

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **Estudio comparativo de la dimerización de olefinas ligeras sobre catalizadores ácidos**

Presentado ante la Ilustre

Universidad Central de Venezuela

Por el Br. Sandoval G., Alfredo A.

Para optar al Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, 2015

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **Estudio comparativo de la dimerización de olefinas ligeras sobre catalizadores ácidos**

TUTOR ACADÉMICO: Dr. Luis García

TUTOR INDUSTRIAL: Ing. Albania Villarroel / Dr. Félix Avendaño

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por el Br. Sandoval G., Alfredo A.  
Para optar al Título  
de Ingeniero Químico

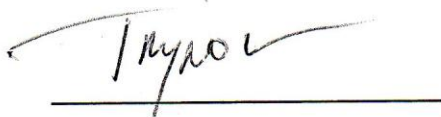
Caracas, 2015

Caracas, febrero de 2015

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller Alfredo Sandoval, titulado:

**“Estudio comparativo de la dimerización de olefinas ligeras sobre catalizadores ácidos”**

Considerando que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.



Prof. Trino Romero

Jurado



Prof. Luis García

Tutor Académico



Prof. Carmen López

Jurado



Albania Villarroel

Tutor Industrial

Sandoval G., Alfredo A.

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA DIMERIZACIÓN DE OLEFINAS  
LIGERAS SOBRE CATALIZADORES ÁCIDOS**

**Tutor Académico: Prof. Luis García. Tutor Industrial: Ing. Albania  
Villarroel Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería  
Química. Año 20014, 264 p.**

Palabras Claves: Dimerización, olefinas, resinas, octanajes, catalizadores, dímeros, zeolita tipo Beta sintetizada, arcilla comercial.

**Resumen.** Las directrices en todo el mundo en lo que a las gasolinas se refiere están direccionadas a un alto número de octano y a la reducción de las emisiones contaminantes, para ello se requiere la producción de gasolinas reformuladas, esto implica incorporar a las gasolinas corrientes compuestos mejoradores como el alquilato; el proceso de dimerización de olefinas resulta una alternativa para la obtención de compuestos que, posteriormente a ser hidrogenados, puedan ser adicionados al pool de gasolinas para mejorar su octanaje. El proceso de dimerización es la unión controlada de alquenos idénticos para dar alquenos superiores útiles; los productos obtenidos se denominan dímeros. El objetivo general de este trabajo especial de grado es estudiar el proceso de dimerización de olefinas ligeras sobre catalizadores ácidos de diferente naturaleza, siendo los catalizadores empleados: resina comercial, zeolita tipo beta sintetizada en PDVSA INTEVEP y arcilla comercial. A condiciones típicas de operación;  $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P=1\text{ atm}$ , velocidad espacial= $20\text{ h}^{-1}$  y empleando una carga rica en olefinas  $\text{C}_5$  se obtuvo que el catalizador que presenta mejor rendimiento hacia los dímeros  $\text{C}_{10}$  es la zeolita, siendo este rendimiento aproximadamente de 22 % en peso. Para determinar la influencia de las condiciones de operación sobre los rendimientos de los productos de interés ( $\text{C}_{10}$ ) se empleó como catalizador la resina, y se determinó que las condiciones más favorables para la dimerización de olefinas ligeras fueron  $T=50\text{-}80\text{ }^{\circ}\text{C}$  y velocidad espacial  $=30\text{ h}^{-1}$ . Las zeolitas BEA-INT 01 y BEA-INT 02 presentaron acidez de 0,63 meq/g y 0,36 meq/g respectivamente, mientras que la relación Si/Al para la zeolita y la arcilla fueron 44,79 y 0,36 respectivamente.

## ÍNDICE GENERAL

## ÍNDICE GENERAL

<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	<b>viii</b>
<b>INDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>x</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO I: FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN</b> .....	<b>2</b>
I.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	2
I.2. ANTECEDENTES.....	3
I.3. OBJETIVOS .....	6
I.3.1 Objetivo General.....	6
I.3.2 Objetivos Específicos .....	6
<b>CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>7</b>
II.1. PROCESO DE DIMERIZACIÓN DE OLEFINAS .....	7
II.2. MECANISMO GENERAL DE DIMERIZACIÓN DE OLEFINAS ...	7
II.3. VARIABLES DEL PROCESO QUE INFLUYEN EN LA ACTIVIDAD Y LA SELECTIVIDAD CATALÍTICA.....	8
II.3.1 Temperatura .....	8
II.3.2 Presión.....	8
II.3.3 Velocidad espacial .....	9
II.4. CATALIZADORES .....	9
II.4.1 Resinas orgánicas sintéticas .....	9
II.4.2 Zeolitas.....	10
II.4.3 Arcillas.....	11
II.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	12
II.5.1 Método de acoplamiento inductivo de plasma (ICP).....	12
II.5.2 Difracción de rayos X .....	12
II.5.3 Adsorción de Piridina seguido por Espectrofotometría IR.....	13
II.5.4 Adsorción de Nitrógeno (Análisis B.E.T.).....	14
<b>CAPÍTULO III: MARCO METODOLÓGICO</b> .....	<b>16</b>
III.1. Montaje experimental .....	16

## ÍNDICE GENERAL

III.2. Reactivos utilizados:.....	16
III.3. Funcionamiento de la unidad experimental .....	17
III.4. Análisis de los productos gaseosos.....	18
III.5. Análisis de los productos líquidos.....	18
III.6. Funcionalización e intercambio de los catalizadores .....	20
III.6.1 Funcionalización de la arcilla.....	20
III.6.2 Intercambio iónico de la zeolita .....	21
III.6.3 Funcionalización de la resina. ....	22
III.7. Pruebas Catalíticas.....	22
III.8. Arranque de la planta.....	22
III.8.1 Carga del reactor .....	22
III.8.2 Prueba de fuga .....	23
III.8.3 Secado del catalizador .....	23
III.9. Operación.....	23
III.10. Estudio de la influencia de las condiciones de operación.....	23
III.11. Caracterización físico – química de los sólidos empleados.....	24
<b>CAPÍTULO IV: RESULTADO Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>25</b>
IV.1. Estudio termodinámico de las reacciones involucradas en el proceso de dimerización de olefinas ligeras .....	25
IV.2. Evaluaciones preliminares - Pruebas catalíticas a escala banco .....	26
IV.2.1 Efecto del tipo de catalizador sobre la conversión de $C_5^=$ .....	27
IV.2.2 Efecto del tipo de catalizador sobre los rendimientos de los productos de interés.....	28
IV.2.3 Conversión de $C_5^=$ empleando la zeolita BEA-INT 01 y una molécula modelo como reactivo .....	30
IV.3 Pruebas catalíticas a escala micro .....	32
IV.3.1 Efecto del tipo de catalizador sobre la conversión de $C_5^=$ .....	32
Distribución de los productos .....	33
IV.3.2 Efecto de las condiciones de operación .....	36
Distribución de los productos .....	37
IV.4 Caracterización físico – química de los sólidos empleados.....	47
IV.4.1 Difracción de Rayos X .....	47
IV.4.2 Análisis Químico por IPC.....	49

## ÍNDICE GENERAL

IV.4.3 Acidez Bronsted y Lewis .....	50
IV.4.4 Área Superficial .....	54
<b>CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>60</b>
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>60</b>
<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>61</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>62</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>64</b>
ANEXO 1: Modelos de cálculo .....	64
1.2 Balances de masa.....	65
1.2.1 Balance de masa global .....	65
1.3 Calculo de la conversión global de $C_5^=$ .....	68
ANEXO 2: Calculo del área superficial .....	69
ANEXO 3: Estudio termodinámico .....	70
ANEXO 4: Tablas de resultados .....	73
4.1 Efecto de la temperatura de reacción.....	73
4.2 Efecto de la Velocidad Espacial.....	77
4.3 Efecto de la acidez.....	80
ANEXO 5: Acidez Bronsted y de Lewis por adsorción de piridina .....	83
ANEXO 6: Lista de los compuestos identificados en las pruebas catalíticas	

## ÍNDICE DE TABLAS

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de operación con la que se efectuaron las pruebas catalíticas .....	23
Tabla 2. Estudio de la influencia de las condiciones de operación .....	24
Tabla 3. Condiciones típicas de operación para la determinar el efecto del tipo de catalizador sobre los rendimientos de los productos de interés.....	27
Tabla 4. Caracterización de la corriente C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> de refinería empleada como alimentación .....	27
Tabla 5. Relación Si/Al presente en los catalizadores .....	50
Tabla 6. Resultados de la acidez obtenida a través de la técnica de adsorción de piridina por espectrofotometría infrarroja para las zeolitas .....	53
Tabla 7. Resultados de la acidez obtenida a través de la titulación acido-base de la arcilla y la resina.....	53
Tabla 8. Propiedades texturales de los sólidos estudiados .....	56
Tabla 9. Energía libre de formación de los compuestos involucrados en la dimerización de etileno .....	71
Tabla 10. Energía libre de formación de los compuestos involucrados en la dimerización de propileno .....	71
Tabla 11. Energía libre de formación de los compuestos involucrados en la dimerización de butenos.....	72
Tabla 12. Energía libre de formación de los compuestos involucrados en la dimerización de pentenos .....	72
Tabla 13. Energía libre de formación de los compuestos involucrados en la alquilación .....	73
Tabla 14. Rendimientos de los compuestos obtenidos empleando una temperatura de reacción de 50 °C.....	74
Tabla 15. Rendimientos de los compuestos obtenidos empleando una temperatura de reacción de 80 °C.....	75
Tabla 16. Rendimientos de los compuestos obtenidos empleando una temperatura de reacción de 120 °C.....	76
Tabla 17. Rendimientos de los compuestos obtenidos empleando una velocidad espacial de 9,75 h <sup>-1</sup> .....	77
Tabla 18. Rendimientos de los compuestos obtenidos empleando una velocidad espacial de 19,5 h <sup>-1</sup> .....	78
Tabla 19. Rendimientos de los compuestos obtenidos empleando una velocidad espacial de 29,25 h <sup>-1</sup> .....	79
Tabla 20. Rendimientos de los compuestos obtenidos empleando la resina con una acidez de 0,1 M.....	80



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 21. Rendimientos de los compuestos obtenidos empleando la resina con una acidez de 0,85 M.....	81
Tabla 22. Rendimientos de los compuestos obtenidos empleando una zeolita con una acidez de 0,63 meq/g .....	82
Tabla 23. Rendimientos de los compuestos obtenidos empleando una zeolita con una acidez de 0,36 meq/g .....	82
Tabla 24. Acidez Bronsted y Lewis para la zeolita BEA-INT 01 .....	83
Tabla 25. Acidez Bronsted y Lewis para la zeolita BEA-INT 02 .....	83
Tabla 26. Resultados de la titulación ácido-base de la resina y la arcilla .....	84
Tabla 27. Compuestos identificados en las pruebas catalíticas.....	85

## ÍNDICE DE FIGURAS

### INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Dimerización de 2- Penteno .....	7
Figura 2. Esquema general de dimerización de olefinas.....	8
Figura 3. Difractograma típico de una zeolita Beta .....	13
Figura 4. Espectros FITR de adsorción de piridina de los sitios Bronsted y Lewis. .....	14
Figura 5. Isotermas de adsorción .....	15
Figura 6. Diagrama de la planta.....	16
Figura 7. Cromatógrafo Agilent Technologies 6890 N .....	18
Figura 8. Cromatógrafo Agilent Technologies 6890 N integrado con aplicación PIONA .....	19
Figura 9. Rampa de calentamiento para el secado de los sólidos.....	20
Figura 10. Diagrama de la carga del reactor .....	22
Figura 11. Estudio termodinámico de las principales reacciones de dimerización de olefinas ligeras .....	26
Figura 12. Efecto del tipo de catalizador sobre la conversión global de $C_5^=$ - Montaje escala banco.....	28
Figura 13. Rendimientos hacia los productos obtenidos para los diferentes tipos de catalizadores – Montaje escala banco .....	29
Figura 14. Comparación de la conversión de $C_5^=$ empleando la carga real y una carga modelo .....	30
Figura 15. Rendimientos hacia los productos de interés empleando la zeolita BEA-INT 01 para la prueba con la carga modelo y carga real. ....	31
Figura 16. Efecto del tipo de catalizador sobre la conversión global de $C_5^=$ - Montaje escala micro .....	32
Figura 17. Efecto de la zeolita del tipo de catalizador sobre los rendimientos de los productos de interés - Montaje escala micro.....	34
Figura 18. Efecto del tipo de catalizador sobre la selectividad del proceso .....	35
Figura 19. Efecto de la temperatura sobre la conversión global de $C_5^=$ empleando la resina M-31 .....	36
Figura 20. Distribución de productos olefinicos para diferentes valores de temperatura empleando la resina M-31.....	38
Figura 21. Efecto de la temperatura sobre la selectividad del proceso .....	39
Figura 22. Efecto de la velocidad espacial sobre la conversión global de $C_5^=$ empleando la resina M-31 .....	40
Figura 23. Distribución de productos olefinicos para diferentes valores de velocidad espacial empleando la resina M-31.....	41
Figura 24. Efecto de la velocidad espacial sobre la selectividad del proceso .....	42
Figura 25. Efecto de la acidez sobre la conversión global de $C_5^=$ empleando la resina M-31.....	43

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 26. Efecto de la acidez sobre la conversión global de $C_5^-$ empleando la zeolita BEA-INT.....	44
Figura 27. Distribución de productos olefinicos para diferentes valores de acidez empleando la resina M-31 .....	45
Figura 28. Distribución de productos olefinicos para diferentes valores de acidez empleando las zeolitas .....	46
Figura 29. Difractograma de rayos X de la zeolita sintetizada por PDVSA INTEVEP y el patrón de referencia .....	48
Figura 30. Difractograma de rayos X de la arcilla comercial y el patrón de referencia.....	49
Figura 31. Espectros de la piridina absorbida para las zeolitas.....	51
Figura 32. Acidez Bronsted de las zeolitas BEA-INT 01 y BEA-INT 02 en función de la temperatura.....	52
Figura 33. Acidez Lewis de las zeolitas BEA-INT 01 y BEA-INT 02 en función de la temperatura.....	52
Figura 34. Isotermas de adsorción de nitrógeno para la zeolita BEA-INT 01 sin usar, usada y regenerada .....	54
Figura 35. Isotermas de adsorción de nitrógeno para la zeolita BEA-INT 02 sin usar, usada y regenerada .....	55
Figura 36. Isotermas de adsorción de nitrógeno para la arcilla sin usar, tratada y usada .....	57
Figura 37. Isotermas de adsorción de nitrógeno para la resina sin usar, tratada y usada .....	58
Figura 38. Esquema simplificado del proceso de dimerización de olefinas ligeras .....	65
Figura 39. Transformada B.E.T. en función de la presión relativa .....	69

## INTRODUCCIÓN

## INTRODUCCIÓN

El proceso de dimerización es la unión controlada de alquenos para dar alquenos superiores útiles en la industria petroquímica, y últimamente han ganado visibilidad dada la potencialidad de ser empleados como productos de partida para la obtención de gasolinas de alto octanaje (Yusfera, 1995).

Debido a la necesidad de obtener compuestos de alto octanaje para adicionarlos al pool de gasolina, se buscan procesos alternativos que eviten el uso de compuestos tóxicos y corrosivos; se plantea entonces el proceso de dimerización de olefinas ligeras sobre catalizadores ácidos como alternativa para la obtención de compuestos que, una vez hidrogenados, puedan ser adicionados al pool de gasolinas para mejorar su octanaje.

En el presente trabajo se abordó, el proceso de dimerización de olefinas ligeras sobre catalizadores ácidos de diferente naturaleza. Principalmente se examinó la influencia en la selectividad y en la conversión global de los siguientes factores: temperatura, presión, velocidad espacial y acidez del catalizador.

Este trabajo está estructurado en cinco capítulos, en el capítulo I se encuentran los fundamentos de la investigación, en el capítulo II se muestran los aspectos teóricos que lo sustentan, en el capítulo III se presenta la metodología empleada para la investigación, el capítulo IV contiene la presentación y discusión de resultados de las diferentes evaluaciones realizadas; finalmente en el quinto capítulo se exponen las conclusiones y recomendaciones emanadas de la realización de esta investigación.

## CAPÍTULO I: FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

### I.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las directrices en todo el mundo en lo que a las gasolinas se refiere están direccionadas a la reducción de las emisiones de vapor y una combustión más completa, para ello se requiere la producción de gasolinas reformuladas. Esto implica eliminar algunos componentes de las gasolinas corrientes e incorporar alquilato, para mantener el número de octano y favorecer una combustión limpia. Para este propósito, los compuestos oxigenados y parafinas muy ramificadas, como las presentes en el alquilato, juegan un papel importante como componentes de la gasolina. (Klages, 2006).

El alquilato es particularmente conveniente por su alto número de octano (90–96), la baja volatilidad, la ausencia de azufre y de compuestos aromáticos (Fieser, 1998); sin embargo, para la obtención convencional del mismo se emplean catalizadores ácidos líquidos como el ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), ácido fluorhídrico (HF) y ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), que generan problemas en la salud de los operarios, son altamente corrosivos y causan contaminación ambiental por su disposición final. Debido a la necesidad de obtener compuestos de alto octanaje para adicionarlos al pool de gasolina, se buscan procesos alternativos que eviten el uso de compuestos tóxicos y corrosivos; se plantea entonces el proceso de dimerización de olefinas ligeras sobre catalizadores ácidos como alternativa para la obtención de compuestos que posteriormente a ser hidrogenados puedan ser adicionados al pool de gasolinas para mejorar su octanaje.

La dimerización de olefinas ligeras ofrece nuevas tecnologías atractivas para obtener productos útiles como componentes de la gasolina; las tecnologías se caracterizan tanto por los bajos costos de inversión como por la alta calidad del producto. (Klages, 2006).

## FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

Como resultado de este estudio se pretende determinar el efecto del tipo de catalizador sobre los rendimientos hacia los productos de interés en el proceso de dimerización de olefinas ligeras a condiciones típicas de operación, además de la influencia de las condiciones de operación.

### I.2. ANTECEDENTES

Gellert y Ziegler (1954). Estudiaron el método para la dimerización de hidrocarburos orgánicos insaturados con más de dos átomos de carbono en su molécula. Estos fueron dimerizados a través del calentamiento del hidrocarburo en un rango de temperatura de 80-250°C aproximadamente, en presencia de hidruros o ciertos compuestos orgánicos de aluminio, además de otros elementos de la tabla periódica (galio, indio y berilio), que actúan como agentes excepcionalmente eficaces para la formación de dímeros de estos hidrocarburos. La reacción se puede llevar a cabo a presión atmosférica. Cualquier hidrocarburo insaturado que tenga más de dos átomos de carbono en la molécula se puede utilizar para formar los dímeros. Encontraron que las  $\alpha$ -olefinas reaccionan más rápidamente que las olefinas que tienen el doble enlace en la posición intermedia.

Marchionna y Tagliabue (2001), estudiaron un procedimiento para la producción de hidrocarburos con alto octanaje a partir de fracciones de hidrocarburos que contenían isobuteno, empleando un proceso de dimerización selectiva con catalizadores ácidos. La reacción de dimerización se llevó a cabo en un reactor tubular, usando una alimentación con isobuteno en cantidades menores a 20% en peso, que operó en un rango de temperatura de 30 a 120 ° C, y a una presión entre 2-5 atm. La mezcla obtenida puede entonces ser hidrogenada con los métodos convencionales para obtener un producto con nuevas características mejoradas de octano. El uso de un reactor tubular permite retirar el calor tan pronto como se forma, asegurando un control óptimo de la temperatura de reacción, lo cual evita reacciones de auto-condensación de las olefinas lineales. El procedimiento se puede aplicar principalmente a los cortes que contienen isobutano, isobuteno, n-butano y n-butenos.

## FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

Marchionna y Colaboradores (2001), estudiaron un procedimiento para la dimerización de hidrocarburos  $C_5^=$ , para ello emplearon como catalizador una resina de intercambio. Concluyeron que el uso de la resina como catalizador reduce al máximo la oligomerización, además concluyeron que a condiciones óptimas de operación;  $T=60^{\circ}C$  y velocidad espacial= $4h^{-1}$  la selectividad hacia los dímeros  $C_{10}^=$  fue entre (92-93) %, los productos hidrogenados obtenidos presentaron alto número de octanaje RON= 105, MON=85.

Dakka y colaboradores (2005), estudiaron el procedimiento para obtener trimetilpenteno, mediante un proceso en el cual se pone en contacto una alimentación olefínica que contiene isobuteno y n-buteno, utilizando como catalizador una zeolita beta en condiciones que permita la dimerización selectiva de isobuteno a trimetilpenteno. Los trimetilpentenos representan al menos 80% de los dímeros formados tales selectividades para trimetilpenteno se pueden lograr a temperaturas moderadas, entre 50 y 80 ° C.

Matti y Purola (2007), estudiaron la dimerización de isobuteno utilizando una resina de intercambio con un polímero de estireno, reticulado con divinilbenceno y cualquier grupo ácido. Se encontró que la resina de intercambio minimiza la oligomerización y la polimerización de olefinas, de esta forma evita la reducción de la actividad del catalizador, por lo tanto el catalizador presenta una vida útil más larga, y una mayor selectividad.

Tecnología ALPHABUTOL (Dimerización de etileno).

En 1987 Axens comercializó la primera planta ALPHABUTOL en Tailandia, con una capacidad de 3,000 toneladas por año. Por medio de esta tecnología se obtiene 1- buteno a partir de la dimerización de etileno, empleando catalizadores clásicos de polimerización, como el trietilaluminio. Las condiciones para llevar a cabo la dimerización de etileno en base a esta tecnología son;  $T= (50-60)^{\circ}C$ ,  $P= (15-20)$  atm, con lo cual se obtienen conversiones de 80%, además de una selectividad

## FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

hacia 1-buteno de 90% en peso, la reacción es llevada a cabo en fase líquida (Wan, 2013).

Tecnología NExOCTANE™.

Por medio de esta tecnología se obtiene iso-octano (2, 2, 4 trimetilpentano) a partir de la hidrogenación de los dímeros obtenidos de la dimerización de isobutileno. El proceso NExOCTANE™ es adecuado para una amplia variedad de materias primas, incluyendo corrientes C<sub>4</sub> de refinerías, corrientes de FCC y de plantas de olefinas. Las condiciones para llevar a cabo la dimerización de isobutileno en base a esta tecnología son: T= 80°C, P= 1 atm (Wan, 2013).

