



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS  
EXTRACTIVAS**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA PETROLERA**

**“AVANCES EN LA OBTENCIÓN DE GASOLINA DE ALQUILACIÓN  
EMPLEANDO LÍQUIDOS IÓNICOS COMO CATALIZADORES”**

**TESIS INDIVIDUAL**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO PETROLERO**

**PRESENTA:**

**ELISEO ANDREI MARTÍNEZ ÁNGEL**

**ASESOR INTERNO:**

**DR. FERNANDO ALONSO MARTÍNEZ**

**ASESOR EXTERNO:**

**DR. RAFAEL MARTÍNEZ PALOU**



**INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO**

**CIUDAD DE MÉXICO, MAYO 2022**

**Folio**

T-DEySA-001-22

**Asunto**

Autorización de tema

CDMX, 14 de enero de 2022

**Pasante**

**Elíseo Andréi Martínez Ángel**  
**PRESENTE**

**Boleta**

**2016321040**

**Programa Académico**

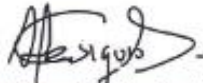
**I.Q.P.**

Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza al **Dr. Fernando Alonso Martínez y al Dr. Rafael Martínez Palou** sean asesores en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

**"Avances en la obtención de gasolina de alquilación empleando líquidos iónicos como catalizadores"**

- Resumen
- Introducción
- Objetivo general
- Objetivos particulares
- I. Antecedentes
- II. Estado del arte de la obtención de gasolina de alquilación
- Conclusiones
- Referencias
- Anexos

De acuerdo al artículo 28 del Reglamento de Titulación Profesional del Instituto Politécnico Nacional, el trabajo deberá ser concluido en un término no mayor de un año, a partir de esta fecha.



M. en C. Miguel Hesiquio Garduño  
Presidente de la Academia de  
Conocimientos Científicos



Dr. Fernando Alonso Martínez  
Director interno



Dr. Rafael Martínez Palou  
Director externo



Ing. César Rodríguez Guerrero  
Jefe del Departamento de Evaluación  
y Seguimiento Académico.



M. en C. Isaura García Maldonado  
Subdirectora Académica

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.  
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar.  
CRG/mlcp





Folio  
T-DEySA-001-22

100 Aniversario de la Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura  
50 Aniversario de la UPIICSA  
50 Aniversario del CECyT 10 "Carlos Vallejo Márquez"  
25 Aniversario del CIECAS, CIITEC y del CIIDIR, Unidad Sinaloa

Asunto  
Autorización de Impresión

CDMX, a 24 de marzo de 2022

Pasante  
Eliseo Andréi Martínez Ángel  
PRESENTE

Boleta  
2016321040

Programa Académico  
I.Q.P.

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

"Avances en la obtención de gasolina de alquilación empleando líquidos iónicos como catalizadores"

encontramos que el citado trabajo escrito de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para **autorizar el examen profesional y proceder a su impresión** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente  
JURADO

  
Dr. Rodolfo Antonio Aguilar Escalante  
Presidente

  
Dr. Fernando Alonso Martínez  
Secretario

  
Dr. Rodrigo Jiménez Gallegos  
Vocal 1

  
Dr. José Antonio Domingo Muñoz Moya  
Vocal 2

  
Dr. Rafael Martínez Palou  
Vocal 3

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.  
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar.  
CRG/mlcp

Edificio 7, 1er piso, Unidad Profesional Adolfo López Mateos,  
Col. Zacatenco, Alcaldía Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México  
Conmutador 01 (55) 57296000 ext. 55104 www.esiqie.mx





100 Aniversario de la Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura  
50 Aniversario de la UPIICSA  
50 Aniversario del CECyT 10 "Carlos Vallejo Márquez"  
25 Aniversario del CIECAS, CIITEC y del CIIDIR, Unidad Sinaloa

Folio  
T-DEySA-001-22

Asunto  
Cesión de derechos

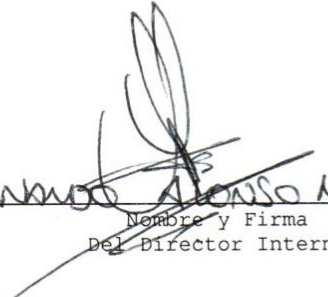
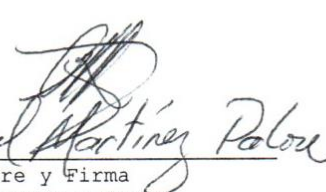
CDMX, a 24 de marzo de 2022

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

El que suscribe **Eliseo Andréi Martínez Ángel** estudiante del Programa de: **Ingeniería Química Petrolera** con número de Boleta: **2016321040**, manifiestan que es autor intelectual del presente trabajo escrito, por la opción: **Tesis Individual**, bajo la dirección del profesor **Dr. Fernando Alonso Martínez** y el **Dr. Rafael Martínez Palou**, ceden lo derechos del trabajo "**Avances en la obtención de gasolina de alquilación empleando líquidos iónicos como catalizadores**" al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico [emartinezal505@alumno.ipn.mx](mailto:emartinezal505@alumno.ipn.mx) [falonso.esiqie@gmail.com](mailto:falonso.esiqie@gmail.com) y [rpalou@imp.mx](mailto:rpalou@imp.mx) Sí, el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

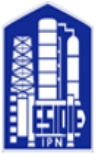
A t e n t a m e n t e

	
Dr. <b>Fernando Alonso Martínez</b>	Dr. <b>Rafael Martínez Palou</b>
Nombre y Firma Del Director Interno	Nombre y Firma Del Director Externo

  
Nombre y Firma  
De la estudiante



## Agradecimientos



Primeramente, quiero agradecer a mi madre, mi primera maestra, la cual bajo su propio esfuerzo y trabajo logro forjar a dos ingenieros. También quiero agradecer al Dr. Rafael Martínez Palou y al Dr. Fernando Alonso que más allá de ser asesores de esta tesis son un claro ejemplo del camino que quiero seguir, refrendo mi admiración y respeto al Dr. Heriberto y a la Dra. Jazmín que me motivan a seguir mi impulso por el amor a la investigación.





## Índice

Resumen.....	9
Introducción .....	12
Objetivo general .....	14
Objetivos particulares.....	14
Capítulo I. Antecedentes .....	15
1.1 Generalidades de los líquidos iónicos.....	16
1.1.1 ¿Qué son los líquidos iónicos? .....	16
1.1.2 Propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos.....	17
1.1.3 Aplicación de los líquidos iónicos en la "química verde" .....	21
1.2 La reacción de alquilación y su importancia en la industria petrolera .....	22
1.2.1 Principios de la reacción de alquilación .....	22
1.2.2 Tecnologías de alquilación y capacidad de producción.....	26
1.2.3 Importancia del proceso de alquilación.....	28
1.3 La reacción de alquilación catalizada por HF .....	31
1.3.1 El HF como medio de catalizador en la planta de alquilación.....	31
1.3.2 Cuidados operacionales que implican el HF en la planta.....	33
1.3.3 Proceso de alquilación UOP .....	37
1.3.4 Riesgos a la salud del empleo de HF .....	40
1.4 La reacción de alquilación catalizada por H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	41
1.4.1 El H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> como medio de catalizador en la planta de alquilación .....	41
1.4.2 Cuidados operacionales que implican el H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en la planta .....	43
1.4.3 Características operativas de planta de alquilación catalizada por H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	44
1.4.4 Riesgos a la salud del empleo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	45
Capítulo II. Estado del arte de la obtención de gasolina de alquilación.....	47
2.1 La reacción de alquilación catalizada por líquidos iónicos .....	48
2.1.1 Estudios realizados para los líquidos iónicos de acidez Lewis .....	48
2.1.2 Estudios realizados para los líquidos iónicos de acidez Brønsted.....	53
2.1.3 Estudios que involucran líquidos iónicos con acidez Lewis-Brønsted.....	56
2.2 Estudios realizados con líquidos iónicos soportados en materiales inorgánicos.....	60
2.3 Líquidos iónicos polimerizados (poli-líquidos iónicos) .....	63



<b>2.4 Procesos industriales de alquilación empleando líquidos iónicos.....</b>	<b>68</b>
<b>Conclusiones .....</b>	<b>72</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>75</b>
<b>Anexos .....</b>	<b>86</b>
<b>Anexo 1. Hoja seguridad del HF.....</b>	<b>87</b>
<b>Anexo 2. Hoja seguridad del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.....</b>	<b>88</b>



## Resumen

La reacción de alquilación es una reacción muy versátil en la que las olefinas reaccionan con isoparafinas (principalmente isobutano) y producen compuestos orgánicos ramificados, en presencia de catalizadores. En el campo petrolífero, esta reacción es de gran interés porque permite obtener alquilado, que constituye una de las corrientes producidas en la refinación del petróleo que se utiliza en la formulación de las gasolinas comerciales.

Los catalizadores que se emplean actualmente a nivel industrial como el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y el HF son sumamente tóxicos y corrosivos e implican altísimos consumos de agua en el proceso de lavado y recuperación de estos catalizadores, por tal razón se ha desarrollado una ardua labor de investigación a nivel mundial para desarrollar catalizadores de menor toxicidad, dentro de estos, unos de los catalizadores más prometedores para sustituir los catalizadores convencionales son aquellos de tipo líquidos iónicos. Actualmente, en Estados Unidos y China se emplean este tipo de catalizadores, sin embargo, dado que los líquidos iónicos se desempeñan como ácidos tipo Lewis, Brønsted o una combinación de éstos, las investigaciones continúan en búsqueda de prototipos más estables químicamente que no requieran de cargas deshidratadas como los empleados en estas tecnologías.

En este trabajo, se desarrolló un estudio del estado del arte sobre investigaciones desarrolladas para la obtención de nuevos catalizadores basados en líquidos iónicos. Asimismo, se incluye información sobre los procesos tradicionales que existen en México, mismos que utilizan ácido fluorhídrico (UOP y Phillips) por lo que se omitió información de plantas con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

También se incluye un estudio crítico de las investigaciones desarrolladas en la obtención y evaluación de líquidos iónicos del tipo ácidos de Lewis, ácidos de Brønsted y la combinación de sitios ácidos Lewis y Brønsted en la estructura de dichos líquidos iónicos, incluyendo catalizadores base líquidos iónicos soportados en materiales inorgánicos y los avances en el desarrollo de tecnologías para la

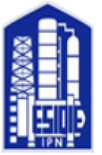
obtención de gasolinas de alquilación empleando líquidos iónicos como catalizadores.

Para reducir los riesgos asociados con el uso de HF y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se han realizado esfuerzos en investigación y desarrollo tecnológico a nivel mundial con la finalidad de sustituir dichos ácidos, por catalizadores líquidos y/o sólidos.

Los líquidos iónicos actualmente aparecen como los candidatos con mayor potencial para sustituir a los catalizadores ácidos empleados convencionalmente; sin embargo, aún se requieren resolver algunas limitaciones que presentan los prototipos actuales a nivel industrial, fundamentalmente relacionadas con su estabilidad química en presencia de humedad, ya que estos se desactivan y se provoca que la regeneración *in-situ* empleando cloruro de hidrógeno sea necesaria en cada ciclo de proceso, minando así la rentabilidad del proceso por lo que las investigaciones en el campo continúan en busca de prototipos con mejor desempeño y estabilidad.

En el presente trabajo se realizó un estudio del estado del arte sobre la reacción de alquilación catalizada con líquidos iónicos con base en artículos y revistas científicas, mismas que recopilan información sobre los esfuerzos que se han estado realizando en los últimos años para comprender más a fondo el desempeño de dichos compuestos y su aplicación en la industria de refinación. En resumen, entre las alternativas para producir gasolina de alquilación destacan las investigaciones y aplicaciones relacionadas con la utilización de líquidos iónicos, que representan un método más seguro, rentable y eficiente que las tecnologías convencionales de alquilación. Por tanto, es importante destacar que la tecnología de alquilación con líquidos iónicos es prometedora y cualquier esfuerzo en investigación y desarrollo tecnológico en esta línea, será una aportación importante para avanzar hacia la aplicación de tecnologías de última generación.

