

## EVALUACION CATALITICA DE ARCILLAS SULFONICAS EN ALQUILACION DE ISOPARAFINAS CON C<sub>4</sub> OLEFINAS

### CATALYTIC ACTIVITY OF SULFONIC CLAYS IN ALKYLATION OF ISOBUTANE WITH C<sub>4</sub> OLEFINS

C. Ramos-Galván<sup>1</sup>, G. Sandoval-Robles<sup>1</sup>, J. M. Domínguez-Esquivel<sup>2</sup>, R. García-Alamilla<sup>1</sup> y J.A. Melo-Banda<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico de Cd. Madero, Div. de Estudios de Posgrado e Investigación Depto. de Ing. Química, Juventino Rosas y Jesús Urueta, Col. Los Mangos 89440, Cd. Madero, Tam., México.

<sup>2</sup>Instituto Mexicano del Petróleo, Simulación Molecular, Eje Central L. Cárdenas 152, Col. Atepehuacan 07730, México.

#### Resumen

Se sintetizaron catalizadores con base en arcilla natural modificada mediante la impregnación con un ácido Brönsted. La acidez de los prototipos se determinó mediante las técnicas de espectroscopia texturales de los prototipos preparados, así como de los soportes se determinaron por medio de la adsorción física de nitrógeno de infrarrojo con adsorción de piridina e indicadores Hammett, indicando una población de sitios Brönsted de 876  $\mu\text{mol/g}$ . Las propiedades mostrando un aumento del área superficial (23  $\text{m}^2/\text{g}$  hasta 105  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Las evaluaciones del comportamiento catalítico se llevaron a cabo en una planta a escala banco, con reactor de lecho fijo, en fase heterogénea, con una relación isobutano/olefina I/O=3 (mol/mol), obteniéndose un 5.5 % de trimetilpentanos, 35.9 % de C<sub>8</sub><sup>-</sup> y 53.4 % de C<sub>9</sub><sup>+</sup> con el catalizador preparado en solución acuosa, el cual presentó la fuerza ácida más alta ( $\text{H}_0 \approx -9.3$ ). Los catalizadores se activaron con ácido trifluorometansulfónico.

*Palabras clave:* alquilación de fracción i-C<sub>4</sub>, arcillas ácidas, arcillas sulfónicas, catalizadores heterogéneos.

#### Abstract

Modified clays were prepared by means of the impregnation with a Brönsted acid. The surface acidity was determined by adsorption of pyridine and Hammett indicators, indicated a population of Brönsted type sites above 876  $\mu\text{mol/g}$ . The textural parameters of the supports and catalysts, such as surface area, pore volume and mean pore size were determined by means of N<sub>2</sub> physical adsorption. The results showed an increased in surface area (23  $\text{m}^2/\text{g}$  to 105  $\text{m}^2/\text{g}$ ). The catalytic activity of the clay modified was evaluated by the alkylation of i-C<sub>4</sub> paraffins, at the bench scale in a fixed bed reactor, both in liquid and gas phase, using a iC<sub>4</sub>/C<sub>4</sub><sup>-</sup> molar ratio, which led to 5.5 % trimethylpentanes against 35.9 % of C<sub>8</sub><sup>-</sup> and 53.4 % of heavier C<sub>9</sub><sup>+</sup> products for the catalysts prepared in liquid phase having higher acid strength, i.e.  $\text{H}_0 \approx -9.3$ . The catalysts were activated with trifluorometansulfonic acid.

*Key words:* alkylation of i-C<sub>4</sub> fraction, acid activated clay, sulfated clays, heterogeneous catalysts.

### 1. Introducción

La problemática relacionada con el uso de catalizadores ácidos inorgánicos (HF y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) en el proceso de alquilación de isoparafinas (i-C<sub>4</sub>) con olefinas (C<sub>4</sub>) ha motivado recientemente una investigación exhaustiva sobre diversos sistemas catalíticos con base en materiales sólidos que pudiesen reducir los efectos negativos derivados del uso de ácidos inorgánicos líquidos, como la corrosión de las instalaciones por el manejo de estos ácidos y a la disposición de ASAS

(aceites solubles en ácido) generadas en forma importante en el proceso que utiliza el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Houghton y col., 1992). La búsqueda de catalizadores sólidos ácidos ha conducido a el desarrollo de diversos sistemas catalíticos tales como las zeolitas (Patrylak y Taranooka, 1996), heteropoliácidos (Asensi y col., 1996) y otros materiales con acidez superficial elevada (Das y col., 1996).