Tecnología ABB Lummus.

La dimerización de etileno para producir 2-butenos se practica comercialmente y se puede utilizar como una fuente de la materia prima para la producción de propileno a través de la Tecnología de Conversión de Olefinas (OCT) de la empresa ABB Lummus. En el uso comercial, la reacción de dimerización de etileno para formar 2 -butenos es una reacción en fase líquida homogénea. Sus condiciones de reacción generalmente implican una temperatura de aproximadamente 140 ° C y una presión que varía de 100 a 600 psig (Wan, 2013).



## I.3. OBJETIVOS

### I.3.1 Objetivo General

Estudiar el proceso de dimerización de olefinas ligeras sobre catalizadores ácidos de diferente naturaleza.

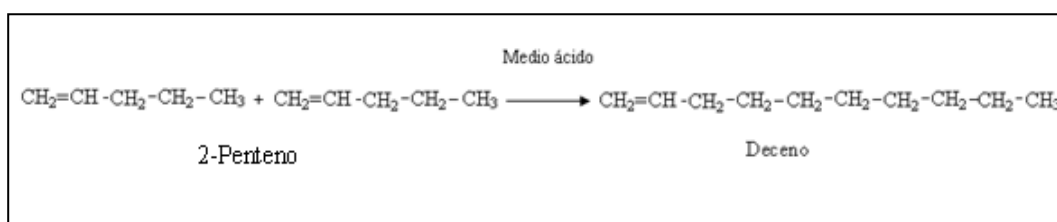
### I.3.2 Objetivos Específicos

1. Determinar el efecto del tipo de catalizador sobre los rendimientos de los productos de interés en el proceso de dimerización de olefinas ligeras a condiciones típicas de operación.
2. Determinar el efecto del tipo de catalizador sobre la selectividad hacia los productos de interés en el proceso de dimerización de olefinas a condiciones típicas de operación.
3. Seleccionar el catalizador de mayor interés, en base a su actividad y selectividad hacia los productos de interés.
4. Determinar la influencia de las condiciones de operación sobre los rendimientos de los productos de interés.
5. Realizar la caracterización físico-química de los catalizadores empleados.

## CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

### II.1. PROCESO DE DIMERIZACIÓN DE OLEFINAS

Un dímero es una especie química que consiste en dos subunidades estructuralmente similares denominadas monómeros. Los dímeros moleculares se forman habitualmente por la reacción entre dos compuestos idénticos, ejemplo:  $2A \rightarrow A-A$ . En este ejemplo, el monómero "A" se dice que dimeriza para dar el dímero "A-A". La dimerización es un proceso mediante el cual dos moléculas con la misma composición química forman un producto de condensación (Klages, 2006). En la Figura 1, se observa un ejemplo representado por la dimerización del 2-penteno.



Fuente: (Klages, 2006)

**Figura 1.** Dimerización de 2- Penteno

### II.2. MECANISMO GENERAL DE DIMERIZACIÓN DE OLEFINAS

En la Figura 2, se muestra un esquema general del mecanismo de dimerización de olefinas. Es ampliamente aceptado que el mecanismo de dimerización de las olefinas ligeras implica el ataque de un protón al carbono terminal del doble enlace, generando un carbocatión, el cual puede ser primario, secundario o terciario, siendo este último el más estable. Posteriormente el carbocatión reacciona con una olefina presente en el medio para dar el ión dímero correspondiente; Finalmente el ion dímero resultante se estabiliza por reacciones de transferencia de hidrogeno, dando como resultado un dímero de naturaleza olefínica. Cuando se forma el ion dímero, este puede reaccionar con otro alqueno,

## MARCO TEÓRICO

produciendo moléculas de mayor tamaño que afectan la selectividad del proceso de dimerización.

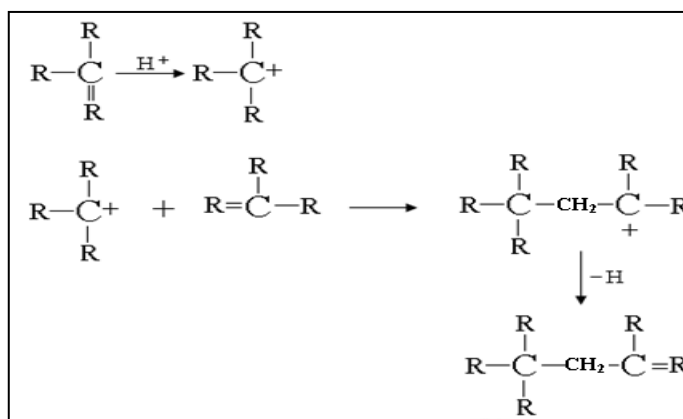


Figura 2. Esquema general de dimerización de olefinas

### II.3. VARIABLES DEL PROCESO QUE INFLUYEN EN LA ACTIVIDAD Y LA SELECTIVIDAD CATALÍTICA

#### II.3.1 Temperatura

Termodinámicamente la dimerización de alquenos se ve favorecida a bajas temperaturas, ya que es una reacción altamente exotérmica. A mayor temperatura, disminuye la selectividad hacia los productos deseados debido a la presencia de reacciones secundarias como la oligomerización y el craqueo (S. H. Mahdaviani, 2012).

#### II.3.2 Presión

La dimerización de alquenos se ve favorecida a altas presiones, el aumento de la presión deriva en un incremento de la conversión del alqueno así como también en la selectividad hacia los productos de interés, lo cual puede atribuirse a que, existe una disminución en el número de moles, por ser una reacción de condensación (S. H. Mahdaviani, 2012).

### **II.3.3 Velocidad espacial**

Para tiempos de contacto cortos predominan las reacciones primarias que proporcionan dímeros; para tiempos largos, aumentan las reacciones secundarias como la oligomerización (S. H. Mahdavi, 2012). Por lo tanto el proceso de dimerización de olefinas se ve favorecido a velocidades espaciales altas.

## **II.4. CATALIZADORES**

Un catalizador se define como una sustancia que afecta la velocidad de una reacción, sin alterarse químicamente (Fogler, 2001). Para el presente estudio se emplearán tres tipos de materiales como catalizador: resinas orgánicas sintéticas, zeolitas y arcillas.

### **II.4.1 Resinas orgánicas sintéticas**

Las resinas sintéticas de intercambio iónico consisten en un polímero reticulado por la acción de agentes entrecruzantes adecuados y con un cierto número de grupos funcionales. En general, las resinas de intercambio iónico están constituidas por polímeros de elevado peso molecular, insolubles, que contienen grupos funcionales capaces de intercambiar iones con una solución (Asmundis y Colaboradores, 2011).

Sus características principales son las siguientes:

- Actúan selectivamente, de forma que pueden preferir un ion sobre otro.
- La reacción de intercambio iónico es reversible, es decir puede avanzar en dos sentidos.
- En la reacción se mantiene la electroneutralidad. Un ion simple se intercambiará por otro ion simple.

### **Funcionalización de resinas**

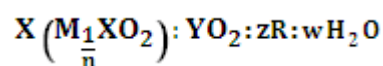
Hay dos formas de obtener una resina de intercambio iónico funcionalizada:

## MARCO TEÓRICO

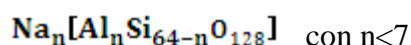
1. Incorporar el grupo funcional durante la polimerización, por ejemplo empleando monómeros ya funcionalizados.
2. Llevar a cabo el proceso de polimerización y después introducir los grupos funcionales sobre la matriz polimérica mediante las reacciones químicas oportunas, como sulfonación o cloración-aminación.

### II.4.2 Zeolitas

El término “Zeolita” fue utilizado inicialmente para designar a una familia de minerales naturales que presentaban como propiedades particulares el intercambio de iones y la desorción reversible de agua. Hoy en día engloba a un gran número de minerales naturales y sintéticos que presentan características estructurales comunes. Ellos constan de un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros  $TO_4$  ( $T = Si, Al, B, Ga, Ge, etc.$ ) unidos entre sí a través de átomos de oxígeno comunes. La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en los cuales se encuentran los eventuales cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. Si se considera el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se accede al espacio intercrystalino, las zeolitas pueden clasificarse en zeolitas de poro extragrande ( $\theta > 9A$ ), de poro grande ( $6A < \theta < 9A$ ), de poro medio ( $5A < \theta < 6A$ ) y de poro pequeño ( $3A < \theta < 5A$ ), dependiendo de si el acceso al interior de los mismos se realiza a través de anillos de 18, 12, 10 u 8 átomos de oxígeno (Giannetto, 1990). La composición química de las zeolitas puede representarse mediante la siguiente fórmula empírica, (Quintero y col, 2012):



En este estudio se utilizará una zeolita tipo Beta, la cual presenta una estructura de poro grande. Su composición química por celda unidad puede expresarse como:



## MARCO TEÓRICO

La estructura de esta zeolita es bastante compleja ya que está formada, al menos por dos polimorfos A y B, los cuales poseen simetrías diferentes (tetragonal y monoclinica). Los dos polimórfos presentan un sistema tridireccional de tres tipos de canales, abiertos a través de 12 miembros, de sección elíptica y perpendicular entre sí, coincidiendo con los tres ejes cristalográficos. En el cruce de estos tres canales existen unas cavidades cuyas dimensiones varían entre 0,9 y 1,0 nm. Los dos canales paralelos a los ejes a y b son rectos y tienen un diámetro medio de 7,6 x 6,4 Å mientras que los canales paralelos al eje tienen un diámetro de 5,5 x 5,5 Å. Sus principales aplicaciones se encuentran en los procesos catalíticos de transformación de hidrocarburos.

### II.4.3 Arcillas

Las arcillas constituyen casi el 70% de la corteza terrestre y la mayor ventaja de estos materiales, aparte de su disponibilidad, es que debido a su estructura laminar, obligan a que una reacción química se produzca en un plano y no en el espacio tridimensional, lo que hace que ésta sea mucho más rápida. Además, la facilidad para modificar sus propiedades adecuándolas a las necesidades concretas de la aplicación a la que son destinadas, justifica su utilización (Laszlo, 1990).

Se define la arcilla como una roca sedimentaria consistente en mezclas de distintos minerales, esencialmente silicatos hidratados de aluminio, hierro o magnesio, junto a diversas impurezas, en forma de partículas cristalinas extremadamente pequeñas y en proporciones variables (Laszlo, 1990).

La estructura cristalina de las arcillas está formada principalmente por dos grupos: grupos de sílice tetraédricos y grupos de alúmina octaédricos. Los grupos del mismo tipo están unidos entre sí hexagonalmente formando capas de tetraedros y octaedros. La estructura final resulta de la condensación de ambas capas para formar las láminas; para ello se comparten los oxígenos (Souza, 1975). En este Trabajo Especial de Grado se empleará una arcilla comercial conocida como GELTONNE II, cuya composición es de 1-5 % cuarzo, sílice cristalina y 60-95% de bentonita modificada.

### II.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### II.5.1 Método de acoplamiento inductivo de plasma (ICP)

La espectroscopía de emisión, que utiliza acoplamiento inductivo de plasma (AIP por sus siglas en español, ICP por sus siglas en inglés), se desarrolló a mediados de los años sesenta como un método rápido, sensible y conveniente para la determinación de metales en muestras. Entre las ventajas de este método se incluyen la capacidad de identificar y cuantificar todos los elementos sin contar el Argón. El método ICP es conveniente para todas las concentraciones incluyendo niveles de ultra trazas a mayores componentes. Los límites de detección son generalmente muy bajos para la mayoría de los elementos con un rango típico de 1 a 100 g/Litro. Probablemente, la mayor ventaja de usar el ICP al necesitar un análisis cuantitativo radica en el hecho de que se puede hacer un análisis de una muestra y determinar todos los elementos que esta contiene, en un corto espacio de tiempo.

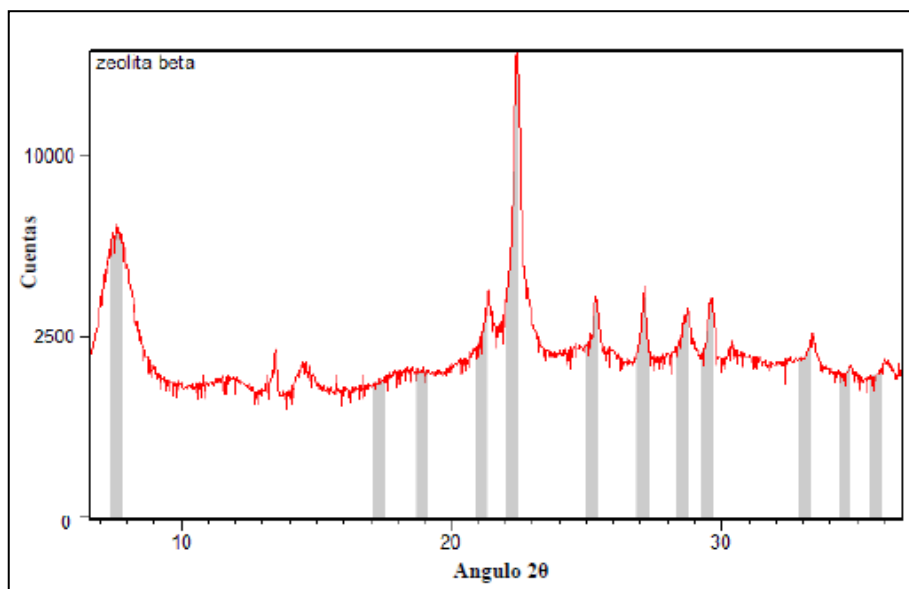
Esta técnica aporta la información correspondiente a la composición elemental de la zeolita y la arcilla, a partir de esta técnica se determinó la relación Si/Al de dichos sólidos.

#### II.5.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se produce al hacer interactuar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina; se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio (Quintero y Col, 2012).

## MARCO TEÓRICO

Este análisis permitió determinar el grado de cristalinidad de los catalizadores, el equipo utilizado para realizar este análisis fue un difractómetro marca PANalytical modelo X'Pert PRO. En la Figura 3, se presenta el difractograma típico de una zeolita tipo beta.



Fuente: (Quintero y col, 2012)

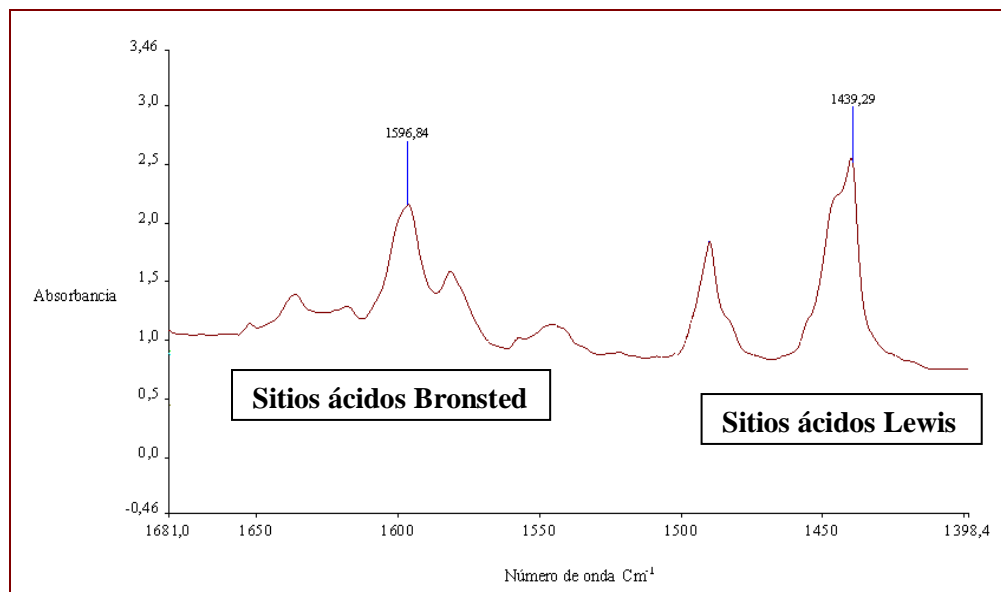
**Figura 3.** Difractograma típico de una zeolita Beta

### II.5.3 Adsorción de Piridina seguido por Espectrofotometría IR

En la espectroscopía infrarroja, la radiación IR pasa a través o es reflejada por una muestra. Parte de la radiación infrarroja es adsorbida por la muestra y otra parte es transmitida o es reflejada. El espectro resultante representa la intensidad de transmisión o absorción, creando una “huella digital” de la molécula. (Treacy M. y Higgins J, 2001). La región del infrarrojo en que se lleva a cabo la técnica es el infrarrojo medio ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ).

Por medio de esta técnica se conoció la acidez Bronsted y Lewis del catalizador. Los análisis se realizaron en un Espectrómetro Infrarrojo marca Perkin-Elmer modelo 1750. En la Figura 4 se observan las bandas características que se emplean para determinar los sitios ácidos Bronsted y Lewis.





**Figura 4.** Espectros FITR de adsorción de piridina de los sitios Bronsted y Lewis.

#### II.5.4 Adsorción de Nitrógeno (Análisis B.E.T.)

La adsorción es una consecuencia del campo de fuerza en la superficie del sólido (adsorbente), el cual atrae las moléculas de gas o vapores (adsorbato). Las fuerzas de adsorción son de dos tipos: físicas y químicas. Las técnicas para la determinación del área superficial de un sólido involucran fuerzas del tipo Van der Waals.

La cantidad de gas adsorbido por gramo de sólido depende de la presión de equilibrio (P), la temperatura (T) y también de la naturaleza del gas y del sólido. Para un sólido y un gas dado, que se mantienen a una temperatura constante, se desarrolló una correlación conocida como la ecuación de B.E.T.:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \text{ Ecuación 1}$$

Donde V: V es el volumen de gas adsorbido por la muestra en cm<sup>3</sup>/gr

V<sub>m</sub> es el volumen de una monocapa en cm<sup>3</sup>/gr

## MARCO TEÓRICO

Cuando se grafica el termino  $\frac{P}{V(P_0 - P)}$  en función de  $\frac{P}{P_0}$  se obtiene una recta cuya pendiente es igual a  $\frac{C - 1}{V_m \cdot C}$  y el punto de intercepción es  $\frac{1}{V_m \cdot C}$ . A partir de dichos valores es posible calcular el área específica de un sólido, utilizando la siguiente ecuación:

$$S = \frac{V_m}{22414} \cdot N \cdot A_m \cdot 10^{-20} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

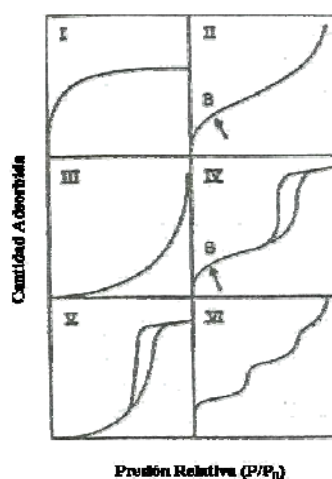
Am: Área ocupada por una molécula de adsorbato (A)

N: numero de Avogadro

S: Área específica de um solido (m<sup>2</sup>/gr)

Las isothermas de adsorción son agrupadas en seis categorías, actualmente conocidas como la clasificación Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.). Estas seis isothermas se presentan en la Figura 5.

Esta técnica permitió determinar las propiedades texturales del sólido, se utilizó un equipo marca Micromeritics, modelo Tristar 3000.



Fuente: (Quintero, 2012)

**Figura 5.** Isothermas de adsorción

## MARCO METODOLÓGICO

### CAPÍTULO III: MARCO METODOLÓGICO

En este capítulo se presentan los procedimientos y los reactivos empleados para llevar a cabo esta tesis.

#### III.1. Montaje experimental

Para la realización de este trabajo de investigación se utilizó una unidad catalítica integrada por los siguientes dispositivos: bomba de inyección, horno, reactor, controladores, termocupla, criostato, condensador y separador. El diagrama de dicha unidad se muestra en la Figura 6.

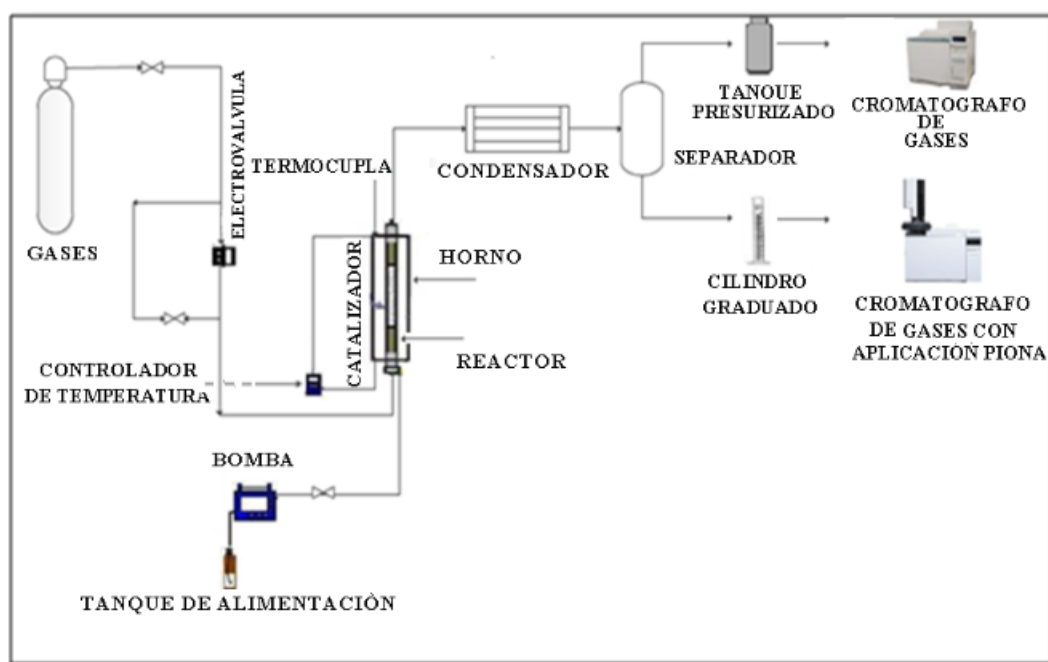


Figura 6. Diagrama de la planta

#### III.2. Reactivos utilizados:

En la funcionalización e intercambio de catalizadores:

- Arcilla comercial (*Geltonne II*)
- Zeolita tipo beta sintetizada en PDVSA Intevep

## MARCO METODOLÓGICO

- Resina comercial (*M-31, Dow Chemical*).
- Acido clorhídrico (Aldrich)
- Sulfato de amonio (Aldrich)
- Cloruro de bario (Aldrich)
- Nitrato de plata (Aldrich)

En las pruebas experimentales:

- Corriente C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> de refinería
- Nitrógeno (99,99 % puro), empleado como gas de arrastre de la reacción

### III.3. Funcionamiento de la unidad experimental

Para la inyección de la alimentación al reactor se utilizó una bomba de desplazamiento positivo ISCO Modelo 500D que permitió graduar con exactitud el flujo de reactivo en el valor deseado, los límites de trabajo de esta bomba son [0,01-250] ml/min.

