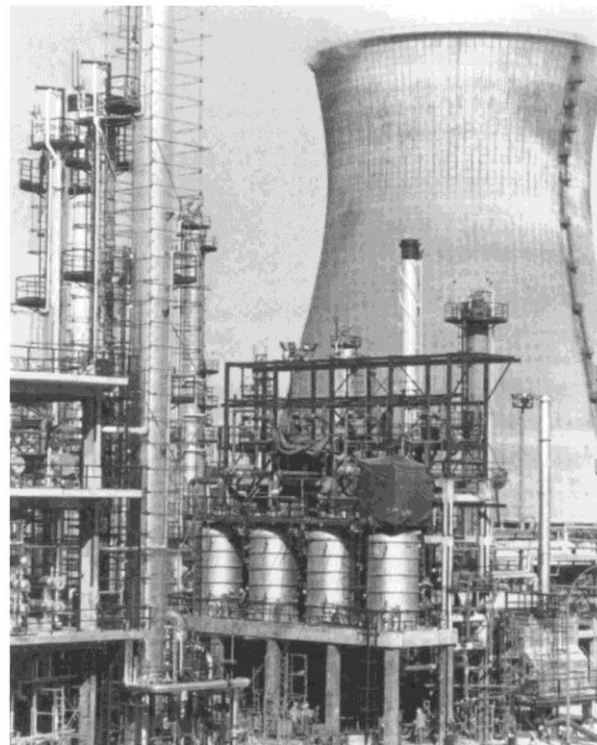




**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL
FACULTAD REGIONAL ROSARIO
DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA**

CATEDRA DE PROCESOS INDUSTRIALES



ALQUILACION

ALQUILACIÓN

Objetivos:

La incorporación de un grupo alquilo a cualquier compuesto es una reacción de alquilación, pero en la terminología del refinado de petróleo el término de alquilación se emplea para la reacción de olefinas de bajo peso molecular con una isoparafina, para dar isoparafinas de mayor peso molecular. La demanda de naftas de aviación de alto número de octano durante la Segunda Guerra Mundial actuó como estimulante para el desarrollo del proceso de alquilación para producir naftas isoparafínicas de alto número de octano.

Aunque la alquilación puede tener lugar a altas temperaturas y presiones en ausencia de catalizador, los únicos procesos de importancia comercial trabajan a baja temperatura en presencia de ácido sulfúrico o fluorhídrico. Las reacciones que tienen lugar en ambos procesos son complejas y el producto tiene un amplio rango de puntos de ebullición. Eligiendo adecuadamente las condiciones de operación, la mayor parte de los productos pueden incluirse en el rango de puntos de ebullición de la nafta, con números de octano entre 94 a 99.

REACCIONES DE ALQUILACIÓN

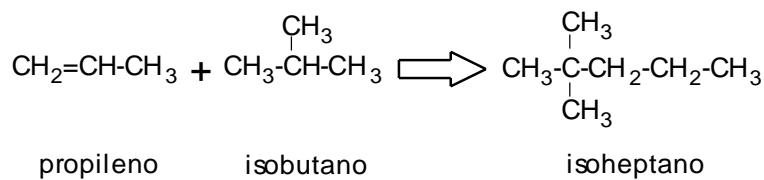
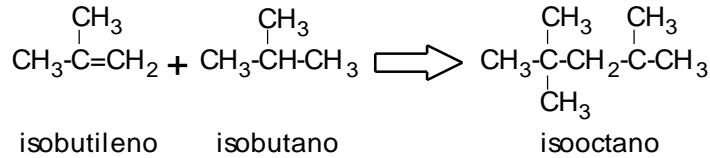
En los procesos de alquilación que emplean ácido fluorhídrico o sulfúrico como catalizadores, sólo reaccionan con las olefinas las isoparafinas con átomos de carbono terciarios, como el isobutano o el isopentano. En la práctica sólo se usa el isobutano, pues el isopentano tiene un número de octano suficientemente alto y presión de vapor baja, por lo que puede ser mezclado directamente para dar naftas.