En la búsqueda de líquidos iónicos rentables para el proceso de alquilación se han tenido resultados alentadores, tales como los líquidos iónicos basados en aminas e imidazol ([Et<sub>3</sub>NHCl]-GaCl<sub>3</sub> y [BMIm]Cl- AlCl<sub>3</sub>), con los que se ha logrado tener



alquilado a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, con RON de 91.3 y 90.3, respectivamente. Destacando que a dichas temperaturas de operación se reduce el gasto energético, logrando que los líquidos iónicos mantengan su estabilidad química y térmica, sean fácilmente transportables y almacenables, además de poder reutilizarse en el proceso sin perder su efectividad.

Actualmente en el Instituto Mexicano del Petróleo se están realizando estudios con diferentes líquidos iónicos (líquidos iónicos soportados en materiales inorgánicos y poli-líquidos iónicos) con el fin de establecer una alternativa a los catalizadores actualmente empleados en México.

Finalmente, se ha encontrado que los líquidos iónicos se han aplicado con éxito en varios campos de la industria química, así como en la refinación del petróleo. En esta última, los líquidos iónicos se han utilizado en el proceso de alquilación con el propósito de obtener reformado y reducir de manera significativa los riesgos operacionales al utilizar catalizadores ácidos líquidos, así como las costosas medidas de seguridad. La versatilidad que existe entorno a los líquidos iónicos y la variedad de los mismos permite "mejorar" su acidez dependiendo de la estructura molecular sintetizada por lo que se ubican como una alternativa a los catalizadores que se emplean en la actualidad, tales como el ácido sulfúrico y el ácido fluorhídrico.

## Introducción

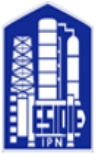
El proceso de alquilación dentro de una refinería es uno de los procesos más importantes, no sólo aprovecha corrientes de hidrocarburos en exceso de otras plantas como el *n*-butano (que posteriormente se transforma fácilmente en isobutano), sino que también usa como alimentación olefinas que en principio son compuestos indeseados y de baja utilidad para otras plantas. El producto de dicho proceso se le denomina gasolina de alquilación o simplemente alquilado, predominantemente son hidrocarburos de ocho átomos de carbono de cadenas ramificadas, que aportan un alto valor de octanaje al "pool" de gasolinas. La gasolina de alquilación es un producto muy valioso, ya que es una mezcla de combustible con alto poder calorífico, baja presión Reid, bajo contenido de contaminantes y que su estructura por sí sola es la ideal para brindar un buen rendimiento de número de octano de investigación (RON, por sus siglas en inglés) y número de octano de motor (MON, por sus siglas en inglés) a los combustibles. Dicho alquilado tiene un contenido casi nulo de aromáticos, compuestos azufrados y nitrogenados. Estos últimos, al combustionarse son responsables de generar compuestos cancerígenos y altamente contaminantes para el medio ambiente. La tendencia actual de los gobiernos en hacer más restrictivos los niveles de contaminación sumado a la presión global por crear procesos industriales con menos impacto ambiental y riesgos a la salud de los trabajadores, lo cual pone en jaque a los modelos tradicionales de refinación, todo lo anterior aunado a la progresiva retirada de aditivos como el metil ter-butil éter (MTBE), debido a la contaminación de mantos acuíferos subterráneos que produce. <sup>1</sup>

Tradicionalmente el alquilado se obtiene mediante la reacción entre isobutano y 2-buteno en presencia de catalizadores ácidos, como el ácido fluorhídrico (HF) o el ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). En México la tecnología que se emplea es la de Phillips, esta a su vez usa como catalizador HF y su rendimiento es mucho mejor que al utilizar ácido sulfúrico, sin embargo, las cuestiones de riesgo que se presentan en la operación de alquilación con HF son más que peligrosas. Por otro lado, tanto el



HF como el ácido sulfúrico son corrosivos, pero el HF ocupa un lugar especial dentro de las atenciones y prevenciones que se les dan a todas las plantas de un complejo de refinación. Además de que el HF es altamente corrosivo, también es volátil y letal, por lo que las compañías UOP y Conoco-Phillips emplean sistemas de seguridad estrictamente vigilados.

Bajo todo el contexto anterior, los líquidos iónicos pueden ser una opción que se ajuste a las necesidades de la industria de la refinación, no sólo para el proceso de alquilación, sino también debido a su utilidad en otras aplicaciones que van desde la remoción de compuestos azufrados hasta la desemulsificación de crudo. La llamada "química verde" tiene gran interés en aplicar líquidos iónicos en la industria, ya que sus propiedades como solubilidad o corrosividad pueden ser completamente ajustadas a las necesidades del proceso, su presión de vapor baja, su no inflamabilidad, su estabilidad térmica a temperaturas por encima de 200°C y su potencial para ser reutilizados los posiciona como el futuro de la industria química. Al respecto, ya existen de procesos industriales en E.U (Isoalky) y en China (Ionikylation) para la alquilación de isobutano/buteno empleando líquidos iónicos como catalizadores, que han demostrado el potencial de estos catalizadores para llevar a cabo un proceso con menor toxicidad, comparado con sus contrapartes que utilizan HF y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, no sólo por su seguridad, sino también en la reusabilidad. Sin embargo, las investigaciones en el campo continúan debido a que estos catalizadores contienen ácidos de Lewis que son muy inestables en presencia de humedad y se requiere deshidratar las cargas a menos de 1 ppm de agua y regenerar *in-situ* los catalizadores en cada ciclo de reacción.

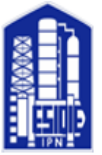


## Objetivo general

Realizar un estudio del estado del arte de la reacción de obtención de gasolina de alquilación catalizada con líquidos iónicos con el propósito de conocer cuáles son los más convenientes para un posible desarrollo tecnológico.

## Objetivos particulares

- Revisar las distintas plantas y catalizadores que se emplean actualmente en la industria de la refinación, evaluar los riesgos y condiciones operacionales para cada uno de los distintos procesos de alquilación
- Realizar una búsqueda y análisis de información científica relacionada con estudios de catalizadores basados en líquidos iónicos para la reacción de alquilación isobutano/buteno, así como sus ventajas competitivas sobre los catalizadores convencionales en el proceso de alquilación
- Revisar las tecnologías actuales de alquilación basadas en líquidos iónicos y discutir sus ventajas y limitaciones
- Identificar las perspectivas y oportunidades a futuro que tienen los líquidos iónicos como catalizadores dentro de la industria de la refinación de hidrocarburos con base en los resultados obtenidos en investigaciones recientes



## Capítulo I. Antecedentes



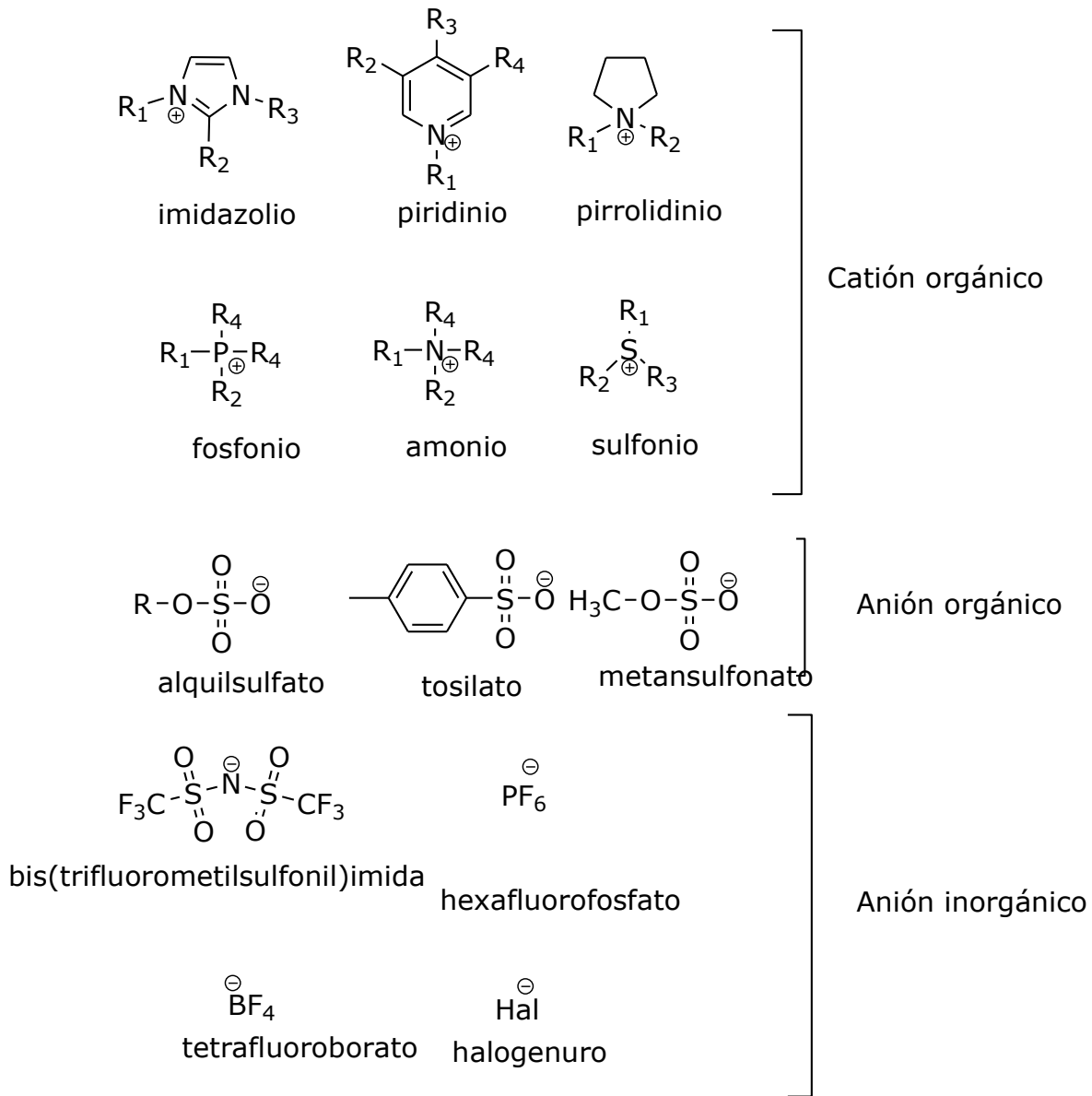
## 1.1 Generalidades de los líquidos iónicos

### 1.1.1 ¿Qué son los líquidos iónicos?

La primera vez que fueron descritos los líquidos iónicos fue en 1914, cuando Paul Walden investigó algunas propiedades del compuesto  $[\text{EtNH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$  (nitrato de etilamonio), una sal en estado líquido cuyo punto de fusión era a los  $12^\circ\text{C}$  y dicha investigación se centraba en descubrir la relación existente entre su tamaño molecular y su conductividad.<sup>2</sup> En general los líquidos iónicos son sales que se encuentran en estado líquido por debajo de los  $100^\circ\text{C}$ , estos líquidos están compuestos en su mayoría por un catión de características robustas que es de tipo orgánico acompañado de un anión más pequeño que puede ser orgánico o inorgánico, como por ejemplo:  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ .<sup>3</sup>

Por su parte, las sales inorgánicas se encuentran en estado sólido a temperatura ambiente y se funden a temperaturas muy elevadas, como por ejemplo la sal común ( $\text{NaCl}$ ) que tiene un punto de fusión de  $800^\circ\text{C}$ , esto se debe a su estructura altamente compacta y sus fuertes enlaces iónicos, lo cual explica su temperatura de fusión extremadamente alta.<sup>4</sup>

Los cationes de los líquidos iónicos contienen moléculas orgánicas cargadas positivamente como nitrógeno, azufre y fósforo, y pueden ser compuestos heterocíclicos o acíclicos, como puede verse en la Figura 1.<sup>5</sup>



**Figura 1.** Algunos cationes y aniones representativos de los líquidos iónicos<sup>5</sup>

### 1.1.2 Propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos

El gran interés de la Industria Química por estos compuestos se debe a sus propiedades únicas, entre ellas su estabilidad térmica, sus presiones de vapor sumamente bajas, su alta capacidad de conductividad, su baja flamabilidad y su increíble habilidad para poder disolver una variedad de sustancias.<sup>6</sup> En cuestiones

de presiones de vapor, estas generalmente van desde  $10^{-11}$  –  $10^{-10}$  mbar y sus intervalos de estabilidad térmica generalmente abarcan de 250 a  $450^{\circ}\text{C}$ .<sup>5</sup>

