

PERSPECTIVAS PARA LA PRODUCCIÓN DE ALQUILATO

*Francisco J. Sánchez C¹-Alfredo Oviedo²,
¹Departamento de Ingeniería Química,
²Departamento de Química
Universidad Nacional, Bogotá.*

Resumen

Para disminuir la polución causada por la combustión de las gasolinas en automotores, se requiere la producción de gasolinas reformuladas en el país. Esto implica eliminar algunos componentes de las gasolinas corrientes e incorporar alquilato, isómeros y compuestos oxigenados, para mantener el número de octano y favorecer una combustión limpia.

El proceso de alquilación actual emplea catalizadores ácidos líquidos como el H_2SO_4 , HF y H_3PO_4 , que presentan problemas en la salud de los operarios, son altamente corrosivos y causan contaminación ambiental por su disposición final. Actualmente, la investigación se orienta a encontrar procesos heterogéneos con catalizadores ácidos sólidos, eficientes, que eviten los problemas anteriores.

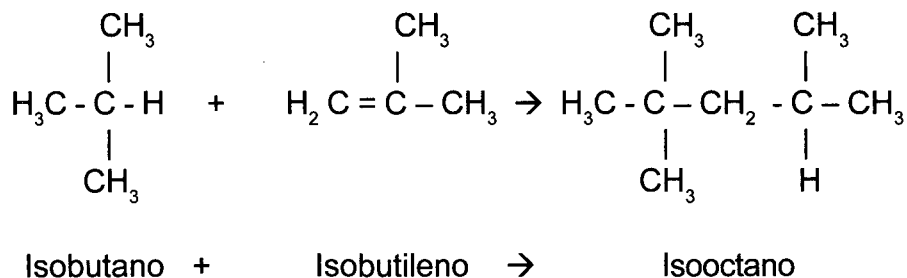
Introducción

Aplicada a la petroquímica, para la producción de gasolinas, el objeto de la alquilación es la reacción entre las olefinas del intervalo C3 - C5 con isoparafinas iC4 - iC6, catalizada por un ácido fuerte, para producir el "alquilato", que tiene un índice de octano alto y está compuesto principalmente por hidrocarburos ramificados [9,10].

Para la alquilación en petroquímica se emplean como catalizadores, principalmente, H_2SO_4 y HF concentrados. En el caso del H_2SO_4 , el catalizador se desactiva cuando su concentración baja del 90%, por lo que es necesario reciclarlo (en la planta de síntesis de ácido), ya que no se puede utilizar en otros procesos por estar contaminado. Para el caso del HF su reciclaje se hace más difícil.

Además, los ácidos son muy corrosivos por lo que se requiere una metalurgia especial para los equipos, ductos y tuberías; esto es costoso y generalmente no se producen en los países en vías de desarrollo.

Una reacción típica de alquilación se ilustra como sigue:



En la etapa inicial del proceso, la olefina forma con el ácido un ión alquilcarbonio que interactúa con otra molécula de olefina para producir, por transferencia de hidrógeno intermolecular, un dímero protonizado. En la etapa final, este compuesto intermedio produce, con la olefina, el isooctano y regenera el ion alquilcarbonio para reanudar el proceso [9,10].

Como puede apreciarse en el cuadro 1, el isooctano, comparado con otros componentes de las gasolinas, tiene un índice de octano alto [12].

Cuadro 1. Índices de octano para algunos componentes de las gasolinas

| COMPUESTO | RON | MON |
|---|------|------|
| $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ | 100 | 100 |
| $ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 $ | 0 | 0 |
| $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ | 103 | 86 |
| $ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 $ | 89.8 | 79.3 |
| $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ | 111 | 98 |
| $ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3 $ | 104 | 94 |

RON: Research Octane Number.

MON: Motor Octane Number.

I. GASOLINAS

En el mundo se hacen grandes esfuerzos por mejorar la calidad de las gasolinas. Es necesario disminuir el contenido de azufre, el contenido de aromáticos, eliminar totalmente los aditivos con plomo, disminuir el RVP (Reid Vapor Pressure) y, preservar el número de octano.

El *pool* de las gasolinas corrientes proviene de una mezcla de las diferentes unidades de la refinería, como puede apreciarse en el cuadro 2 [12].