El proceso que usa ácido sulfúrico es mucho más sensible a la temperatura que el proceso que usa fluorhídrico. Con ácido sulfúrico es necesario llevar a cabo las reacciones a 50 o 70° F o menos, para minimizar las reacciones de oxidación-reducción, que dan como resultado la formación de asfaltos y desprendimiento de SO₂. Si el catalizador es ácido fluorhídrico anhidro, la temperatura se limita normalmente a 100° F o menos. En ambos procesos, el volumen de ácido empleado es aproximadamente igual a la carga de hidrocarburo líquido y se mantiene suficiente presión en el sistema como para mantener los hidrocarburos y el ácido en fase líquida. Se emplean elevadas relaciones isoparafina/olefina (de 4:1 a 15:1 molar) para minimizar la polimerización y elevar el número de octano. Para obtener elevada calidad de producto y altos rendimientos es esencial que haya una eficaz agitación para aumentar el contacto entre las fases ácida y de hidrocarburo. Se usan en general tiempos de contacto de 10 a 40 minutos. El rendimiento, la volatilidad y el número de octano del producto se regulan ajustando la temperatura, la relación ácido/hidrocarburo y la relación isoparafina/olefina. Para las mismas condiciones de operación, los productos obtenidos de los procesos de alquilación con fluorhídrico y con sulfúrico son muy similares. Para ambos procesos las variables más importantes son:

- ▶ Temperatura de reacción.
- ▶ Concentración del ácido

- ▶ Concentración de isobutano
- ▶ Velocidad espacial de la olefina.

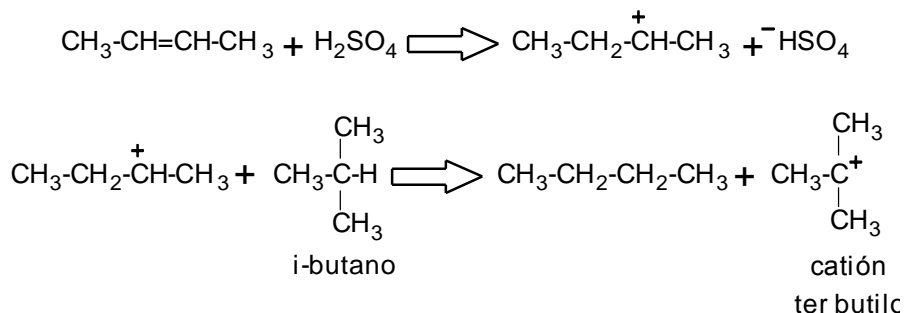
Las principales reacciones que tienen lugar en la alquilación son la combinación de las olefinas con las isoparafinas como se muestra a continuación:



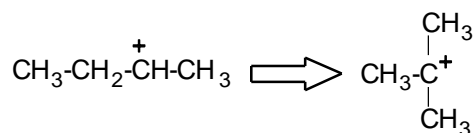
Otra reacción significativa en la alquilación del propileno es la combinación de propileno con isobutano para dar propano o isobutileno. El isobutileno reacciona entonces con más isobutano para dar 2,2,4-trimetilpentano (isooctano). El primer paso, la formación de propano, es una reacción de transferencia de hidrógeno.

Se han dado diversas teorías para explicar los mecanismos de la alquilación catalítica. La más comúnmente aceptada supone la formación de iones carbonio por transferencia de protones desde el catalizador ácido a las moléculas de olefina, seguida de la combinación con isobutano para producir cationes butilo terciarios. El ion butilo terciario reacciona con 2-buteno para formar iones carbonio C₈ capaces de reaccionar con isobutano para formar parafinas C₈ y iones butilo terciarios. Estos iones butilo terciarios reaccionan entonces con otras moléculas de 2-buteno para continuar la cadena. A continuación se ilustra la anterior secuencia utilizando como reacción de ejemplo sulfúrico, 2-buteno e isobutano. La reacción de alquilación es altamente exotérmica.

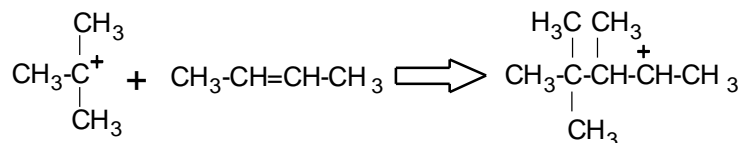
Iniciación para formar el catión ter-butilo:



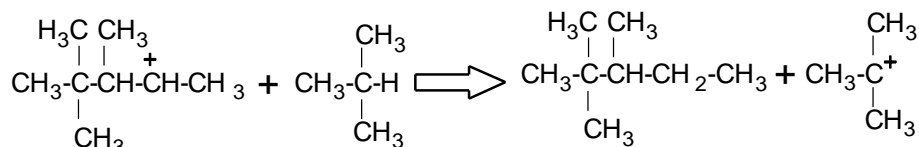
El ión sec-butilo puede isomerizarse para dar el catión obtenido por la segunda reacción