No obstante a la fecha no existe un sistema catalítico probado a nivel industrial que utilice las alternativas con base en catalizadores sólidos ácidos.

\*Autor para la correspondencia: E-mail: [cesmeralda@hotmail.com](mailto:cesmeralda@hotmail.com)  
Tel. (83) 32158544 Fax: (83) 32150918

Dentro del desarrollo de catalizadores ácidos con una acidez media, las arcillas se presentan como una alternativa accesible y de bajo costo, susceptible de modificarse para obtenerse las propiedades ácidas requeridas para llevar a cabo la reacción de alquilación. Por ello, el presente trabajo se centra en la exploración de las propiedades superficiales y catalíticas de las arcillas modificadas con ácido trifluorometansulfónico (ácido trifílico,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ), en la reacción de alquilación de isobutano con olefinas para la obtención de gasolinas ecológicas.

## 2. Metodología experimental

Los prototipos experimentales evaluados se prepararon utilizando arcilla mineral (Dur) de Durango, México, la cual se purificó por sedimentación con agua destilada, con el fin de eliminar el cuarzo y otros materiales sólidos. La suspensión de arcilla se trató con una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrada, siendo posteriormente centrifugada y sometida a lavados con agua desmineralizada. Las arcillas sulfónicas ácidas se prepararon mediante dos métodos: en fase gaseosa y fase líquida. En el primero (fase gaseosa) se utiliza un sistema de saturación, en donde se trata al soporte en vacío a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2h; enseguida se satura con un flujo de  $\text{N}_2$  con ácido trifílico ( $\text{CF}_3\text{SOH}$ , 98%) para ser depositado en la arcilla (ATZ-G). El prototipo ATZ-A se preparó con una solución de acetona con ácido trifílico, posteriormente se seca a temperatura ambiente y finalmente se somete a secado a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 horas con flujo de aire (Le Van y col., 1990).

El segundo catalizador sintetizado en fase líquida (ATZ-L), se preparó suspendiendo el material original en agua y sometiéndolo a una agitación constante durante 4 horas. Posteriormente se adiciona el ácido trifílico. La suspensión resultante se deja madurar y finalmente se somete a secado (Benazzi y col., 1996).

Las propiedades de estos catalizadores se determinaron antes y después de modificar su acidez empleando los métodos habituales como lo son la técnica de Absorción Atómica (AA), Difracción de Rayos X (DRX), medición del Área superficial, Volumen y Diámetro de Poro así como resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido (RMN-Mas- $^{27}\text{Al}$ ); la acidez fue medida mediante las técnicas de Hammett e Infrarrojo con Adsorción de Piridina.

Las evaluaciones del comportamiento catalítico de las especies preparadas con esta metodología se llevaron a cabo en una planta a escala banco, con un reactor de lecho fijo, empleando como alimentación una mezcla de reactivos puros en fase líquida y gaseosa, con una relación isobutano/olefina I/O=3 (mol/mol). Las condiciones de reacción (P,T) utilizadas en este trabajo fueron establecidas a través de un estudio preliminar. Se utilizó la cromatografía de gases para la identificación y cuantificación de reactivos alimentados (fracción  $\text{C}_4$ ) y productos obtenidos (compuestos ligeros y producto líquido (fracción  $\text{C}_5\text{-C}_9$ )). Se usó un equipo Varian 3400 con detector de ionización de flama, inyector capilar y columnas capilares de 50 m PONA (para productos líquidos) y GC Alumina (Megaboro, para reactivos y compuestos ligeros).

## 3. Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra la composición relativa de los óxidos presentes en la arcilla, correspondiente a la fracción arcillosa con tamaños de hojuela inferior a  $2\mu\text{m}$ , efectuados mediante la técnica de Absorción Atómica, indicando que es una arcilla tipo sódica.

La acidez medida por la técnica de indicadores Hammett, indica que los catalizadores presentan mayor fuerza ácida que las arcillas naturales después del tratamiento con ácido trifluorometansulfónico, teniendo la mayor fuerza ácida el preparado en fase líquida usando agua como agente dispersante.

Tabla 1. Análisis elemental (AA) y propiedades de arcillas naturales.

Soporte	Dur
SiO <sub>2</sub>	66.61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.99
MgO	4.24
CaO	0.64
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.76
K <sub>2</sub> O	0.63
Na <sub>2</sub> O	4.13
CAA (% w) *	85
CIC (meq/g) **	106
AT (meq KOH/g) ***	5.2

\*CAA = Capacidad de adsorción de agua.

