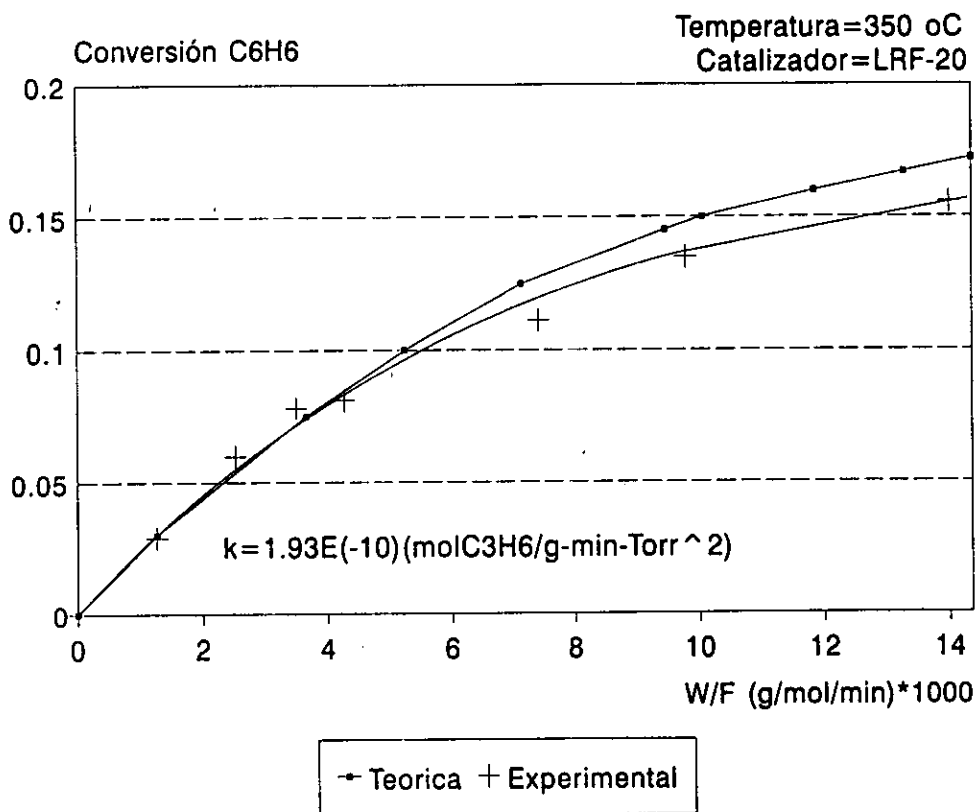


Figura 7.2. Comparación de las conversiones experimentales de C₆H₆ con las calculadas en base a las ecuaciones de rapidez desarrolladas

7.2.3.- Efecto de la temperatura.

Al evaluar el efecto de esta variable sobre las reacciones que tienen lugar en nuestro sistema se busca obtener la energía de activación aparente para cada una de ellas.

Para realizar esta parte del trabajo experimental se utilizaron 0.3 g de catalizador LRF-20, se exploró un rango de temperatura comprendido entre los 310-370 °C. El resto de las condiciones son las utilizadas en la sección precedente. Para el cálculo de las constantes de velocidad se utilizaron las expresiones obtenidas en la sección 7.2.2.

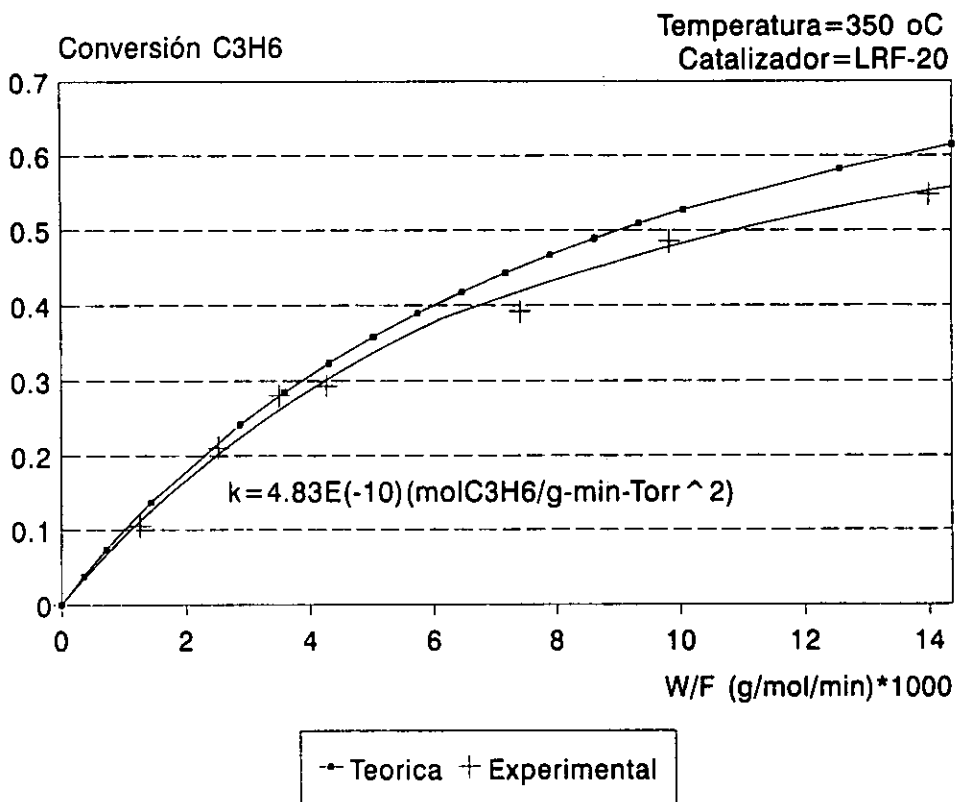


Figura 7.3. Comparación de las conversiones experimentales de C₃H₆ con las calculadas en base a las ecuaciones de rapidez desarrolladas