La principal razón del por qué estos compuestos son líquidos a temperatura ambiente o cercanas a estas, es porque la energía reticular necesaria para conferirle un estado sólido (muy común en sales) es baja debido a la forma asimétrica de su catión y la diferencia de tamaños entre el anión y el catión. Por otra parte, su excelente conductividad eléctrica se debe a que contienen iones libres, ya que al estar más dispersos facilitan la conductividad eléctrica.<sup>7</sup>

Los líquidos iónicos han encontrado una gran variedad de usos dentro de la industria, siendo empleados en aplicaciones tales como, catalizadores como el caso de la reacción de alquilación que nos ocupa en este trabajo, en procesos de separación, procesos de extracción, electroquímica, síntesis de nanomateriales, reacciones de polimerización y como inhibidores de corrosión.<sup>8</sup>

Zhang, Song y Han realizaron estudios sobre la conversión catalítica de celulosa, hemicelulosa, lignina y lignocelulosa en otros productos de valor agregado o como en combustibles, en los cuales los líquidos iónicos funcionan como disolventes o como catalizadores basados en líquidos iónicos.<sup>9</sup>

Entre las propiedades de los líquidos iónicos que los hacen especialmente atractivos se encuentran las siguientes:

- Habilidad para ser diseñados con propiedades físicas y químicas específicas. La propiedad más útil de los líquidos iónicos es la posibilidad de "diseñar" o "modular" sus propiedades físicas y químicas mediante la selección apropiada de la estructura del catión y del anión. Así, los líquidos iónicos pueden ser diseñados, con base en las características físicas y químicas deseadas.<sup>10</sup>
- Baja o nula presión de vapor. Los líquidos iónicos son sales en estado líquido, por lo que tienen muy baja o casi nula presión de vapor. Gracias a esta propiedad, los líquidos iónicos no se evaporan aún a temperaturas elevadas

(menores a 300°C), lo cual permite su completa recuperación y reciclaje. Esta propiedad los vuelve atractivos como sustituyentes de los actuales disolventes orgánicos volátiles que generan una gran contaminación ambiental.<sup>11</sup>

- Bajo punto de fusión. Los líquidos iónicos tienen un bajo punto de fusión, lo que les permite ser líquidos a temperatura ambiente. Esta propiedad es adjudicada a la asimetría de los iones que constituyen el líquido iónico, ya que impiden el empaquetamiento compacto de los iones. El punto de fusión depende en gran medida del tamaño de los iones implicados en dicho líquido iónico, así como de su carga y distribución. A mayor tamaño del catión y del anión, menor punto de fusión. De igual manera, un aumento en la asimetría de los iones disminuye el punto de fusión.
- Polaridad. Su elevada polaridad (capacidad para estabilizar una carga) es una de las propiedades más genuinas de los líquidos iónicos.<sup>12</sup> La polaridad de un disolvente suele determinarse mediante los desplazamientos de los máximos de emisión de fluorescencia de un colorante solvatocrómico. Las medidas solvatocrómicas indican que los líquidos iónicos poseen una polaridad similar a la observada en disolventes moleculares polares, tales como etanol, formamida, etc. El carácter polar de los líquidos iónicos los hace un medio ideal para reacciones químicas y bioquímicas, gracias a su habilidad para disolver diferentes sustancias, incluyendo compuestos orgánicos, inorgánicos, polares, apolares y poliméricos.<sup>13</sup>
- Miscibilidad en agua. Los líquidos iónicos pueden ser o no miscibles en agua. La miscibilidad de los líquidos iónicos depende en gran medida de la hidrofobicidad del anión, debido a la interacción por puentes de hidrógeno entre éste y el agua. Sin embargo, el aumento en la longitud de la cadena alquílica del catión puede disminuir la miscibilidad debido al aumento de su hidrofobicidad. Además, la miscibilidad en agua de los líquidos iónicos puede ser modulable en función del tipo de anión y de catión que contengan.<sup>14</sup>

- Miscibilidad en compuestos orgánicos. Los líquidos iónicos son generalmente inmiscibles en muchos disolventes orgánicos especialmente si éstos últimos son apolares como el hexano; mientras que otros pueden ser miscibles en disolventes polares como el diclorometano y el tetrahidrofurano. Y por otro lado, la inmiscibilidad de los líquidos iónicos ya sea en agua o disolventes orgánicos los vuelve ideales para formar sistemas bifásicos.<sup>15</sup>
- Pureza. Las impurezas, como el agua, los haluros, las sales tanto orgánicas como inorgánicas son fácilmente acumulables en los líquidos iónicos. Por lo que el uso de líquidos iónicos requiere el previo conocimiento de las impurezas que puedan contener. La presencia de impurezas en los líquidos iónicos puede no sólo afectar las propiedades del disolvente, sino que también pueden provocar la desactivación de las enzimas. El agua es otro contaminante común, incluso los líquidos iónicos inmiscibles en agua son higroscópicos. Los líquidos iónicos con anión  $[BF_4^-]$ , o  $[PF_6^-]$  en presencia de agua pueden hidrolizarse parcialmente originando HF, provocando la desactivación de varias enzimas. La obtención de resultados reproducibles en biocatálisis con líquidos iónicos requiere un especial cuidado con respecto a la pureza de estos disolventes.<sup>12</sup>
- Capacidad de recuperación y reutilización. Puesto que la miscibilidad de los líquidos iónicos depende de su estructura, los productos de las reacciones pueden recuperarse mediante extracción, utilizando agua,  $CO_2$  supercrítico o algún disolvente orgánico. Ello permite la recuperación del líquido iónico para su reutilización.<sup>16</sup>
- Estabilidad térmica. Los líquidos iónicos son estables a temperaturas altas, su descomposición térmica ocurre por arriba de los  $350^\circ C$ .<sup>17</sup> Esta propiedad permite utilizarlos tanto en reacciones que requieren alta o baja temperatura.
- Viscosidad. La viscosidad de los líquidos iónicos es más alta que la de los disolventes convencionales (35-500 cP frente al 0,6 cP para tolueno y 0,9 cP

para agua a 25 °C). La viscosidad de un líquido iónico representa su tendencia a formar enlaces por puente de hidrógeno y la fuerza de sus interacciones de Van der Waals, pudiendo reducirse mediante el aumento de la temperatura o por la adición de algunos codisolventes orgánicos. La viscosidad de los líquidos iónico aumenta con la longitud de la cadena alquílica y el tamaño del anión.<sup>11</sup>

- Alto poder de disolución. Muchos componentes son suficientemente solubles en los líquidos iónicos para realizar reacciones. Con respecto a sus propiedades generales como disolvente, los líquidos iónicos son considerados semejantes a los disolventes polares como el acetonitrilo y el metanol. Una propiedad muy útil de los líquidos iónicos es la de servir como medio para transformar componentes, como proteínas o carbohidratos, que pueden ser moderadamente solubles en los disolventes orgánicos convencionales.<sup>12</sup>

En el campo de la bioquímica, los líquidos iónicos también se muestran como una opción emergente para su aplicación en reacciones enzimáticas, en las que la estabilidad y actividad de las enzimas pueden mejorarse mediante el empleo de los líquidos iónicos como disolvente o codisolvente.<sup>18</sup>

### 1.1.3 Aplicación de los líquidos iónicos en la “química verde”

Antes de introducir a los líquidos iónicos como compuestos químicamente verdes es importante definir que es la “química verde” y esta se define como el objetivo de producir bienes de valor agregado de manera segura, no contaminante y de manera eficiente, es decir, consumiendo el mínimo de recursos y energía posibles además de generar pocos desechos químicos. La química verde más allá de ser una imposición y una obligación medioambiental para las empresas, se orienta hacia la persecución de la innovación y generación de ganancias económicas mediante la protección al medioambiente, y lo que es más importante, la protección de la vida humana.<sup>19</sup>

Ante los nuevos acuerdos internacionales como el “acuerdo de París” de la COP21 (Conferencia de las Partes, por sus siglas en inglés) que propone medidas para mitigar el calentamiento global, las regulaciones son cada vez más estrictas en busca de tecnologías que impacten cada vez menos en el medio ambiente sin afectar el rendimiento de la producción industrial. En la industria química uno de los mayores problemas para mitigar el impacto ambiental es el uso de disolventes por dos simples razones; (i) son compuestos peligrosos, ya que son volátiles en su mayoría y (ii) son difíciles de contener por la razón anterior, además que todo esto agrega costos en mantenimiento, personal e inspecciones que deben ser frecuentes para evitar incidentes y accidentes.<sup>20</sup>

Una de las mayores ventajas de los líquidos iónicos sobre otros disolventes usados en la industria química es que son compuestos no volátiles, lo que facilita no sólo su empleo y su almacenaje, sino que reduce las probabilidades de accidentes en los procesos químicos sí como la generación de gases tóxicos. Además de que la volatilización de los disolventes más comunes representa una de las mayores fuentes de contaminación en el mundo también son un peligro para la salud de los trabajadores que están expuestos a dichas sustancias industriales.

En la industria petrolera, y en particular en el proceso de alquilación, la posibilidad de emplear líquidos iónicos ofrece una gran oportunidad de mitigar los efectos altamente tóxicos y corrosivos del ácido fluorhídrico (HF) y el ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) que se emplean actualmente, así como reducir la generación de desechos y el consumo de agua en el proceso de regeneración de los catalizadores.

## **1.2 La reacción de alquilación y su importancia en la industria petrolera**

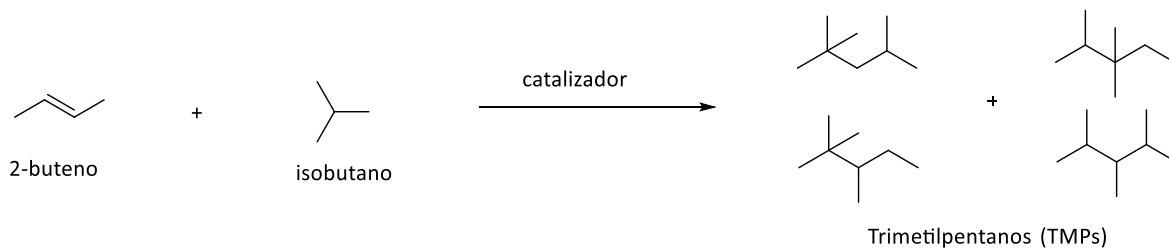
### **1.2.1 Principios de la reacción de alquilación**

El proceso de alquilación dentro del mundo de los hidrocarburos data de los años 30's en donde se hacía reaccionar isoparafinas con olefinas de baja complejidad,



como ejemplo se tiene la reacción de etileno con isoparafinas, este proceso era catalizado por cloruros de alúmina promovidos por ácido clorhídrico (HCl) a una temperatura de 60-70°C. Posteriormente se descubrió que la reacción podía llevarse a cabo a temperatura ambiente en presencia ácido sulfúrico altamente concentrado y desde entonces muchos procesos se han desarrollado para la alquilación de hidrocarburos.<sup>21</sup> La reacción de alquilación no es exclusiva del mundo petrolero, se extiende a toda la química orgánica y se entiende como la introducción de un radical alquílico en un substrato orgánico, como ejemplo se tiene la alquilación de Friedel-Crafts para la alquilación de compuestos aromáticos.<sup>22</sup>

El proceso de alquilación incluye principalmente una reacción interfacial, es decir, la reacción ocurre en la interfase ácido-hidrocarburo, en la cual una parafina como el isobutano reacciona con una olefina (principalmente 2-buteno) empleando un catalizador ácido, con la finalidad de obtener parafinas ramificadas de 8 carbonos (trimetilpentanos) como puede verse en la Figura 2, aunque es común que la reacción de lugar a productos colaterales.<sup>23</sup>