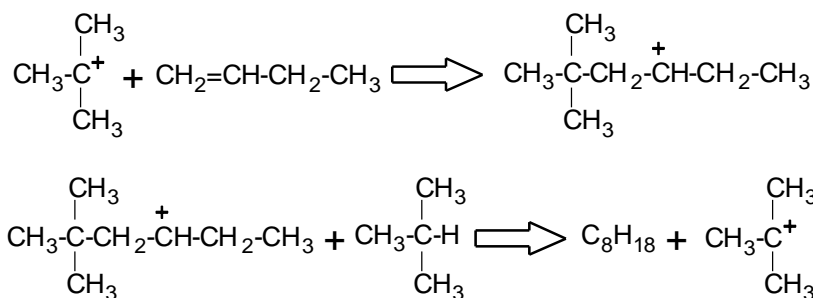
Reacciones de los cationes ter-butilo con 2 buteno



Reacciones de los cationes trimetil pentilo



Formación de dimetilhexanos



La formación de un nuevo catión ter-butilo continúa la cadena

Química de la alquilación.

VARIABLES DEL PROCESO

Las variables de proceso más importantes son la temperatura de reacción, la concentración del ácido, la concentración de isobutano y la velocidad espacial de la olefina. Los cambios en estas variables afectan al rendimiento y a la calidad del producto.

La temperatura de reacción tiene mayor efecto en los procesos con ácido sulfúrico que en los procesos con ácido fluorhídrico. Las temperaturas bajas proporcionan altos rendimientos, y el efecto de cambiar la temperatura de la reacción con ácido sulfúrico de 0° C a 15° C es hacer bajar el número de octano de los productos de una a tres unidades, según la eficacia de mezcla del reactor. En la alquilación con ácido fluorhídrico, aumentando la temperatura del reactor de 15° a 50° C se degrada la calidad del alquilato en tres octano. En la alquilación con ácido sulfúrico, las bajas temperaturas hacen que la viscosidad del ácido sea elevada, de modo que se ve dificultada la mezcla adecuada de los reactantes y su posterior separación. A temperaturas por encima de 20° C, empieza a ser significativa la polimerización de las olefinas, y el rendimiento disminuye. Por estas razones la temperatura normal del reactor con ácido sulfúrico es de 4° a 10° C, con un máximo de 20° C y un mínimo de 0° C.

Para la alquilación con ácido fluorhídrico, la temperatura tiene menos

importancia y las temperaturas del reactor están normalmente en el intervalo de 20° a 35° C.

La concentración del ácido tiene efectos variables sobre la calidad del alquilato, dependiendo de la eficacia del mezclado en el reactor, y del contenido en agua del ácido. En la alquilación con ácido sulfúrico, se obtienen las mejores calidades y los más altos rendimientos con concentraciones de ácido del 93 al 95% en peso de ácido, 1 a 2% de agua y el resto hidrocarburos diluyentes. La concentración de agua en el ácido le disminuye su actividad catalítica de 3 a 5 veces más que los hidrocarburos diluyentes, y así un ácido del 88% con un 5% de agua tiene mucha menor eficacia catalítica que la misma concentración de ácido con un 2% de agua. Cuanto peor sea el mezclado en el reactor tanto más elevada ha de ser la concentración del ácido necesario para mantener baja la dilución. Aumentando la concentración del ácido del 89 al 93% en peso se mejora la calidad del alquilato en uno o dos octanos.

En la alquilación con ácido fluorhídrico se consiguen los mayores números de octano con un rango de concentraciones del ácido del 86 al 90% en peso. Los procesos industriales trabajan usualmente con concentraciones de ácido entre el 83 y el 92% y contienen menos del 1 % de agua.

La concentración de isobutano se expresa generalmente por la relación isobutano/olefina. Altas relaciones isobutano/olefina aumentan el número de octano y el rendimiento, y reducen las reacciones laterales y el consumo de ácido. En la práctica industrial la relación isobutano/olefina de la carga del reactor es entre 5:1 y 15:1 molar. Los reactores que disponen de recirculación interna para aumentarla la relación de alimentación al reactor, emplean relaciones internas desde 100:1 hasta 1000:1.