Los resultados obtenidos se presentan gráficamente en las Figuras 7.4 y 7.5. En ellas se puede ver que la energía de activación de la reacción de alquilación y la de la reacción de ciclización son muy similares. Estos resultados, además de corroborar que la experimentación se llevó a cabo dentro del dominio de la reacción química, también refuerzan la idea de que ambas reacciones tienen un compuesto intermediario común, que es el que define la velocidad global de las reacciones.

7.3.- Criterios a considerar para el sistema de reacción.

Para definir cuál de los sólidos reportaría más beneficios a nivel industrial, se requieren estudios técnico-económicos minuciosos sobre el comportamiento de cada uno de los catalizadores, en las condiciones elegidas para su operación. Estos estudios salen del alcance del presente trabajo, por lo que para ejemplificar los beneficios que se obtendrían al alquilar con propileno el benceno del reformado utilizando F/Al₂O₃, se eligió el sólido LRF-20.

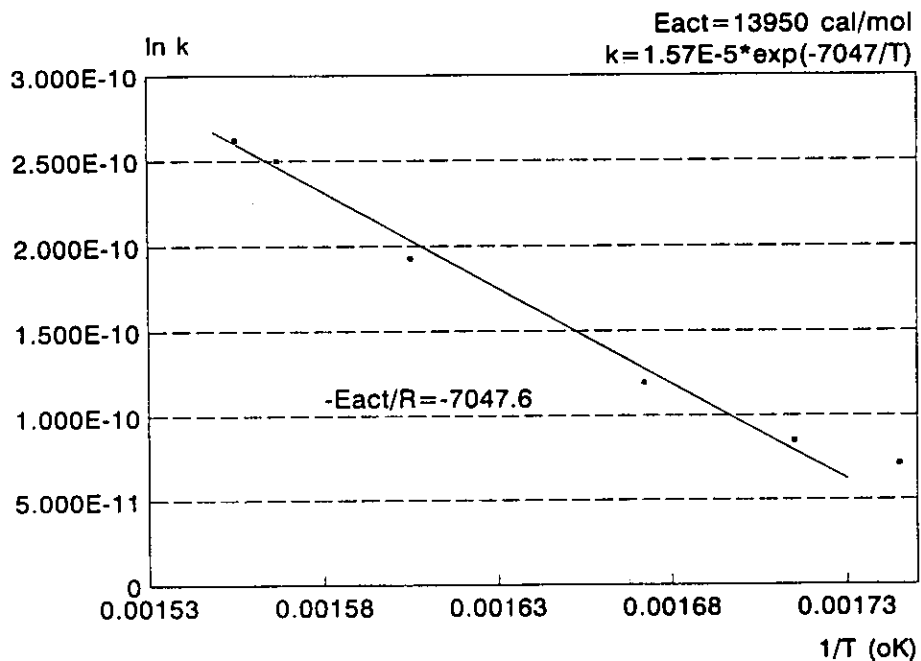


Figura 7.4. Cálculo de la energía de activación para la reacción de alquilación del benceno con propileno.

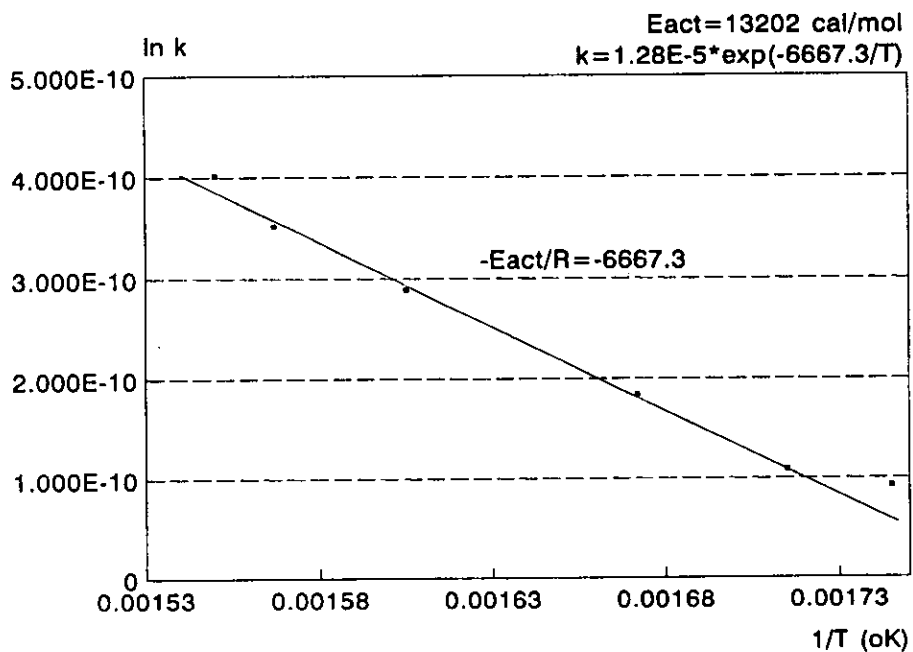


Figura 7.5. Cálculo de la energía de activación para la reacción de ciclización del propileno.

