

ESTUDIO EXPLORATORIO DE LA DIMERIZACIÓN DE OLEFINAS LIGERAS, CONTENIDAS EN CORRIENTE DE REFINACIÓN, SOBRE CATALIZADORES ÁCIDOS TIPO RESINAS

Albania Villarroel^{1*}, Alfredo Sandoval²

¹ PDVSA-Intevep, Gerencia General de Refinación e Industrialización. Gerencia Departamental de Valorización de Corrientes y Carboquímica. Los Teques. Estado Miranda. Venezuela

² Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela. Caracas. Venezuela

*villarroelaax@pdvsa.com

RESUMEN

El cumplimiento de las regulaciones de calidad de las gasolinas implica la incorporación de componentes de alto octanaje a la mezcla final de combustibles. El proceso de dimerización de olefinas ligeras es una alternativa a los procesos convencionales de alquilación con ácido para la obtención de componentes, que luego de ser hidrogenados, pueden ser adicionados al *pool* de gasolinas para mejorar su octanaje. PDVSA Intevep cuenta con tecnologías de síntesis de resinas, las cuales pueden ser usadas como catalizadores en el proceso de dimerización de olefinas ligeras en fase gaseosa. En este estudio se muestran los resultados de las pruebas exploratorias de dimerización de una corriente de refinación venezolana, empleando resinas comerciales modificadas como catalizador. Para las condiciones de este estudio y el catalizador empleado, la selectividad hacia la formación de dímeros se mantuvo por encima del 50%; siendo 50 - 80 °C el rango de temperatura óptimo para la reacción de dimerización de olefinas ligeras. El aumento en la velocidad espacial y en la acidez también favoreció la tasa de dimerización.

Palabras Clave: Olefinas, Dimerización, Resinas ácidas.

ABSTRACT

Compliance with gasoline quality regulations involves the additions of high-octane components to the final mix of fuels. Light olefins dimerization is an alternative to the conventional processes of alkylation using acids, for the production of compounds which after hydrogenation can be added to the pool of gasoline. PDVSA Intevep has patented a methodology for acidic resins synthesis; these acid resins can be used as catalysts in the process of dimerization of light olefins in gas phase. This study shows the results of exploratory tests for the dimerization of venezuelan refining streams using modified commercial resins as a catalyst. For the evaluated conditions and used catalyst, the selectivity toward the formation of dimers remained above 50% and the optimal temperature range for the reaction of dimerization of light olefins light is about 50 - 80°C. Additionally, the increasing in space velocity and catalyst acidity also favored the dimerization rate.

Keywords: Olefins, Dimerizations, Acid resins.

INTRODUCCIÓN

Debido a la necesidad de obtener compuestos de alto octanaje para adicionarlos al pool de gasolina, se buscan procesos alternativos a la alquilación convencional con ácidos líquidos (ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido fluorhídrico (HF) y ácido fosfórico (H₃PO₄)), que eviten el uso de compuestos tóxicos y corrosivos. El proceso de dimerización de olefinas ligeras sobre catalizadores ácidos es una alternativa para la obtención de compuestos que, una vez hidrogenados, puedan ser adicionados al pool de gasolinas para mejorar su octanaje [1,2].

El proceso de dimerización es la unión controlada de alquenos para dar alquenos superiores. 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 hidruros, dando como resultado un dímero de naturaleza olefínica. Cuando se forma el ion dímero, este puede reaccionar con otro alqueno, produciendo moléculas de mayor tamaño que afectan la selectividad del proceso de dimerización [3,4]. La Figura 1 describe el mecanismo general de las reacciones de dimerización de olefinas ligeras.