La velocidad espacial de la olefina se define como el volumen de olefina introducido por hora dividido por el volumen de ácido del reactor. Disminuyendo la velocidad espacial de olefina se reduce la producción de hidrocarburos de elevado punto de ebullición, se aumenta el número de octano y se disminuye el consumo de ácido. La velocidad espacial de la olefina es un modo de expresar el tiempo de reacción, y otro modo es usando el tiempo de contacto. El tiempo de contacto se define como el tiempo de residencia del alimento fresco y del isobutano recirculado externamente en el reactor. El tiempo de contacto para la alquilación con ácido fluorhídrico está entre 5 y 25 minutos, y para la alquilación con ácido sulfúrico entre 5 y 40 minutos

MATERIAS PRIMAS DE LA ALQUILACIÓN

Como alimentación para las unidades de alquilación se emplean olefinas e isobutano. Las fuentes principales de olefinas son las operaciones de craqueo catalítico y coquización. Las olefinas más comúnmente usadas son los butenos y propenos, pero en algunos casos se emplean etileno y pentenos. Las olefinas pueden producirse por deshidrogenación de parafinas, y el isobutano es craqueado comercialmente para proporcionar el alimento para las unidades de alquilación.

PRODUCTOS DE LA ALQUILACIÓN

Además de la corriente de alquilato, los productos que salen de la

alquilación contienen propano y butano normal que entran con el alimento saturado y no saturado, así como una pequeña cantidad de asfalto producido por reacciones de polimerización.

Las corrientes de productos que se obtienen de una unidad de alquilación son:

- ▶ Propano líquido grado GLP
- ▶ Butano normal líquido
- ▶ Alquilato C⁺5
- ▶ Asfaltos.

Sólo un 0,1 % en volumen de la olefina alimentada se convierte en asfaltos. No son realmente asfaltos sino un aceite muy viscoso de color pardo oscuro que contiene mezclas complejas de ciclopentadienos con cadenas laterales. En la Tabla 1 se dan las necesidades de isobutano y los rendimientos teóricos de alquilatos.

CATALIZADORES

El ácido sulfúrico concentrado y el ácido fluorhídrico son los únicos catalizadores usados hoy comercialmente para la producción de nafta alquilada de alto número de octano, pero se utilizan otros catalizadores para la producción de etilbenceno, cumeno, y bencenos alquilados con largas cadenas laterales (C₁₂ a C₁₆)

TABLA 1

Rendimientos teóricos y necesidades de isobutano, basado en las olefinas reaccionadas

	% volumen de alquilato	% volumen de i-butano
Etileno	188	139
Propeno	181	128
Butenos (mezcla)	172	112
Pentenos (mezcla)	165	96

De acuerdo con lo visto anteriormente, las reacciones deseables son la formación de iones carbonio C₈ y la posterior formación de alquilato. La principal reacción indeseable es la polimerización de las olefinas. Sólo los ácidos fuertes pueden catalizar las reacciones de alquilación, pero los ácidos débiles pueden causar la polimerización. Por ello, la concentración de los ácidos debe mantenerse alrededor del 88% en peso de H₂SO₄ o HF para impedir una excesiva polimerización. El ácido sulfúrico que contenga SO₃ libre causa también reacciones laterales no deseadas, y generalmente no suelen usarse concentraciones de H₂SO₄ superiores al 99,3% en peso

El isobutano es sólo soluble en la fase ácida en un 0,1% en peso en sulfúrico, y en un 3% en fluorhídrico. Las olefinas son más solubles en la fase ácida y es conveniente un pequeño grado de polimerización de las olefinas, dado que los productos de polimerización se disuelven en el ácido y aumentan la solubilidad del isobutano en la fase ácida. Si la concentración del ácido llega a ser menor

del 88%, debe eliminarse algo de ácido y ser reemplazado por ácido más concentrado. En las unidades con ácido fluorhídrico, el ácido retirado se redestila y los productos de polimerización se eliminan en forma de un aceite oscuro y viscoso. El HF concentrado se recircula a la unidad. El ácido sulfúrico eliminado debe regenerarse en una planta de sulfúrico que generalmente no forma parte de la unidad de alquilación. El ácido de entrada es normalmente del 99,3% en peso.

PROCESOS CON ÁCIDO FLUORHÍDRICO

Hay dos procesos comerciales de alquilación con ácido fluorhídrico como catalizador. Han sido diseñados y son sus licenciatarias Phillips Petroleum Company y UOP Process División of Universal Oil Products Company.