La selección de las condiciones de reacción y el tipo de reactor a utilizar en una potencial unidad de alquilación a nivel industrial, está basada en los siguientes criterios:

- a). Obtener una conversión de C_6H_6 del orden del 50%.
- b). Reducir al máximo la formación de carbón sobre el catalizador.
- c). Evitar la formación de productos de oligomerización, ya que éstos incrementan el grado de insaturación de las gasolinas.
- d). Evitar la formación de compuestos dialquilados de benceno.
- e). Disminuir al máximo las recirculaciones.

En base a lo discutido en la sección 3.2, el equilibrio de la reacción de alquilación hacia la formación de cumeno se verá favorecido al trabajar a altas presiones, ya que ésta es una reacción que ocurre con disminución en el número de moles. Lo anterior es claramente visible en la Figura 7.6, en la cual se grafican las conversiones del benceno en el equilibrio, a diferentes presiones de trabajo. Como se observa en la gráfica, en presencia de reactivos puros, aumentando la presión de 3 a 9 kg/cm^2 se puede incrementar hasta en un 20% el techo termodinámico. A presiones superiores, los incrementos en la conversión no son tan importantes.

De lo anteriormente expuesto, resulta que la reacción de alquilación es conveniente llevarla a cabo a presiones superiores a las utilizadas durante la evaluación catalítica de las F/Al_2O_3 . Del comportamiento observado en la Figura 7.6, se podría pensar que sería deseable operar el reactor a una presión de 9 kg/cm^2 . Con el objeto de evaluar el comportamiento de los sólidos desarrollados en este trabajo a presiones superiores y de realizar la validación de las ecuaciones de rapidez obtenidas en la sección 7.2.2, se realizaron una serie de experimentos en el equipo de alta presión, cuyo diagrama se presentó en la Figura 4.2.

En la Tabla 7.2 se presentan las condiciones de reacción seleccionadas y las conversiones obtenidas y calculadas, debido a que el benceno fue alimentado saturando una corriente de N_2 , no fue posible incrementar más la presión de operación, ya que la relación molar C_3H_6/C_6H_6 aumentaba dramáticamente, sin embargo, las condiciones de operación alcanzadas y los resultados reportados nos permiten asegurar la estabilidad del catalizador y validar el comportamiento de las ecuaciones de rapidez.

Al igual que en la evaluación a baja presión, se observó que a las condiciones seleccionadas, básicamente se obtienen sólo el cumeno y el metilciclopentano como productos, si bien es cierto que en los cromatogramas se observan otros picos entre los del benceno y el propileno, éstos no representan más del 1% del total de las áreas integradas. Sin embargo, es importante comentar que la

intensidad de estos picos fue mayor conforme la relación molar C_3H_6/C_6H_6 aumentó. El balance de masa global del sistema, el de anillos bencénicos y el de compuestos alifáticos, en ninguna de las experiencias reportó diferencias mayores al 1.5%.

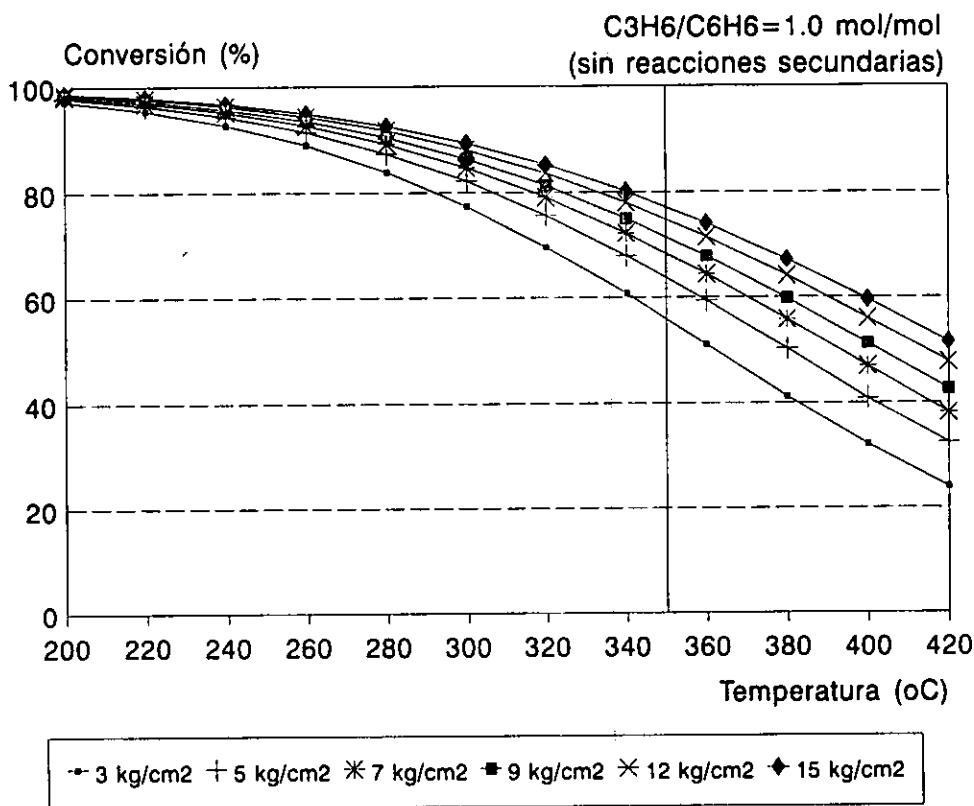


Figura 7.6. Efecto de la presión de trabajo sobre la conversión del benceno, en el equilibrio, para la reacción de alquilación con C_3H_6 .