El equipo de reacción estuvo compuesto por un reactor fabricado por Intevep y un horno infrarrojo Research INC Box 24064 que permitió regular la temperatura al valor deseado. El flujo de gas de arrastre utilizado en la reacción se reguló con una electroválvula SCOTT Model 5850E que tiene un rango de trabajo de [10-200] cc/min. Para el control de la temperatura en el horno se empleó un controlador Micristar.

Una vez que los productos salieron del reactor, pasaron a través de un condensador que recibió agua de enfriamiento procedente de un criostato que operó a 5°C. Seguidamente la mezcla pasó a un tambor de separación, los productos gaseosos se recolectaron en un recipiente presurizado, para luego ser llevados al cromatógrafo de gases, y los líquidos se pesaron y almacenaron para posteriormente ser analizados en un cromatógrafo con aplicación PIONA.

## MARCO METODOLÓGICO

### III.4. Análisis de los productos gaseosos

Se utilizó un cromatógrafo Agilent Technologies 6890N serie II, el cual está equipado con una columna DB-1 de 60m de longitud y 32mm de diámetro. Además de un detector de ionización de llama (FID) y un detector de conductividad térmica (TCD).



Fuente: (Martínez, 2010)

**Figura 7.** Cromatógrafo Agilent Technologies 6890 N

Para calibrarlo se utilizó un patrón certificado que contiene los productos gaseosos esperados más importantes. La identificación de los productos gaseosos principales se realizó comparando el producto inyectado con la mezcla de calibración, cuya composición es conocida.

### III.5. Análisis de los productos líquidos

Para el análisis del producto líquido se realizó el análisis PIONA el cual permitió identificar la cantidad de parafinas, isoparafinas, olefinas, naftenos y aromáticos. A partir de esos compuestos se pudo cuantificar la actividad, selectividad y rendimientos de los productos de interés. Este cromatógrafo contó con una columna WASSON ECE NP 3013 KC de diámetro interno 0,25 milímetros.

## MARCO METODOLÓGICO



Fuente: (Martínez, 2010)

**Figura 8.** Cromatógrafo Agilent Technologies 6890 N integrado con aplicación PIONA

Para la cuantificación de los productos, se realizaron balances de masas en periodos de tiempo determinados y las ecuaciones empleadas para la cuantificación fueron las siguientes:

$$M_F = M_L + M_G \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

$M_F$ : Masa de alimentación al reactor (g)

$M_G$ : Masa del gas (g)

$M_L$ = Masa del líquido (g)

Para el cálculo del rendimiento de los productos se empleó la ecuación 4.

$$R_i = \frac{M_i}{M} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:

$M_i$ : Masa del componente i (g)

$M$ : Masa global alimentada (g)

## MARCO METODOLÓGICO

### III.6. Funcionalización e intercambio de los catalizadores

Para este trabajo de investigación se utilizaron tres tipos de catalizadores: resina comercial (M-31, Dow Chemical) funcionalizada con grupos ácidos, zeolita tipo beta intercambiadas con ácidos por dos métodos distintos (BEA-INT-01 y BEA-INT-02) y una arcilla comercial conocida como Geltone II.

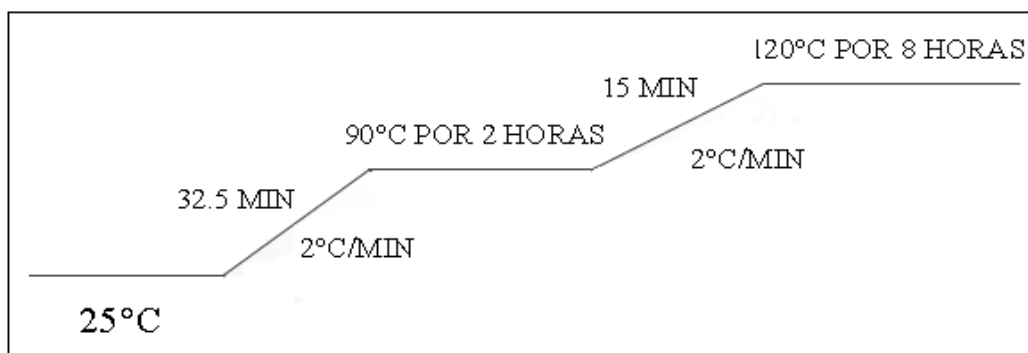
#### III.6.1 Funcionalización de la arcilla

En primer lugar la arcilla se funcionalizó con una solución ácida (ácido clorhídrico al 25 %) a 60°C durante 6 horas cumpliendo con la siguiente relación:

$$\frac{V(\text{solucion})}{\text{Arcilla}} = 5 \text{ ml/g}$$

Posteriormente se paso por una etapa de lavado en donde se realizó una filtración al vacío empleando agua desmineralizada como solución de lavado, durante esta etapa se realizaron pruebas con nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$  al 5%) para detectar la presencia de cloruros. El lavado se llevó a cabo hasta que dicha prueba de cloruros resultó negativa.

Luego del lavado se empleó un horno programado con una rampa de calentamiento para el secado de la arcilla a 120 °C durante 12 horas (ver Figura 9)



**Figura 9.** Rampa de calentamiento para el secado de los sólidos

## MARCO METODOLÓGICO

Seguidamente la muestra se calcinó empleando una mufla a 500 °C. Posteriormente se formaron pastillas de arcilla haciendo uso de una prensa hidráulica a una presión de 2500 psi. Finalmente se trituraron y tamizaron para asegurar un tamaño de partícula entre 1,2- 1,4 mm.

### III.6.2 Intercambio iónico de la zeolita

Para la zeolita BEA-INT-01, se realizó un intercambio iónico al sólido, utilizando para ello una solución al 1,5M de sulfato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). El intercambio se realizó a 60 °C durante 6 horas y se empleó la siguiente relación de intercambio:

$$\frac{V(\text{solucion de intercambio})}{M_{\text{zeolita}}} = 5 \text{ ml/g}$$

Para la zeolita BEA-INT-02, se realizó un intercambio iónico bajo un protocolo de PDVSA INTEVEP.

Seguidamente se efectuó el lavado de las zeolitas utilizando agua desmineralizada y una filtración al vacío; durante esta etapa se realizaron pruebas con cloruro de bario (BaCl<sub>2</sub>) al 10% para detectar la presencia de sulfato, el lavado se llevo a cabo hasta que dicha prueba resultó negativa.

Luego del lavado se empleó una estufa con una rampa de calentamiento para el secado de la zeolita tipo beta a 120 °C durante 12 horas (Figura 9).

Seguidamente la muestra fue calcinada empleando una mufla a 500 °C. Posteriormente se formaron pastillas de zeolita tipo beta haciendo uso de una prensa hidráulica a una presión de 2500 psi. Finalmente se trituraron y tamizaron para asegurar un tamaño de partícula entre 1,2- 1,4 mm.



## MARCO METODOLÓGICO

### III.6.3 Funcionalización de la resina.

Las resina de intercambio fue funcionalizada con una solución de ácido clorhídrico al 10 % en peso durante 24 horas. Posteriormente se empleó un horno programado con una rampa de calentamiento para el secado de la resina a 100 °C durante 12 horas.

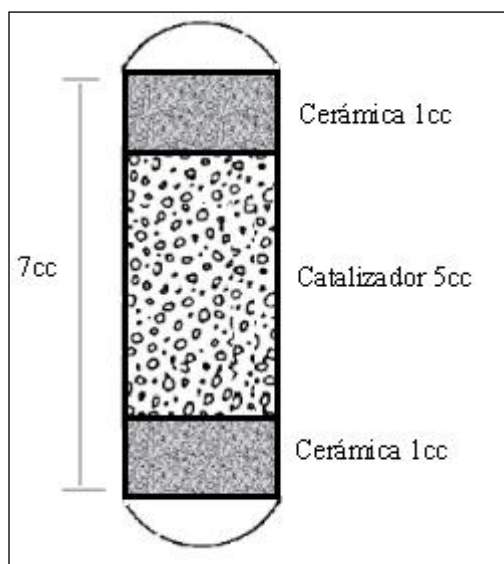
### III.7. Pruebas Catalíticas

Para cada prueba se emplearon 5 cc de catalizador y 2 cc de cerámico, el cual se utilizó para evitar la formación de canales preferenciales.

### III.8. Arranque de la planta

#### III.8.1 Carga del reactor

El esquema de carga de reactor se muestra en la Figura 10.



**Figura 10.** Diagrama de la carga del reactor

## MARCO METODOLÓGICO

### II.8.2 Prueba de fuga

Una vez instalado el reactor en la planta se realizaron pruebas de fugas, para ello se presurizó la planta con nitrógeno para verificar si ocurría una disminución de la presión. Esta prueba se realizó por un tiempo no menor a 1 hora.

### III.8.3 Secado del catalizador

Para el secado del catalizador se introdujo un flujo de nitrógeno de 150 ml/min y se fijó la temperatura del reactor en 100°C para la resina y hasta 500°C en el caso de las zeolitas y la arcilla.

### III.9. Operación

Para la operación de la unidad catalítica se emplearon las condiciones de operación que se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Condiciones de operación con la que se efectuaron las pruebas catalíticas

Temperatura (°C)	Presión (atm)	Velocidad espacial (h <sup>-1</sup> )
80	1	19,75

### III.10. Estudio de la influencia de las condiciones de operación

Para estudiar el efecto de las condiciones de operación sobre la reacción de dimerización de olefinas ligeras se fijaron las condiciones de reacción que se encuentran en la Tabla 2.

Fijadas estas condiciones de operación se procedió a variar cada una de las variables manteniendo el resto de las variables fijas.

## MARCO METODOLÓGICO

**Tabla 2.** Estudio de la influencia de las condiciones de operación

Variable	Condición A	Condición B	Condición C	Condición D
Temperatura (°C)	(50-120)	Fijo	Fijo	Fijo
Presión (Psig)	Fijo	(atm-180)	Fijo	Fijo
Velocidad espacial (h <sup>-1</sup> )	19,75	19,75	(6-24)	19,75
Acidez (% p/p)	Fijo	Fijo	Fijo	Variable

### III.11. Caracterización físico – química de los sólidos empleados

La caracterización físico-química de los sólidos empleados se llevó a cabo empleando las siguientes técnicas:

- Difracción de Rayos X: Este análisis permitió determinar el grado de cristalinidad de los catalizadores, el equipo utilizado para realizar este análisis fue un difractor marca *PANalytical* modelo *X'Pert PRO*.
- Análisis BET: Esta técnica permitió determinar las propiedades texturales del sólido, se utilizó un equipo marca *Micromeritics*, modelo *Tristar 3000*.
- Adsorción de Piridina seguido por Espectrofotometría IR: Por medio de esta técnica se conoció la acidez Bronsted y Lewis del catalizador. Los análisis se realizaron en un Espectrómetro Infrarrojo marca *Perkin-Elmer* modelo 1750.
- Titulación ácido-base: Por medio de esta técnica se determinó la acidez de la resina y la arcilla.
- Análisis elemental por espectroscopía de plasma (ICP): Por medio de este análisis se determinó la composición elemental de los sólidos.

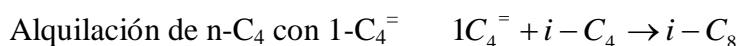
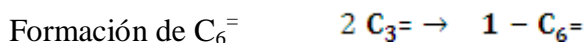
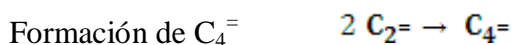
## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### CAPÍTULO IV: RESULTADO Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de las pruebas catalíticas de la reacción de dimerización de olefinas ligeras y la caracterización de los sólidos empleados.

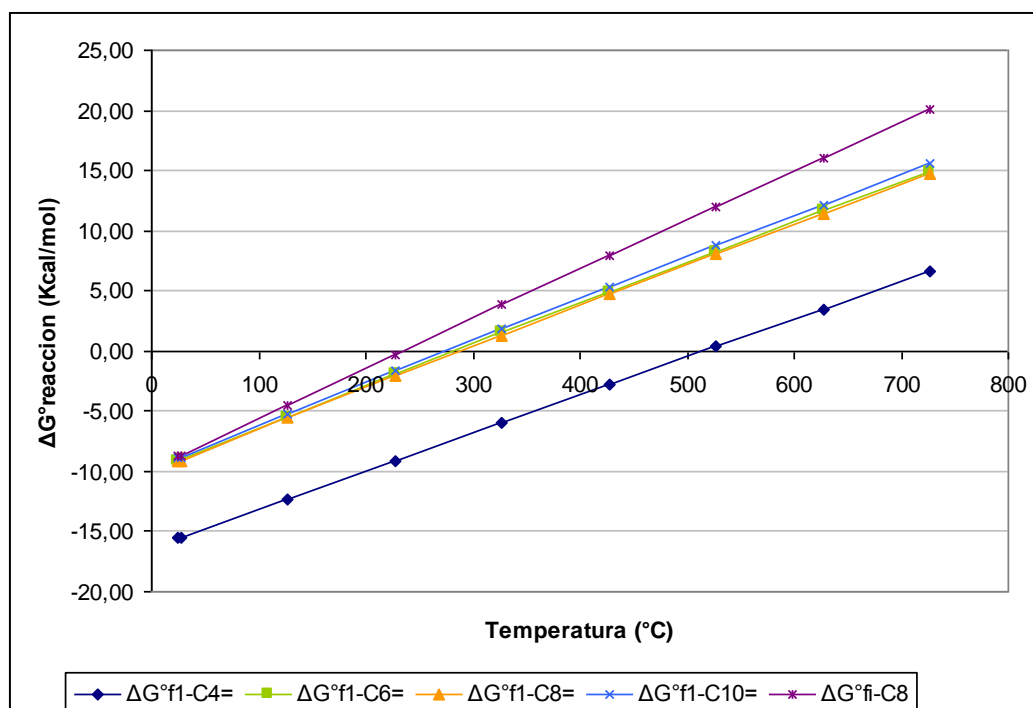
#### IV.1. Estudio termodinámico de las reacciones involucradas en el proceso de dimerización de olefinas ligeras

Se realizó un estudio termodinámico de la energía libre de reacción ( $\Delta G^{\circ}_{\text{reacción}}$ ) para determinar la espontaneidad de las reacciones involucradas en este trabajo de investigación. Las reacciones que se consideraron para el estudio termodinámico fueron las siguientes:



En la Figura 11 se muestra la energía libre de reacción de los productos de la dimerización de olefinas en función de la temperatura. En el gráfico puede observarse que a medida que aumenta la temperatura, la energía libre de reacción aumenta, lo que implica que se desfavorece la formación de dímeros. También se aprecia que la reacción de alquilación es menos espontánea que la de dimerización.

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS



**Figura 11.** Estudio termodinámico de las principales reacciones de dimerización de olefinas ligeras y de alquilación

### IV.2. Evaluaciones preliminares - Pruebas catalíticas a escala banco

En esta sección se exponen los resultados obtenidos de la reacción de dimerización de olefinas sobre tres tipos de catalizadores ácidos: zeolitas (BEA-INT 01 y BEA-INT 02), arcilla (*GELTONNE II*) y resina (M-31). Los productos principales obtenidos fueron: gases  $C_4^-$ , hexenos ( $C_6^-$ ), heptenos ( $C_7^-$ ), octenos ( $C_8^-$ ) y decenos ( $C_{10}^-$ ).

Para determinar el efecto del tipo de catalizador sobre los rendimientos de los productos de interés en el proceso de dimerización de olefinas ligeras a escala banco se emplearon las condiciones de operación que se muestran en la Tabla 3. Como alimentación se empleó una corriente de refinería rica en  $C_5$ , cuya caracterización se muestra en la Tabla 4.

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

**Tabla 3.** Condiciones típicas de operación para la determinar el efecto del tipo de catalizador sobre los rendimientos de los productos de interés

Temperatura (°C)	Presión (atm)	Velocidad espacial (h <sup>-1</sup> )
80,00	12,65	24,00

**Tabla 4.** Caracterización de la corriente C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> de refinería empleada como alimentación

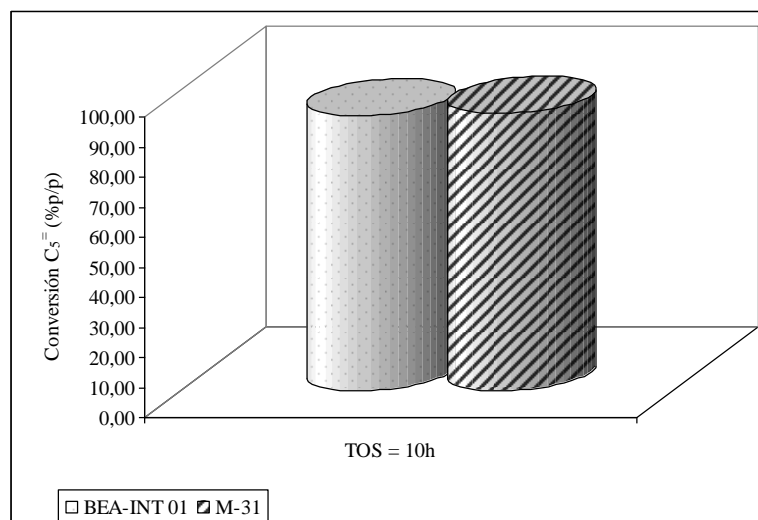
Componentes		% p/p
C <sub>4</sub>	P	0,056
	I	0,026
	O	0,169
C <sub>5</sub>	P	8,307
	I	58,976
	O	30,937
	N	1,526

### IV.2.1 Efecto del tipo de catalizador sobre la conversión de C<sub>5</sub><sup>=</sup>

Dado que la olefina mayoritaria presente en la carga es de cinco carbonos, el análisis de la conversión se realizó en base a este componente. En la figura 12 se observa la conversión de C<sub>5</sub><sup>=</sup> empleando la zeolita BEA-INT 01 y la resina M-31 en la unidad catalítica a escala banco; las pruebas con arcilla no pudieron ser reportadas debido a problemas que se presentaron en la unidad catalítica por la baja resistencia mecánica del sólido.

Puede observarse que la conversión global de C<sub>5</sub><sup>=</sup> no presenta variaciones significativas, siendo prácticamente completa para los diferentes materiales empleados como catalizadores.

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS



**Figura 12.** Efecto del tipo de catalizador sobre la conversión global de C<sub>5</sub> -  
Montaje escala banco

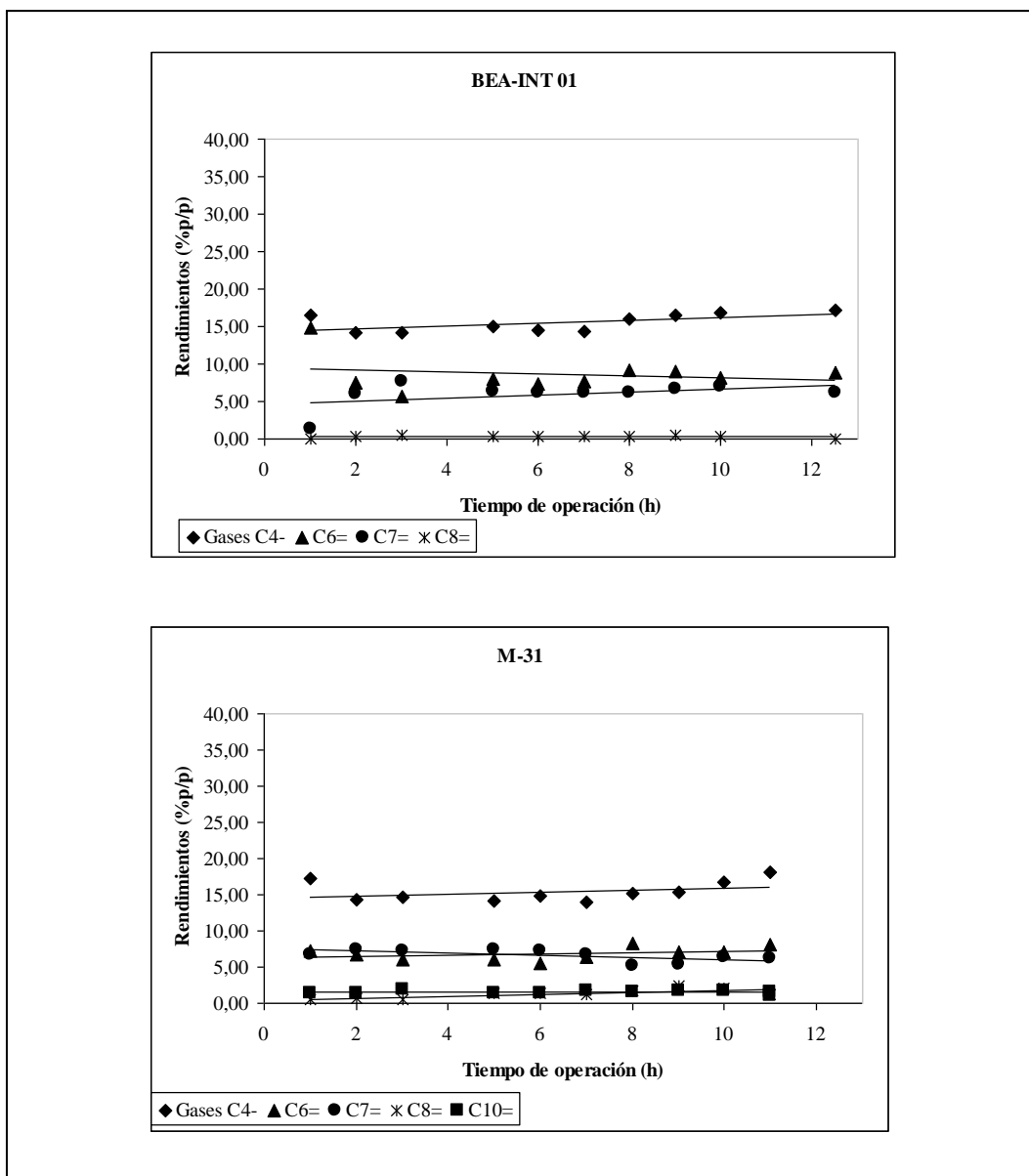
### IV.2.2 Efecto del tipo de catalizador sobre los rendimientos de los productos de interés

A continuación, en la Figura 13 se presentan los rendimientos hacia los productos obtenidos en el proceso de dimerización, empleando la zeolita BEA-INT 01 y la resina M-31.