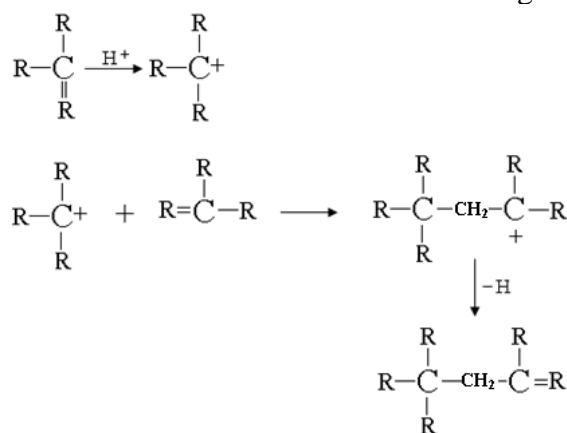


Figura 1. Mecanismo general de reacción de la dimerización de olefinas ligeras

Mueller et al. [5], estudiaron un procedimiento para la dimerización de hidrocarburos C₅ empleando una resina de intercambio como catalizador. Concluyeron que el uso de la resina reduce al máximo la oligomerización. Los productos obtenidos presentaron alto número de octanaje (RON = 105, MON = 85), luego de ser hidrogenados. Existen tecnologías comerciales de dimerización, principalmente direccionadas a la obtención de dímeros C₄. Axens cuenta con la tecnología ALPHABUTOL, la cual fue implementada por primera vez en Tailandia en el año 1987, con una capacidad de 30 mil toneladas por año. Por medio de este proceso se obtiene 1-buteno a partir de la dimerización de etileno, empleando catalizadores clásicos de polimerización en fase líquida [6]. ABB Lummus desarrolló e implementó una tecnología de conversión de olefinas (OCT) basada en la dimerización de etileno para producir 2-buteno en fase líquida. Las condiciones de reacción generalmente implican una temperatura de 140 °C y una presión que varía de 100 a 600 psig [6]. PDVSA Intevp desarrolló la tecnología CDETHEERS+® que está basada en un proceso de eterificación de olefinas C₆-C₇ en presencia de resinas de intercambio iónico [7]; éstas pueden ser usadas como catalizadores en el proceso de dimerización de olefinas ligeras en fase gaseosa. En este estudio se muestran los resultados de las pruebas exploratorias de dimerización de una corriente de refinación venezolana empleando como catalizador resinas comerciales modificadas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se empleó una resina comercial como catalizador, y se modificó para conferirle propiedades ácidas empleando una solución de ácido clorhídrico a diferentes concentraciones. La caracterización fisicoquímica del catalizador se realizó mediante acidez total por titulación ácido - base y propiedades texturales por adsorción de nitrógeno. Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en una planta de microactividad, cuyo diagrama se muestra en la Figura 2, usando una alimentación rica en compuestos C₅.

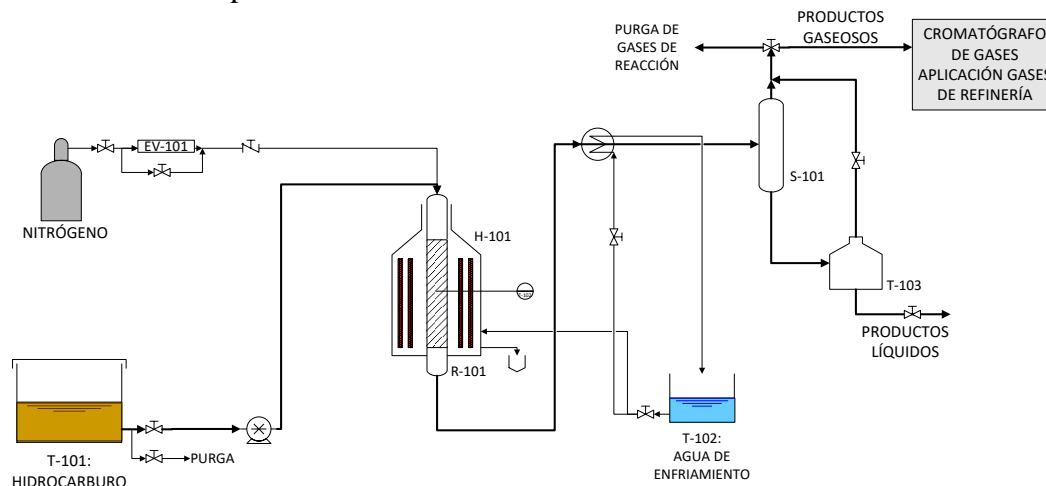


Figura 2. Montaje experimental usado para el estudio de dimerización de olefinas ligeras sobre catalizadores ácidos tipo resinas.

La unidad catalítica cuenta con un reactor de cuarzo con una capacidad de carga de 20 cc, una bomba de desplazamiento positivo para la alimentación del hidrocarburo, un sistema de condensación – separación para el despojamiento de los productos y un analizador en línea de los productos gaseosos.