El diagrama de flujo básico es el mismo para ambos procesos (**Figura 1**). La olefina y el isobutano se deshidratan pasando sus corrientes a través de una unidad desecadora de lecho sólido. Es imprescindible una adecuada desecación para minimizarla potencial corrosión del equipo de proceso como consecuencia de la adición de agua al ácido fluorhídrico.

Después de la deshidratación la olefina y el isobutano se mezclan con ácido fluorhídrico a una presión suficiente como para mantener todos los componentes en fase líquida. La mezcla de reacción se deja separar en dos capas líquidas. El ácido tiene mayor densidad que la mezcla de hidrocarburos y se deposita en el fondo del decantador, de donde pasa por un enfriador que elimina el calor cedido por la reacción exotérmica. Se recircula entonces el ácido, y se mezcla con nuevo alimento fresco, con lo que se completa el circuito del ácido.

Del decantador se saca una pequeña purga de ácido que se lleva a una columna de retratamiento para eliminar el agua disuelta y los hidrocarburos polimerizados. La columna de retratamiento de ácido tiene unos cinco platos y opera a 10 kg/cm². El producto de cabeza de la columna es ácido fluorhídrico limpio que condensa y se devuelve al sistema.

El producto de cola de la columna de retratamiento es una mezcla de asfaltos y azeótropo agua-fluorhídrico. Estos componentes se separan en un decantador (no indicado en el diagrama de flujo). El asfalto se usa como combustible y la mezcla HF-agua se neutraliza con cal o álcali. Esta operación de retratamiento es necesaria para mantener la actividad del ácido fluorhídrico como catalizador.

La capa de hidrocarburo eliminada de la cabeza del decantador de ácido es una mezcla de propano, isobutano, butano normal y alquilato junto con pequeñas cantidades de ácido fluorhídrico. Estos componentes se separan por fraccionamiento y el isobutano se recircula al alimento. El propano y el butano normal pasan por un tratamiento con álcali para eliminar las trazas de fluorhídrico.

Aunque el diagrama de flujo (**Figura 2**) muestra la separación de propano, isobutano, butano normal y alquilato en tres fraccionadores separados, muchas plantas de alquilación tienen una única torre donde el propano se saca por cabeza, unos platos por encima del de alimentación se saca un isobutano líquido de recirculación parcialmente purificado, unos platos por debajo se saca como vapor el butano normal, y el producto alquilato por la

el fondo.

En un sistema de alquilación con ácido fluorhídrico es decisivo para un buen rendimiento el diseño de la sección reactor-enfriador-decantador de ácido. A lo largo de los años han aparecido diversos diseños del sistema de reacción, tanto por parte de UOP como por parte de Phillips. Muchos de los sistemas de reacción diseñados por UOP son parecidos a un cambiador de calor horizontal de carcasa y tubos, con agua fría circulando por el interior de los tubos para mantener la temperatura de reacción al nivel deseado. Se consigue una buena mezcla en el reactor utilizando una bomba de recirculación, para forzar la mezcla a través del reactor con un caudal entre ocho y diez veces el caudal de alimentación de la mezcla de hidrocarburos al reactor.

Los sistemas de reactores diseñados por Phillips han sido normalmente similares a los ilustrados en la **Figura 2**. La circulación del ácido en este sistema se consigue por diferencia de densidades y así no es necesaria la relativamente cara bomba de circulación del ácido.

En los tramos del sistema de proceso en que es posible que circule mezcla de HF y agua, el equipo de proceso se fabrica en Monel o acero recubierto de Monel. Las otras partes del sistema son de acero al carbono.