En la Figura 13, se observa que en el caso de la zeolita BEA-INT 01 los rendimientos de las olefinas C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, y C<sub>8</sub> no presentan variación significativa con el tiempo de operación. El mayor rendimiento se observó hacia las olefinas C<sub>6</sub>, con rendimientos que oscilan entre 7 –9 % p/p. Para la resina M-31 si se observó la formación de dímeros C<sub>10</sub>; al igual que para la zeolita, el mayor rendimiento se observó hacia las olefinas C<sub>6</sub>, con rendimientos cercanos al 8 % p/p.

Cuando se utilizó como catalizador la arcilla comercial funcionalizada con grupos ácidos (*GELTONNE II*) no se obtuvieron los productos olefinicos de interés, este catalizador generó taponamiento en las tuberías de la unidad y el líquido quedó retenido.

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS



**Figura 13.** Rendimientos hacia los productos obtenidos para los diferentes tipos de catalizadores – Montaje escala banco

Debido a que los resultados obtenidos no concordaron con lo esperado, por la baja formación de dímeros, se realizó la prueba por duplicado y posteriormente se empleó una carga modelo conformada por una mezcla de trans/cis-2-penteno y hexano para verificar el funcionamiento de la unidad catalítica. Para esta prueba

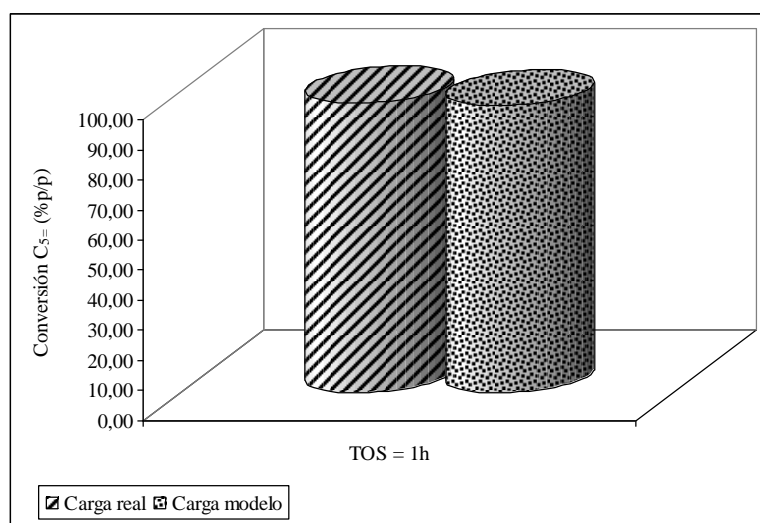


## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

se empleó como catalizador la zeolita BEA-INT 01 a las condiciones de operación reportadas en la Tabla 3. La prueba de repetibilidad arrojó un resultado similar al obtenido en la prueba original.

### IV.2.3 Conversión de $C_5^=$ empleando la zeolita BEA-INT 01 y una molécula modelo como reactivo

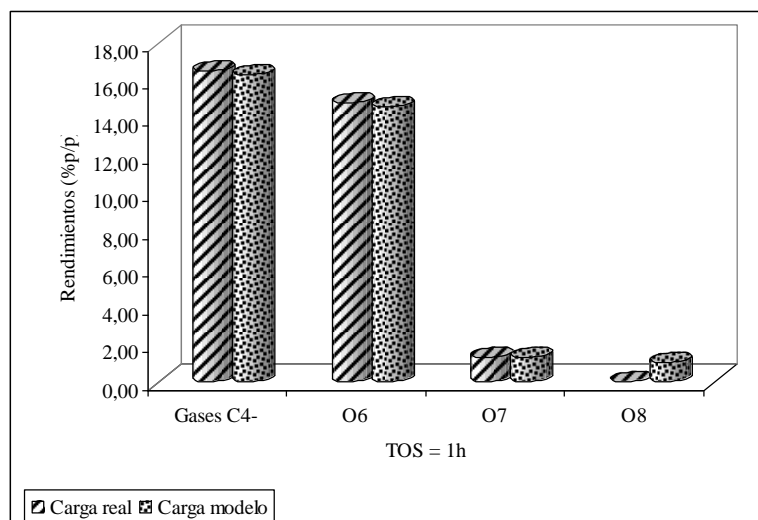
En la figura 14 se observa la comparación de la conversión de  $C_5^=$  empleando la carga real y una carga modelo formada por una mezcla de trans/cis-2-penteno y hexano. En ambos casos se empleó como catalizador la zeolita BEA-INT 01. Puede observarse que la conversión global de  $C_5^=$  resulta similar en ambas pruebas realizadas, con un valor de 95 % p/p.



**Figura 14.** Comparación de la conversión de  $C_5^=$  empleando la carga real y una carga modelo

En la Figura 15, se presenta la comparación de los rendimientos por número de carbonos olefinicos sobre los productos de interés empleando la zeolita BEA-INT 01 para la prueba realizada con la carga modelo y con la carga real.

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS



**Figura 15.** Rendimientos hacia los productos de interés empleando la zeolita BEA-INT 01 para la prueba con la carga modelo y carga real.

En la Figura 15, se observa que para ambas pruebas realizadas, se obtuvo mayor rendimiento en los productos olefinicos  $C_6^-$ , mientras que el rendimiento obtenido para el resto de los productos olefinicos resultó menor al 3 % p/p. En ninguna de las pruebas se observó formación de  $C_{10}^-$ , aunque la formación de olefinas más livianas evidencia la presencia de los decenos como intermediarios.

Debido al largo tiempo de contacto observado en la unidad escala banco, el cual favorece reacciones secundarias como el craqueo, y dada la poca disponibilidad de reactivo para aumentar el flujo de alimentación, se decidió pasar a una unidad catalítica a escala micro donde las condiciones operacionales fueron más fáciles de manipular para obtener productos primarios de reacción.

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

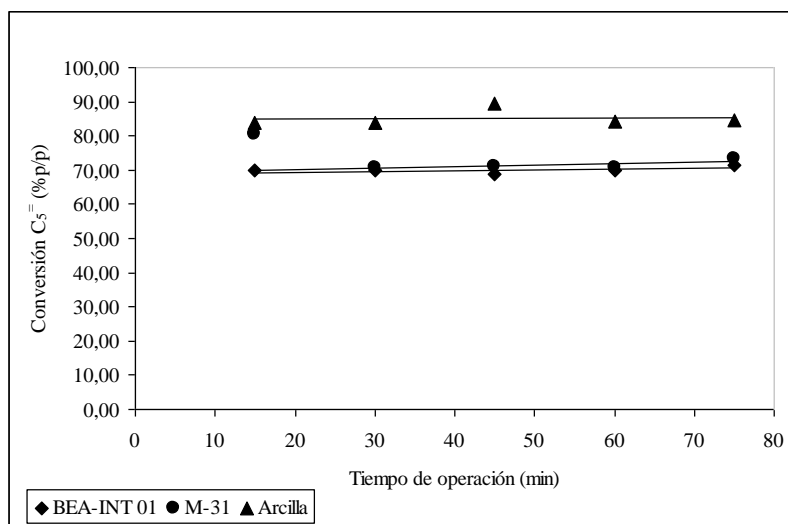
### IV.3 Pruebas catalíticas a escala micro

Se utilizó como alimentación la carga real y las pruebas fueron realizadas a las condiciones de operación que se muestran en la Tabla 1. Dicha unidad fue empleada para la realización del resto de las pruebas catalíticas.

#### IV.3.1 Efecto del tipo de catalizador sobre la conversión de $C_5^-$

En la figura 16 se muestra el efecto del tipo de catalizador sobre la conversión de  $C_5^-$ . Puede observarse que la conversión global de  $C_5^-$  presenta un rango de variación entre 68 y 88 % p/p para todos los catalizadores empleados. El valor de conversión más alto se alcanza empleando la arcilla, mientras que al utilizar como catalizador la zeolita BEA-INT 01 y la resina no se apreció una variación significativa, siendo esta conversión aproximadamente 70 % p/p .

En la Figura 16 se muestra el efecto del tipo de catalizador sobre los rendimientos de los productos de interés empleando el montaje escala micro.



**Figura 16.** Efecto del tipo de catalizador sobre la conversión global de  $C_5^-$  -  
Montaje escala micro

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

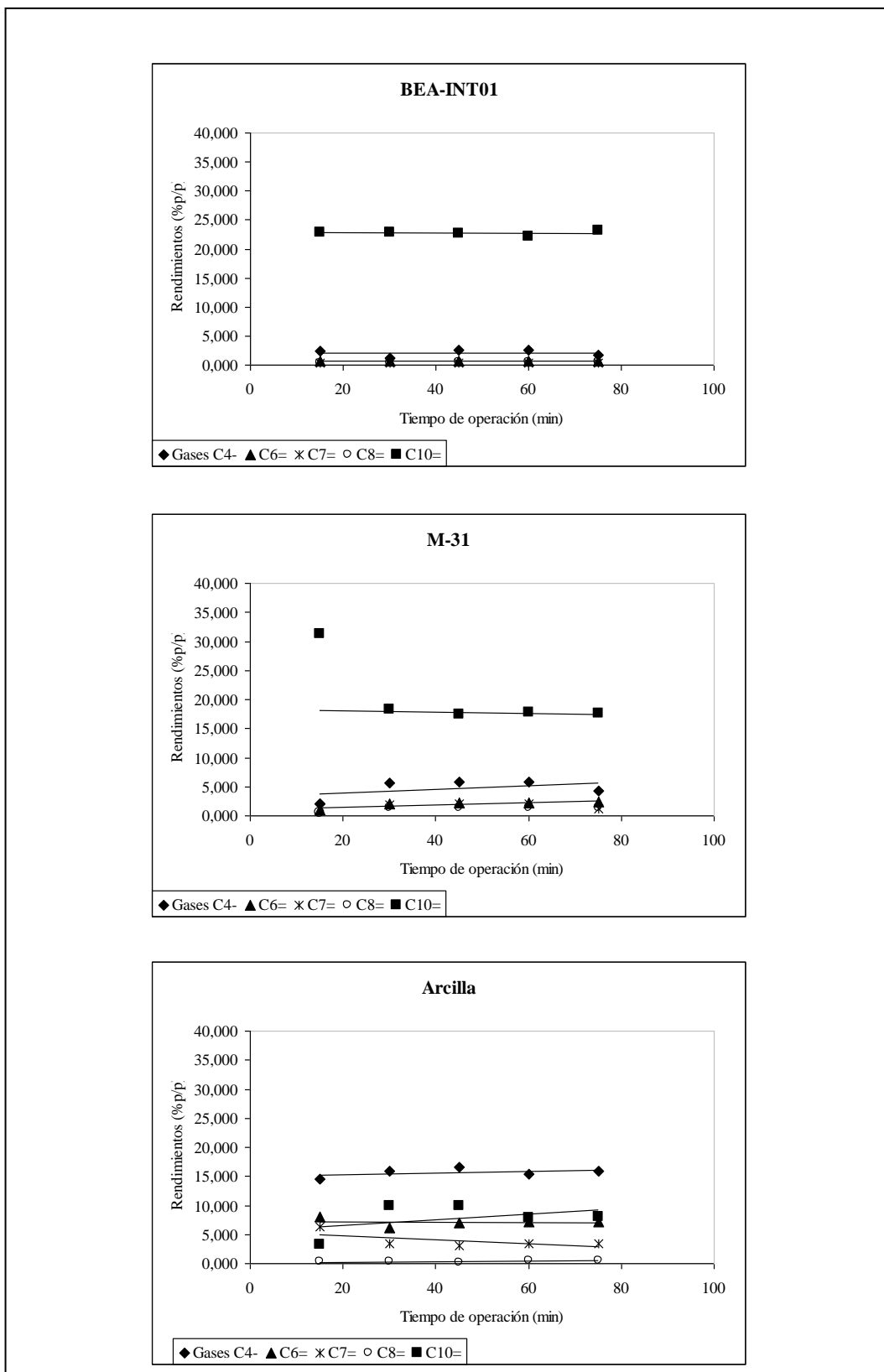
### Distribución de los productos

En la Figura 17, se observa que los rendimientos de los productos olefinicos permanecen constantes con el tiempo de operación. En el caso de la zeolita BEA-INT 01, se tiene que el rendimiento mayor se obtuvo para los productos olefinicos  $C_{10}^=$ , siendo el porcentaje de los mismos aproximadamente 22 %p/p; mientras que los productos olefinicos  $C_6^=$ ,  $C_7^=$  y  $C_8^=$  presentaron rendimientos por debajo del 2 % p/p. Cuando se empleó la resina, la formación de dímeros cayó en 4 puntos aproximadamente con respecto a lo observado con la zeolita BEA-INT 01.

En el caso de la arcilla se aprecia que el rendimiento de los productos de interés resultó por debajo del 10 % p/p; mientras que la suma de los rendimientos hacia los productos olefinicos  $C_6^=$ ,  $C_7^=$  y  $C_8^=$  alcanzó casi el 8 % p/p, esto indica la presencia de reacciones de craqueo.

Los resultados indican que los tres sólidos evaluados tienen potencialidad para dimerizar olefinas ligeras.

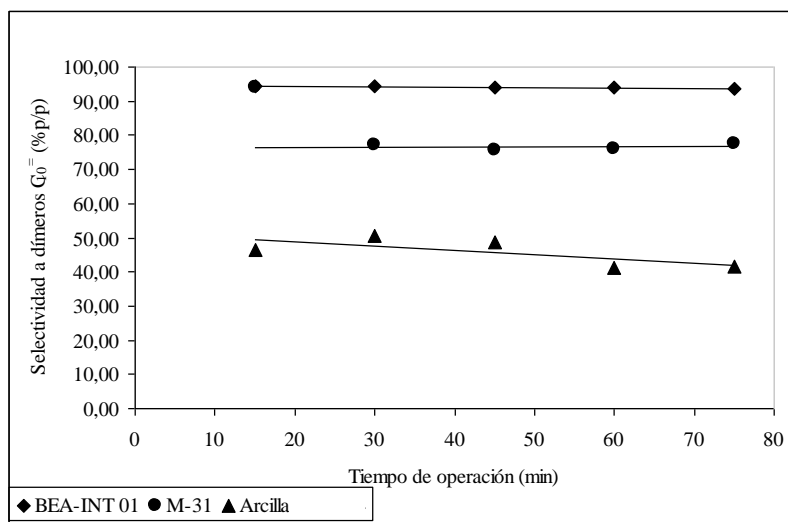
## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS



**Figura 17.** Efecto de la zeolita del tipo de catalizador sobre los rendimientos de los productos de interés - Montaje escala micro

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para estudiar la selectividad se consideraron los rendimientos totales hacia dimerización ( $C_{10}^-$ ) en función del tiempo de operación de la reacción, es decir, la selectividad se consideró en base a los productos de reacción, esto se muestra a continuación en la Figura 18.



**Figura 18.** Efecto del tipo de catalizador sobre la selectividad del proceso

En la Figura 18, se aprecia que la selectividad hacia los productos de dimerización fue mayor al emplear como catalizador la zeolita BEA-INT 01, siendo aproximadamente 93 % p/p; para la resina M-31 la selectividad hacia los productos de dimerización resultó aproximadamente 75 % p/p, mientras que la menor selectividad se presentó al emplear como catalizador la arcilla, siendo esta menor a 50 % p/p.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el catalizador que presentó mejor desempeño en cuanto a la selectividad hacia los productos de interés resultó ser la zeolita BEA-INT 01.

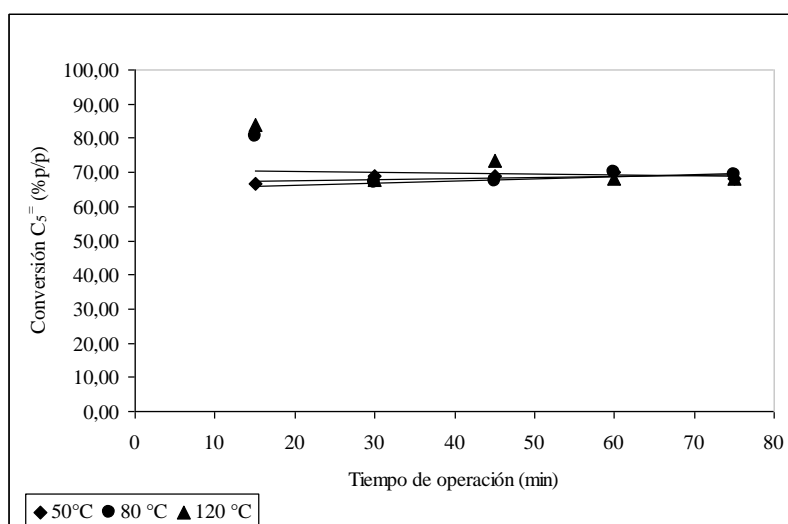
## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### IV.3.2 Efecto de las condiciones de operación

El catalizador de mayor selectividad hacia los productos de dimerización fue la zeolita, sin embargo, el sólido de principal interés para PDVSA Intevp es la resina M-31, es por ello, que la influencia de las condiciones de operación sobre los rendimientos de los productos de interés se evaluó empleando el siguiente sólido con mejor desempeño, la resina M-31.

#### IV.3.2.1 Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión global de  $C_5^=$  y la distribución de productos, fue estudiado usando como catalizador la resina M-31 a diferentes temperaturas. Se seleccionaron las siguientes temperaturas para el estudio: 50°C, 80°C y 120°C y se mantuvieron el resto de las condiciones de operación constantes (Tabla 1). En la figura 19 se muestra el efecto de la temperatura sobre la conversión de  $C_5^=$  empleando como catalizador la resina M-31. Puede observarse que la conversión global de  $C_5^=$  presenta un rango de variación entre 65 y 75 % p/p para todas las temperaturas estudiadas.



**Figura 19.** Efecto de la temperatura sobre la conversión global de  $C_5^=$  empleando la resina M-31

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La poca variación de la conversión con la temperatura puede atribuirse a posibles efectos difusionales.

### **Distribución de los productos**

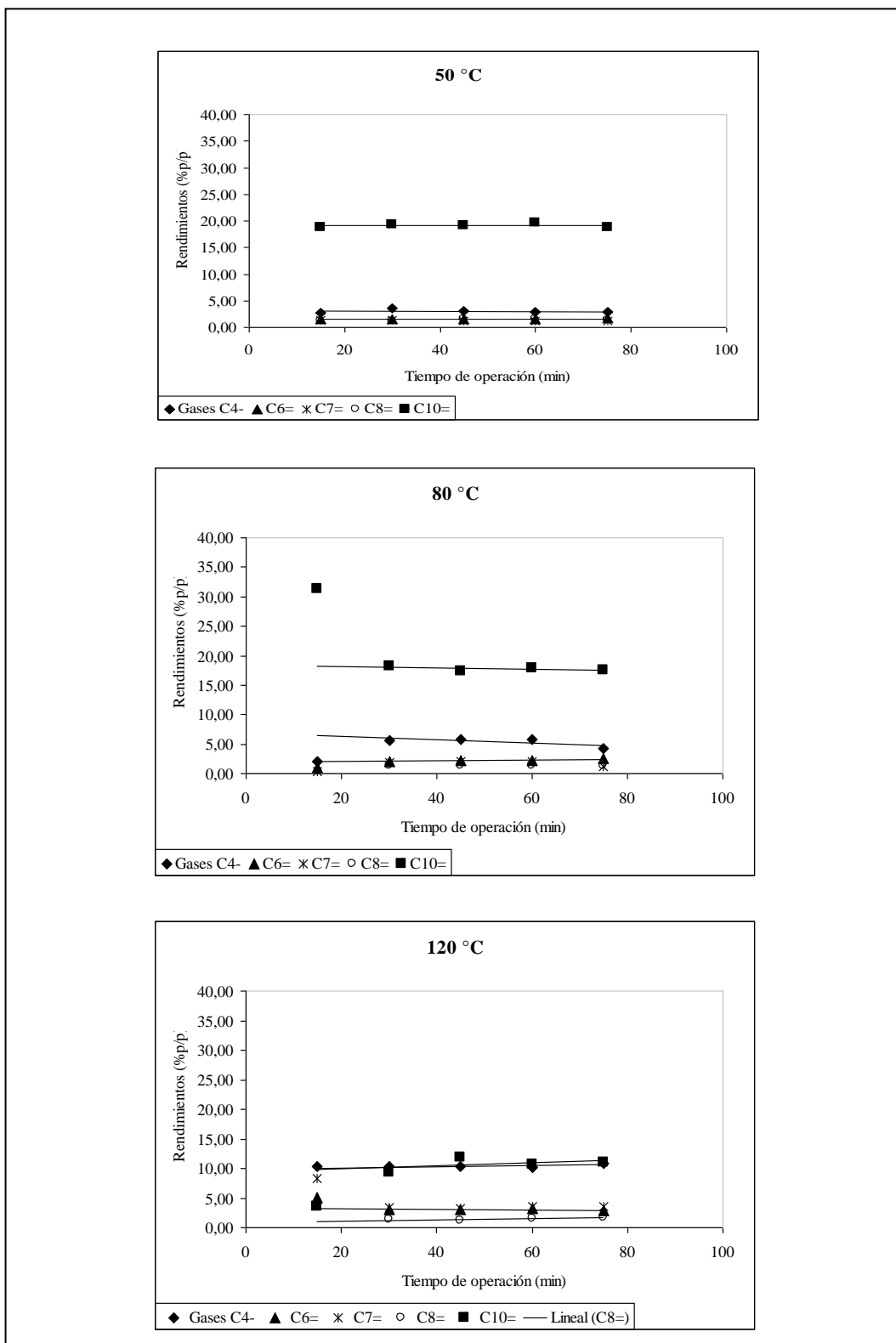
En la Figura 20 se muestra la distribución de productos olefinicos a diferentes temperaturas de reacción empleando la resina M-31. Puede apreciarse que para todas las temperaturas estudiadas el compuesto olefinico mayoritario es el  $C_{10}^-$ , descendiendo de 19 % p/p a 50°C hasta menos de 10 % p/p a 120°C.