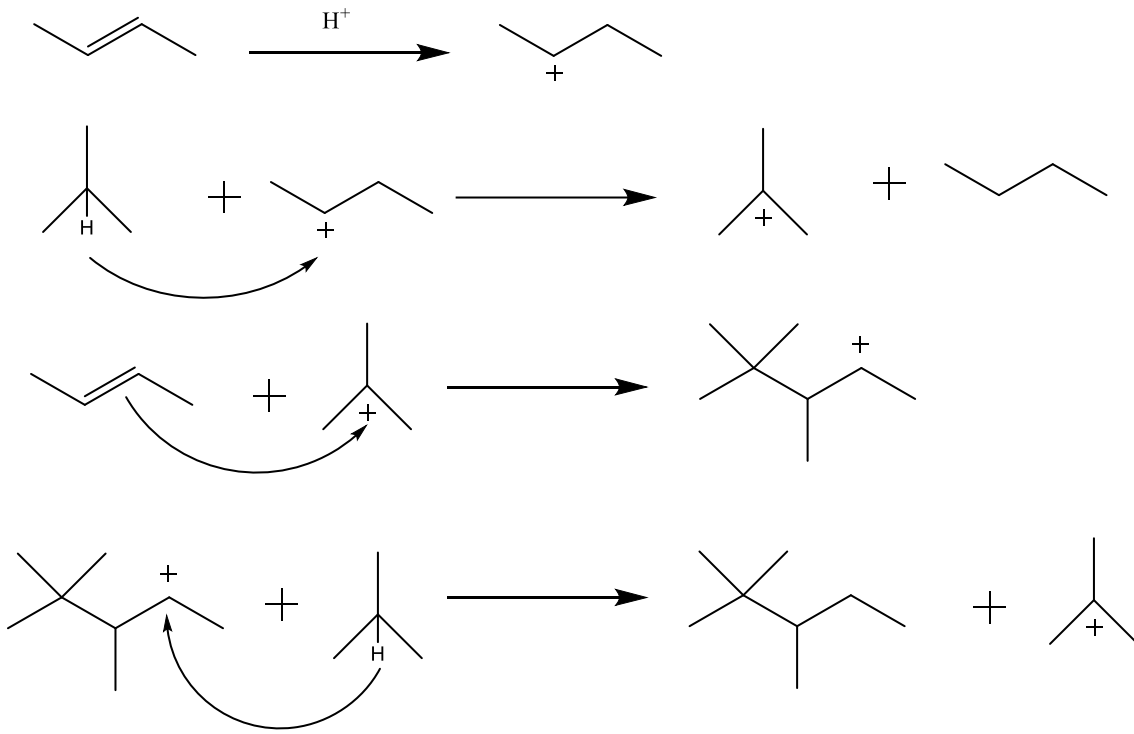


**Figura 2.** Reacción de alquilación entre isobutano y 2-buteno

Actualmente, los ácidos inorgánicos HF y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rigen el mercado de la producción de combustibles mediante el proceso de alquilación, ambos ácidos son altamente corrosivos y tóxicos. En particular el HF es letal cuando alcanza una concentración ambiental de 3 ppm, por lo que su manejo requiere de personal altamente entrenado y con equipamiento especial de protección personal. El HF tiene una elevada presión de vapor, capacidad de formar nubes tóxicas en caso de fuga y alta

toxicidad, por tanto es justo decir que ninguna planta de proceso en una refinería requiere mayor atención y monitoreo que la planta de alquilación.<sup>24</sup>

En la Figura 3 se muestra el mecanismo de la reacción de alquilación, la cual inicia con la protonación del 2-buteno, mismo que se transforma en un ion secbutil carbonio ( $\text{sec-C}_4\text{H}_9^+$ ) que propaga la reacción.



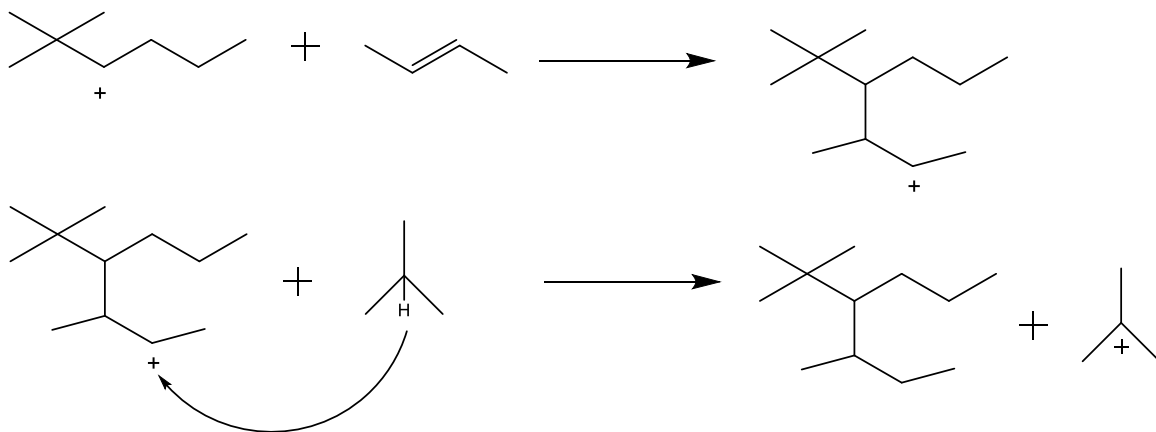
**Figura 3.** Mecanismo propuesto para la reacción de alquilación

Como segundo paso ocurre la transferencia de hidrógeno por parte de un isobutano hacia el carbocatión  $\text{sec-C}_4\text{H}_9^+$  para formar un ion tertbutil carbonio ( $\text{tert-C}_4\text{H}_9^+$ ) y n-butano.

El ion  $\text{tert-C}_4\text{H}_9^+$  reacciona rápidamente con 2-buteno para formar un catión de trimetilpentano ( $\text{TMP}^+$ ). Finalmente, el  $\text{TMP}^+$  se transforma en 2,2,3-trimetilpentano (TMP) por la transferencia de hidrógeno de un isobutano, en el proceso también se forma un nuevo  $\text{tert-C}_4\text{H}_9^+$  y el ciclo se repite.

En ocasiones pequeñas cantidades de 2-buteno se transforman en 1-buteno en presencia de ácidos fuertes y es ahí donde se produce una reacción paralela a la formación del TMP, sin embargo, dicha reacción paralela produce Dimetilhexanos (DMH).

Similar al caso de la formación del  $\text{TMP}^+$ , el 1-buteno reacciona con el ion  $\text{tert-C}_4\text{H}_9^+$  y forma el ion  $\text{DMH}^+$  junto con otro ion  $\text{tert-C}_4\text{H}_9^+$ ; y el ciclo se repite nuevamente. Durante todo el proceso, en la etapa final el 2-buteno compite con el isobutano para reaccionar con los iones  $\text{TMP}^+$  y  $\text{DMH}^+$ , y en ocasiones el 2-buteno también reacciona con dichos iones y forma compuestos finales pesados indeseados que posteriormente deben desintegrarse siguiendo la regla de la partición Beta (ver Figura 4).



**Figura 4.** Mecanismo propuesto para la reacción de compuestos pesados indeseados

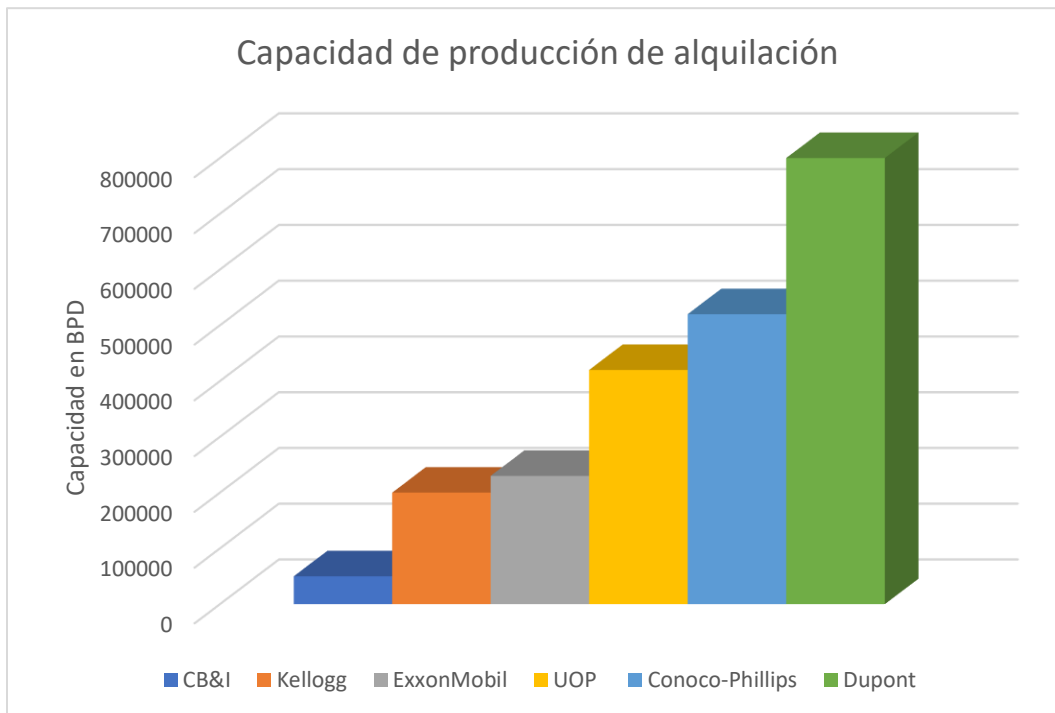
En este caso se muestra la reacción de un ión que puede ser tanto  $\text{TMP}^+$  o  $\text{DMH}^+$ , que, en vez de reaccionar con el isobutano, reaccionan con el 2-buteno.

Una vez que se forma el ion no deseado  $\text{C}_{12}^+$ , este procede a reaccionar con un isobutano y se estabiliza creando una cadena de hidrocarburo pesada ( $\text{C}_{12}$ ) y otro ion  $\text{tert-C}_4\text{H}_9^+$  para repetir el ciclo de reacción. <sup>25</sup>

### 1.2.2 Tecnologías de alquilación y capacidad de producción

Anteriormente, UOP y Phillips Petroleum lideraban los diseños de plantas de alquilación catalizadas por HF, con una participación de la producción mundial de 22 y 31%, respectivamente. Posteriormente, UOP compró la licencia de derechos del proceso "Conoco-Phillips" de Phillips Petroleum Co.<sup>26</sup> En México la tecnología de alquilación con HF de UOP es la más empleada.<sup>27</sup>

La mayor parte de producción de refinado de alquilado en el mundo se divide en 6 compañías, la tecnología de proceso de alquilación catalizado por ácido sulfúrico es una tecnología licenciada por DuPont (Stratco), ExxonMobil y CB&I. Kellogg ya no ofrece su tecnología para alquilación con ácido sulfúrico. Las barras en amarillo y azul corresponden a UOP y Phillips Petroleum (Conoco-Phillips Process) y como ya se mencionó actualmente ambos procesos pertenecen a UOP (Figura 5).



**Figura 5.** Capacidad de producción mundial de alquilado (2014)<sup>28</sup>

Las tecnologías de alquilación catalizadas por sólidos (zeolitas) son relativamente nuevas. Las compañías CB&I, KBR y UOP ya han diseñado modelos de plantas y han realizado pruebas en plantas piloto, pero solamente CB&I opera una planta en China con una capacidad de 2700 BPD.

Los esfuerzos por reducir la peligrosidad en las plantas de alquilación de HF se notan en las innovaciones desarrolladas para las plantas de UOP, como ejemplo se tiene al aditivo usado para reducir la presión de vapor del HF en el caso de una fuga a la atmósfera bajo el nombre comercial de "Alkad" (Solid Onium Poly Alkylation), el cual es un polímero que contiene una mezcla de amina/nitrógeno. El proceso Alkad es muy similar al proceso ReVAP (Reduce Volatility Alkylation Process), mismo que ya se utiliza en algunas plantas de alquilación.