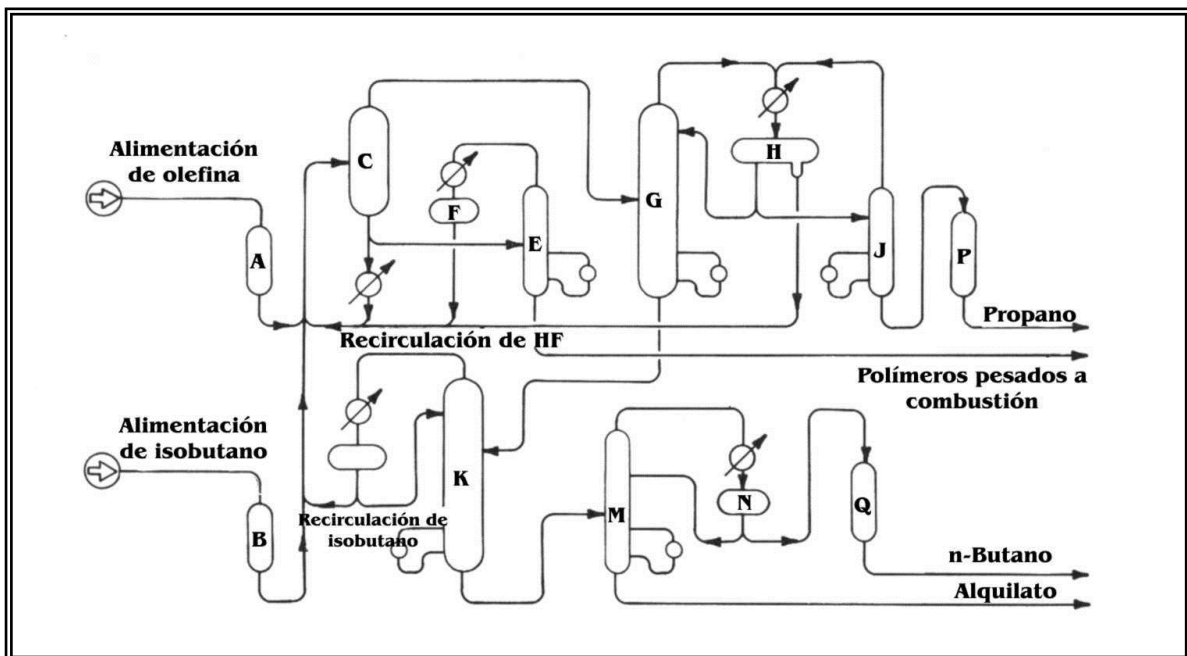


Figura 1

Figura 1: Alquilación con HF. **A:** Secador de la alimentación de olefina; **B:** secador de la alimentación de isobutano; **C:** Decantador de ácido; **D:** enfriador de ácido; **E:** columna de aprovechamiento de ácido; **F:** depósito de ácido; **G:** despropanizador; **H:** depósito del despropanizador; **J:** desorbedor de ácido; **K:** desisobutanizador; **L:** depósito del desisobutanizador; **M:** Desbutanizador; **N:** depósito del desbutanizador; **P:** tratamiento alcalino de propano; **Q:** tratamiento alcalino de butano.

PROCESOS DE ALQUILACIÓN CON ÁCIDO SULFÚRICO

Los mayores procesos de alquilación que usan sólo ácido sulfúrico como catalizador son el proceso de Cascade Autorefrigeration, cuya licencia es de M.W. Kellogg Company, y el proceso Effluent Refrigeration cuya licencia es de Stratford Engineering Corporation.

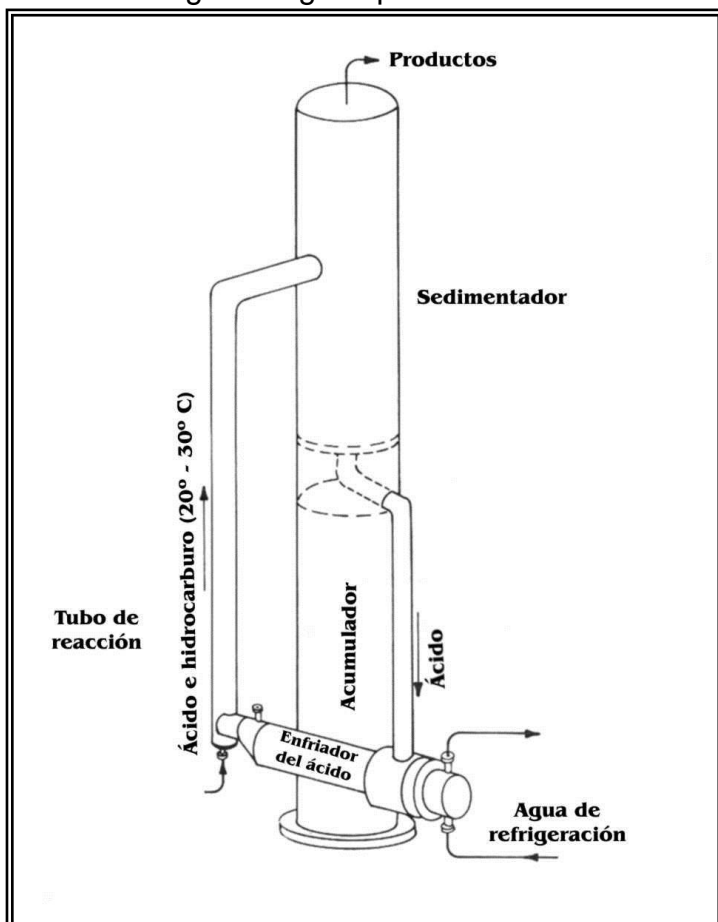


Figura 2

Las mayores diferencias entre los procesos Cascade y Effluent Refrigeration están localizadas en el diseño de los reactores y en el punto del proceso en que se evaporan al propano y el isobutano para conseguir la refrigeración. En la **Figura 3** se muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso Cascade Autorefrigeration.