La formación de gases  $C_4$  se incrementó a medida que aumentó la temperatura. A 120 °C, los gases  $C_4^-$  representaron más del 10 % p/p de los productos formados.

Los resultados que se muestran en la Figura 20 indican que a temperaturas entre 50 – 80 °C la dimerización de olefinas se ve favorecida. Según el mecanismo propuesto para explicar la dimerización de olefinas ligeras (empleando como alimentación una corriente de refinería compuesta en su mayoría por  $C_5^-$ ), el compuesto olefinico principal formado es el deceno; los resultados observados coinciden con este mecanismo en este rango de temperaturas.



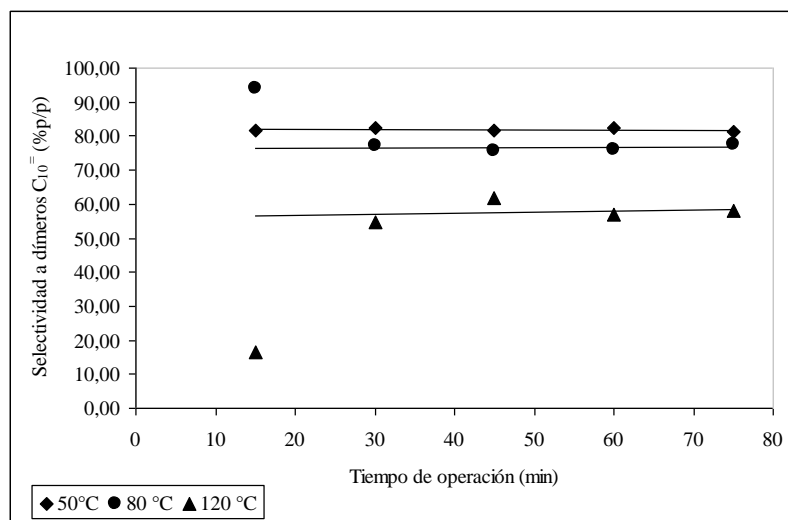
## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS



**Figura 20.** Distribución de productos olefinicos para diferentes valores de temperatura empleando la resina M-31

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la figura 21 se presenta la selectividad del proceso en función del tiempo de reacción para las tres temperaturas evaluadas. Se aprecia que a medida que aumenta la temperatura de reacción, la selectividad hacia los productos de interés disminuye; es decir que la reacción de dimerización se ve desfavorecida.



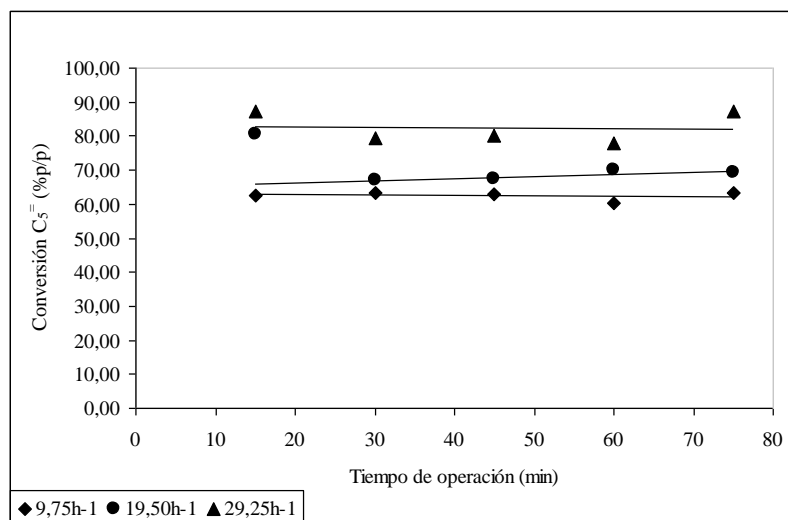
**Figura 21.** Efecto de la temperatura sobre la selectividad del proceso

### IV.3.2.2 Efecto de la velocidad espacial

Para estudiar el efecto de la velocidad espacial sobre la conversión global de  $C_5^=$  y la distribución de productos, se seleccionaron las siguientes velocidades:  $9,75h^{-1}$ ,  $19,75 h^{-1}$  y  $29,25 h^{-1}$ ; que corresponden a los siguientes flujos volumétricos de alimentación:  $0,25ml/min$ ,  $0,5ml/min$  y  $0,75ml/min$ , mientras que el resto de las condiciones de operación (Tabla 1) se mantuvieron constantes.

En la figura 22 se observa el efecto de la velocidad espacial sobre la conversión global de  $C_5^=$  empleando la resina M-31.

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS



**Figura 22.** Efecto de la velocidad espacial sobre la conversión global de  $C_5^=$  empleando la resina M-31

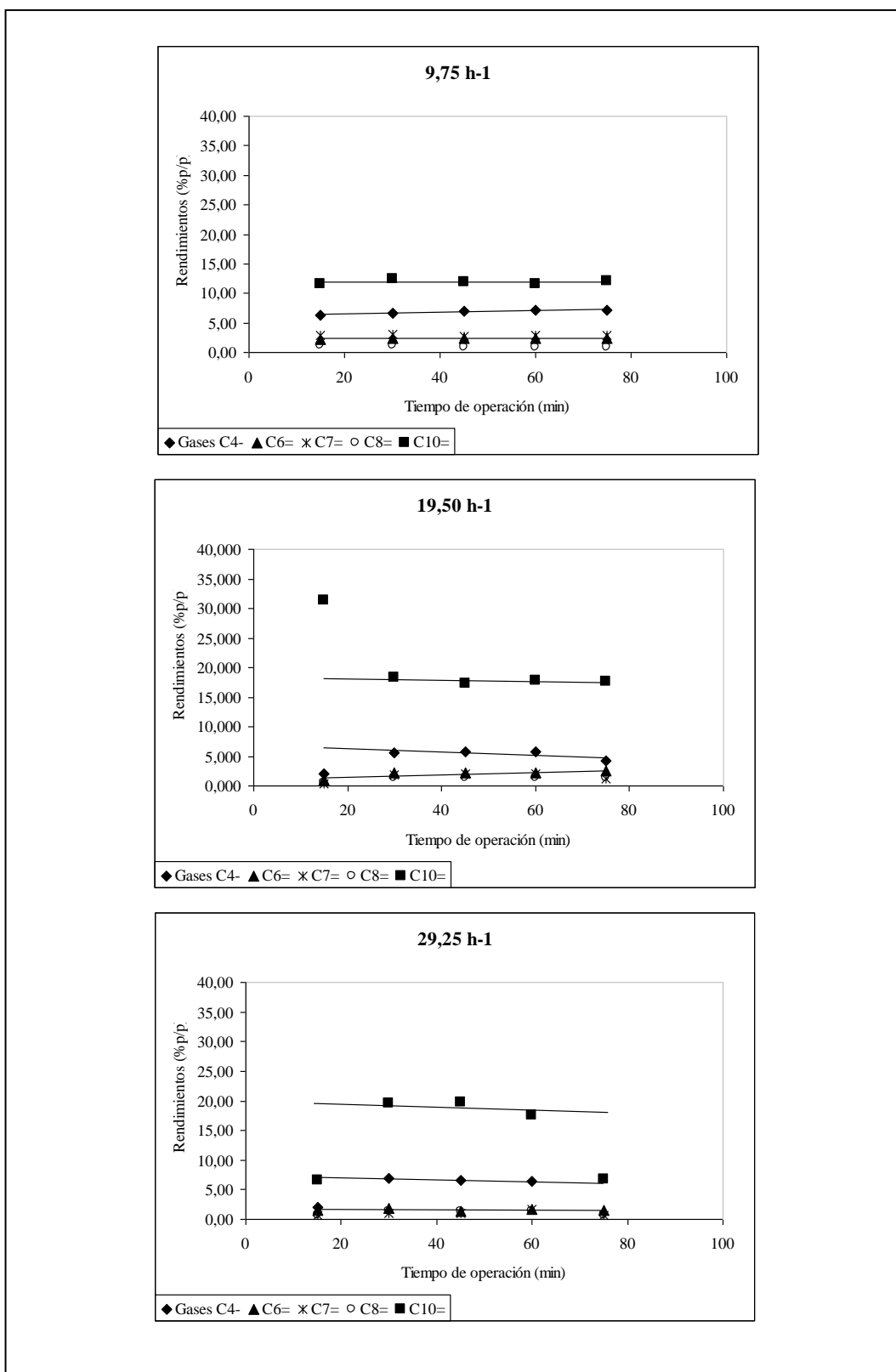
En la figura puede observarse que la conversión global de  $C_5^=$  varía entre 60 y 80 % p/p para las diferentes velocidades espaciales estudiadas. La menor conversión se alcanza cuando el flujo volumétrico de la alimentación tiene un valor igual a 0,25 ml/min ( $9,75h^{-1}$ ); la mayor conversión se obtuvo empleando como flujo volumétrico 0,75 ml/min ( $29,25h^{-1}$ ).

### Distribución de los productos

En la Figura 23 se muestra la distribución de los productos olefínicos a diferentes velocidades espaciales empleando la resina M-31. Se observa que para todas las velocidades espaciales estudiadas el compuesto olefínicos mayoritario es el  $C_{10}^=$ , con rendimientos entre 12 y 20 % p/p, siendo mayor a medida que aumenta la velocidad espacial. Las olefinas  $C_6^=$ ,  $C_7^=$  y  $C_8^=$  presentaron porcentajes en peso similares entre sí, los cuales fueron menores al 5 % p/p.

Los resultados indican que a medida que se aumenta la velocidad espacial la reacción de dimerización de olefinas se ve favorecida.

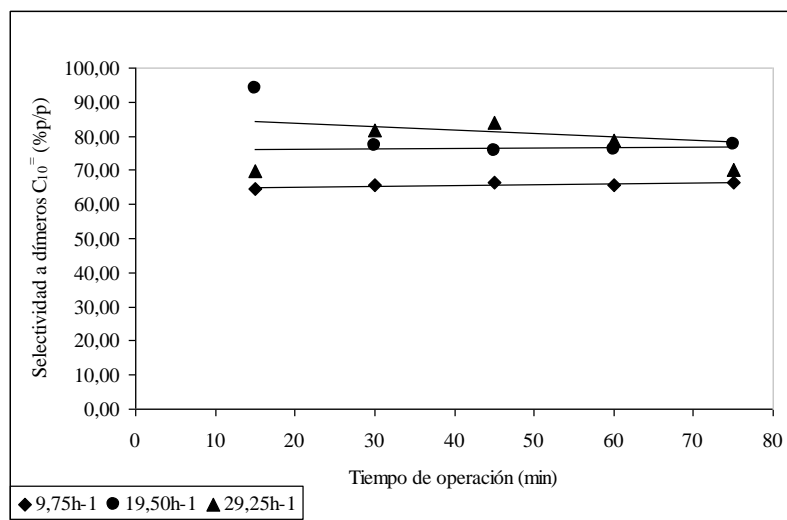
## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS



**Figura 23.** Distribución de productos olefinicos para diferentes valores de velocidad espacial empleando la resina M-31

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la figura 24 se presenta la selectividad del proceso en función del tiempo de reacción para las tres velocidades espaciales evaluadas. Se aprecia que la reacción de dimerización se ve favorecida a medida que aumenta la velocidad espacial, ya que se obtiene la mayor formación del productos de interés ( $C_{10}^-$ ).



**Figura 24.** Efecto de la velocidad espacial sobre la selectividad del proceso

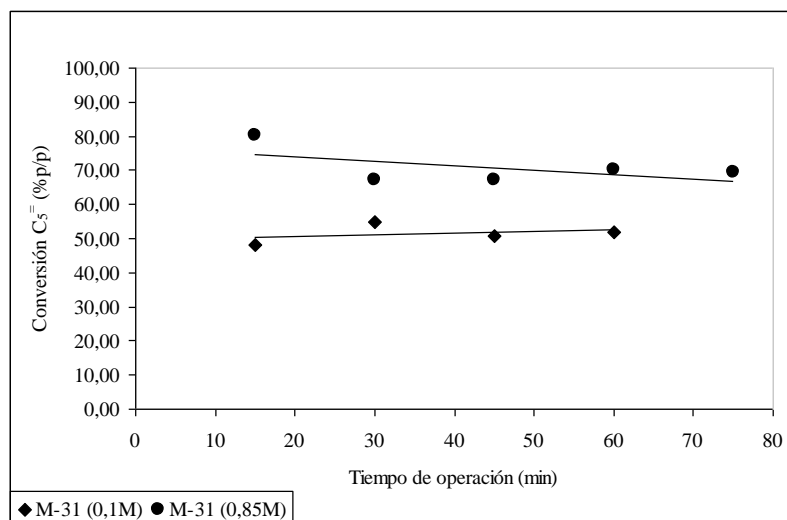
### IV.3.2.3 Efecto de la acidez

El efecto de la acidez sobre la conversión global de  $C_5^-$  y la distribución de productos, fue estudiado usando la resina comercial (M-31) y la zeolita BEA-INT 01.

Para la resina se seleccionaron dos concentraciones para la solución de funcionalización: 0,1 M y 0,85 M. Para ambas pruebas de acidez el resto de las condiciones de operación (Tabla 1) se mantuvieron constantes.

En la figura 25, se aprecia el efecto de la acidez sobre la conversión global de  $C_5^-$  empleando la resina M-31.

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

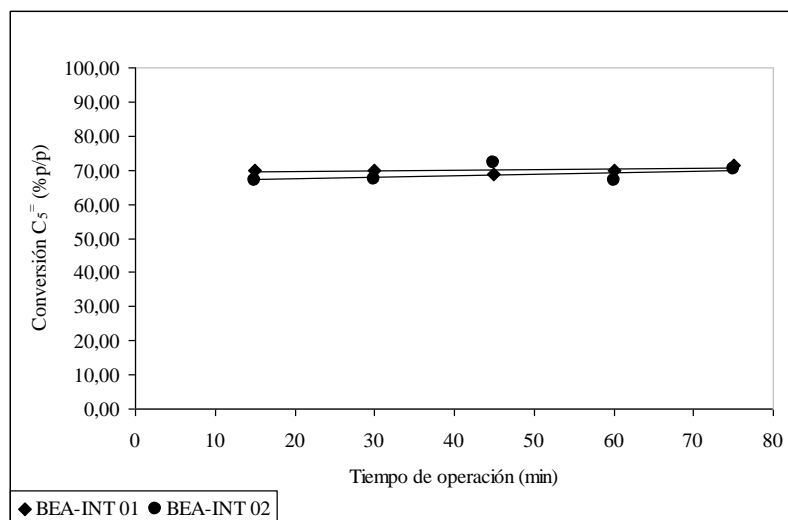


**Figura 25.** Efecto de la acidez sobre la conversión global de C<sub>5</sub>= empleando la resina M-31

Puede observarse que la conversión global de C<sub>5</sub>= presenta un rango de variación entre 50 y 70 % p/p para ambos valores de acidez estudiados. El valor de conversión más alto se alcanza cuando la acidez de la solución con la cual se funcionalizó la resina fue 0,85 M, es decir, la conversión es mayor a medida que la acidez aumenta, lo cual se corresponde con lo consultado en la literatura.

En el caso de las evaluaciones hechas con zeolitas, en la figura 26 se aprecia el efecto de la acidez sobre la conversión global de C<sub>5</sub>= empleando las zeolitas BEA-INT 01 y BEA-INT 02.

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS



**Figura 26.** Efecto de la acidez sobre la conversión global de  $C_5$  empleando la zeolita BEA-INT.

Puede observarse que la conversión global de  $C_5$  no presenta variación significativa para ambos valores de acidez estudiados, siendo este valor aproximadamente 68 % p/p.

### Distribución de los productos

En la Figura 27 se muestra la distribución de productos olefinicos a distintos valores de acidez empleando la resina M-31. Se observa que para ambas pruebas el comportamiento resulto similar, los productos principales fueron las olefinas  $C_{10}$ ; mientras que los productos  $C_6$ ,  $C_7$  y  $C_8$  se presentaron en porcentajes en peso menores al 5 % p/p.

En cuanto a los resultados obtenidos con la zeolita, en la Figura 28 se muestra la distribución de productos olefinicos a distintos valores de acidez. Se observa que los porcentajes en peso de los compuestos olefinicos permanecen prácticamente constantes durante toda la reacción para ambas zeolitas. Puede apreciarse que los productos que se obtuvieron en mayor proporción fueron las olefinas  $C_{10}$ , representando aproximadamente el 20 % p/p de los productos.

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

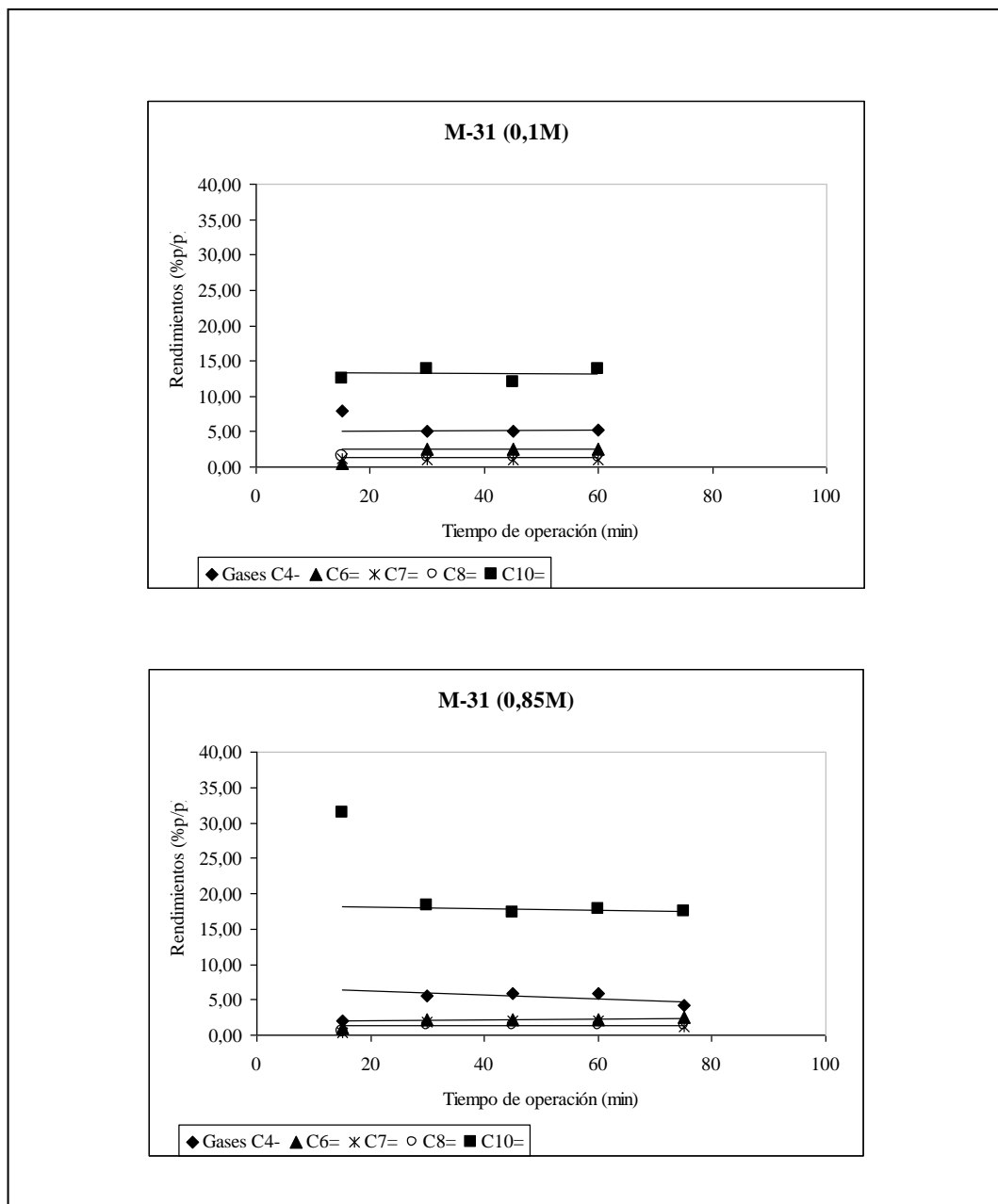
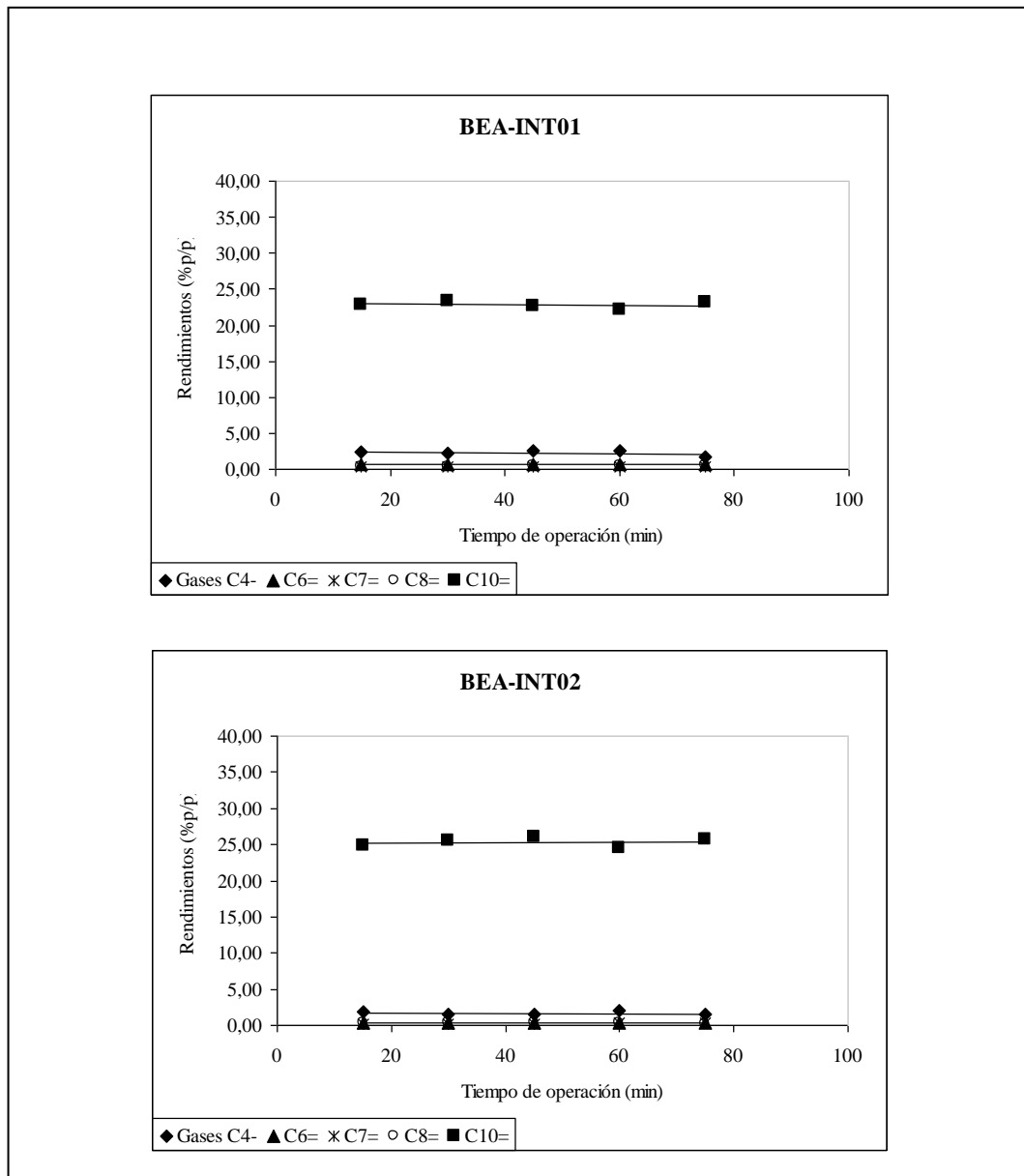


Figura 27. Distribución de productos olefinicos para diferentes valores de acidez empleando la resina M-31



## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS



**Figura 28.** Distribución de productos olefinicos para diferentes valores de acidez empleando las zeolitas

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### IV.4 Caracterización físico – química de los sólidos empleados

En esta sección se exponen los resultados obtenidos de los análisis que permitieron determinar la cristalinidad y propiedades texturales de los sólidos empleados, así como la acidez.