\*\*CIC = Capacidad de intercambio catiónico (método: azul de metileno).

\*\*\* AT = Acidez total. (método: titulación con KOH).

Tabla 2. Propiedades ácidas de arcillas modificadas. (Ho = -9.3)

Catalizador	TFA <sup>a</sup> (moles/g)	Acidez (Ho)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>b</sup>
Dur	0	+ 1.1	1
ATZ-G	7	- 4.4	63
ATZ-A	7	- 5.6	74
ATZ-L	7	- 9.3	98

<sup>a</sup> Ácido trifluorometansulfónico.<sup>b</sup> Conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> equivalente a valores Hammett.

En la Tabla 3 se muestran los análisis de las propiedades superficiales del soporte y los catalizadores sintetizados. Se observa el aumento del área superficial de la arcilla natural después del ataque ácido, dando una mayor área para el prototipo ATZ-L (aumentando hasta 4 veces).

Tabla 3. Propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizador	Área (m <sup>2</sup> /g)	Vol. poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro (Å)
Dur	23	0.14	22
ATZ-G	52	0.15	58
ATZ-A	78	0.17	65
ATZ-L	102	0.20	77

<sup>a</sup> Ácido trifluorometansulfónico.<sup>b</sup> Conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> equivalente a valores Hammett.

Los difractogramas de rayos X de la arcilla natural y aquellas tratadas con ácido trifílico se muestran en la Fig. 1, se puede apreciar que los productos obtenidos conservan el orden estructural parcialmente, a pesar del ataque ácido. Los patrones de DRX típicos muestran el pico (001) característico de la montmorillonita y la incorporación del ácido mediante diferentes métodos produce algunos cambios estructurales en la distancia interlaminar.

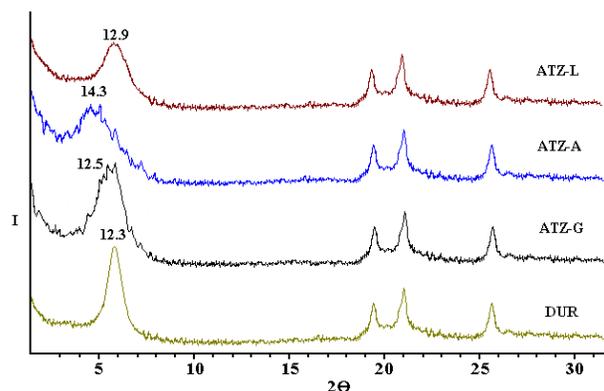


Fig. 1. Patrones de difracción de rayos X de la arcilla natural y modificada.

El análisis por adsorción de piridina (FTIR) reveló la presencia de sitios ácidos de tipo Brønsted (banda característica en 1545 cm) y Lewis (banda en 1455 cm<sup>-1</sup>), estos últimos tienden a desaparecer a 300°C, todos los catalizadores presentaron la misma tendencia pero en la Fig. 2 solo se muestra la arcilla natural (DUR) y la arcilla ATZ-L.

Los sitios tipo Brønsted, se ven favorecidos con el incremento de temperatura alcanzando un máximo de 876 μmol piridina/g de catalizador a 200°C para el prototipo ATZ-L (Fig. 3). En la Fig. 4 se presenta la tendencia de los sitios ácidos Lewis, los cuales son menores que los sitios ácidos tipo Brønsted; a temperatura ambiente tienen un valor entre 116 y 585 μmoles de piridina/g de arcilla.

Los espectros de RMN MAS <sup>27</sup>Al (Fig. 5) muestran el proceso de desaluminación de la arcilla natural debido al tratamiento ácido.

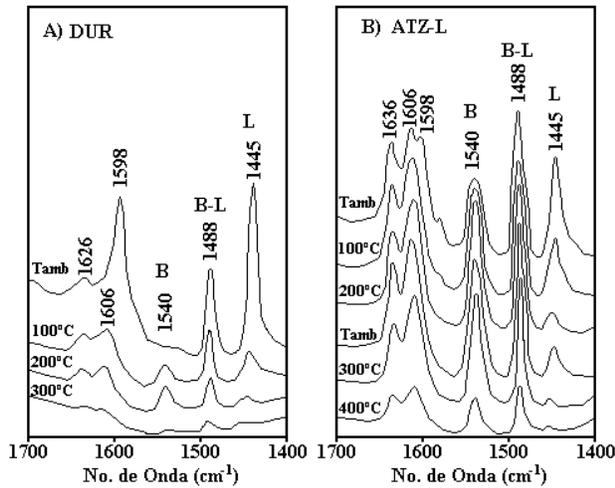


Fig. 2. Espectros FTIR. Piridina adsorbida sobre la superficie de la arcilla DUR natural y ATZ-L. Sitios ácidos Bronsted (B), Lewis (L) y totales (B-L).