En la Tabla 1 se describen algunos de los procesos comerciales más extendidos a nivel mundial para la producción de gasolina de alquilación.<sup>28</sup>

**Tabla 1.** Principales características de algunas de las tecnologías de alquilación más empleadas a nivel mundial

	Stratco	ExxonMobil	CDAlky	AlkyClean	K-SAAT
<b>Propietario de la licencia</b>	DuPont	ExxonMobil	CB&I	CB&I/Albemarle	KBR/Exelus
<b>Catalizador</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sólido	Sólido
<b>Temperatura de reacción</b>	5 a 10°C	5 a 10°C	N/A	49 a 88°C	60 a 70°C
<b>Presión de reacción</b>	Aprox. 60 psig	10 a 15 psig	N/A	290 psig	N/A
<b>Fase de la reacción</b>	Emulsión ácido/hidrocarburo	Emulsión ácido/hidrocarburo	N/A	Líquida	Líquida
<b>Método de enfriamiento</b>	Indirecto	Auto refrigeración	Auto refrigeración	No es requerido	No es requerido
<b>Regeneración del catalizador</b>	En sitio o suministrado por el propietario	En sitio o suministrado por el propietario	En sitio o suministrado por el propietario	Isobutano e hidrógeno	Hidrógeno puro

### 1.2.3 Importancia del proceso de alquilación

Dentro de una refinería las principales plantas que producen combustible son las de isomerización, alquilación, desintegración catalítica fluidizada y reformación, pero de las cuatro, la planta de alquilación es la única que no requiere de un hidrotratamiento para eliminación de contaminantes (por ejemplo, compuestos de azufre y nitrógeno) que puedan afectar el desempeño del mismo proceso, además el producto de la planta de alquilación está libre de compuestos aromáticos, mismos que cuando se realiza la combustión en automóviles producen compuestos cancerígenos.<sup>29</sup>

En la Tabla 2 se muestra la composición típica del alquilado, que en su mayoría se compone de hidrocarburos C<sub>8</sub>, mismos que contribuyen mayormente al octanaje de las gasolinas. De hecho, el principal objetivo de toda planta de alquilación es obtener la mayor cantidad de compuestos C<sub>8</sub> posibles, en especial compuestos TMPs.

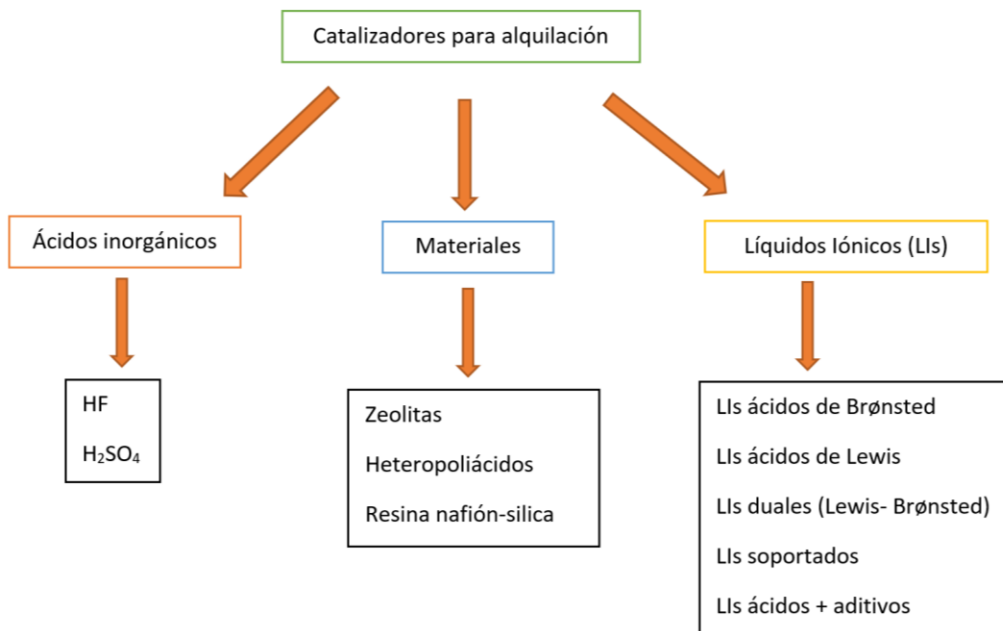
**Tabla 2.** Composición típica del producto del proceso de alquilación

Componentes	Contenido (%vol.)
C <sub>5</sub>	4.16
C <sub>6</sub>	4.58
C <sub>7</sub>	3.75
C <sub>8</sub> (Totales)	
2,2,4-TMP	30.64
DMHs	9.02
2,2,3 y 2,3,4-TMP	41.55
C <sub>9</sub>	2.41
C <sub>10</sub>	0.67

Además de aprovechar compuestos olefínicos de otras plantas como la planta de desintegración catalítica fluidizada (FCC, por sus siglas en inglés) y la planta de coquización, el combustible que produce la planta de alquilación es de gran calidad

teniendo un octanaje por arriba de otras plantas cuyo objetivo es precisamente incrementar dicho parámetro, por consiguiente; el combustible obtenido de la planta de alquilación presenta una excelente combustión y buen desempeño en los motores de combustión interna, que se traduce en un incremento en la vida útil del motor.

En la Figura 6 se muestran los tipos de catalizadores que se han estudiado para la reacción de obtención de la gasolina de alquilación.



**Figura 6.** Tipos de catalizadores estudiados para la obtención de la gasolina de alquilación

Como puede verse, los catalizadores utilizados en las reacciones de alquilación típicamente son ácidos inorgánicos (HF y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), pero también algunos otros materiales (Zeolitas, heteropoliácidos y resinas) y recientemente los ácidos iónicos. Como se mencionó anteriormente, la alimentación al proceso de alquilación proviene de diferentes plantas de refinería. Las olefinas provienen de la planta de desintegración catalítica y coquización, mientras que el n-butano proviene de plantas como hidrodesintegración, reformación, hidrotratamiento, isomerización y de la planta de destilación primaria. En la Tabla 3 se muestran las propiedades de

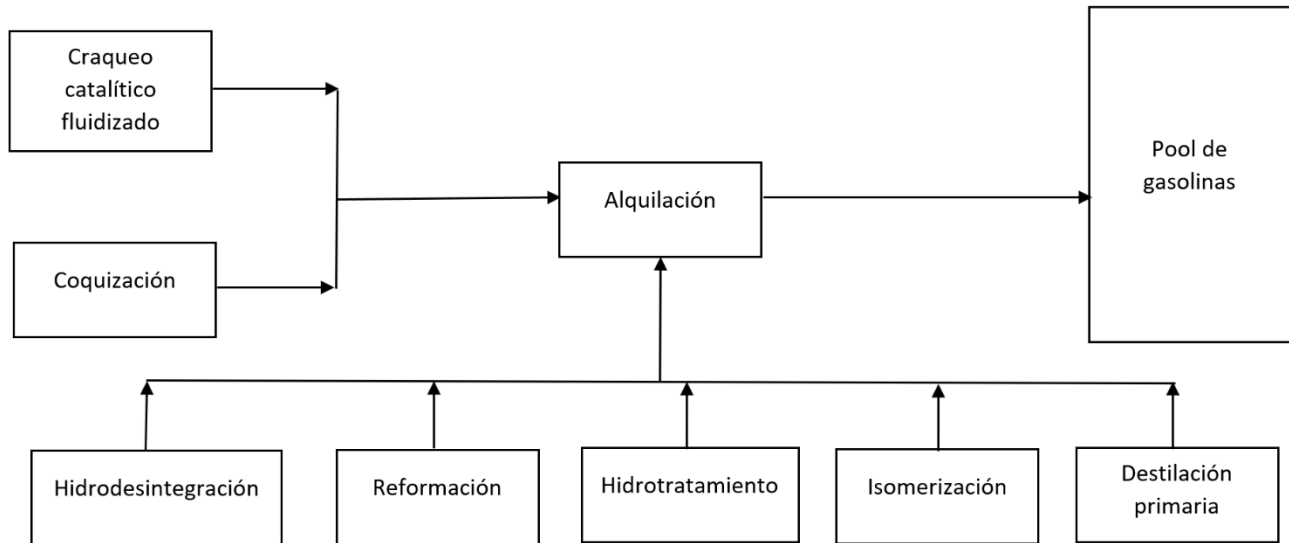


los compuestos que conforman la carga al proceso de alquilación. El producto terminado de la planta de alquilación se envía directamente al mezclado o "pool" de gasolinas sin la necesidad de un pretratamiento.<sup>30</sup>

**Tabla 3.** Propiedades de los componentes de la carga de alimentación para la planta de alquilación

Componente	Contenido (%peso)	Temp. de ebullición (°C)	Temp. de fusión (°C)	Masa molecular	Punto de inflamación (°C).
Isobutano	28.64	-12.0	-160.0	58.1	Gas inflamable
n-Butano	11.26	-0.5	-138.0	58.1	Gas inflamable
1-Buteno	4.16	-6.0	-185.0	56.1	Gas inflamable
2-Buteno	33.63	-6.3	-185.3	56.1	Gas inflamable
Trans-buteno	11.40	0.9	-105.5	56.1	Gas inflamable
Cis-buteno	8.65	3.7	-138.7	56.1	Gas inflamable
Iso-buteno	2.17	-6.9	-140.3	56.1	Gas inflamable

En la Figura 7 se muestra un esquema de bloques de las cargas donde se aprecian las distintas plantas de proceso de las cuales se colecta la alimentación isobutano/olefinas.



**Figura 7.** Esquema de bloques de cargas de alimentación para el proceso de alquilación

### 1.3 La reacción de alquilación catalizada por HF

#### 1.3.1 El HF como medio de catalizador en la planta de alquilación

Para el proceso de alquilación catalizado por HF es necesario tener un sistema de emergencia que opere las 24 horas todos los días, ya que como el punto de ebullición del HF es muy cercano a la temperatura ambiente, su estado natural es vapor. Como se discutirá más adelante, las relaciones molares de isobutano/olefinas se mantienen altas (4:1) para asegurarse que todas las olefinas reaccionen y con un consumo de HF de 0.001 a 0.002 libras por galón de alquilado.<sup>31</sup>

Las primeras plantas de alquilación en una refinería usaban originalmente  $H_2SO_4$ , pero ante los requerimientos de la guerra se requirió un catalizador más eficiente

que pudiera satisfacer la demanda de combustible para aviación militar, en ese momento se empezó a emplear el HF como catalizador para gran parte de las refinerías en el mundo.

Es bien conocido que la concentración de acidez en la reacción de alquilación, así como la solubilidad del catalizador en el isobutano y la olefina es fundamental para la reacción, la transferencia de hidrógeno aumenta con la acidez, pero demasiada acidez promueve la formación de productos indeseados como la formación de compuestos pesados causados por la polimerización del ion  $C_8^+$ . La habilidad de protonar las moléculas olefínicas, que es el iniciador de la reacción, depende en la acidez del catalizador mientras que las concentraciones de iones  $sec-C_4H_9^+$  y  $tert-C_4H_9^+$  dependen de la solubilidad del HF en el isobutano.

Una de las propiedades que tiene el HF en el proceso de alquilación es que su solubilidad en el isobutano es mayor que la del  $H_2SO_4$ , por ende, reduce la polimerización del ion  $C_8^+$  que deriva en la formación de compuestos pesados, también permite tiempos de contacto mucho menores y operar a temperaturas más elevadas en el reactor. La razón por la que sucede esto es porque en la transferencia del protón  $H^+$  del isobutano hacia el  $TMP^+$  es más eficiente en el HF que en el proceso con  $H_2SO_4$ .