Una vez validado el modelo obtenido en la sección 7.2.2, se procedió a simular la evolución que a lo largo de una cama catalítica de 5200 kg presentarían las conversiones de benceno y propileno. La composición utilizada en el cálculo fue la de una potencial corriente de reformado ligero obtenido de la torre fraccionadora de naftas. Se utilizaron diferentes relaciones molares C_3H_6/C_6H_6 , con el objeto de evaluar el impacto de esta variable en el avance de las reacciones. La temperatura considerada en el cálculo fue de 350 °C y la presión de 9 kg/cm². Los resultados se presentan en la Figura 7.7. En ella se puede observar que:

- a). Una mayor C_3H_6/C_6H_6 favorece el avance de las reacciones de alquilación y ciclización.

b). Si se desea alcanzar una conversión de benceno cercana al 50% se debe de trabajar con relaciones C_3H_6/C_6H_6 cercanas a 1.5.

c). Independientemente de la relación utilizada, la conversión de propileno es cercana al 90%.

d). La reacción de alquilación parece alcanzar el equilibrio termodinámico con cualquiera de las relaciones C_3H_6/C_6H_6 utilizadas. El equilibrio se alcanza más rápidamente conforme la relación es mayor.

Tabla 7.2. Evaluación del comportamiento catalítico del LRF-20 en el equipo de alta presión

	(1)	(2)	(3)		
Temperatura (°C)	350	350	350		
Presión abs. (kg/cm ²)	5.4	5.4	6.1		
C_3H_6/C_6H_6 (mol/mol)	2.2	4.1	14.1		
Fracción mol:					
N ₂	0.89	0.875	0.77		
C ₃ H ₆	0.08	0.10	0.215		
C ₆ H ₆	0.03	0.025	0.015		
Peso catalizador (g)	0.15	0.15	0.15		
	Experim.	Simul.	Experim.	Simul.	Experim. Simul.
Conversión C ₆ H ₆ (%)	2.2	1.8	6.29	6.8	12.0 12.09
Conversión C ₃ H ₆ (%)	6.9	6.2	15.7	17.8	27.8 27.8

En base a los resultados alcanzados en la simulación, resulta que se puede aumentar la conversión de benceno hacia cumeno incrementando la $P_{C_3H_6}$. De esta forma, se acelera la reacción de alquilación del benceno, cuya rapidez depende únicamente de la $(P_{C_3H_6})^2$. Sin embargo, también la reacción de ciclización del propileno se ve acelerada al aumentar la $P_{C_3H_6}$. Considerando que esta reacción genera principalmente metilciclopentano y que este, el MCP, tiene un RONC/MONC de 89.3/81.0, no está restringido ecológicamente y no posee una elevada PVR [5,6,7], resulta evidente que para nuestros propósitos será más conveniente trabajar con relaciones de $P_{C_3H_6}/P_{C_6H_6}$ relativamente altas, ya que de esta manera se logra la disminución del benceno en el reformado por dos vías: a través de la alquilación y de la dilución por la formación del metilciclopentano.

Lo hasta aquí expuesto nos obliga a buscar un compromiso, no sólo entre la producción de MCP y la de cumeno, sino también entre la disminución del benceno en la

gasolina producto del sistema y la estabilidad del catalizador. Considerando que la prueba de carbonización acelerada que se realizó en este trabajo, fue con una relación C_3H_6/C_6H_6 de 5.8 y que no se observaron importantes pérdidas de actividad después de procesar el equivalente a 590 Bls de carga/lb de catalizador, resulta lógico pensar, que en principio, la limitante a nivel industrial será la disponibilidad del propileno en las refinerías, lo cual a su vez estará determinado por los niveles de producción que de esta olefina tengan las unidades FCC. De acuerdo a la capacidad de las plantas FCC y RC de Pemex-Refinación se podría pensar en tener una relación molar C_3H_6/C_6H_6 de 1.5.