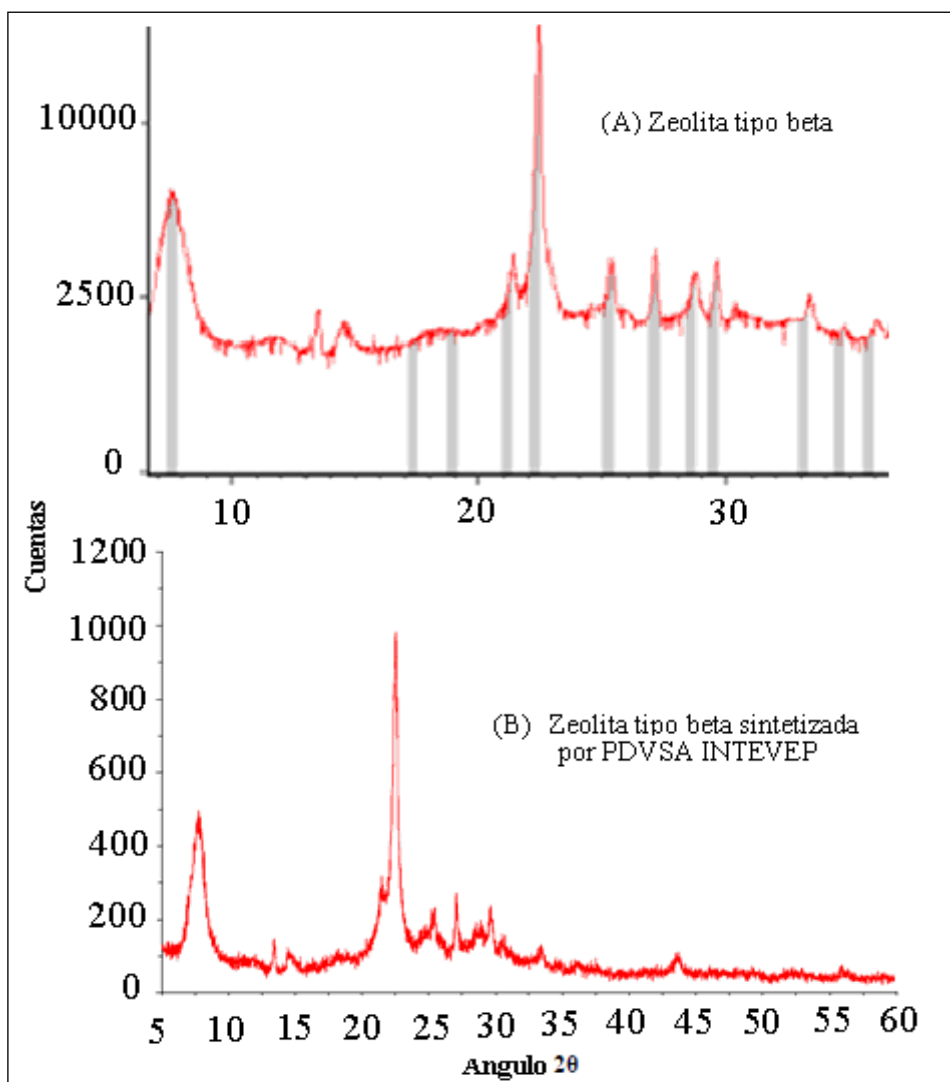
Estos análisis fueron realizados por los laboratorios de caracterización de sólidos de PDVSA, Intevep.

#### IV.4.1 Difracción de Rayos X

En la Figura 29, se muestran los difractogramas de una zeolita tipo beta comercial, la cual será tomada como patrón de referencia (Boogs y col, 1993) y la zeolita sintetizada por PDVSA INTEVEP.

En esta figura se observa que el patrón obtenido para la zeolita sintetizada por PDVSA INTEVEP (Figura 29B) es similar al patrón de referencia reportado por la IZA (*International Zeolite Association*) el cual se aprecia en la Figura 29A, esto permite corroborar que la zeolita sintetizada por PDVSA INTEVEP empleada en esta investigación tiene una estructura tipo beta. La señal del pico más intenso coincide en el ángulo ( $2\theta = 23^\circ$ ) aproximadamente.

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

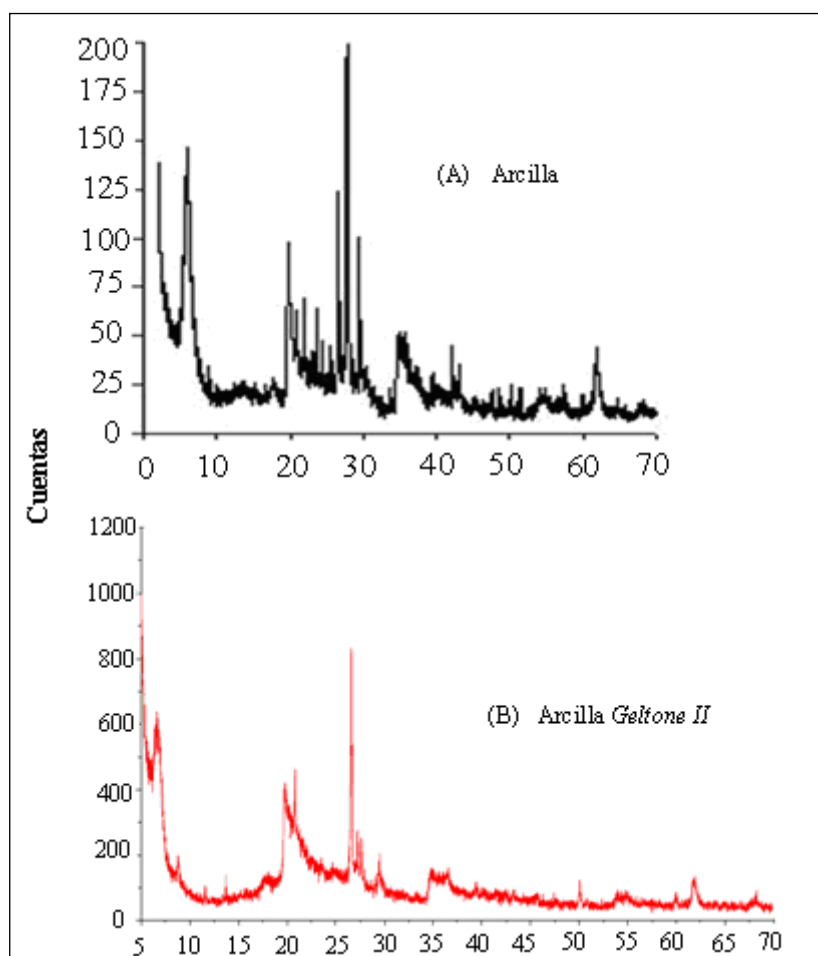


Fuente: R. C. Boggs y otros (1993)

**Figura 29.** Difractograma de rayos X de la zeolita sintetizada por PDVSA INTEVEP y el patrón de referencia

En la Figura 30 se muestra la comparación entre los difractogramas de la arcilla comercial y el patrón de referencia.

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS



Fuente: J. B. Higgins (1988)

**Figura 30.** Difractograma de rayos X de la arcilla comercial y el patrón de referencia

En esta figura se observa que el difractograma obtenido para la arcilla comercial (Figura 30B) es similar al patrón de referencia, esto corrobora que esta estructura es equivalente a la que tiene una arcilla tipo Bentonita. La señal del pico más intenso coincide en el ángulo ( $2\theta = 27^\circ$ ) aproximadamente.

### IV.4.2 Análisis Químico por IPC

En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos en el análisis químico de la zeolita y la arcilla empleada.

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

**Tabla 5.** Relación Si/Al presente en los catalizadores

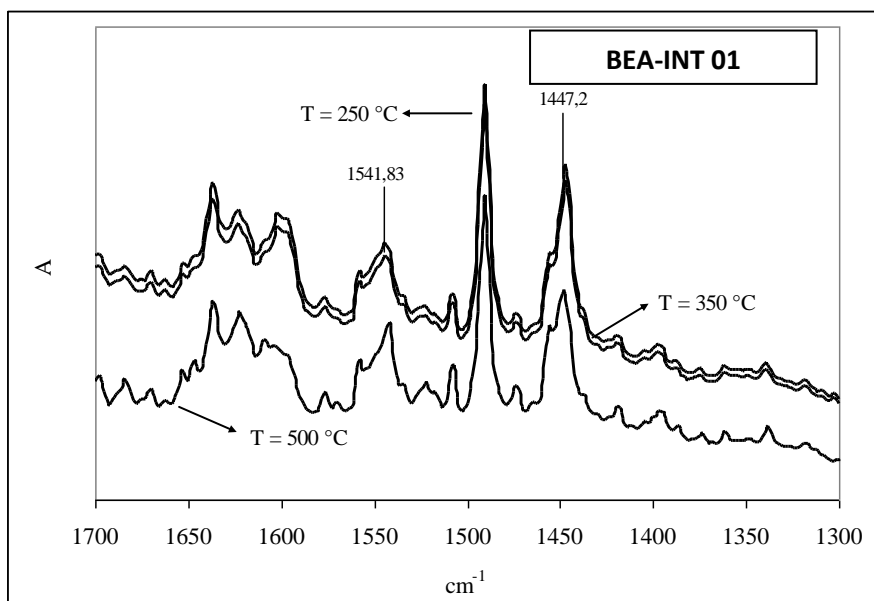
Catalizador	Si/Al (% molar)
Arcilla	0,36
Zeolita	44,79

### IV.4.3 Acidez Bronsted y Lewis

Los espectros del análisis de adsorción de piridina por espectrofotometría infrarroja para las zeolitas BEA-INT 01 y BEA-INT 02 se muestran a continuación en la Figura 31. La señal correspondiente a la acidez de Bronsted se observa a los  $1550\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, mientras que la acidez Lewis corresponde a la señal que se observa a los  $1450\text{cm}^{-1}$ . Tanto para la zeolita BEA-INT 01 como para BEA-INT 02 estas señales son similares.

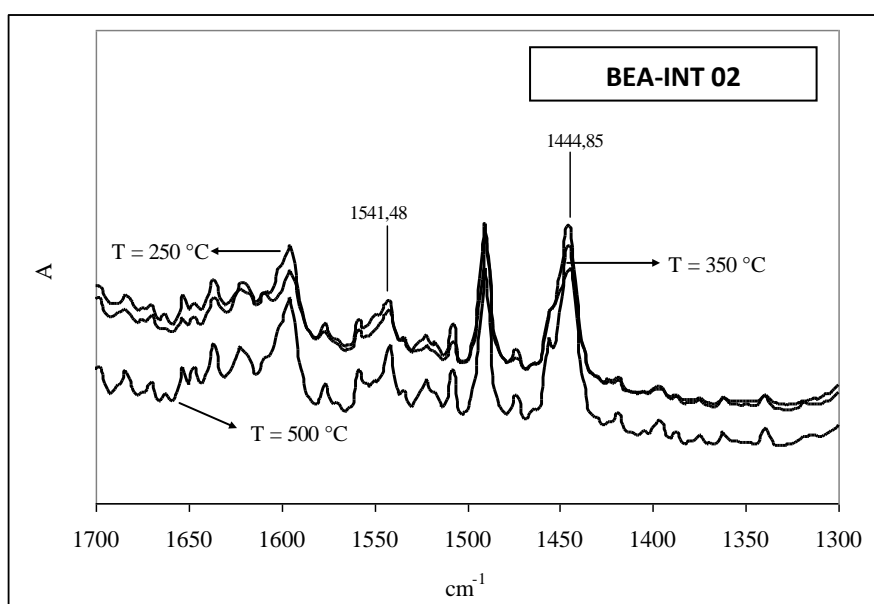
La diferencia en los números de sitios ácidos tipo Bronsted de las zeolitas BEA-INT 01 y BEA-INT 02 puede observarse en la Figura 32. En este gráfico se observa que la acidez Bronsted es menor para la zeolita BEA-INT 02 que para la zeolita BEA-INT 01; también se aprecia que al aumentar la temperatura la acidez Bronsted permanece relativamente constante.

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS



(A) Espectros de la piridina adsorbida para la zeolita BEA-INT 01

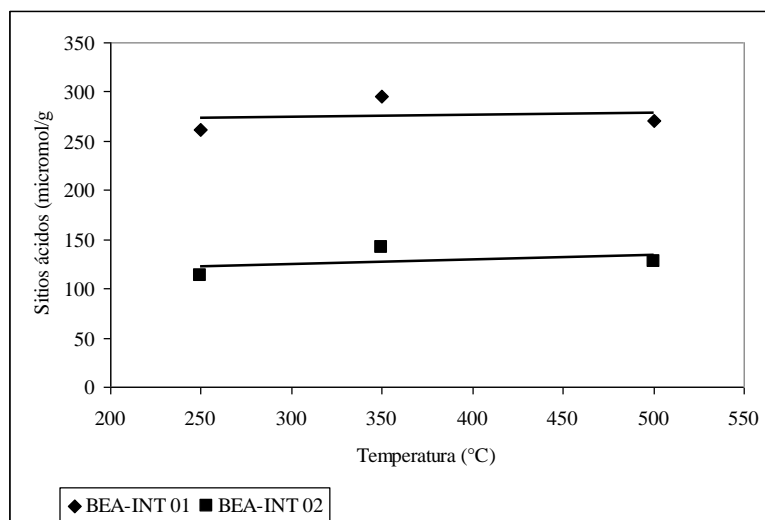
(B)



(B) Espectros de la piridina adsorbida para la zeolita BEA-INT 02

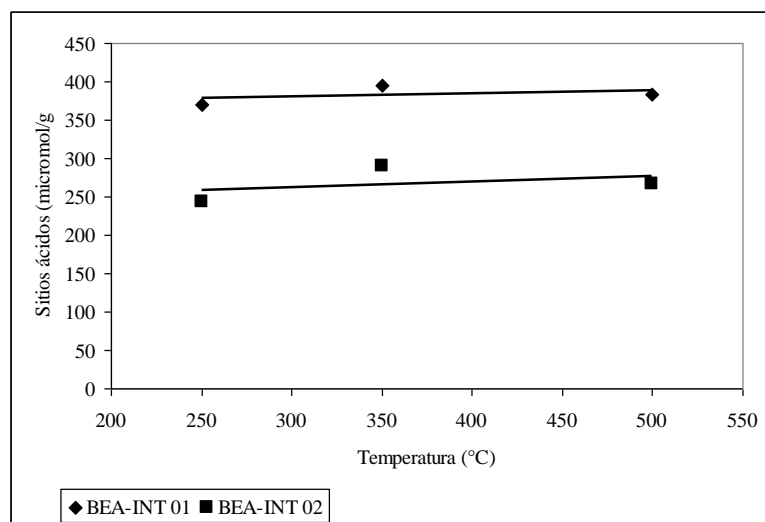
**Figura 31.** Espectros de la piridina absorbida para las zeolitas

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS



**Figura 32.** Acidez Bronsted de las zeolitas BEA-INT 01 y BEA-INT 02 en función de la temperatura.

En la Figura 33 se muestran los valores de acidez Lewis para las zeolitas empleadas en esta investigación.



**Figura 33.** Acidez Lewis de las zeolitas BEA-INT 01 y BEA-INT 02 en función de la temperatura

Puede observarse que la acidez Lewis es menor para la zeolita BEA-INT 02 que para la zeolita BEA-INT 01; también se aprecia que al aumentar la temperatura la acidez Lewis permanece relativamente constante.

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos por medio de la adsorción de piridina por espectrofotometría infrarroja para las zeolitas.

**Tabla 6.** Resultados de la acidez obtenida a través de la técnica de adsorción de piridina por espectrofotometría infrarroja para las zeolitas

Catalizador	Acidez (meq/g)	Relación (Bronsted/Lewis)
BEA-INT 01	0,63	0,71
BEA-INT 02	0,36	0,47

Para determinar la acidez de la resina (M-31) y de la arcilla (*GELTONNE II*) se realizó una titulación ácido-base, con el fin de obtener un valor de referencia en cuanto a su acidez, tomando en cuenta que para dichos sólidos la aplicación de la técnica de adsorción de piridina por espectrofotometría infrarroja no es aplicable como en el caso de las zeolitas. En la Tabla 7 se muestran los resultados de la titulación ácido-base.

**Tabla 7.** Resultados de la acidez obtenida a través de la titulación ácido-base de la arcilla y la resina

Catalizador	Acidez (meq/g)
Arcilla	0,24
Resina (M-31 a 0,1 M)	0,15
Resina (M-31 a 0,85 M)	0,23

En la tabla 7 se aprecia que la acidez mayor entre estos dos sólidos la presentó la arcilla, lo cual justifica la gran selectividad hacia de los productos de craqueo observada en las pruebas realizadas empleando la arcilla como catalizador (Figura N° 17), debido a que la presencia de sitios ácidos fuertes en el sólido beneficia la

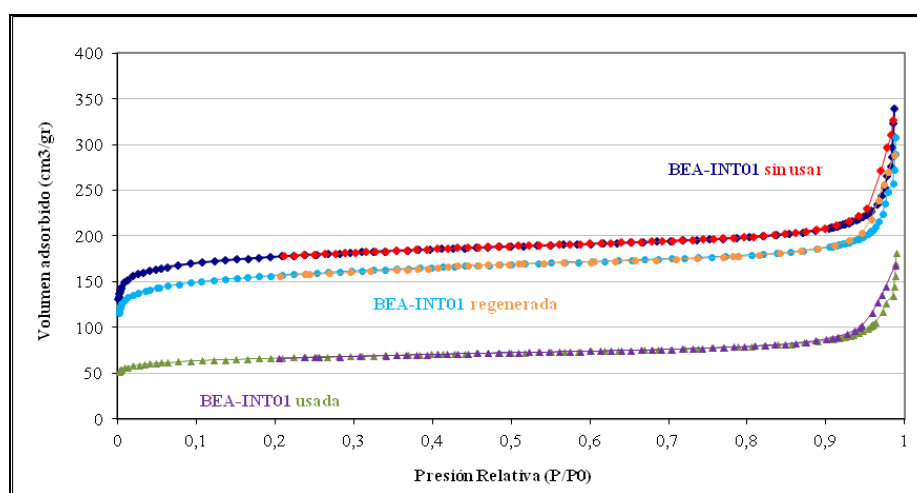


## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

reacción de craqueo. Es importante destacar que estos valores de acidez son referenciales.