Las ventajas que tiene el HF sobre el  $H_2SO_4$  incluyen en primer lugar su punto de ebullición, gracias a que el HF ebulle a unos  $20^\circ C$  en comparación con los  $290^\circ C$  del  $H_2SO_4$ , permite que el primero sea regenerado mediante una simple destilación además que la separación del producto y los reactivos que no reaccionaron es relativamente sencilla a comparación con el del  $H_2SO_4$ , que debe llevarse a un proceso especial de regeneración. Varias de las limitaciones operativas que tiene el  $H_2SO_4$  y que lo hace menos atractivo desde el punto de vista económico y práctico, es que su punto de fusión representa una limitación importante ( $10^\circ C$  en comparación con los  $-82.8^\circ$  del HF), ya que este pone un límite inferior a la temperatura a la que se puede llevar la reacción de alquilación aunado a que este límite de temperatura afecta la viscosidad, densidad y tensión superficial del  $H_2SO_4$

además de que naturalmente este último no es tan soluble en el isobutano como lo es el HF, por lo que se requiere mejorar el mezclado entre la interfase ácido/hidrocarburo.<sup>32</sup>

### 1.3.2 Cuidados operacionales que implican el HF en la planta

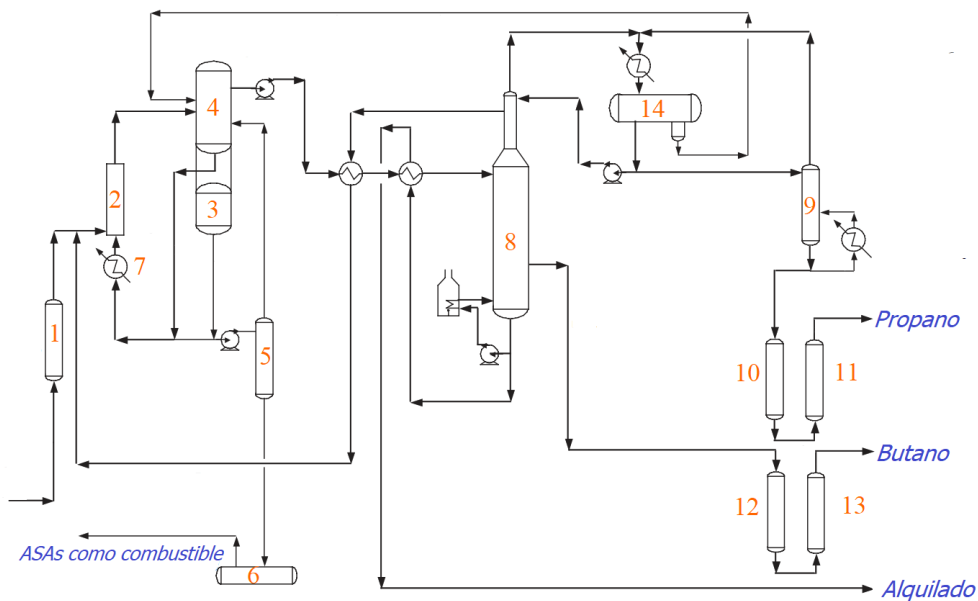
En la planta de alquilación catalizada por HF se utilizan dos tipos de aleaciones de metal en la fabricación de los reactores, en ambos casos dichos materiales deben ser resistentes al alto nivel corrosivo que implica usar el HF, el primero es el "Alloy 400" una aleación de níquel-cromo resistente a oxidaciones derivadas de superácidos y la segunda aleación es el acero al carbón. Este último se utiliza principalmente en tuberías y recipientes, irónicamente lo que protege al metal de la corrosión es precisamente una capa de fluoruro de hierro ( $\text{FeF}_3$ ) producto de la corrosión del metal por el HF, esta capa evita que la corrosión se propague de manera más profunda en la tubería o recipiente. El desgaste mecánico producido por el continuo flujo del HF o la de altos niveles de agua en el mismo pueden ocasionar que la capa protectora de  $\text{FeF}_3$  se debilite o se rompa derivando en un potencial desgaste corrosivo desigual que represente un riesgo a la integridad mecánica del material, esto puede derivar en paros inesperados en la planta, o en casos más severos en un peligro a la seguridad del personal. En ciertas partes de la planta, el acero al carbón es inadecuado por condiciones más severas de operación como presión o temperatura, esta última es una variable determinante para el avance o retardo del proceso corrosivo por lo que la aleación "Alloy 400" es la más indicada para dichas partes, un ejemplo de estas son partes en donde se presentan acoplamientos o partes con mecanismos móviles en donde la presencia del  $\text{FeF}_3$  podría fijar de manera permanente las partes móviles ocasionando nuevamente paros de planta.<sup>33</sup>

Anteriormente, se mencionó que dos empresas lideraban los dos principales diseños de proceso para una planta de alquilación, dichas empresas son UOP y Phillips Petroleum con los procesos de alquilación UOP y Conoco-Phillips, respectivamente, mismos que se describirán a continuación.



Empezando con el diseño de Conoco-Phillips es importante mencionar que la alimentación de entrada debe cumplir con ciertos parámetros y características, estos son cantidades máximas de azufre, agua, butadieno, hidrocarburos de más de 6 carbonos ( $C_6^+$ ) y compuestos oxigenados (MTBE, dimetil éter, etc.).

Como se puede observar en la Figura 8 el proceso inicia cuando la olefina de alimentación y el isobutano se mezclan y posteriormente se secan para remover el contenido de humedad que estuviese presente, una vez secados la línea de alimentación se mezcla con isobutano de recirculación y se envía al reactor/separador por gravedad, diseño exclusivo de la compañía Phillips, el cual contiene en su interior platos perforados con cachuchas, los cuales producen una alta velocidad y se forma una emulsión ácido/hidrocarburo en donde la fase continua es el ácido y la fase dispersa son los hidrocarburos, el tiempo de residencia en el reactor va de 20 a 40 segundos, la temperatura de reacción es de 27 a 43°C y la presión será apenas la suficiente para mantener a los hidrocarburos en estado líquido, esto es de 590 a 820 kPa.



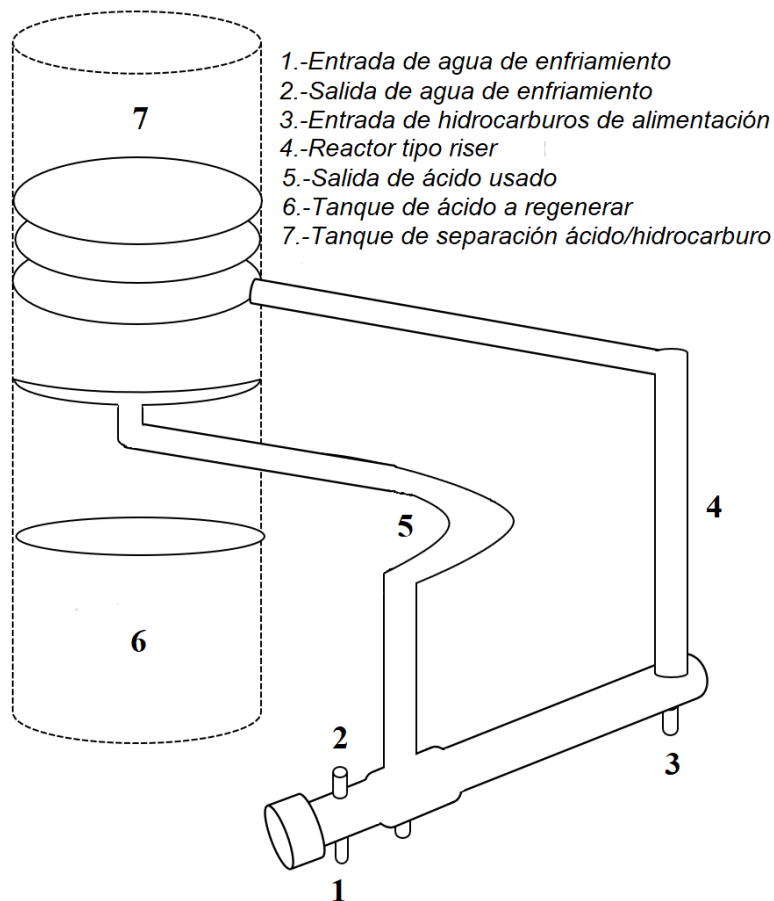
- |  |                                    |
|--|------------------------------------|
| 1.-Secador de alimentación                 | 8.-Columna fraccionadora           |
| 2.-Reactor tipo riser                      | 9.-Separador HF/Flouropropano      |
| 3.-Tanque de ácido a regenerar             | 10.-Defluoronizadora de propano    |
| 4.-Tanque de separación ácido/hidrocarburo | 11.-Tratamiento de propano con KOH |
| 5.-Columna de separación HF/ASAs           | 12.-Defluoronizadora de butano     |
| 6.-Lavado causticos                        | 13.-Tratamiento de butanos con KOH |
| 7.-Enfriador del ácido                     | 14.-Separador propano/HF           |

**Figura 8.** Diagrama simplificado del proceso de alquilación de la compañía Phillips<sup>28</sup>

Cuando la emulsión de ácido/hidrocarburo sale del reactor pasa inmediatamente al separador gravitatorio, en donde el HF se va al fondo y los hidrocarburos salen por la parte superior del separador, el ácido se lleva por gravedad al enfriador de ácido para utilizarse nuevamente. La mezcla de hidrocarburos que sale del separador es llevada a una torre de fraccionamiento en donde se separa por la parte superior una mezcla de propano con propano solubilizado parcialmente en pequeñas cantidades con HF. El HF que no esté solubilizado con el propano se recupera en el tambor a la salida del condensador y llevado al separador gravitatorio para ser usado nuevamente. El propano solubilizado con el HF se envía a un separador en donde en la parte superior del separador sale el HF (que regresa nuevamente hacia el tambor a la salida del condensador para ser separado más fácilmente) y se pasa al separador gravitatorio, en el fondo del separador sale propano más fluoro propano (ambos forman un azeótropo) los cuales se separan mediante una columna de

defluoronización, en este proceso la corriente a separar es calentada y pasada a través de alúmina para remover el ion fluoruro, como resultado de este proceso se obtiene propano, fluoruro de aluminio y agua con trazas de HF, el propano se envía nuevamente a otra columna en donde se trata con hidróxido de potasio (KOH) para remover las trazas de HF. El mismo proceso de defluoronización se aplica para el n-butano que sale de la torre de fraccionamiento.

De la misma torre de fraccionamiento sale una corriente de isobutano, la cual se lleva al reactor tipo "riser" como se muestra en la Figura 9 esta corriente es sumamente importante ya que determina la calidad del alquilado. Finalmente, por la parte inferior de la torre de fraccionamiento sale el alquilado que va directo a "pool" de gasolinas.



**Figura 9.** Reactor/separador por gravitación de la compañía Phillips<sup>26</sup>

Para regenerar el ácido almacenado en el separador gravitatorio este se lleva a una columna de regeneración en donde el HF regenerado es separado de los aceites solubles en ácido (ASAs). Los ASAs son llevados a un lavado cáustico para remover trazas de HF y finalmente son dispuestos como combustible para los hornos de calentamiento o mezclados con Fuel Oil.<sup>34</sup>

El reactor no contiene partes móviles ni tiene la necesidad de generar la presión de circulación mediante alguna bomba, ya que el flujo se logra gracias a que el ácido fluye por la diferencia de densidad que hay entre el hidrocarburo y el mismo. La relación de alimentación isobutano/olefina generalmente está entre 8:1 a 13:1.

Los sistemas de seguridad en caso de un accidente con el HF deben de ser capaces de operar en condiciones normales y/o anormales, estos deberán poder mitigar anomalías en el proceso, fugas, incendios y cualquier situación de emergencia. La efectividad de estos sistemas dependerá de la funcionalidad independiente que gozan estos sistemas y como sistemas autónomos juntos integran una red contra emergencias. Los aspersores deberán dispersar un 90% de la nube tóxica en caso de una emergencia en la cual el HF sea liberado a la atmósfera.