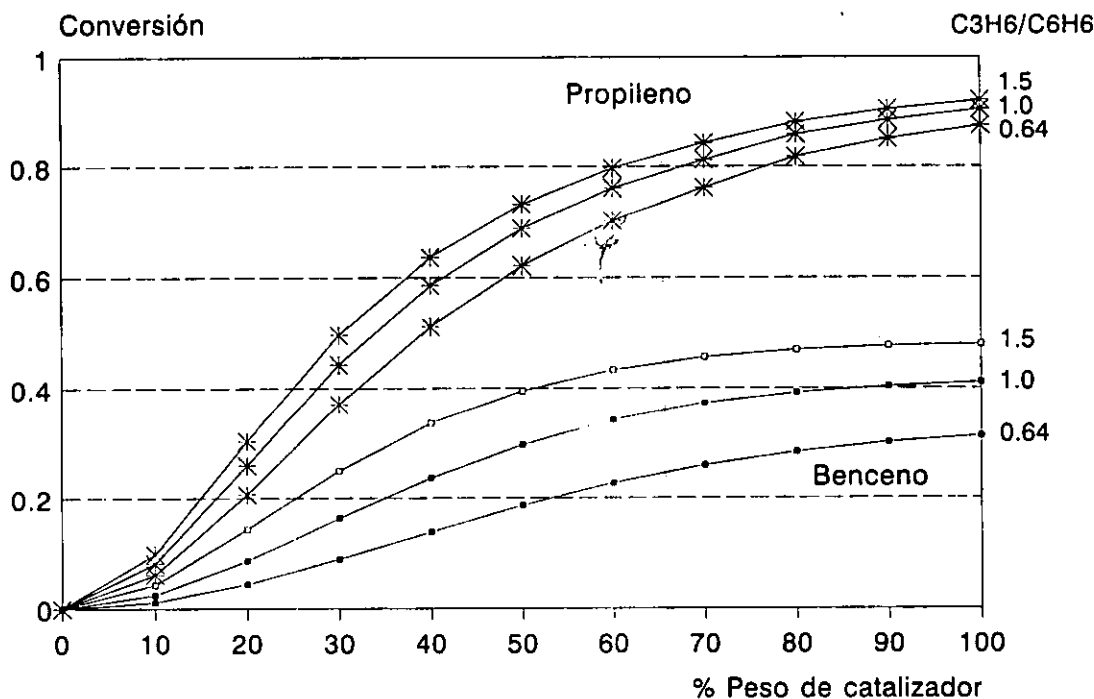


Figura 7.7. Simulación del comportamiento de un reactor isotérmico de alquilación con 5200 kg de catalizador LRF-20.

La temperatura de la cama catalítica es la variable mediante la cual, se puede evitar la formación de las olefinas producto de las reacciones de oligomerización y la presencia de los productos di- y trialquilados. En la sección 6.3.3 se presentó el esquema del sistema de reacción que muy probablemente se tiene, cuando el benceno y el propileno se ponen en contacto dentro de un reactor que tiene F/Al_2O_3 como catalizador, de ahí se desprende, que la presencia de los dialquilados y de las olefinas se puede evitar trabajando a temperaturas superiores a los 350 °C.

Es importante recordar otra similitud que presentan las reacciones que ocurren en nuestro sistema: poseen energías de activación muy parecidas, por lo que al modificar la temperatura, no se mejora de manera importante la selectividad del propileno a cumeno, así como se vio en la sección 6.3.2, incluso, al aumentar la temperatura se corre el riesgo de alcanzar el equilibrio termodinámico de la alquilación y “disparar” aun más la reacción de ciclización, como ocurrió en la primera fase del trabajo experimental. Siendo la alquilación una reacción altamente exotérmica y los reactores industriales adiabáticos, consideramos que una temperatura de entrada al reactor de 350 °C sería la adecuada para nuestro sistema de reacción.

Sin embargo, técnicamente no es conveniente que la reacción tenga lugar en un sólo reactor, ya que siendo ambas reacciones, la alquilación y la ciclización, altamente exotérmicas, conversiones como las alcanzadas en la simulación producirían un aumento en la temperatura de aproximadamente 80 °C, lo que a todas luces no es conveniente, ya que al incrementarse la temperatura de la cama catalítica, el techo termodinámico se ve reducido en forma importante.

Considerando el comportamiento que muestran las curvas de conversión al equilibrio presentadas a lo largo del trabajo, se consideró conveniente limitar el incremento de la temperatura a lo largo del lecho catalítico a 15-20 °C, con el objeto de evitar, que el techo termodinámico para la reacción de alquilación, sea reducido de manera importante. Por lo tanto, es obvio que se requieren varias camas catalíticas para alcanzar las conversiones que se muestran en la Figura 7.6.

En base a lo anterior, se procedió a realizar una simulación bajo las siguientes consideraciones: 1) Los 5200 kg de catalizador se dividieron en 5 secciones, la cantidad de sólido requerido para cada una de las secciones dependió del calor generado por el avance de las reacciones; 2) se realizaron extracciones de calor entre cada cama catalítica, para reducir la temperatura de la corriente hasta 350 °C y 3) se inyectó propileno en la entrada de algunos de los reactores, para disminuir la temperatura de la corriente e incrementar la relación C_3H_6/C_6H_6 y de esta manera maximizar las conversiones de propileno y benceno.

Las condiciones de reacción utilizadas en cada una de las etapas se presentan en la Tabla No 3 y los resultados obtenidos se graficaron en la Figura 7.8. En ellos se aprecia, el efecto que sobre el avance de las reacciones tienen el incremento de la presión parcial del propileno y la disminución de la temperatura entre cada una de las camas catalíticas.

Tabla 7.3. Condiciones de reacción propuestas para una potencial unidad industrial de alquilación.

Condiciones	Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3	Reactor 4	Reactor 5
Temperatura (°C)	350	350	350	350	350
Presión abs. (kg/cm ²)	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3
C ₃ H ₆ /C ₆ H ₆ (mol/mol)	0.64	0.53	0.64	0.51	0.50
Peso catalizador (kg)	780	780	780	1300	1560