El proceso Cascade Autorefrigeration emplea un reactor en cascada de múltiples etapas, con mezcladores en cada etapa para emulsionar la mezcla hidrocarburo-ácido. El ácido y el isobutano entran a la primera etapa del reactor y pasan a continuación a las etapas siguientes. El alimento que contiene olefinas se divide e inyecta en cantidades

iguales en cada una de las etapas. La temperatura en el reactor se controla vaporizando una parte de la fase hidrocarburo en cada etapa del reactor. Cada etapa trabaja a la presión adecuada para mantener su temperatura al nivel deseado. Los gases desprendidos en la vaporización son básicamente propano e isobutano.

Estos gases desprendidos se comprimen y se licuan. Una parte de este líquido se vaporiza en un economizador para enfriar el alimento olefínico antes de enviarlo al reactor. Los vapores se recirculan para su recompresión. El resto de hidrocarburo licuado se envía a una columna despropanizadora para eliminar el exceso de propano que se acumula en el sistema. El isobutano líquido del fondo del despropanizador se bombea hasta la primera etapa del reactor.

La emulsión ácido-hidrocarburo de la última etapa del reactor se separa en sus fases ácido e hidrocarburo en un sedimentador. El ácido se elimina del sistema para su empleo posterior y la fase de hidrocarburo se bombea a través

de un lavador con álcali para eliminar las trazas de ácido y enviarlo a un desisobutanizador.

El desisobutanizador separa la corriente de alimentación de hidrocarburo en isobutano (que vuelve al reactor), n-butano y alquilato.

El proceso Effluent Refrigeration emplea un único reactor en una sola etapa, en el cual la temperatura se mantiene mediante serpentines de refrigeración. (**Figura 4**). El reactor contiene un agitador que emulsiona la mezcla ácido-hidrocarburo y la recircula al reactor. El tiempo de residencia medio en el reactor es del orden de 20 a 25 minutos.

La emulsión eliminada del reactor se envía a un sedimentador para separar las fases. Se recircula el ácido y se disminuye la presión de la fase hidrocarburo para vaporizar por destilación súbita una parte de la corriente y reducir la temperatura del líquido hasta unos -5°C . El líquido frío se emplea como refrigerador en el haz de tubos del reactor.

Los gases desprendidos se comprimen y licuan, y entonces se envían al despropanizador, donde se separan el propano grado GLP y el isobutano de recirculación. El hidrocarburo líquido procedente del haz de tubos del reactor se separa en isobutano, n-butano y alquilato, en una columna desisobutanizadora. El isobutano se recircula, siendo los productos el n-butano y el alquilato.