En Colombia, Ecopetrol hace esfuerzos para cumplir los requerimientos internacionales. Se han logrado avances con la producción de la “gasolina verde”, que mejora la combustión y disminuye la emisión de partículas. Sin embargo, las gasolinas colombianas, en promedio, contienen entre 800 ppm y 1200 ppm de azufre, 30% de aromáticos, 24% de olefinas, 9 psi de RVP y un índice de octano bajo. Estas características imponen, a corto plazo, la necesidad de implantar modificaciones para cumplir

los requerimientos de las gasolinas reformuladas, que exigen disminuir el contenido de azufre, bajar el nivel de aromáticos e incrementar el índice antidetonante.

Para resolver este problema, la alquilación es una buena perspectiva, pues el alquilato generado tiene un índice antidetonante entre el 96% y 98%; no tiene aromáticos, azufre ni olefinas. Además, las olefinas retiradas, para aumentar el RVP, pueden involucrarse al proceso de alquilación. De forma similar, puede decirse, respecto al butano retirado, este puede isomerizar y luego ser alquilado.

En la el cuadro 3 se muestra, en forma comparativa, una gasolina corriente en los Estados Unidos y una reformulada que será de uso obligatorio a partir de 1999. La gasolina reformulada presenta un incremento de 7,4% en productos de alquilación y un aumento de 11% en MTBE, una disminución en el componente FCC, con la consiguiente disminución de aromáticos, olefinas y azufre, sin perder índice de octano [6].

Cuadro 2. Conformación del pool de gasolinas

| Proceso | Producto | API | RVP psi | Azufre ppm | RON | MON | % en pool |
|------------------|---------------------|-------|------------|---------------|-------|-------|--------------|
| FCC | G. cracking | 57,8 | 7,8 | 626 | 92,2 | 80 | 38 |
| Ref. catalítico. | Reformado | 47,5 | 4,6 | 43 | 98,5 | 88,4 | 32 |
| Alquilación | Alquilato | 71,6 | 7,9 | 26 | 93,2 | 91,1 | 11 |
| Polimerización | G. polímera. | 64 | 9,0 | 0 | 95,5 | 81,5 | 3 |
| Isomerización | Isomerización. | 86,5 | 15,7 | 2 | 82 | 75 | 3 |
| MTBE | MTBE | 62 | 85 | 0 | 113,9 | 98,9 | 2 |
| Eterificación | TAME | | | | | | |
| Destilación | Nafta virgen | 75,2 | 12,5 | 155 | 66 | 65 | 1 |
| Viscorreducción | Nafta coker | 58 | 13 | 1200 | 68 | 62 | 1 |
| Hidrocracking | Nafta hidrocracking | 83 | 12,5 | 50 | 86 | 84 | 2 |
| BTX | Bnz/Tol/Xi | 37,9 | 12 | 7 | 110,4 | 100,9 | 2 |
| LPS | N-C4 | 112,5 | 59 | 14 | 94,2 | 89,6 | 5 |

Cuadro 3. Comparación de las gasolinas en Estados Unidos¹⁶⁾.