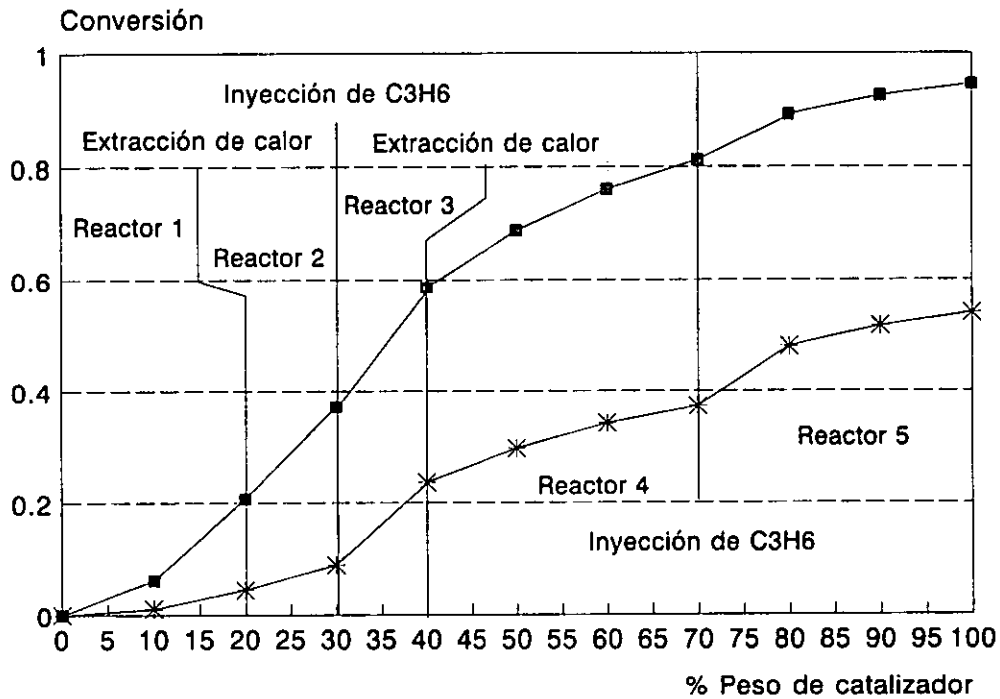


Figura 7.8. Simulación del comportamiento del sistema de alquilación del benceno con propileno utilizando 5200 kg de LRF-20 como catalizador.

7.4.- Esquema propuesto.

En base a lo discutido en este capítulo y a las características del catalizador desarrollado, se puede inferir el diagrama de una potencial planta de alquilación del benceno presente en la gasolina producto de una unidad de reformación catalítica. Es

importante mencionar, que es un esquema primario, cuyo único objetivo es el de mostrar la factibilidad del proceso de alquilación.

En la Figura 7.9 se presenta el diagrama de flujo del esquema propuesto. En la Tabla 7.4 se aprecia un balance de masa de las corrientes importantes y un balance de octano aproximado. En el diagrama se puede ver, que la gasolina reformada caliente y a presión se alimenta a una torre fraccionadora de naftas, de la cual se obtiene el reformado ligero rico en benceno como producto de domo. Este reformado se mezcla con la corriente de propano-propileno procedente de la torre rectificadora de la planta FCC. Posteriormente, se introduce a un tren de calentamiento, cuya fuente de calor son los efluentes de las camas catalíticas, y el cual cumple dos objetivos: 1) extraer el calor producido por las reacciones y 2) aumentar la temperatura de la mezcla C_6H_6 -HC- C_3H_6 carga a la unidad.