En las muestras se puede distinguir la coordinación octaédrica (señal intensa en  $\delta = -1.0$  hasta  $\delta = -2.2$ ) así como la coordinación tetraédrica (señales pequeñas en  $\delta = 56.3$  hasta  $\delta = 47.8$ ). La resonancia del  $Al^{IV}$  (tetraédrico) en los catalizadores disminuye con el contenido del ácido y la señal sufre un desplazamiento químico adicional ( $\delta$ ). En cambio, los picos de la señal de  $Al^{VI}$  (octaédrico), van aumentando paulatinamente su intensidad, por lo que la relación  $Al^{IV}/Al^{VI}$  decrece.

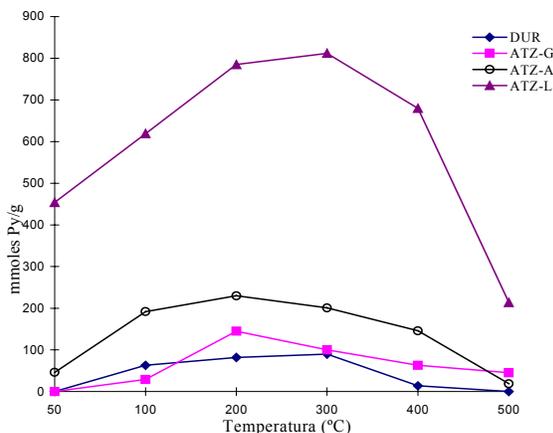


Fig. 3. Influencia de la temperatura sobre la acidez Brönsted.

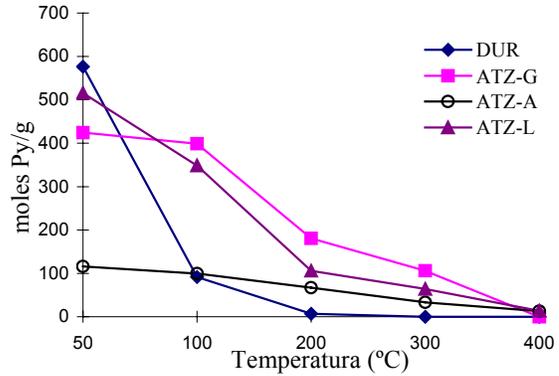


Fig. 4. Influencia de la temperatura sobre la acidez Lewis.

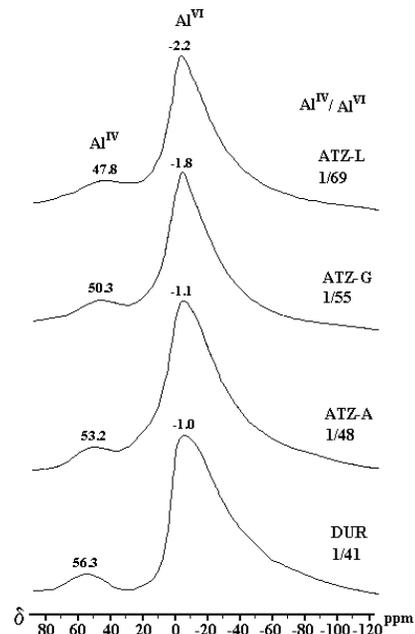


Fig. 5. Espectros de RMN MAS  $^{27}Al$ .

De acuerdo a los resultados de actividad catalítica (Tabla 4) podemos observar que los catalizadores preparados por las técnicas en fase líquida presentan mejor comportamiento que el preparado en fase gas en cuanto a selectividad a trimetilpentanos (TMP) y dimetilhexanos (DMH), y al porcentaje de productos pesados ( $C_9^+$ ).

Por otra parte, el prototipo ATZ-L aún cuando muestra un incremento en la formación de productos  $C_9^+$ , favorece la selectividad a TMP en forma comparativa al prototipo ATZ-A. La relación TMP/DMH se ve así también favorecida.