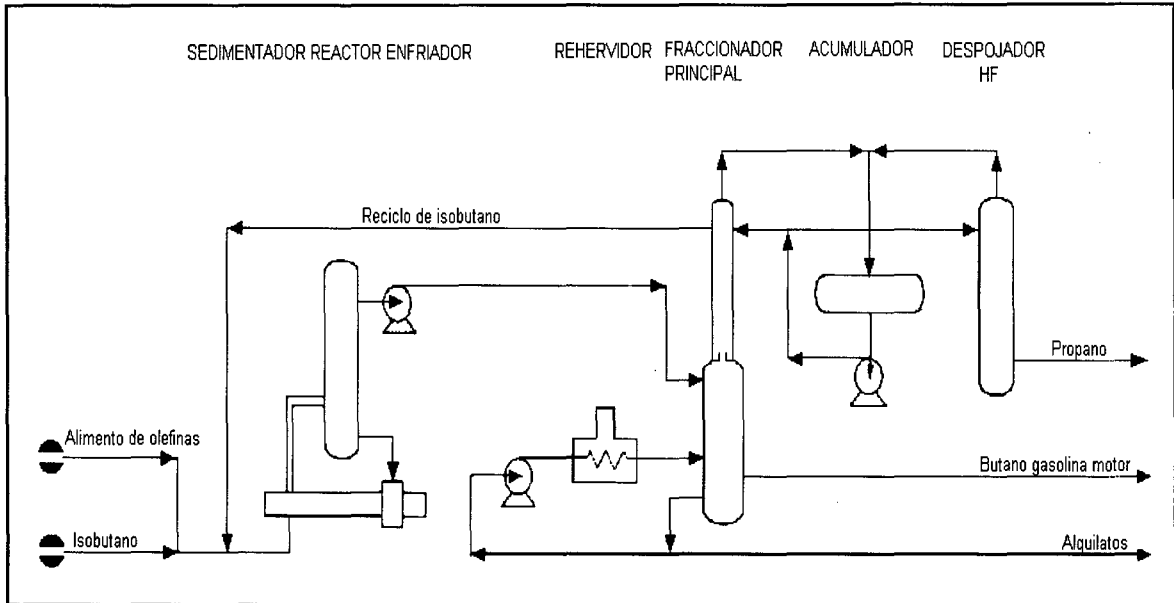
| | Gasolina promedio | Gasolina reformulada |
|-------------------------|-------------------|----------------------|
| | % V | % V |
| Reformado | 29,6 | 26,9 |
| Nafta virgen | 4,1 | 3,7 |
| Isomerización | 4,0 | 3,6 |
| FCC | 41,4 | 28,4 |
| Hidrocracking | 2,7 | 2,5 |
| Polimerización | 0,3 | 0 |
| Alquilación | 13,3 | 20,7 |
| Butanos | 3,7 | 2,5 |
| MTBE/TAME | 0 | 11,0 |
| Dimate (dímero) | 0,2 | 0 |
| Coker | 0,7 | 0,6 |
| Características: | 9,5 | |
| RVP (psi) | 0 | 7,0 |
| Oxigenados | 1,53 | 2,0 |
| Aromáticos (% vol) | 13,2 | 1,39 |
| Olefinas | 339 | 7,2 |
| Azufre (ppm) | 41,88 | 308 |
| E 200 (%) | 82,09 | 45,0 |
| E 300 (%) | | 90,0 |

II. PROCESO

La alquilación a nivel industrial se produce mediante el proceso que se esquematiza en la figura 1, en un reactor del tipo que se muestra en la figura 2, que opera según las condiciones que se resumen a continuación [7]:

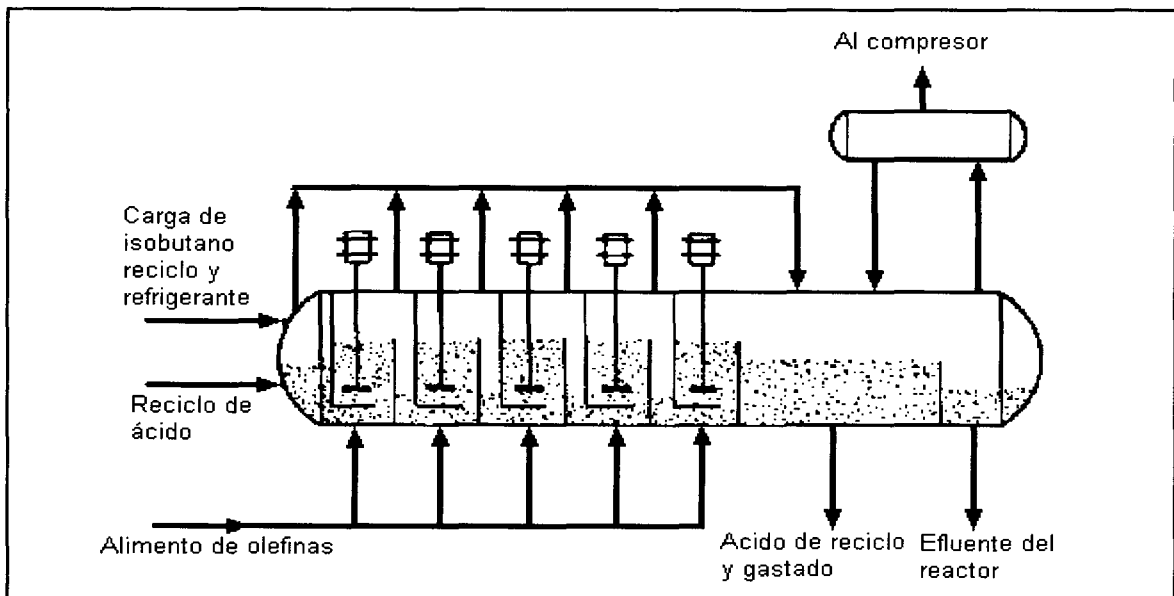
| Ácido | Concentración % peso | Temperatura °C | Presión atm. | Relación ácido/hidrocarburo | Tiempo min |
|--------------------------------|-------------------------|-------------------|-----------------|--------------------------------|---------------|
| H ₂ SO ₄ | 95 | 10 | 1 | 2/1 | 27 |
| HF | 80 | 38 | 1 | 1/1 | 27 |

Figura 1. Proceso de alquilación HF, Phillips Petroleum [7].