La alimentación y los productos líquidos se caracterizaron por cromatografía gaseosa en un equipo de análisis PIONA (Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos) Agilent 6890, el cual cuenta con una columna capilar modelo Wasson KCO40 de 100 m x 250 μm x 0,5 μm. Los productos gaseosos se analizaron en un cromatógrafo Agilent 6890 que emplea una columna modelo H-PLOT AL2O3 / KCl “S” de 50 m x 530 μm x 15 μm, este equipo cuenta con un detector FID y uno TCD, usando un método para el análisis de gases de refinería (C₅⁻).

Las condiciones de operación se variaron según los rangos mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de reacción usadas en las pruebas catalíticas

Variable	Condición		
	A	B	A
Temperatura (°C)	5–120	Temperatura (°C)	5–120
Presión (atm)	1	Presión (atm)	1
LHSV ¹ (h ⁻¹)	10	LHSV ¹ (h ⁻¹)	10
TOS ² (min)	75	TOS ² (min)	75

¹LHSV, Velocidad Espacial = Flujo volumétrico de la alimentación / Volumen de catalizador

²TOS = Tiempo de corrida de la prueba

El rango de variación de la temperatura de reacción fue fijado con base a un estudio termodinámico y a las condiciones reportadas en la literatura para la degradación de las resinas [5,8]. Los rangos de variación de la presión y la velocidad espacial fueron definidos con base a las condiciones reportadas en la literatura [5].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización fisicoquímica de la alimentación

La caracterización fisicoquímica de la alimentación por análisis PIONA se muestra en la Tabla 2. La familia más reactiva sobre catalizadores ácidos son las olefinas, que representan el 30 %p/p de la alimentación empleada en este estudio.

Tabla 2. Análisis PIONA de la alimentación usada en las pruebas catalíticas de dimerización de olefinas ligeras.

Carbonos	Familia	%p/p
C4		< 1
C5	Parafina	8,31
	Isoparafinas	58,98
	Olefinas	30,94
	Nafteno	1,53

Caracterización fisicoquímica del catalizador

Para determinar la acidez del catalizador se realizó una titulación ácido-base. En la Tabla 3 se muestran los resultados para un lote de resina fresca (RD-0) y dos lotes de resinas modificadas (RD-1 y RD-2) con una solución de ácido clorhídrico a diferentes concentraciones.

Las propiedades texturales de las resinas se midieron por adsorción con nitrógeno en un equipo marca *Micromeritics*, modelo *Tristar 3000*. Se analizó la muestra fresca (RD-0) y luego de ser tratada con la solución más concentrada de ácido clorhídrico (RD-2). Las isotermas de adsorción de las resinas frescas y tratadas mostraron histéresis en un rango de presión relativa de 0,874 a 0,983; este fenómeno es típico de los materiales que presentan mesoporosidad.

Tabla 3. Acidez de las resinas usadas como catalizador en la dimerización de olefinas ligeras

Catalizador	Acidez (meq/g)
RD-0	0,05
RD-1	0,15
RD-2	0,23

Los valores de área superficial (A_{Sup}), área microporosa (A_{mic}) y volumen de poro (V_{poro}) se reportan en la Tabla 4. Se observa que el área superficial de la resina tratada fue aproximadamente 21 % menor que el área superficial de esta misma resina fresca. Si bien es requerido un tratamiento ácido para que el sólido tenga una función catalítica, debe seguirse un procedimiento que evite el colapso de la estructura del sólido.

Tabla 4. Propiedades texturales de la resina fresca y tratada con ácido clorhídrico

Catalizador	A _{Sup} (m ² /g)	A _{mic} (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)
RD-0	38	21	0,01
RD-2	30	18	0,34

Estudio del efecto de variación de la temperatura en la dimerización de olefinas ligeras

Se calculó la energía libre de reacción ($\Delta G^{\circ}_{\text{reacción}}$) para determinar el rango de temperatura donde las reacciones de dimerización de olefinas C₅ son espontáneas, tomando las ecuaciones modelo mostradas en la Tabla 5. Se observa que ambas reacciones son espontáneas a temperaturas menores a 225 °C; adicionalmente, se sabe que las resinas se degradan por encima de los 150 °C [8]. Tomando en cuenta estos dos parámetros se definió el rango de variación de la temperatura de reacción.