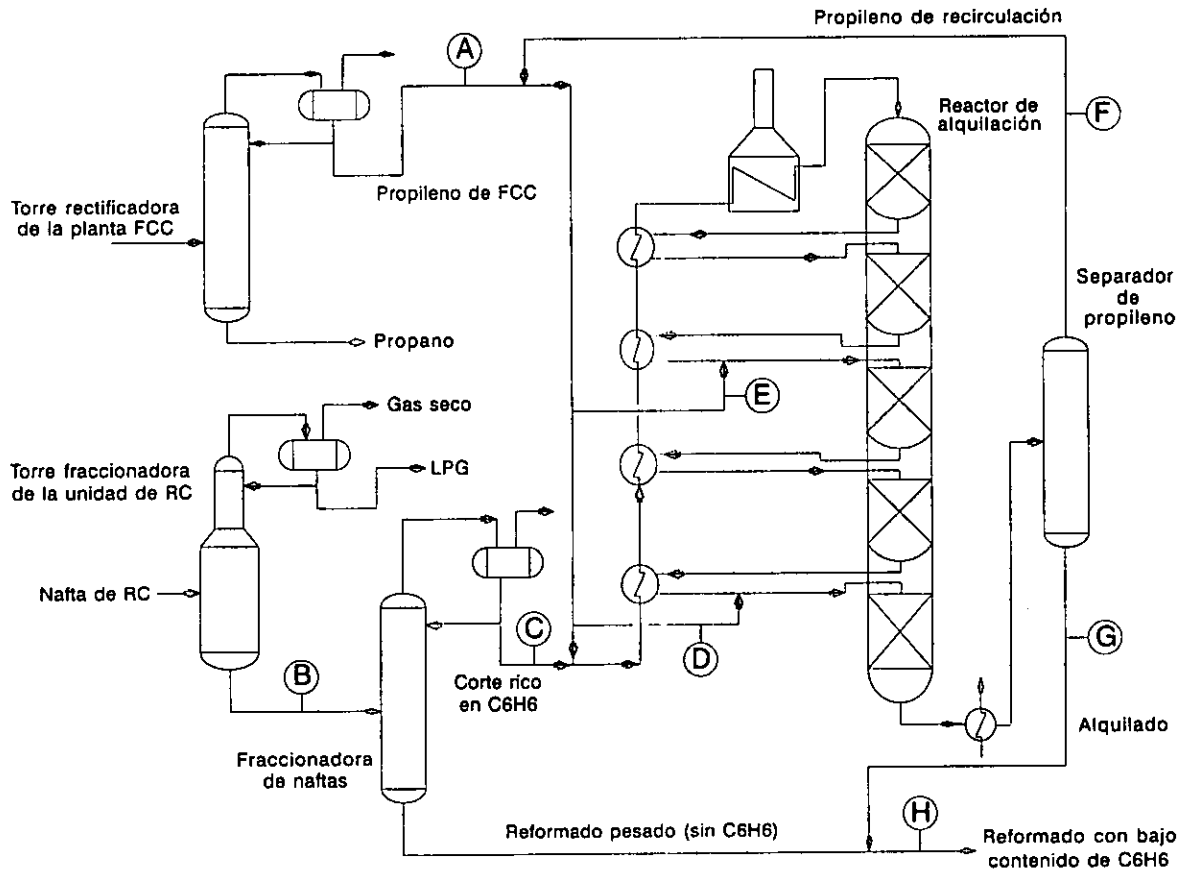


Figura 7.9. Esquema del diagrama de flujo para una potencial planta de alquilación con el catalizador LRF-20 (5600 Bls/día de carga).

Tabla 7.4. Balance de masa de las corrientes de la planta de alquilación esquematizada en la Figura 7.9.

Corriente		Flujo	Índice de octano	Nivel de C ₆ H ₆
		(Bls/día)	(RONC)	(% vol)
C ₃ H ₆ de FCC	A	750	-	0.0
Reformado	B	17000	92	5.0
Reformado ligero	C	5650	71	15.0
C ₃ H ₆	D	85	-	0.0
C ₃ H ₆	E	180	-	0.0
Recirculación de C ₃ H ₆	F	90	-	0.0
Alquilado	G	6330	75	6.3
Reformado+alquilado	H	17680	93.5	2.2

Antes de entrar a la primera cama catalítica, la carga se introduce a un calentador de fuego directo en donde se alcanza la temperatura de reacción. La mezcla de hidrocarburos entra al reactor, y como se comentó anteriormente, después de cada cama catalítica la corriente intercambia calor con la carga y se reintroduce al reactor. Antes de entrar al tercer y quinto estrato de catalizador, la mezcla reaccionante se enriquece con propileno. Finalmente, el efluente del reactor se enfría y se manda a un separador, donde el propileno que no reaccionó, se separa de la gasolina líquida. El propileno puede recircularse al sistema, mientras que el alquilado se mezcla con el reformado pesado y se envía a tanques.

De lo presentado en la Tabla 7.4 y en la Figura 7.9, es importante señalar:

- 1). El incremento en el volumen de gasolina e índice de octano obtenido, lo cual representa una ganancia de aproximadamente 89000 Bls-octano.
- 2). La disminución de benceno alcanzada en la gasolina a tanques, equivalente a una reducción del 56% vol. del benceno inicialmente contenido en el reformado producto de la unidad de RC.
- 3). Una mínima recirculación del C₃H₆, de apenas 90 Bls/día.
- 4). La sinergia existente entre los procesos de reformación catalítica de naftas, desintegración catalítica y alquilación de benceno.

7.5.- Bibliografía.

- 1.-Keesom. W. H. and Kuchar P. C., "Penex and Platforming Synergy for Efficient Naphta Processing and Benzene Control", UOP's publications, Des Plaines Illinois (1995).
- 2.-Williamson J., Fuel Reformulation, september/october (1994) 62.
- 3.-Strâtulă C., Marinoiu V. si Sorescu Gh., "Metode si Programe de Calcul al Proceselor de Distilare, Fractionare si Absorbție", Editura Tehnica, Bucuresti (1976).
- 4.-Superintendencia de Química de R.I.A.M.A. "Características de las corrientes de plantas", Salamanca, Gto., (1993).
- 5.-Little D. M., "Catalytic Reforming", PennWell, Tulsa, (1985).
- 6.-Seymour A., "Reformulate Gasoline: Lessons from America", Oxford Institute, Oxford, (1995).
- 7.-Archer L. J., "Exhausting our Options: Fuel Efficient Cars and the Environment", Oxford Institute, Oxford (1992).

DISCUSION GENERAL Y CONCLUSIONES.

8.- DISCUSION GENERAL Y CONCLUSIONES.

La solución del problema inherente a los altos contenidos de benceno en la gasolina reformada, es parte fundamental de la estrategia desarrollada en la industria de los hidrocarburos. Los estudios y publicaciones presentados en el capítulo 1 revelan la preocupación de esta industria por obtener gasolinas reformadas con menores porcentajes de benceno.

Nuestro trabajo se relaciona con este problema, y de los resultados obtenidos a lo largo de su desarrollo se puede desprender lo siguiente:

Los estudios de simulación de los reactores catalíticos que actualmente se emplean en las plantas reformadoras de naftas, revelan que no es posible inhibir la formación del benceno sólo a través de modificaciones en las condiciones de reacción. La disminución de este aromático en el producto reformado, a través de esta vía, es insuficiente para cumplir con las nuevas restricciones ecológicas impuestas a las gasolinas reformuladas.