A pesar de que las olefinas son solubles en los ácidos, la alquilación se realiza en emulsión con fuerte agitación, para compensar la baja solubilidad del isobutano en estos (0,1% w en H_2SO_4 y 3% w en HF).

Figura 2. Alquilador en cascada [4].



Existen dos tipos de reactores: los contactores Stratco y los reactores Exxon. Cada uno tiene cinco compartimentos colocados en serie, con tiempos de reacción de 19 y 27 minutos, respectivamente. Después, la mezcla pasa a los separadores continuos, donde tiene un tiempo de residencia de 60 minutos, lo que equivale a un tiempo adicional de reacción de 20 minutos.

III. RESTRICCIONES AMBIENTALES

Para el proceso actual, por un lado, se tiene el problema del manejo y la disposición final de los ácidos gastados y, por otro, están tomándose a nivel mundial, como norma las regulaciones para las gasolinas planteadas por la Environmental Protection Agency, EPA [6].

Las regulaciones de la EPA pretenden disminuir la volatilidad de las gasolinas (bajo RVP), la reducción de aromáticos, la eliminación completa de plomo y el incremento de oxigenados. En este orden de ideas, a partir de 1999, se exigirá una reducción del 28% para el VOC, del 2% para compuestos tóxicos y del 6,8% para el NOx. Sin embargo, la aplicación de estas medidas trae como consecuencia la disminución del número de octanos en las gasolinas.

La disminución del RVP se logra eliminando olefinas y butano, lo que crea un exceso de este producto en el mercado. El butano puede ser isomerizado a isobutano, para así alimentar las unidades de alquilación o eterificación. Las olefinas pueden alimentar las unidades de alquilación. El benceno sobrante pasa a hidrogenación para obtener ciclohexano que es la materia prima para la fabricación del nylon [8]. La concentración de azufre se baja por efecto de dilución.

La disminución del RVP busca disminuir los compuestos orgánicos volátiles (VOC), que interactúan con el oxígeno a nivel del suelo y, por acción de la luz solar, forman ozono, que causa daños severos en los pulmones, aún a muy bajas concentraciones.

Para recuperar el índice de octanos en las gasolinas reformuladas, se incrementa el porcentaje de alquilato, isomerato y compuestos oxigenados. La adición de oxigenados no puede sobrepasar un límite, ya que su concentración en mezclas de vapores

combustibles con el aire, superiores al 2% v/v, forman con el nitrógeno compuestos tóxicos del tipo NOx, y generan un aumento en el RVP: el MTBE sube el RVP de 8 psi a 10 psi; el etanol de 17 psi a 20 psi; el TAME de 3 psi a 5 psi.