Tabla 5. Energía libre de reacción de la dimerización de olefinas C₅

Reacción	$\Delta G_{\text{reacción}} < 0$
$2 \cdot 1\text{-C}_5^= \rightarrow 1\text{-C}_{10}^=$	T < 225 °C
$2 \cdot i\text{-C}_5^= \rightarrow i\text{-C}_{10}^=$	T < 225 °C

Para todas las pruebas catalíticas, los principales compuestos identificados a la salida de la unidad experimental fueron: gases C₁-C₄, olefinas C₆-C₁₀ y C₅ no convertidos. Según los mecanismos de reacción propuestos para la conversión de olefinas ligeras sobre catalizadores ácidos [3], los gases C₁-C₄ y las olefinas C₆-C₈ corresponden a productos de craqueo, y las olefinas C₁₀ a productos de dimerización.

Se realizaron experimentos a tres temperaturas de reacción: 50 °C, 80 °C y 120 °C (condición A). La variación en la distribución de productos para distintas temperaturas a los 45 minutos de reacción se muestra en la Figura 3.

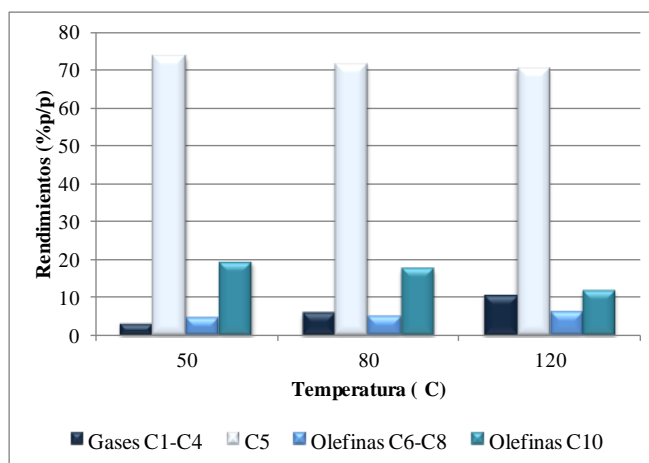


Figura 3. Distribución de los productos de reacción para la dimerización de olefinas ligeras sobre la resina RD-2 a distintas temperaturas de reacción.

Se observa que los principales productos de reacción son las olefinas C₁₀, con un rendimiento

entre 10 – 20 %p/p, lo cual es indicativo de la ocurrencia de reacciones de dimerización. En cuanto los productos de craqueo, se aprecia un ligero aumento, a expensas de los dímeros, a medida que se incrementa la temperatura de reacción. La variación de los gases C₁-C₄ es similar a la de las olefinas C₆-C₈, lo cual es coherente con los mecanismos propuestos en la literatura [3,4]; ya que al craquearse un dímero C₁₀ sobre un catalizador ácido se forma una olefina de menor peso molecular y su parafina u olefina correspondiente. En la Tabla 6 se muestra la variación de la selectividad con la temperatura de reacción. Se observa que la tasa de dimerización disminuye con el aumento de la temperatura, siendo mayor al 50% para todas las temperaturas estudiadas.

Tabla 6. Selectividad hacia la dimerización de olefinas ligeras sobre la resina RD-2 a distintas temperaturas de reacción

Reacción	50°C	80°C	120°C
Dimerización	72	65	52
Craqueo	28	35	48

Estudio del efecto de variación de la temperatura en la dimerización de olefinas ligeras

Los resultados del estudio de variación de la velocidad espacial (condición B) a los 45 minutos de reacción se muestran en la Figura 5.

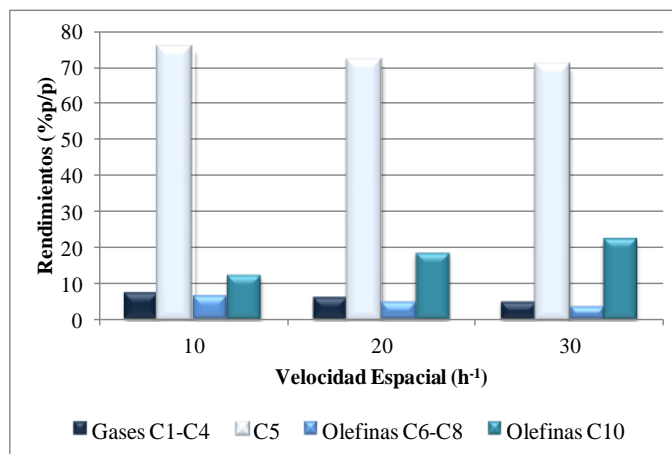


Figura 5. Distribución de los productos de reacción para la dimerización de olefinas ligeras sobre la resina RD-2 a distintas velocidades espaciales