### IV.4.4 Área Superficial

El área superficial se determinó mediante el análisis BET con adsorción de nitrógeno. En la Figura 34, se muestran las isothermas de adsorción de nitrógeno para la zeolita BEA-INT 01 antes de ser usada, usada y regenerada

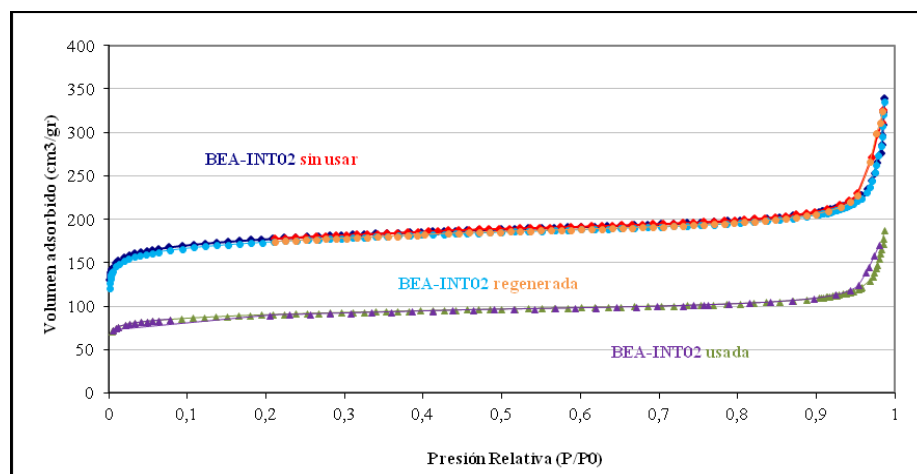


**Figura 34.** Isothermas de adsorción de nitrógeno para la zeolita BEA-INT 01 sin usar, usada y regenerada

En la Figura 34 se observa que la isoterma correspondiente a la zeolita BEA-INT 01 sin usar, presenta una histéresis en un rango de presión relativa de 0,945 a 0,985; este fenómeno es típico de los materiales que presentan mesoporosidad lo cual se atribuye al espacio interpartícula. En este gráfico también se observa que la isoterma de la zeolita BEA-INT 01 sigue presentando histéresis aún después de ser usada, es decir que sigue presentando mesoporosidad, esta histéresis es más pequeña que la observada en la isoterma de esta misma zeolita antes de ser usada. En cuanto a la zeolita BEA-INT 01 regenerada se presentó una histéresis similar a la de la misma zeolita sin ser usada.

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se realizaron análisis del área superficial por adsorción de nitrógeno de la zeolita BEA-INT 02 sin usar, usada y regenerada. En la Figura 35 se muestran las isotermas correspondientes a esta zeolita.



**Figura 35.** Isotermas de adsorción de nitrógeno para la zeolita BEA-INT 02 sin usar, usada y regenerada

En el gráfico se observa que la isoterma correspondiente a la zeolita BEA-INT 02 sin usar, presenta una histéresis en un rango de presión relativa de 0,93 a 0,98. La isoterma de la zeolita BEA-INT 02 usada presenta mayor histéresis que la observada para esta misma zeolita antes de ser usada. En este gráfico también se observa que la isoterma de la zeolita BEA-INT 02 regenerada, presenta histéresis similar a la isoterma de esta misma zeolita sin usar. Además, se observa que las isotermas coinciden en la región plana, lo que evidencia que el tratamiento térmico no afectó la microporosidad del sólido.

La clasificación IUPAC de las isotermas de adsorción coloca al tipo de isotermas obtenidas en las zeolitas de este trabajo como tipo IV (Ver Figura 5), la cual presenta un ciclo de histéresis, el cual se asocia con la condensación capilar propia adsorción/desorción en mesoporos, y un valor límite en la cantidad adsorbida para el intervalo superior de presión relativa (Quintero, 2012). La Tabla 8 resume los resultados de las propiedades texturales para los sólidos estudiados.

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 8. Propiedades texturales de los sólidos estudiados

Catalizador	Área Superficial BET (m <sup>2</sup> /g) t-plot	Área microporosa (m <sup>2</sup> /g) t-plot	Área externa (m <sup>2</sup> /g) t-plot	Volumen de poro (Cm <sup>3</sup> /g)
BEA-INT01 Sin usar	684	630	54	0,53
BEA-INT02 Sin usar	683	631	52	0,50
BEA-INT01 Usada	224	201	23	0,26
BEA-INT02 Usada	343	327	17	0,27
BEA-INT01 Regenerada	528	486	43	0,45
BEA-INT02 Regenerada	669	615	52	0,50
Arcilla Sin tratar	9	3	5	0,05
Arcilla Tratada	51	16	36	0,18
Arcilla Usada	72	1	71	0,32
Resina M-31 Fresca	38	21	17	0,01
Resina M-31 Tratada	30	18	12	0,34
Resina M-31 Usada	33	16	17	0,30

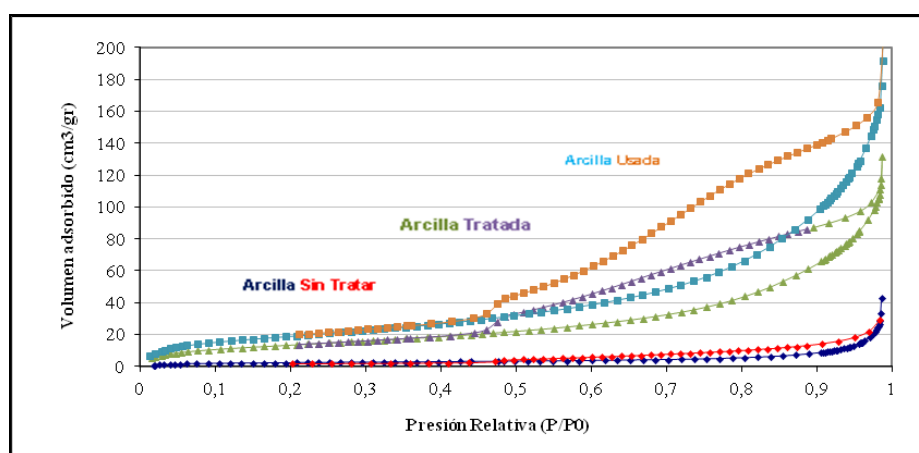
En esta tabla se aprecia que la BEA-INT 01 tiene un área superficial similar a la zeolita BEA-INT 02. Comparando los valores de área superficial de las zeolitas empleadas en esta investigación antes y después de ser usadas (Tabla 8), se observa que el área superficial de la zeolita BEA-INT 01 usada fue aproximadamente 67% menor que el área superficial de esta misma zeolita antes de ser usada. En el caso de la zeolita BEA-INT 02 la disminución fue de 51%.

Comparando los valores de área superficial de las zeolitas empleadas en esta investigación antes de ser usadas y luego de ser regeneradas (Tabla 8), se aprecia que el área superficial de la zeolita BEA-INT 01 regenerada fue de 528 m<sup>2</sup>/g, 11% menor que el área superficial de esta misma zeolita antes de ser usada, esta diferencia indica que la zeolita no se regeneró por completo.

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El área superficial de la zeolita BEA-INT 02 regenerada fue de  $669 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $0,22 \%$  menor que el área superficial de esta misma zeolita antes de ser usada (Tabla 8); esta diferencia indica que esta zeolita presenta una regeneración mucho mayor que la BEA-INT 01.

En la Figura 36 se muestran las isotermas de absorción de nitrógeno para la arcilla antes de ser usada, tratada y usada.



**Figura 36.** Isotermas de adsorción de nitrógeno para la arcilla sin usar, tratada y usada

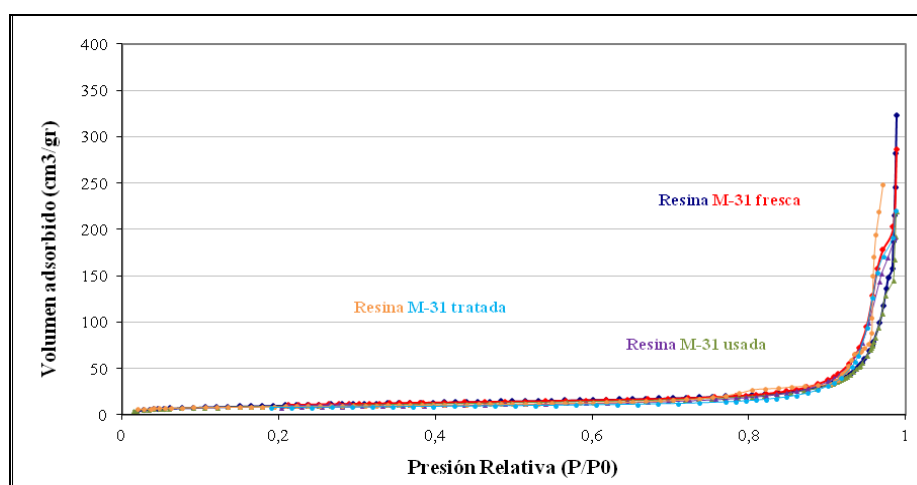
En este gráfico se observa que la arcilla sin tratar presenta una histéresis en un rango de presión relativa de 0,5 a 0,985; este fenómeno es típico de los materiales que presentan mesoporosidad. Además se aprecia que la isoterma de la arcilla sigue presentando histéresis aun después de ser tratada, es decir que sigue presentando mesoporosidad. Esta histéresis es más mayor que la observada en la isoterma de esta misma arcilla antes de ser tratada.

Asimismo en la Figura 36 se observa que la isoterma de la arcilla usada presenta una mayor histéresis que la isoterma correspondiente a la arcilla sin tratar, mientras que la isoterma correspondiente a la arcilla tratada presentar un comportamiento similar a la isoterma de esta misma arcilla sin ser tratada.

## RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para el caso de la arcilla usada el volumen adsorbido supera notablemente al volumen adsorbido por la arcilla sin tratar, esto puede deberse a que en la arcilla usada hay mayor presencia de mesoporosidad, es decir el tratamiento químico la afectó.

En la Figura 37 se muestran las isotermas de absorción de nitrógeno para la resina M-31 antes de ser usada, tratada y usada.



**Figura 37.** Isotermas de adsorción de nitrógeno para la resina sin usar, tratada y usada

En la isoterma correspondiente a la resina M-31 antes de ser usada, se observa una histéresis en un rango de presión relativa de 0,874 a 0,983; este fenómeno es típico de los materiales que presentan mesoporosidad.

Así mismo, en la Figura 37 se muestran las isotermas de adsorción de nitrógeno para la resina M-31 tratada con una solución de ácido clorhídrico, se observa que esta isoterma presenta una histéresis similar a la observada en la isoterma de la resina antes de ser usada. En este gráfico también se observa que la isoterma de la resina M-31 sigue presentando histéresis aun después de ser usada, es decir que sigue presentando mesoporosidad. Esta histéresis es un poco menor a la observada en la isoterma de esta misma resina antes de ser usada.

## **RESULTADO Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

Comparando los valores de área superficial para la resina (Tabla 8), se observa que el área superficial de la resina M-31 tratada fue aproximadamente 21% menor que el área superficial de esta misma resina fresca, mientras que el área superficial de la resina M-31 tratada presentó una disminución de aproximadamente 9% en comparación con el área superficial de la resina usada.

### CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### CONCLUSIONES

- Todos los catalizadores evaluados en esta investigación presentaron potencialidad para ser usados en el proceso de dimerización.
- El catalizador que presenta mayor rendimiento hacia los productos de dimerización fue la zeolita BEA-INT 01 con 22 % p/p cuando se opera a  $T = 80^{\circ}\text{C}$  y a  $P = 1\text{atm}$ .
- La selectividad sobre todos los catalizadores estudiados está orientada preferentemente hacia la formación de los productos olefínicos  $\text{C}_{10}^{\equiv}$ .
- El rango de temperatura óptimo para la reacción de dimerización de olefinas es  $50 - 80^{\circ}\text{C}$ .
- La reacción de dimerización de olefinas está favorecida a velocidades espaciales cercanas a  $30\text{ h}^{-1}$ .
- Las zeolitas empleadas en este estudio pueden ser regeneradas fácilmente empleando métodos convencionales, sin sufrir alteraciones en sus propiedades texturales.
- La severidad de los tratamientos realizados para modificar la acidez de las zeolitas no fue suficiente para observar un efecto significativo sobre los rendimientos hacia los productos de interés en el proceso de dimerización de olefinas ligeras.

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### RECOMENDACIONES

- Estudiar el proceso de dimerización de olefinas ligeras a condiciones de presión a fin de alcanzar la repetibilidad de los comportamientos reportados en la literatura.
- Estudiar con mayor profundidad los problemas de difusión a través del sólido presentados al emplear la arcilla como catalizador.



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adulrahman, M. A. (1985). “*Dimerization of ethylene to butene-1*”. PEP review N°. 84-3-3.
- C.E. Ramos-Galván. y otros (2001). “*Isobutane alkylation with C4 olefins on a sulfonic solid acid catalyst system based on laminar clays*”. *Catalysis Today* 65, 391–395.
- Dakka, J. M. y col. (2005). U.S. Patent 6,914,166B2.
- De Asmundis, Cecilia y Colaboradores (2011). “*FUNCIONALIZACIÓN DE UNA RESINA DE INTERCAMBIO IONICO PARA LA PRECONCENTRACION DE Hg(II)*”. Redalyc, 63-70.
- Di Girolamo, Marcos. (2002). U.S. Patent 2,002,000,2316A1.
- Fieser, L. F. (1981). “*Química organica fundamental*”. Editorial Reverte; S.A. España.
- Fogler, H. S. (2001). “*Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*”. Editorial Reverte; S.A. España.
- Gellert y Ziegler (1954). US2695327A.
- Giannetto, G. P. (1990). “*Zeolitas características, propiedades y aplicaciones industriales*”. Editorial Innovacion tecnológica. Caracas.
- Izquierdo, J. F. (2004). “*Cinética de las reacciones*” . Editorial Universidad de Barcelona. España.
- Klages, F. (2006). “*Química organica sistemática*”. Editorial Reverte; S.A. España.
- Klaus Weissermel, H.-J. A. (1981). “*Química organica industrial*”. Editorial Reverte; S.A. España.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Kumar N. y otros. (2002). “*Effect of síntesis time and mode of stirring on physico-chemical and catalytic properties of ZSM-5 zeolite catalyst*”. Applied Catalysis A, 235, 113-123.
- Laszlo, J. (1990). US4511747.
- Mahdavian, S.H (2012). US2755324A.
- Marchionna, Mario. y otros. (2001). “*Light olefins dimerization to high quality gasoline components*”. Catalysis Today 65, 397–403.
- Marchionna y Tagliabue (2001). US20020002316A1.
- Matti y Purola. (2007). U.S. Patent 7,196,238B2.
- McMurry, J. (2012). “*Química Organica*”. Cengage Learning Editores, S.A. Mexico.
- Niilo, Oikarinen. (2007). U.S. Patent 8,299,312B2.
- Quintero, Mahiceth. y otros. (2012). “*Síntesis y caracterización de la zeolita beta*”. Redalyc, 223-226.
- Souza, P. (1975). US4737480.
- Treacy M. y Higgins J. (2001). US2755324A.
- Wan, V. Y. (2013). “*Propylene production via the ethylene dimerization and OCT technology*”. PEP Review 2013-05.
- Yufera, E. P. (1995). “*Química organica basica*”. Editorial Reverte; S.A. España.

## ANEXOS

### ANEXOS

#### ANEXO 1: Modelos de cálculo

##### 1.1 Cálculo de la velocidad espacial

La velocidad espacial se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$VE = \frac{\dot{F}}{V} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde:

VE= Velocidad espacial

$\dot{F}$  = Flujo volumétrico de la alimentación (cc/h)

V= Volumen del lecho (cc)

Por ejemplo, para la evaluación donde se uso un flujo volumétrico de alimentación de 0,5 ml/min (Fijado con la bomba de desplazamiento positivo), el cálculo sería el siguiente:

$$VE = \frac{30 \frac{\text{ml}}{\text{h}}}{5 \text{ml}} = 6 \text{h}^{-1}$$

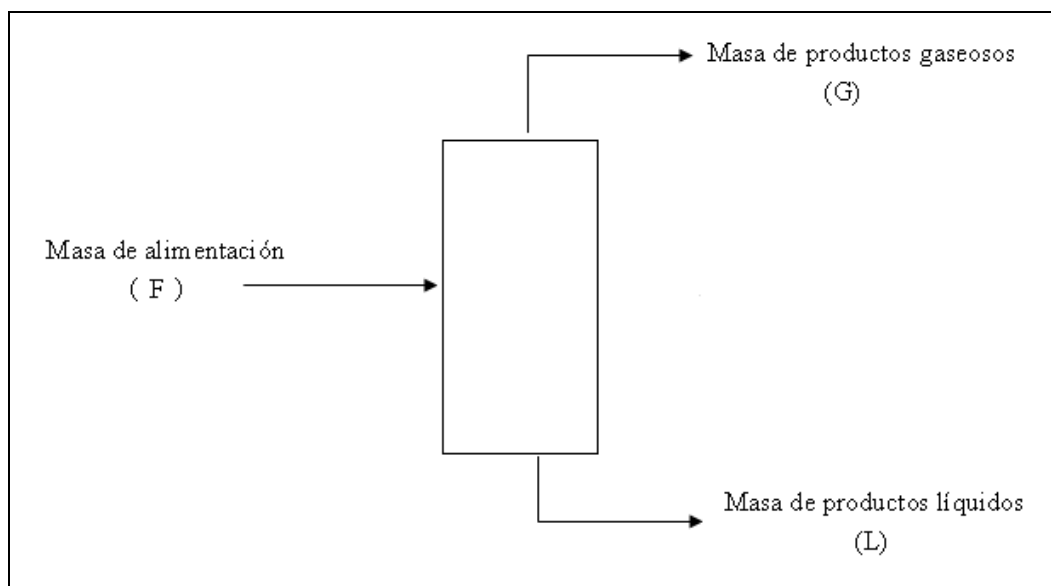
Este procedimiento fue aplicado para calcular las diferentes velocidades espaciales evaluadas en este trabajo de investigación.

## ANEXOS

### 1.2 Balances de masa

#### 1.2.1 Balance de masa global

Para realizar el balance de masa del proceso se consideró el sistema como una caja negra, tal como se muestra a continuación:



**Figura 38. Esquema simplificado del proceso de dimerización de olefinas ligeras**

Los productos gaseosos, denominados gases C4-, están compuestos por una mezcla de hidrocarburos C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub>.

El balance de masa global del proceso sería:

$$M_F = M_L + M_G \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde:

M<sub>F</sub>: Masa de alimentación al reactor (g)

M<sub>G</sub>: Masa del gas (g)

M<sub>L</sub>= Masa del líquido (g)

## ANEXOS

La masa total alimentada se calculó utilizando el flujo volumétrico alimentado en un tiempo  $t$ , mediante la siguiente ecuación.

$$M_F = V_F \cdot \rho \cdot t \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde:

$\rho$  = Densidad de la alimentación (g/ml)

$t$  = Tiempo de operación para el cual se quiere realizar el balance

Para el cálculo del rendimiento de los productos se empleó la ecuación 7.

$$R_i = \frac{M_{i,x}}{M_x} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde:

$M_{i,x}$ : Masa del componente  $i$  (g)

$M_x$ : Masa global alimentada (g)

La masa total de los productos que salen por la corriente líquida se obtuvo pesando la cantidad de líquido recogida para un tiempo  $t$ , la masa de los productos gaseosos puede obtenerse empleando la ecuación 7.

### Cálculo tipo:

Por ecuación 7:

$$M_F = 0,5 \frac{\text{ml}}{\text{min}} \cdot 0,65 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \cdot 60 \text{min} = 4,78 \text{g}$$

## ANEXOS

La masa de los productos que salen por la corriente líquida fue pesada y se obtuvo el siguiente valor:

$$M_L = 4,50 \text{ g}$$

La masa de los productos que salen por la corriente gaseosa se obtuvo por la ecuación 6:

$$M_G = 4,78 \text{ g} - 4,50 \text{ g} = 0,28 \text{ g}$$

Balance por componentes en la fase líquida:

Conocidos los porcentajes máxicos normalizados para la corriente líquida se calculó la masa de cada componente en esta corriente utilizando la ecuación 8:

$$M_{PC5,L} = 4,5 \text{ g} \cdot \frac{6,54\%}{100\%} = 0,29 \text{ g}$$

$$M_{IPC5,L} = 4,5 \text{ g} \cdot \frac{57,86\%}{100\%} = 2,61 \text{ g}$$

$$M_{OC5,L} = 4,5 \text{ g} \cdot \frac{10,74\%}{100\%} = 0,48 \text{ g}$$

$$M_{NC5,L} = 4,5 \text{ g} \cdot \frac{0,48\%}{100\%} = 0,02 \text{ g}$$

$$M_{OC6,L} = 4,5 \text{ g} \cdot \frac{2,30\%}{100\%} = 0,10 \text{ g}$$

$$M_{OC7,L} = 4,5 \text{ g} \cdot \frac{2,16\%}{100\%} = 0,10 \text{ g}$$

$$M_{OC8,L} = 4,5 \text{ g} \cdot \frac{1,49\%}{100\%} = 0,07 \text{ g}$$

$$M_{OC10,L} = 4,5 \text{ g} \cdot \frac{18,43\%}{100\%} = 0,83 \text{ g}$$

Balance global por componentes:

$$M_F = 4,78 \text{ g}$$

$$M_G = 0,28 \text{ g}$$

$$R_G = \frac{0,28 \text{ g}}{4,78 \text{ g}} \cdot 100\% = 5,80\%$$

## ANEXOS

$$R_L = 100\% - 5,80\% = 94,20\%$$

$$R_{PC5} = \frac{6,54\% \cdot 94,2\%}{100\%} = 6,16\%$$

$$R_{IPC5} = \frac{57,86\% \cdot 94,2\%}{100\%} = 54,51\%$$

$$R_{OC5} = \frac{10,74\% \cdot 94,2\%}{100\%} = 10,11\%$$

$$R_{NC5} = \frac{0,48\% \cdot 94,2\%}{100\%} = 0,45\%$$

$$R_{OC6} = \frac{2,30\% \cdot 94,2\%}{100\%} = 2,16\%$$

$$R_{OC7} = \frac{2,16\% \cdot 94,2\%}{100\%} = 2,03\%$$

$$R_{OC8} = \frac{1,49\% \cdot 94,2\%}{100\%} = 1,41\%$$

$$R_{OC10} = \frac{18,44\% \cdot 94,2\%}{100\%} = 17,37\%$$

Para el cálculo de la selectividad se consideraron los rendimientos totales hacia dimerización utilizando la ecuación 8.

### Cálculo tipo:

$$S_{C_{10}} = \frac{R_{OC_{10}}}{R_{OC_{10}} + R_{OC_8} + R_{OC_7} + R_{OC_6}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 9}$$

$$S_{C_{10}} = \frac{17,37}{17,37 + 1,41 + 2,03 + 2,16} \cdot 100 = 75,61\%$$

### 1.3 Cálculo de la conversión global de $C_5$

La conversión global se calculó por medio de la ecuación 10:

$$X_{C_5} = \frac{M_{C_5, \text{entrada}} - M_{C_5, \text{salida}}}{M_{C_5, \text{entrada}}} \quad \text{Ecuación 11}$$

## ANEXOS

Para la evaluación usada en los cálculos tipos anteriores, el valor de la conversión global de  $C5^-$  sería:

$$X_{C_5^-} = \frac{4,78g \cdot 30,94\% - 4,78g \cdot 10,11\%}{4,78g \cdot 30,94\%} = 67,31\%$$

### ANEXO 2: Calculo del área superficial

Por medio de la transformada B.E.T (Ecuación 1) y los datos de volumen adsorbido y presión relativa reportados en los análisis se puede calcular el volumen de una monocapa ( $V_m$ ).