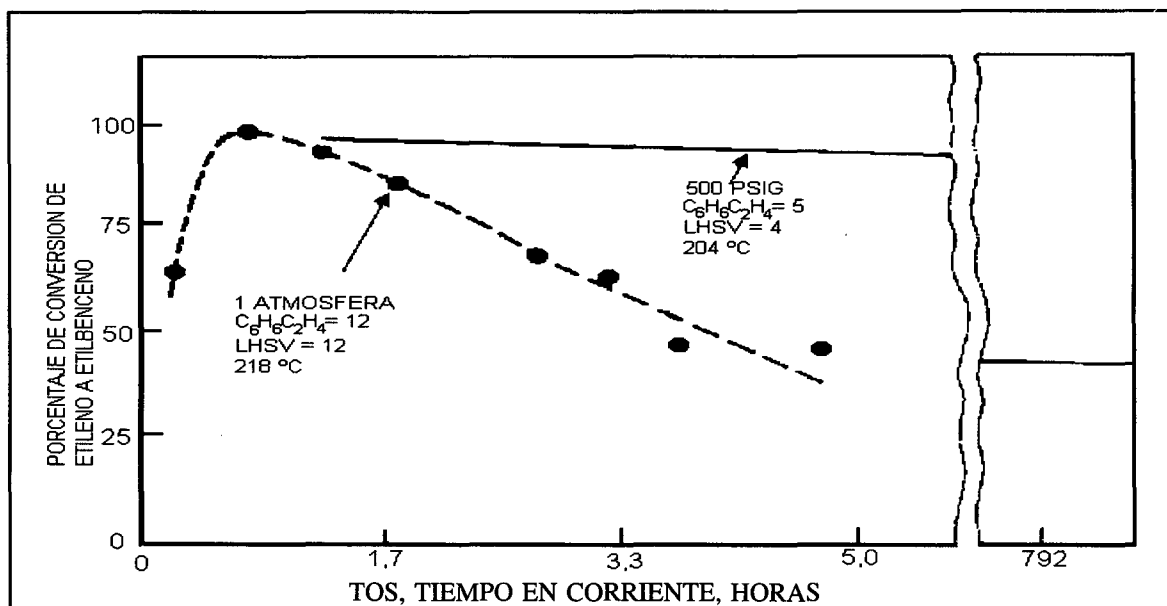
IV. PROCESOS NUEVOS

Recientemente se han realizado varios estudios de catálisis heterogénea, para efectuar la alquilación sobre catalizadores sólidos [2]. Dentro de éstos, las zeolitas mordenita, HZSM- 12, beta y algunos superácidos han demostrado buena actividad, pero tienen el inconveniente de que en un corto TOS (*Time On Stream*) se desactivan, debido a la formación de coque. Se ha encontrado que la adición de algunos componentes en el flujo del alimento, como vapor de agua, metanol e hidrógeno, mantienen la actividad catalítica por más tiempo, como puede observarse en la figura 3 [1].

Se cree que la falta de homogeneidad en el tipo, densidad y fuerza ácida de los catalizadores sólidos, es la causa de su desactivación tan prematura, lo que no ocurre con los catalizadores ácidos líquidos. Sin embargo, es importante anotar que en el proceso actual, después de un tiempo de contacto con los ácidos líquidos, el alquilato formado se degrada [3].

Para la alquilación puede pensarse en un proceso similar al de cracking FCC, donde después de un contacto de varios segundos entre reactantes y el catalizador (en el *raiser*), seguido por una separación rápida del flujo de reacción (en la cámara de expansión) y una regeneración inmediata del catalizador (en la cámara de combustión), con la adición continua de catalizador fresco (en el flujo de alimento), se obtiene un proceso eficiente. Lograr establecer, para un catalizador sólido, las características apropiadas en la reacción de alquilación y combinarlas con las condiciones adecuadas del proceso, permitirá dar un paso gigantesco en la industria petroquímica [5, 11].

Figura 3. Efecto de la presión de hidrógeno sobre la alquilación del benceno.



BIBLIOGRAFÍA

- BOLTON, H., "Zeolite chemistry and catalysis". Elsevier. Amsterdam. 707, 1992.
- CORMA, A., GOMÉZ, V., MARTÍNEZ, A., "Zeolites as catalysts for alkylation of isobutene with 2-butane". App. Catal. 119. 83-96. 1994.
- ENDE, D.J., ALBRIGHT, L.F., "Degradation and isomerization of isoparafins while contact with sulfonic acid in alkylation units". Ind. Eng Chem. Ref. 33. 840-848. 1994.
- GROGGINS, P.A., "Unit Processes in Organic Synthesis". McGraw-Hill Book Co., New York., 1960.
- JONG, K.P., et al. "Paraffin alkylation using zeolite catalysts in a slurry reactor: Chemical engineering principles to extend catalyst life time". Eng Sci. Vol 51, No 10, 2053-2060. I 996.
- JEZAK, A., (Stratco Inc.). Hidro. Proc. 47. Feb. 1994.
- KENT, J.A., Riegel's Handbook of Industrial Chemistry. Van Nostrand, Reinhold Co., New York. 514, 1993.
- LE PAGE, J.F., et al. "Applied heterogeneous catalysis". Inst. Française du Pétrole. Ed. Tecnip, Paris. 290. 1987.
- MORRISON, R.T., BOYD, R.N., Química orgánica. Addison Wesley, Iberoamericana, México. 324. 1990.
- MULDOON, H.C., BLAKE, M.I., "Systematic Organic Chemistry". McGraw-Hill Book Co. Inc, New York. 78. 1957.
- RAO, P., VATCHEA, S.R., "Solid acid alkylation process development is at crucial stage". Oil & gas. Sep. 56-61, 1996.
- URIEL, N., Seminario de doctorado. Departamento de Química, Universidad. Nacional, Bogotá. Marzo de 1995.