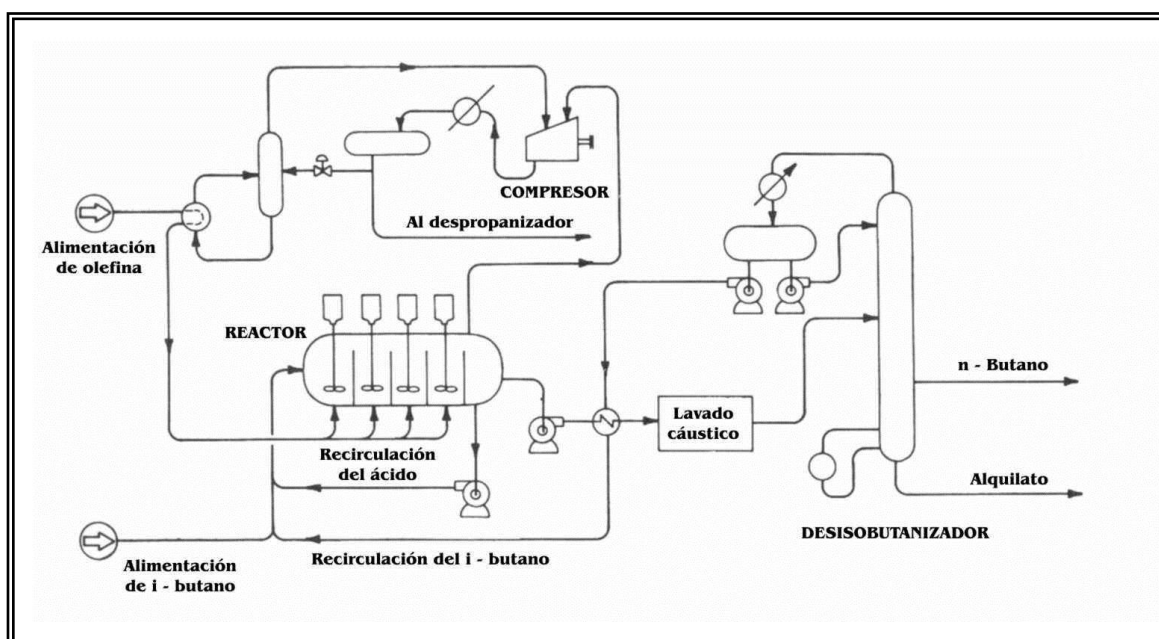


Figura 3

COMPARACIÓN DE PROCESOS

El proceso de alquilación más conveniente para una refinería dada viene determinado por la economía. En particular es muy importante la situación de la refinería respecto a los suministradores de ácido. En una refinería que esté a distancia tanto del suministrador de sulfúrico como de los compradores de ácido agotado, el costo de transporte de ácido fresco y/o el costo de utilización de grandes cantidades de ácido agotado pueden hacer que el empleo de ácido sulfúrico sea económicamente poco atractivo. En el proceso de HF, sólo se requiere una pequeña cantidad de ácido de entrada pues se dispone de

regeneradores de ácido agotado. Como consecuencia, el costo del transporte de ácido fluorhídrico desde un suministrador lejano no es importante.

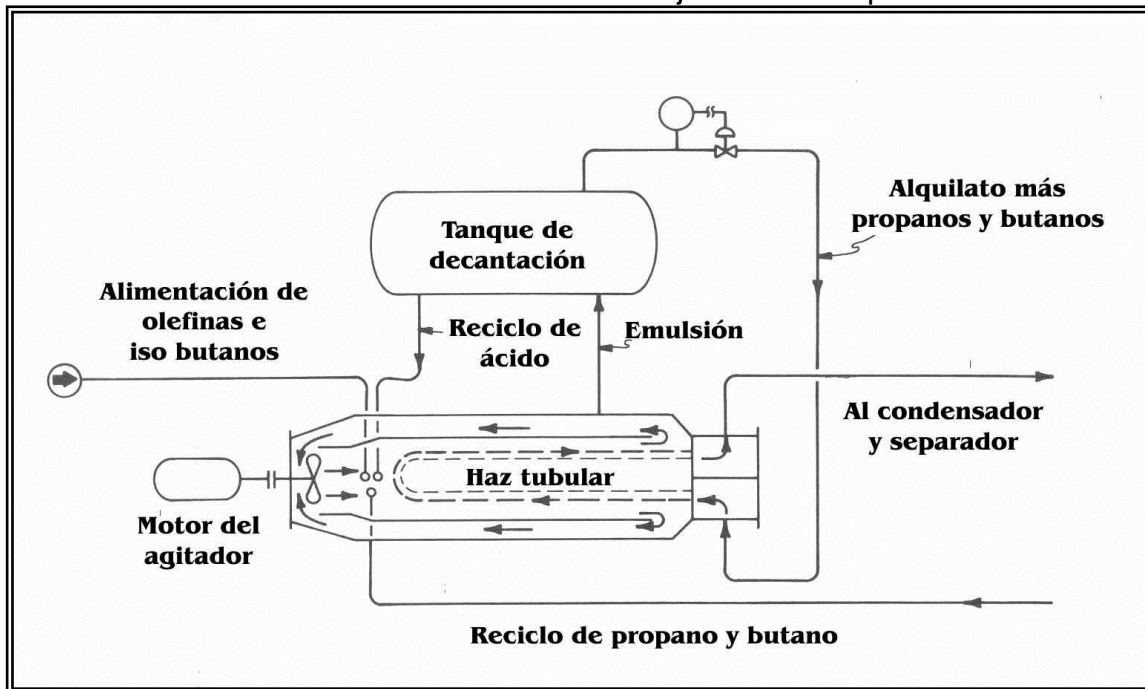


Figura 4