Por ejemplo para la zeolita BEA-INT 01 sin usar, la recta resultante de graficar el término  $\frac{P}{V(P-P_0)}$  de la transformada B.E.T en función de la presión relativa  $\frac{P}{P_0}$  se muestra a continuación en la Figura 39.

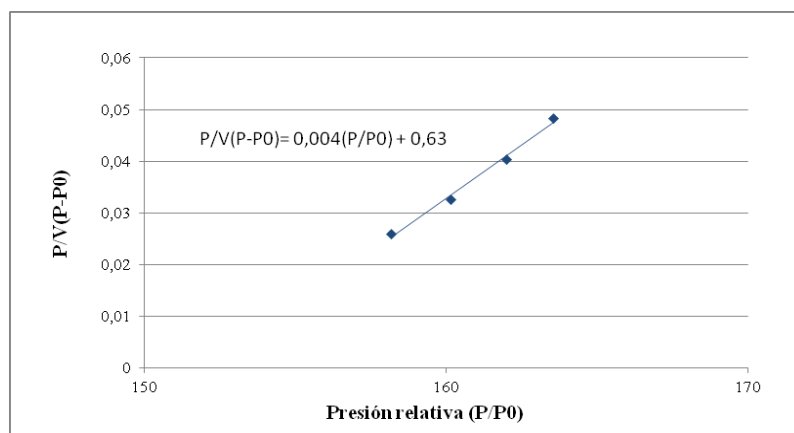


Figura 39. Transformada B.E.T. en función de la presión relativa



## ANEXOS

La pendiente de esta recta corresponde al término  $\frac{C - 1}{V_m \cdot C}$  y el punto de intercepción al término  $\frac{1}{V_m \cdot C}$ . A partir de estas ecuaciones se obtuvo el valor del volumen de la monocapa:

$$V_m = 0,528 \frac{Cm^3}{g}$$

A partir de este volumen y la ecuación N° se calculó el área superficial:

$$A = 683,915 \frac{m^2}{g}$$

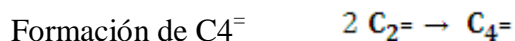
### ANEXO 3: Estudio termodinámico

Para realizar el estudio termodinámico de la reacción se utilizaron los datos de energía libre de formación ( $\Delta G^{\circ}f$ ) que se muestran en la tabla N 9, el  $\Delta G^{\circ}_{reaccion}$  se calculó por medio de la ecuación 10.

$$\Delta G^{\circ}_{reaccion} = \sum \Delta G^{\circ}f(\text{productos}) - \sum \Delta G^{\circ}f(\text{reactivos}) \quad \text{Ecuación 12}$$

Las reacciones y los valores termodinámicos que se consideraron para el estudio termodinámico fueron las siguientes:

ANEXOS



**Tabla 9.** Energía libre de formación de los compuestos involucrados en la dimerización de etileno

T (°C)	ΔG°f <sub>C<sub>2</sub>=</sub>	ΔG°f <sub>1-C<sub>4</sub>=</sub>	ΔG°f <sub>reacción</sub>	K <sub>p</sub> <sup>-1</sup>
	Kcal/mol			
25	16,28	17,04	-15,52	0,0919
27	16,31	17,14	-15,48	0,0921
127	17,69	23,10	-12,28	0,1161
227	19,25	29,39	-9,11	0,1565
327	20,92	35,91	-5,93	0,2404
427	22,68	42,58	-2,78	0,5128
527	24,49	49,34	0,36	-3,9599
627	26,35	56,19	3,49	-0,4085
727	28,25	63,08	6,58	-0,2166



**Tabla 10.** Energía libre de formación de los compuestos involucrados en la dimerización de propileno

T (°C)	ΔG°f <sub>C<sub>3</sub>=</sub>	ΔG°f <sub>1-C<sub>6</sub>=</sub>	ΔG°f <sub>reacción</sub>	K <sub>p</sub> <sup>-1</sup>
	Kcal/mol			
25	14,99	20,90	-9,08	0,1570
27	15,05	21,09	-9,01	0,1582
127	18,62	31,78	-5,46	0,2611
227	22,45	42,94	-1,96	0,7273
327	26,46	54,41	1,49	-0,9567
427	30,60	66,10	4,90	-0,2909
527	34,82	77,91	8,27	-0,1724
627	39,10	89,82	11,62	-0,1227
727	43,43	101,80	14,94	-0,0954

## ANEXOS

Formación de C<sub>8</sub><sup>=</sup>                     $2 \text{ C}_4^= \rightarrow 1 - \text{C}_8^=$

**Tabla 11.** Energía libre de formación de los compuestos involucrados en la dimerización de butenos

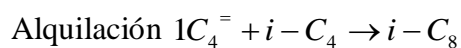
T (°C)	$\Delta G^\circ f_{1-C4^=}$	$\Delta G^\circ f_{1-C8^=}$	$\Delta G^\circ f_{\text{reacción}}$	K <sub>p</sub> <sup>-1</sup>
	Kcal/mol			
25	17,04	24,91	-9,17	-34,08
27	17,14	25,18	-9,10	-34,28
127	23,10	40,63	-5,57	-46,20
227	29,39	56,69	-2,09	-58,78
327	35,91	73,16	1,34	-71,82
427	42,58	89,90	4,74	-85,16
527	49,34	106,79	8,11	-98,68
627	56,19	123,82	11,44	-112,38
727	63,08	140,91	14,75	-126,16

Formación de C<sub>10</sub><sup>=</sup>                     $\text{C}_5^= \rightarrow 1 - \text{C}_{10}^=$

**Tabla 12.** Energía libre de formación de los compuestos involucrados en la dimerización de pentenos

T (°C)	$\Delta G^\circ f_{1-C5^=}$	$\Delta G^\circ f_{1-C10^=}$	$\Delta G^\circ f_{\text{reacción}}$	K <sub>p</sub> <sup>-1</sup>
	Kcal/mol			
25	18,91	28,93	-8,89	-37,82
27	19,06	29,29	-8,83	-38,12
127	27,37	49,49	-5,25	-54,74
227	36,07	70,46	-1,68	-72,14
327	45,04	91,91	1,91	-90,00
427	54,20	113,71	5,31	-108,40
527	63,47	135,69	8,75	-126,94
627	72,83	157,82	12,16	-145,66
727	82,24	180,03	15,55	-164,48

## ANEXOS



**Tabla 13.** Energía libre de formación de los compuestos involucrados en la alquilación

T (°C)	$\Delta G^\circ f_{i-C4}$	$\Delta G^\circ f_{i-C4=}$	$\Delta G^\circ f_{i-C8}$	$\Delta G^\circ f_{reacción}$	Kp <sup>-1</sup>
	Kcal/mol				
25	-4,99	17,04	3,27	-8,78	0,1624
27	-4,83	17,14	3,62	-8,69	0,1640
127	4,58	23,10	23,19	-4,49	0,3175
227	14,39	29,39	43,47	-0,31	4,5985
327	24,48	35,91	64,20	3,81	-0,3742
427	34,75	42,58	85,24	7,91	-0,1802
527	45,13	49,34	106,45	11,98	-0,1190
627	55,60	56,19	127,81	16,02	-0,0890
727	66,11	63,08	149,23	20,04	-0,0711

### ANEXO 4: Tablas de resultados

En esta sección se muestran los reportes obtenidos del integrador para las distintas evaluaciones realizadas.

#### 4.1 Efecto de la temperatura de reacción

En las tablas 14, 15 y 16 se muestran los resultados de las evaluaciones realizadas para estudiar el efecto de la temperatura de reacción en la dimerización de olefina empleando la resina M-31.

## ANEXOS

**Tabla 14.** Rendimientos de los compuestos obtenidos empleando una temperatura de reacción de 50 °C

<b>Temperatura de reacción (°C)</b>	<b>50</b>	<b>50</b>	<b>50</b>	<b>50</b>	<b>50</b>
<b>Tiempo de operación (min)</b>	15	30	45	60	75
<b>Componente</b>	<b>Porcentaje (p/p)</b>				
<b>Gases C4-</b>	2,70	3,63	3,11	2,88	2,87
<b>P5</b>	6,74	7,00	6,62	6,34	5,78
<b>I5</b>	56,76	55,85	56,77	57,12	57,95
<b>O5</b>	10,34	9,66	9,67	9,32	9,87
<b>N5</b>	0,45	0,45	0,45	0,44	0,51
<b>O6</b>	1,58	1,56	1,55	1,54	1,66
<b>O7</b>	1,36	1,33	1,24	1,23	1,24
<b>O8</b>	1,25	1,25	1,50	1,48	1,38
<b>O10</b>	18,81	19,27	19,09	19,65	18,75
<b>Total</b>	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

## ANEXOS

**Tabla 15.** Rendimientos de los compuestos obtenidos empleando una temperatura de reacción de 80 °C

<b>Temperatura de reacción</b>	<b>80</b>	<b>80</b>	<b>80</b>	<b>80</b>	<b>80</b>
<b>Tiempo de operación (min)</b>	15	30	45	60	75
<b>Componente</b>	<b>Porcentaje (p/p)</b>				
<b>Gases C4-</b>	2,01	5,61	5,81	5,80	4,24
<b>P5</b>	6,48	6,51	6,16	6,09	6,95
<b>I5</b>	51,99	53,53	54,50	55,01	56,22
<b>O5</b>	6,06	10,21	10,11	9,26	9,51
<b>N5</b>	0,17	0,44	0,45	0,44	0,44
<b>O6</b>	1,07	2,12	2,16	2,15	2,47
<b>O7</b>	0,35	1,91	2,03	2,03	1,21
<b>O8</b>	0,52	1,38	1,41	1,41	1,41
<b>O10</b>	31,36	18,30	17,37	17,81	17,55
<b>Total</b>	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

## ANEXOS

**Tabla 16.** Rendimientos de los compuestos obtenidos empleando una temperatura de reacción de 120 °C

<b>Temperatura de reacción</b>	<b>120</b>	<b>120</b>	<b>120</b>	<b>120</b>	<b>120</b>
<b>Tiempo de operación (min)</b>	15	30	45	60	75
<b>Componente</b>	<b>Porcentaje (p/p)</b>				
<b>Gases C4-</b>	10,29	10,33	10,39	10,18	10,89
<b>P5</b>	6,26	6,93	6,88	6,95	6,93
<b>I5</b>	57,29	55,63	55,14	53,99	53,29
<b>O5</b>	5,00	9,98	8,28	9,83	9,82
<b>N5</b>	0,07	0,07	0,05	0,14	0,14
<b>O6</b>	5,08	3,08	3,05	3,15	2,80
<b>O7</b>	8,24	3,36	3,16	3,48	3,48
<b>O8</b>	4,27	1,30	1,18	1,54	1,70
<b>O10</b>	3,50	9,32	11,87	10,74	10,96
<b>Total</b>	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

## ANEXOS

### 4.2 Efecto de la Velocidad Espacial

En las tablas 17, 18 y 19 se muestran los resultados de las evaluaciones realizadas para estudiar el efecto de la velocidad espacial en la dimerización de olefinas ligeras empleando la resina M-31.

**Tabla 17.** Rendimientos de los compuestos obtenidos empleando una velocidad espacial de  $9,75 \text{ h}^{-1}$

Velocidad espacial ( $\text{h}^{-1}$ )	9,75	9,75	9,75	9,75	9,75
Tiempo de operación (min)	15	30	45	60	75
Componente	Porcentaje en peso				
<b>Gases C4-</b>	6,29	6,56	7,05	7,12	7,09
<b>P5</b>	6,85	6,95	6,46	6,39	6,25
<b>I5</b>	56,82	55,86	56,67	56,10	56,86
<b>O5</b>	11,63	11,31	11,45	12,30	11,36
<b>N5</b>	0,32	0,33	0,33	0,32	0,32
<b>O6</b>	2,29	2,31	2,40	2,40	2,37
<b>O7</b>	2,90	2,98	2,79	2,85	2,84
<b>O8</b>	1,25	1,27	0,86	0,88	0,88
<b>O10</b>	11,65	12,45	12,00	11,64	12,03
<b>Total</b>	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00



## ANEXOS

**Tabla 18.** Rendimientos de los compuestos obtenidos empleando una velocidad espacial de  $19,5 \text{ h}^{-1}$

<b>Velocidad espacial (<math>\text{h}^{-1}</math>)</b>	<b>19,5</b>	<b>19,5</b>	<b>19,5</b>	<b>19,5</b>	<b>19,5</b>
<b>Tiempo de operación (min)</b>	15	30	45	60	75
<b>Componente</b>	<b>Porcentaje (p/p)</b>				
<b>Gases C4-</b>	2,01	5,61	5,81	5,80	4,24
<b>P5</b>	6,48	6,51	6,16	6,09	6,95
<b>I5</b>	51,99	53,53	54,50	55,01	56,22
<b>O5</b>	6,06	10,21	10,11	9,26	9,51
<b>N5</b>	0,17	0,44	0,45	0,44	0,44
<b>O6</b>	1,07	2,12	2,16	2,15	2,47
<b>O7</b>	0,35	1,91	2,03	2,03	1,21
<b>O8</b>	0,52	1,38	1,41	1,41	1,41
<b>O10</b>	31,36	18,30	17,37	17,81	17,55
<b>Total</b>	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

## ANEXOS

**Tabla 19.** Rendimientos de los compuestos obtenidos empleando una velocidad espacial de 29,25 h<sup>-1</sup>

Velocidad espacial (h <sup>-1</sup> )	29,25	29,25	29,25	29,25	29,25
Tiempo de operación (min)	15	30	45	60	75
Componente	Porcentaje en peso				
<b>Gases C4-</b>	58,97	6,95	6,56	6,43	58,97
<b>P5</b>	3,37	7,00	8,05	7,96	3,32
<b>I5</b>	23,88	55,32	55,36	55,84	23,95
<b>O5</b>	4,00	6,33	6,13	6,89	3,94
<b>N5</b>	0,23	0,44	0,44	0,48	0,23
<b>O6</b>	1,57	1,94	1,27	1,73	1,54
<b>O7</b>	0,62	1,09	1,09	1,70	0,61
<b>O8</b>	0,72	1,38	1,38	1,36	0,71
<b>O10</b>	6,65	19,55	19,72	17,62	6,73
<b>Total</b>	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

## ANEXOS

### 4.3 Efecto de la acidez

En las tablas 20 y 21 se muestran los resultados de las evaluaciones realizadas para estudiar el efecto de la acidez en la dimerización de olefinas ligeras empleando la resina M-31.

**Tabla 20.** Rendimientos de los compuestos obtenidos empleando la resina con una acidez de 0,1 M

<b>Acidez (M)</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>
<b>Tiempo de operación (min)</b>	15	30	45	60
<b>Componente</b>	<b>Porcentaje en peso</b>			
<b>Gases C4-</b>	7,90	5,05	5,14	5,17
<b>P5</b>	7,30	6,05	6,42	6,71
<b>I5</b>	52,39	55,92	55,85	54,28
<b>O5</b>	16,07	13,93	15,24	14,85
<b>N5</b>	0,49	0,42	0,43	0,41
<b>O6</b>	0,54	2,45	2,47	2,46
<b>O7</b>	1,22	1,03	1,08	1,03
<b>O8</b>	1,55	1,31	1,37	1,30
<b>O10</b>	12,54	13,84	12,00	13,78
<b>Total</b>	100,00	100,00	100,00	100,00

## ANEXOS

**Tabla 21.** Rendimientos de los compuestos obtenidos empleando la resina con una acidez de 0,85 M

<b>Acidez (M)</b>	<b>0,85</b>	<b>0,85</b>	<b>0,85</b>	<b>0,85</b>	<b>0,85</b>
<b>Tiempo de operación (min)</b>	15	30	45	60	75
<b>Componente</b>	<b>Porcentaje (p/p)</b>				
<b>Gases C4-</b>	2,01	5,61	5,81	5,80	4,24
<b>P5</b>	6,48	6,51	6,16	6,09	6,95
<b>I5</b>	51,99	53,53	54,50	55,01	56,22
<b>O5</b>	6,06	10,21	10,11	9,26	9,51
<b>N5</b>	0,17	0,44	0,45	0,44	0,44
<b>O6</b>	1,07	2,12	2,16	2,15	2,47
<b>O7</b>	0,35	1,91	2,03	2,03	1,21
<b>O8</b>	0,52	1,38	1,41	1,41	1,41
<b>O10</b>	31,36	18,30	17,37	17,81	17,55
<b>Total</b>	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

En las Tablas 22 y 23 se muestran los resultados de las evaluaciones realizadas para estudiar el efecto de la acidez en la dimerización de olefinas ligeras empleando las zeolitas BEA-INT 01 y BEA-INT 02.

## ANEXOS

**Tabla 22.** Rendimientos de los compuestos obtenidos empleando una zeolita con una acidez de 0,63 meq/g

Acidez (meq/g)	<b>0,63</b>	<b>0,63</b>	<b>0,63</b>	<b>0,63</b>	<b>0,63</b>
Tiempo de operación (min)	15	30	45	60	75
Componente	Porcentaje en peso				
Gases C4-	2,41	2,16	2,54	2,49	1,64
P5	7,66	7,60	7,62	7,50	7,47
I5	55,90	55,80	55,65	56,62	56,83
O5	9,32	9,32	9,66	9,30	8,85
N5	0,45	0,45	0,45	0,44	0,51
O6	0,66	0,66	0,64	0,62	0,76
O7	0,41	0,41	0,27	0,26	0,40
O8	0,29	0,29	0,57	0,55	0,43
O10	22,90	23,31	22,60	22,21	23,11
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

**Tabla 23.** Rendimientos de los compuestos obtenidos empleando una zeolita con una acidez de 0,36 meq/g

Acidez (meq/g)	<b>0,36</b>	<b>0,36</b>	<b>0,36</b>	<b>0,36</b>	<b>0,36</b>
Tiempo de operación (min)	15	30	45	60	75
Componente	Porcentaje en peso				
Gases C4-	1,95	1,45	1,45	1,96	1,55
P5	6,64	6,54	6,80	6,48	6,85
I5	55,01	55,14	55,65	55,57	55,18
O5	10,29	10,13	8,67	10,27	9,24
N5	0,45	0,44	0,52	0,44	0,58
O6	0,31	0,35	0,34	0,32	0,36
O7	0,21	0,20	0,22	0,26	0,30
O8	0,29	0,30	0,33	0,27	0,25
O10	24,85	25,45	26,02	24,43	25,70
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

## ANEXOS

### ANEXO 5: Acidez Bronsted y de Lewis por adsorción de piridina

En la Tabla 24 se muestran los resultados del análisis de acidez Bronsted y Lewis por adsorción de piridina para la zeolita BEA-INT 01.

**Tabla 24.** Acidez Bronsted y Lewis para la zeolita BEA-INT 01

<b>T (°C)</b>	<b>Acidez Bronsted</b>	<b>Acidez Lewis</b>	<b>N° Bronsted (micromol/g)</b>	<b>N° Lewis (micromol/g)</b>	<b>B/L</b>
<b>250</b>	4,44	8,33	261	371	0,71
<b>350</b>	5,06	8,88	295	395	0,75
<b>500</b>	4,63	8,59	270	383	0,70

En la Tabla 25 se muestran los resultados del análisis de acidez Bronsted y Lewis por adsorción de piridina para la zeolita BEA-INT 02.

**Tabla 25.** Acidez Bronsted y Lewis para la zeolita BEA-INT 02

<b>T (°C)</b>	<b>Acidez Bronsted</b>	<b>Acidez Lewis</b>	<b>N° Bronsted (micromol/g)</b>	<b>N° Lewis (micromol/g)</b>	<b>B/L</b>
<b>250</b>	2,62	7,43	114	244	0,47
<b>350</b>	3,26	8,83	142	290	0,49
<b>500</b>	2,93	8,12	128	267	0,48

## ANEXOS

En la tabla 26 se muestran los detalles de la titulación ácido-base de la resina y la arcilla.

**Tabla 26.** Resultados de la titulación ácido-base de la resina y la arcilla

	<b>DOW-M31 fresca</b>	<b>DOW-M31 (0,1M)</b>	<b>DOW-M31 (0,85M)</b>	<b>Arcilla fresca</b>
<b>Experiencia</b>	$C_{\text{resina}}$ (meq/g)	$C_{\text{resina}}$ (meq/g)	$C_{\text{resina}}$ (meq/g)	$C_{\text{resina}}$ (meq/g)
<b>1</b>	0,17	0,19	0,32	0,24
<b>2</b>	0,14	0,17	0,25	0,40
<b>3</b>	0,17	0,18	0,31	0,30
<b>4</b>	0,22	0,17	0,40	0,20
<b>5</b>	0,14	0,16	0,25	0,20
<b>6</b>	0,12	0,14	0,22	0,30
<b>7</b>	0,17	0,18	0,32	0,20
<b>8</b>	0,12	0,14	0,22	0,20
<b>9</b>	0,12	0,14	0,22	0,30
<b>10</b>	0,12	0,14	0,22	0,20

La titulación se realizó empleando fenolftaleína como indicador.

## ANEXOS

### ANEXO 6: Lista de los compuestos identificados en las pruebas catalíticas

En la Tabla 27 se muestra la lista de los compuestos que se identificaron en las pruebas catalíticas.

**Tabla 27.** Compuestos identificados en las pruebas catalíticas

Familia	Compuesto
Gases C4-	Etano
	Etileno
	Propano
	Propileno
	Isobutano
	n-Butano
	t-2-Buteno
	1-Buteno
	Isobuteno
	c-2-Buteno
P5	n-Pentano
I5	Isopentano
O5	t-2-Penteno
	1-Penteno
	c-2-Penteno
	2-Metil-1-Buteno
	2-Metil-2-Buteno
N5	Ciclopentano
O6	3,3-Dimetil-1-Buteno
O7	4,4-Dimetil-t-2-Penteno
O8	t-2-Octeno / c-2-Octeno
O10	1-Deceno