Tabla 4. Condiciones de operación y productos.

CONDICIONES			
Catalizador	ATZ-G	ATZ-A	ATZ-L
Acidez, Ho	-4.4	-5.6	-9.3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	63.5	74.2	98.5
Presión, Kg/cm <sup>2</sup>	20	20	20
Temperatura, °C	100	100	100
Isoparafina/Olefina, I/O	3	3	3
PRODUCTOS			
Ligeros	----	0.5	----
C <sub>7</sub> (%p)	----	0.29	0.24
C <sub>8</sub> (%p)	----	6.28	0.98
TMP (%p)	1.85	3.36	5.52
DMH (%p)	2.24	5.53	3.27
C <sub>8</sub> <sup>-</sup> (%p)	25.33	29.62	35.92
TMH (%p)	4.68	4.42	0.68
C <sub>9</sub> <sup>+</sup> (%p)	65.91	49.98	53.39

En adición, la estabilidad de la especie vía fase gas es menor, ya que presenta una desactividad de 70% a las 10 horas de operación continua. Los prototipos ATZ-L y ATZ-A mantuvieron su actividad por más de 24 horas, sin cambio aparente.

### Conclusiones

El estudio sobre el cambio del carácter ácido de la arcilla modificada nos condujo a la aplicación de cuatro métodos de síntesis, siendo el método No. 3 (ATZ-L) el que permitió cumplir con los objetivos. La incorporación controlada del grupo sulfato (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) a la estructura del silicoaluminato arcilloso, permitió obtener materiales con propiedades ácidas mejoradas.

Los resultados obtenidos por medio de la adsorción de piridina (FTIR) indicaron que los materiales preparados presentan una alta población de sitios ácidos tipo Brönsted, los cuales son estables, aún cuando la termodesorción es llevada por arriba de 400 °C.

De acuerdo a los resultados de la actividad catalítica evaluada en la reacción de

alquilación de isoparafinas con olefinas, el prototipo ATZ-L es el que presentó mayor selectividad trimetilpentanos respecto a los catalizadores preparados mediante las técnicas en fase gas y líquida (acetona), sin embargo existe una fuerte tendencia a la formación de productos olefinicos. Este efecto se ha reportado (Rao y Vatcha, 1996; Sogaard, 1996) repetidamente en la alquilación de fracciones C<sub>4</sub> con catalizadores sólidos ácidos. Otras técnicas de preparación se encuentran en experimentación, con lo cual se pretende lograr una distribución de sitios ácidos (Bronsted-Lewis), con el fin de mejorar la selectividad hacia los productos parafinicos deseados (trimetilpentanos, dimetilhexanos).

### Referencias

- Asensi, M.A., Corma, A., Martínez, A. y Martínez, C. (1996). Catalytic activity of microporous monovalent salts of H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> heteropolyacid for i-C<sub>4</sub>/2-C<sub>4</sub>= alkylation. *American Chemical Society*. Pp. 692-696. Orlando, Florida, EUA.

- Benazzi, E., Joly, F., Latieule, S. y Marcilly, Ch. (1996). Study of sulfonic alkylation of isobutene with butenes at low temperature using model supported acid-liquid phases. *American Chemical Society*. Pp. 711-716. Orlando, Florida, EUA.
- Das, y Dipak, K. (1996). Alkylation of  $i\text{-C}_4$  with 1-C over sulfated zirconia catalysts. *American Chemical Society*, Pp. 697-699. Orlando, Florida, EUA.
- Houghton, J.T., Callander, B.A. y Varne, S.K. (1992). Intergovernmental panel on climate change (IPCC). *Cambridge University Press*, Pp. 4767. Cambridge, Reino Unido.
- Le, V., Mao, R., Carli, H., Ahlafi, A. y Ragaine V. (1990). Synthesis of methyl tertbutyl ether (MTBE) over triflic acid loaded ZSM-5 and  $\gamma$  zeolites. *Catalysis Letters* 6, 321-330.
- Patrylak, K.I. y Taranookha, O.M. (1996). New developments concerning the nature of the zeolites catalytic activity and isobutane with butanes alkylation mechanism. *American Chemical Society*, Pp. 685-691. Orlando, Florida, EUA.
- Sogaard-Andersen, P., Geren, P. M. y Hillier, W. J. (1996). Retrofit of alkylation and polymerization plants using the Topsoe fixed-bed alkylation process. *AM-96-53. Annual Meeting*. San Antonio, Texas, EUA.