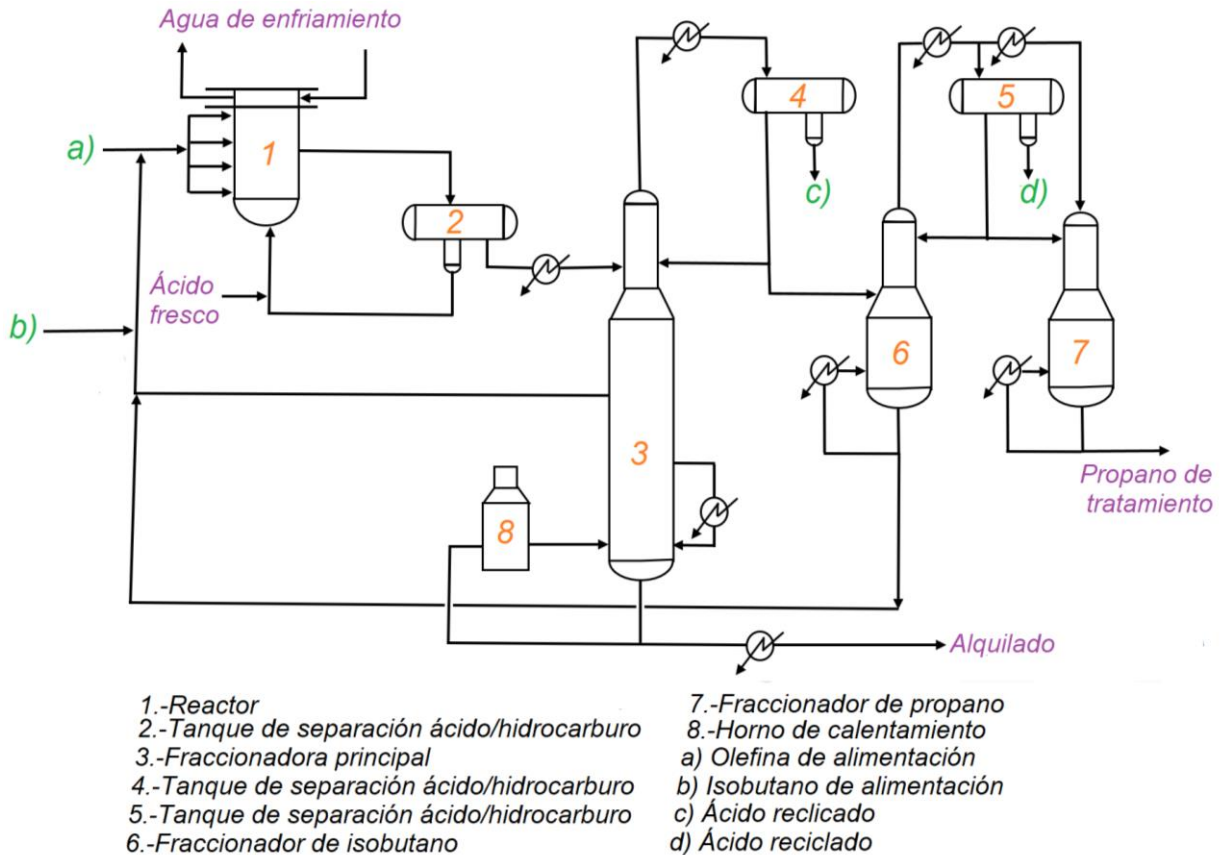
### 1.3.3 Proceso de alquilación UOP

Para este proceso, primeramente, el isobutano de alimentación y el de recirculación se juntan, posteriormente se une a la corriente de olefina y ambas entran al reactor vertical enfriado por agua a través de varias entradas, el HF entra por la parte inferior del reactor.

Posteriormente, la mezcla de hidrocarburos que sale del reactor y pasa un separador en donde el HF sale por la parte inferior y es enviado de nueva cuenta al reactor vertical. primeramente, el isobutano de alimentación y el de recirculación se juntan, posteriormente se une a la corriente de olefina y ambas entran al reactor vertical enfriado por agua a través de varias entradas, el HF entra por la parte inferior del reactor. La mezcla de hidrocarburos que sale del reactor y pasa un separador



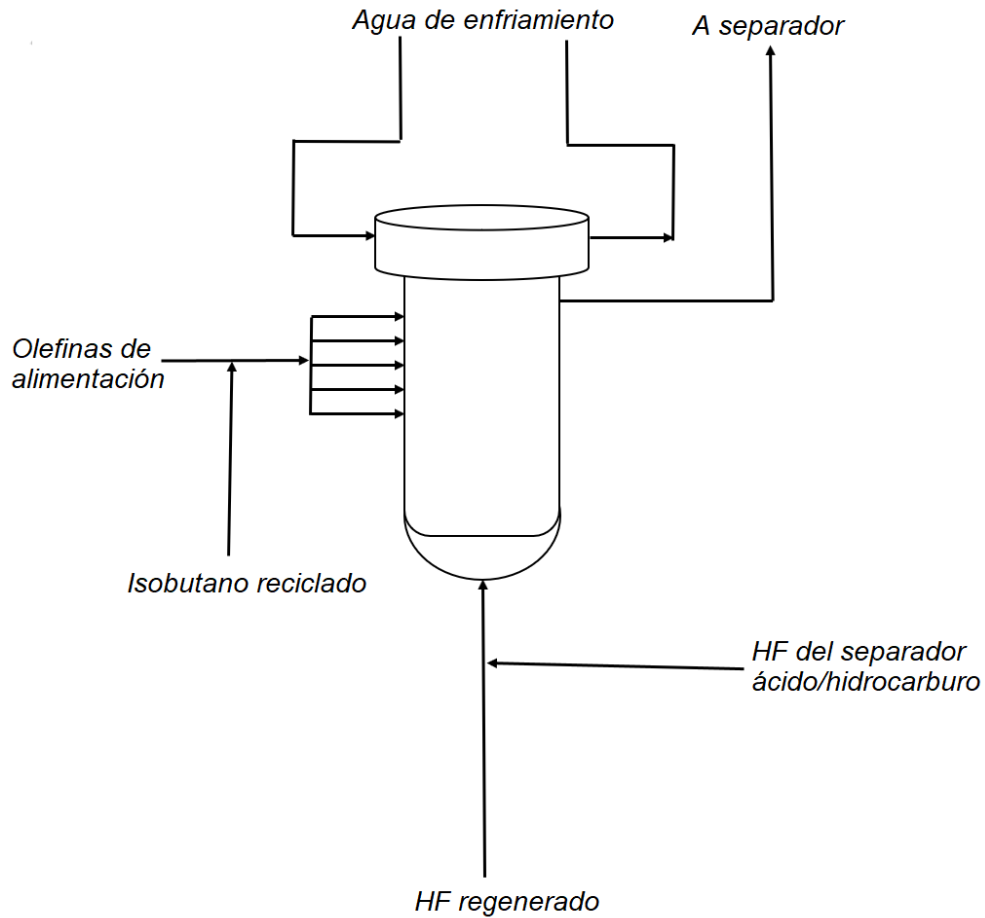
en donde el HF sale por la parte inferior y en enviado de nueva cuenta al reactor vertical como se muestra en la Figura 10. Asimismo, en la Figura 11 se ilustra el diseño del reactor de la compañía UOP.



**Figura 10.** Diagrama simplificado del proceso de alquilación de la compañía UOP<sup>33</sup>

La corriente de hidrocarburo procedente del separador sale por la parte superior del mismo y se lleva a un separador de isoparafinas en donde el producto alquilado sale por la parte inferior, una corriente de isobutano sale del separador y se recicla nuevamente como alimentación al reactor vertical. Una corriente de n-butano se remueve del separador para enviarse a una columna de tratamiento con KOH con el fin de remover compuestos halogenados con flúor. En la parte superior del separador se encuentran compuestos como isobutano, propano y HF,

principalmente. El HF se separa del isobutano y el propano en el tambor del condensador y se lleva al reactor vertical para reutilizarse nuevamente, el propano y el isobutano son llevados a una columna de separación, el isobutano sale por la parte inferior y es llevado a la línea de recirculación de alimentación y el propano se envía a un tratamiento con KOH.<sup>32</sup>



**Figura 11.** Reactor de diseño UOP<sup>33</sup>

### 1.3.4 Riesgos a la salud del empleo de HF

Anteriormente, se mencionó que la planta de alquilación catalizada por HF es la más peligrosa no sólo dentro de todas las distintas configuraciones catalíticas posibles para el proceso de alquilación, sino también de todo un complejo de refinación. Esto se debe a que en caso de un accidente que involucre fugas de HF a la atmósfera, éste puede formar nubes tóxicas relativamente estables a nivel del piso debido precisamente a su densidad con respecto al aire como se muestra en su hoja de seguridad (ver anexo 1).<sup>35</sup>

Dependiendo del grado de inhalación de vapores de HF, los principales síntomas que pueden presentarse rápidamente después de la inhalación son tos, ronquera, dolor en el pecho, presencia de sangre al toser, dificultad para respirar, congestión pulmonar, espasmos musculares, convulsiones e incluso la muerte.

El HF puede penetrar en la piel pudiendo llegar hasta los huesos, además de causar destrucción en todos los tejidos provocando eritemas (lesión cutánea que causa enrojecimiento e inflamación) y dolor. Al respecto, en la Tabla 4 se muestran los tiempos de aparición de síntomas asociados con los peligros para niveles de concentración de HF en el aire menores al 20 %vol., el tiempo que tardan en promedio en presentarse el eritema y el dolor.

**Tabla 4.** Aparición de síntomas asociada a la inhalación de HF

Concentración (%vol.)	Tiempo de aparición de síntomas
7	1 h a varias horas después
12	< 1 h
14.5	Inmediatamente

En los casos de exposiciones a concentraciones que van del 20 al 50 %vol. los síntomas pueden presentarse de 1 a 8 horas después y para cuando la atención médica es proporcionada el daño es devastador, para casos mayores al 50% se presentan quemaduras de manera inmediata, eritema y daño en los tejidos.

Algunas estimaciones indican que la cantidad mínima de HF a la que se debe estar expuesto para que sea letal va desde 50 a 250 ppm (partes por millón) durante 5 min, se ha reportado además que el consumo de 15 mililitros de HF a una concentración del 9 %vol. es suficiente para causar la muerte y una exposición a una solución de HF a 70 %vol. en tan sólo el 2.5 % del área superficial del cuerpo es una muerte segura.

## **1.4 La reacción de alquilación catalizada por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

### **1.4.1 El H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como medio de catalizador en la planta de alquilación**

La concentración de acidez adecuada para el proceso de alquilación catalizada por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es de aproximadamente 90% y debe mantenerse en este nivel añadiendo ácido regenerado con una acidez del 98-99%, misma que se logra con una relación de catalizador de 0.4 a 0.6 libras por galón de alquilado. La reacción de alquilación que tenga un ácido a concentraciones por arriba del 99% provoca que moléculas de SO<sub>3</sub> reaccionen con el isobutano y a concentraciones por debajo del 85-88% disminuye la efectividad del catalizador.

La relación isobutano/olefina en este tipo de plantas va de 5:1 o 8:1 mientras que para las plantas catalizadas por HF es de 10:1 o 15:1. Como ya se describió anteriormente el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a temperatura ambiente es ligeramente viscoso, esto tiende a ser un problema ya que la temperatura del proceso se lleva a cabo entre 0 y 10°C (siendo 5°C un buen arreglo). Dichas temperaturas principalmente se deben a que a 12°C ocurren reacciones de oxidación ocasionadas por la propia naturaleza oxidativa del ácido sulfúrico, por lo que encontrar un punto medio entre evitar reacciones de oxidación e incrementar la viscosidad es crucial. Una de las desventajas que tienen los procesos de alquilación catalizada por ácido sulfúrico es que mantener la temperatura baja tiene un impacto económico significativo por el empleo de refrigerante.