Se observa que para todas las velocidades espaciales estudiadas el compuesto olefínico mayoritario es el C₁₀, con rendimientos entre 12 y 22 %p/p. Los resultados indican que a medida que se aumenta la velocidad espacial, la reacción de dimerización de olefinas es favorecida. Al igual que en las pruebas de variación de la temperatura de reacción, se observa la correspondencia con los productos de craqueo. La selectividad hacia la dimerización se mantuvo por encima de 50% para todas las pruebas ejecutadas.

Estudio del efecto de variación de la acidez del catalizador en la dimerización de olefinas ligeras

Los resultados del estudio de variación de la acidez del catalizador (condición C) a los 45 minutos de reacción se muestran en la Figura 6. Se observa que el compuesto olefínico

mayoritario para ambos valores de acidez es el C₁₀, con rendimientos entre 12 y 18 %p/p. Los productos de craqueo permanecen prácticamente constantes.

Al igual que en los estudios anteriores, la selectividad hacia la dimerización se mantuvo por encima de 50% para todas las pruebas ejecutadas. Con la resina RD-0 no se apreció una reactividad significativa, razón por la cual no fue reportada en la Figura 6.

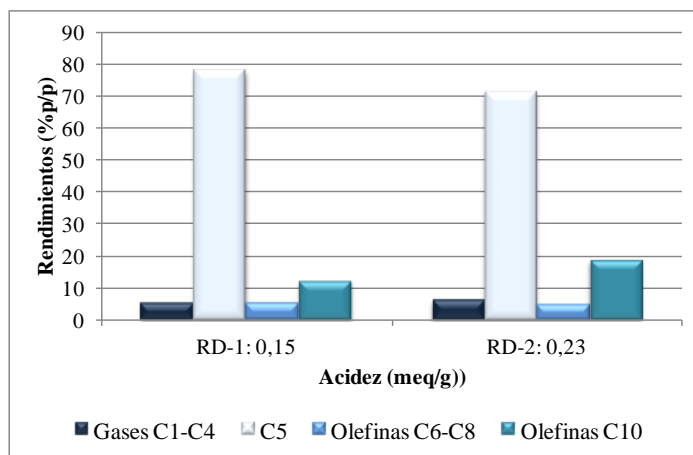


Figura 6. Distribución de los productos de reacción para la dimerización de olefinas ligeras sobre resinas con diferente acidez

CONCLUSIONES

Para las condiciones evaluadas y el catalizador empleado, la selectividad hacia la formación de dímeros se mantuvo por encima del 50%; siendo 50 -80 °C el rango de temperatura óptimo para la reacción de dimerización de olefinas ligeras. En cuanto a la velocidad espacial, para el rango estudiado, se observó que la dimerización está favorecida a velocidades espaciales cercanas a 30 h⁻¹. Se recomienda ampliar el rango de estudio para tener resultados más concluyentes sobre esta variable. El aumento en la acidez del catalizador en 0,08 meq/g generó un incremento en la tasa de dimerización mayor al 20 %p/p; sin embargo, se debe cuidar que la severidad del tratamiento ácido que se realice no comprometa la micro-estructura del sólido.

REFERENCIAS

- [1] Marchionna, M. et al. *Catalysis Today*, 65: 2-4 (2001) 397.
- [2] Nicholas, C. *Applied Catalysis A: General*, 543 (2017) 82.
- [3] Asensi, M. et al. *Journal of Catalysis*, 158:2 (1996) 561.
- [4] Corma, A. et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, 35-36 (2000) 21.
- [5] Mueller, R. Olefin polymerization process. Patente de Estados Unidos 2755324. 20/06/1975.
- [6] Wan, V. Propylene production via the ethylene dimerization and OCT technology. SRI Consulting, 2013
- [7] Gonzalez, J. et al. Production of alkyl tert alkyl ethers and cation exchange resin for same. Patente de Estados Unidos 5382706. 29 de Septiembre de 1993.
- [8] Dale, J. et al. Macroporous copolymers with large pores. Patente de Estados Unidos 8496121. 30 de Julio de 2013