Una disminución significativa del benceno en el reformado se logra utilizando una nafta de alimentación que no contenga nafténicos C_6 (ciclohexano y metilciclopentano) y benceno. Sin embargo, esta opción sólo es aplicable a esquemas en los cuales no exista una necesidad apremiante de gasolina de alto octano e hidrógeno, lo cual no obedece a la realidad de nuestro país, en donde resulta incosteable, ya que implica una importante disminución en el volumen de producción de gasolina con alto octano y por lo tanto, también de hidrógeno, compuesto que se ha convertido en la piedra angular de la política ecológica, por su importancia en el hidrotreamiento de otras fracciones del petróleo, como son los diesel y combustibles.

Por lo anterior, se plantea la propuesta de transformar el benceno producido en los reactores de las unidades de reformación catalítica de naftas mediante una reacción posterior: la alquilación selectiva con propileno. La decisión de utilizar esta olefina como agente alquilante, se basó en un estudio de disponibilidad realizado en las refinerías de Pemex-Refinación.

En base a la naturaleza de la reacción de alquilación de los aromáticos con olefinas, se eligió realizar el estudio de alquilación del benceno con propileno, utilizando un sólido, al cual se le pudiera modificar a voluntad la fuerza, la densidad y la naturaleza de sus sitios ácidos: El catalizador seleccionado, desarrollado y preparado, la alúmina fluorada, mostró actividad y estabilidad satisfactorias.

Sobre el comportamiento catalítico de la alúmina fluorada se pueden señalar los siguientes aspectos:

- Al depositar el flúor sobre la alúmina ocurren una serie de modificaciones químicas y estructurales, que la transforman de un sólido inerte, en un catalizador para la alquilación de benceno con propileno.

- La actividad catalítica que presentan las F/Al_2O_3 está directamente relacionada con la presencia de los sitios ácidos de naturaleza protónica, Brönsted, que se desarrollan sobre la superficie del sólido cuando se deposita el flúor sobre la alúmina. La actividad de las F/Al_2O_3 aumenta conforme la fuerza y el número de estos sitios ácidos crece, lo cual ocurre al incrementarse el contenido de flúor.

- A niveles de flúor menores al 3%, el halógeno se deposita sobre la $\gamma-Al_2O_3$ sustituyendo los grupos $OH(-)$ que ésta presenta en su superficie, sin embargo, a %F mayores a 3 se detectan la presencia de estructuras cristalinas hidratadas del tipo $AlF_3 \cdot nH_2O$ y $AlF_{(3-x)}(OH)_x$, las cuales indican, que a partir de estos niveles de fluoración, el halógeno no se deposita formando una monocapa sobre la alúmina.

- La reacción de alquilación ocurre tanto sobre la alúmina como sobre la superficie de las estructuras cristalinas desarrolladas, tanto la alúmina como los cristales de $AlF_3 \cdot nH_2O$ y $AlF_{(3-x)}(OH)_x$, presentan grupos $OH(-)$ superficiales, que desarrollan acidez de tipo Brönsted, con la fuerza suficiente para que tenga lugar la reacción de alquilación del benceno con propileno. El hecho de que la reacción de alquilación también ocurra sobre la superficie de los compuestos cristalinos que se forman sobre la alúmina, es una importante contribución en el esclarecimiento del papel que estas estructuras tienen en el comportamiento catalítico de las F/Al_2O_3 .

Respecto a las principales reacciones que se presentan cuando se utiliza la F/Al_2O_3 como catalizador se puede señalar lo siguiente:

- Las dos reacciones preponderantes, la alquilación de benceno y la ciclización del propileno, son paralelas y tienen una etapa inicial común: la formación del ion carbonio a partir de la protonación de la olefina.

- La acidez que presentan las F/Al_2O_3 , permite el desarrollo de la reacción de alquilación del benceno, sin embargo, esta acidez no es suficiente para que el propileno alquile el resto de los compuestos alifáticos que acompañan al benceno en una corriente de reformado ligero. Esta propiedad que presentan las alúminas fluoradas, les confiere una singular importancia, ya que el resto de los hidrocarburos que acompañan al

benceno se comportan como inertes en el reactor de alquilación y por lo tanto conservan sus propiedades antidetonantes.

- Para evitar la polialquilación del benceno se requiere que la reacción tenga lugar en condiciones tales en que la dialquilación este termodinámicamente desfavorecida, esto es, dentro de un rango de temperaturas comprendido entre los 350-415 °C. En estas condiciones, el benceno forma únicamente propilbenceno.

- La polialquilación del benceno sólo puede ser inhibida mediante la restricción de operar en el intervalo de 350 a 415 °C, tal y como lo establece el estudio termodinámico.

- La rapidez de las reacciones de alquilación del benceno y la ciclización del propileno dependen principalmente de la presión parcial de la olefina en el sistema, el estudio cinético sugiere que la reacción de alquilación es de orden cero con respecto al benceno.

- La formación de carbón sobre la superficie de las alúminas fluoradas se incrementa conforme el %F depositado es mayor, sin embargo, la formación del carbón no parece afectar la actividad del catalizador, el cual, indiferentemente del %F depositado, mostró una buena estabilidad.

Por último, en la perspectiva de lograr una aplicación a nivel industrial del catalizador desarrollado, se realizaron los primeros cálculos sobre una propuesta de modificación del proceso de RC. Esta propuesta, que reúne buen número de los conocimientos adquiridos a lo largo del trabajo, permite sentar las bases para un posterior desarrollo de la ingeniería del proceso. Para ello sería aconsejable, que se continuara este trabajo con una etapa de experimentación a nivel de planta piloto.