Factores como la viscosidad, tensión superficial, la baja solubilidad en isobutano y la propia densidad del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> implican que la agitación dentro del reactor sea un

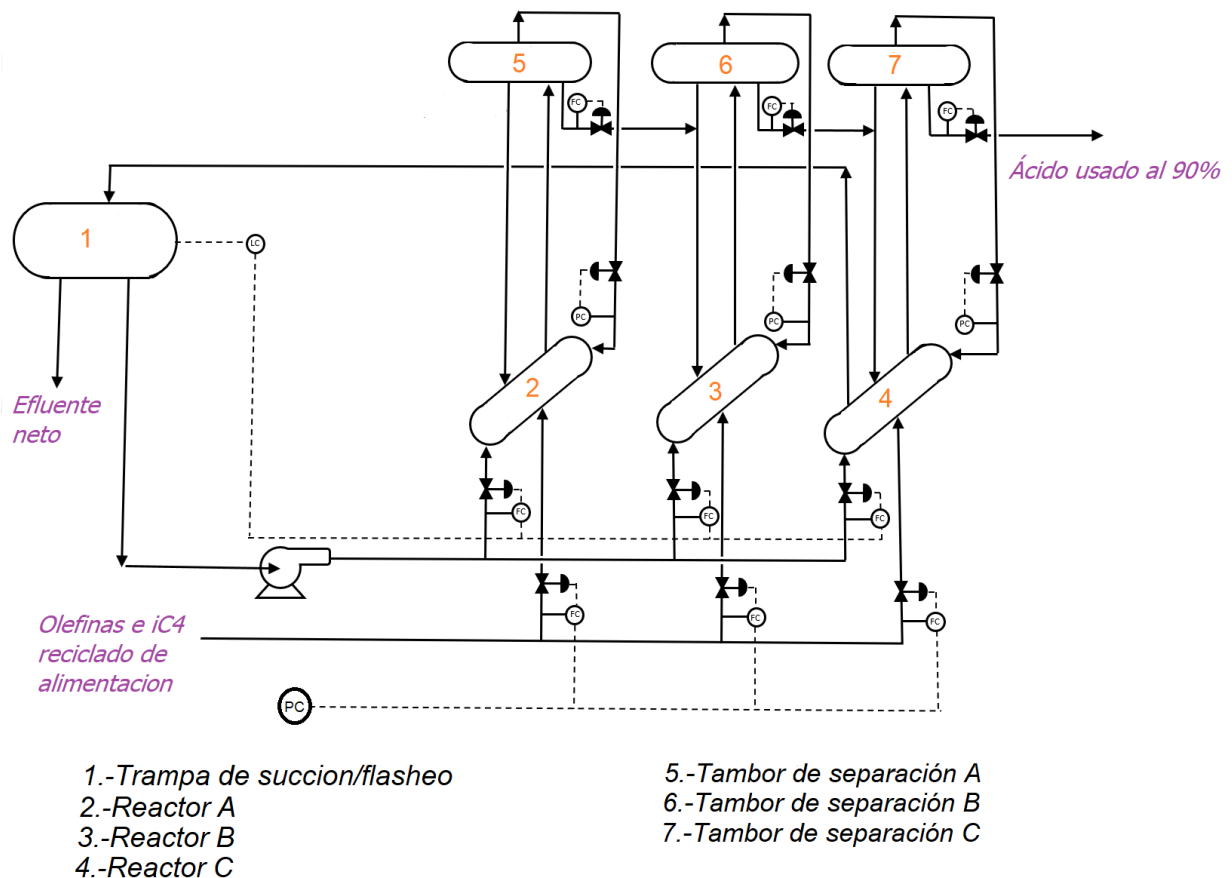
factor importante (nuevamente esto tiene un impacto en el factor económico). Anteriormente, se describió que la reacción de alquilación es una reacción interfacial (es decir, que la reacción se lleva a cabo en la interfase ácido/hidrocarburo) por lo que la velocidad a la que se agita, la reacción determina la calidad y rendimiento del producto. Un incremento de 1000 a 4000 rpm incrementa el número de octano en el producto obtenido, la explicación está en que la formación de una emulsión en donde la fase continua es el ácido y la dispersa es el hidrocarburo en reacción incrementa la calidad del alquilado, esto demuestra que la transferencia de masa es un factor importante en la reacción de alquilación.

La actividad del catalizador disminuye conforme al número de corridas de proceso, esto aplica tanto para el HF como para el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por motivos de dilución del mismo, formación de ASAs u otras impurezas por lo que para regenerarlos se debe de llevar a una planta de regeneración. En el caso del HF este puede ser simplemente fraccionado para separar los ASAs y agua; y en el caso del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , este debe sacarse de la planta de alquilación y llevarse a un proceso especial en donde el ácido se descompone en  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$  y estos son condensados nuevamente a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por tanto, esta es la razón del por qué se usan mayores cantidades de catalizador en el proceso de ácido sulfúrico que en el de HF.

Recientemente se han realizado nuevos esfuerzos para reducir el tiempo de residencia y los niveles de ácido en el tambor que separa el ácido del alquilado se han llevado a cabo, ejemplo de esto es un diseño de dos etapas para la separación de ácido/hidrocarburo, este diseño supuestamente reduce en un 10% el tamaño del tambor y también el tiempo de residencia en el mismo. Existen otras tecnologías están siendo probadas, como es el caso de la incorporación de un aditamento para el reactor que permite mejorar el coeficiente de transferencia de calor en el reactor, se incrementa la capacidad de alquilado, se disminuye la temperatura de la reacción, disminuye el consumo de ácido, mejora el número de octano del alquilado, y se minimiza el impacto por corrosión.<sup>36</sup>

### 1.4.2 Cuidados operacionales que implican el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la planta

A simple vista si comparamos los diagramas de proceso simplificados para las plantas de alquilación catalizadas por HF o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> estas serán muy similares (ver Figuras 8 y 10), pero, si se desea incrementar la capacidad de producción en estas plantas los métodos serán diferentes. En el caso de las plantas catalizadas por HF basta con hacer más grande el tamaño del reactor para lograr un incremento en la producción, en cambio, para el caso del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se requieren más reactores y separadores ácido/hidrocarburo para lograr el objetivo de incrementar la producción, como se muestra en la Figura 12.



**Figura 12.** Diagrama del proceso de alquilación empleando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalizador<sup>29</sup>

La planta de alquilación deberá contar con medidas de contención en caso de una fuga de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , también deberá contar con el equipo de protección personal (EPP) adecuado, además de que como consecuencia de los múltiples reactores que se emplean es probable que se tengan más fugas provenientes de válvulas o tuberías que en el proceso de alquilación como HF.

Por lo anterior, es necesaria la construcción de paredes de contención adicionales para el proceso de alquilación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ya que en el caso de una fuga o falla de los primeros sistemas de contención estas paredes servirán para contener el ácido derramado. El ácido regenerado o nuevo deberá estar en la planta y contar con un espacio asignado y con paredes de contención adicionales, tal que se pueda acceder a éste vía tren o camión. En el caso del ácido que ya fue utilizado en la reacción y que se llevará a la planta de regeneración, deberá almacenarse en un tanque con sistemas de seguridad de gases inertes como  $\text{CO}_2$  o  $\text{N}_2$ , la razón es que este ácido contiene trazas de hidrocarburos ligeros que se llegan a volatilizar y pueden crear una nube de vapor flamable por encima de la fase líquida (el ácido a regenerar). Este tanque también deberá contar con paredes de contención adicionales a las medidas de contención que se tengan en la planta.<sup>28</sup>

#### **1.4.3 Características operativas de planta de alquilación catalizada por $\text{H}_2\text{SO}_4$**

Anteriormente, en la Figura 5 se mostró en una gráfica de barras con las principales compañías licenciadoras de plantas de alquilación y para la alquilación catalizada por  $\text{H}_2\text{SO}_4$  existen cuatro compañías, pero son Dupont y ExxonMobil las principales comercializadoras de esta tecnología. En la Tabla 5 se resumen las principales compañías que comercializan la tecnología con ácido sulfúrico y la descripción general de sus procesos.

**Tabla 5.** Principales tecnologías de alquilación basadas en  $H_2SO_4$

Tecnología	Licencia	Descripción
Stratco	DuPont	Refrigeración por flujo indirecto en reactores de coraza y tubos
Kellogg	<i>No se ofrece actualmente</i>	Arreglo de reactores CSTR en serie y refrigerante mezclado con alimentación y catalizador
ExxonMobil	ExxonMobil	Arreglo de reactores CSTR en serie y refrigerante mezclado con alimentación y catalizador
CDAlky	CB&I	Reactor vertical que emplea un agitador estático.

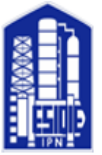
#### 1.4.4 Riesgos a la salud del empleo de $H_2SO_4$

El ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  es un ácido diprótico, es decir, que contiene dos hidrógenos con características ácidas, tiene una apariencia ligeramente amarillenta y presenta cierta viscosidad al fluir, es corrosivo en metales, tejido orgánico o piedras. En altas concentraciones es un agente deshidratante y con propiedades oxidantes, una exposición directa a este ácido en altas concentraciones causa lesiones directas por quemaduras químicas vía hidrólisis y también quemaduras en el tejido por deshidratación. Si entra en contacto con los ojos puede derivar en pérdida total de la vista y si es ingerido los daños son irreparables.<sup>37</sup>

En general los protocolos a seguir en el caso de una exposición leve en la piel es aplicar agua a chorros (en una ducha química) por 15 min al menos y remover la ropa que pudiese haber sido expuesta al  $H_2SO_4$ , posteriormente se deberá ir a un hospital o a un centro médico para recibir atención especializada.<sup>38</sup>

El 12 de febrero del 2014 en la refinería Tesoro Martínez, en California, Estados Unidos, dos trabajadores sufrieron quemaduras de primer y segundo grado por una





exposición a ácido sulfúrico aun cuando ambos trabajadores estaban usando trajes de seguridad, ambos fueron trasladados vía helicóptero al UC Davis Regional Burn Center para su evaluación médica, ambos se incapacitaron por un plazo de 150 días. Otros ejemplos de accidentes relacionados con la planta de alquilación en esa refinería sucedieron entre el 2010 y 2012. Dichos accidentes estaban relacionados con actividades de mantenimiento rutinario en tanques, tuberías, reactores, actividades de servicio, en los que ocurrieron fugas menores de ácido sulfúrico, en todos y cada uno de los accidentes el personal involucrado tuvo que ser transportado a un hospital, ya que presentaron quemaduras.<sup>39</sup>

En el proceso de alquilación, el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  puede llegar a ser flamable en caso de una fuga cerca del reactor, debido a que las trazas de hidrocarburo que están presentes en el ácido se mezclan con el primero y se forma una mezcla volátil. En los años 90 se hizo una prueba en donde se encontró que una fuga simulada de ácido/alquilado puede contener del 10 al 65% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  volatilizado.<sup>40</sup> Nótese que aunque la hoja de seguridad del ácido sulfúrico (ver anexo 2) muestra propiedades más estables que las del HF, este no deja de ser un compuesto peligroso.<sup>41</sup>



## **Capítulo II. Estado del arte de la obtención de gasolina de alquilación**

## 2.1 La reacción de alquilación catalizada por líquidos iónicos

La reacción de alquilación requiere de catalizadores con propiedades ácidas y se han llevado a cabo estudios con líquidos iónicos como catalizadores de esta reacción con sitios ácidos de Brønsted, de Lewis o ambas. Este tema actualmente es un "hot topic" dentro de la investigación petrolera y el tema ha sido revisado por diferentes autores en los últimos años.<sup>42, 43, 44, 45, 22, 27</sup> A continuación, se discuten los avances de las investigaciones relacionadas con el estudio de líquidos iónicos ácidos.

### 2.1.1 Estudios realizados para los líquidos iónicos de acidez Lewis

Los líquidos iónicos más extensamente estudiados para su aplicación en la reacción de alquilación son los líquidos iónicos con acidez Lewis, en particular aquellos líquidos iónicos que contienen en su anión un halometalato de un metal de transición en una proporción adecuada que le proporciona propiedades ácidas adecuadas a este tipo de catalizador. Un factor importante es la fracción molar entre el líquido iónico precursor con anión halogenado y la sal del metal, por ejemplo, para el líquido iónico "bromotricloro aluminato de 1-metil-3-octilimidazolio" ([OMIM]Br-AlCl<sub>3</sub>) si la relación molar del anión AlCl<sub>3</sub> es menor a 0.5 entonces existe un exceso de Cl<sup>-</sup>, lo que en principio sería una base de Lewis, mientras que si la relación molar es mayor a 0.5 hay un exceso de sal que da lugar a diferentes especies aniónicas de tipo halometalatos generando un ácido de Lewis.<sup>46</sup> La fórmula para el cálculo de la relación molar está dada por la ecuación:

$$X_a = \frac{n_a}{n_a + n_b} \quad (I)$$

Donde  $n_a$  es el número de moles de la sal de metal de transición y  $n_b$  es el número de moles del líquido iónico con anión halogenado.

Para el caso de que se emplee el tricloruro de aluminio y se emplee como precursor el líquido iónico bromuro de 1-octil-3-metilimidazolio, la ecuación para el cálculo sería:

$$X_{AlCl_3} = \frac{n_{AlCl_3}}{n_{AlCl_3} + n_{[OMIM]Br}} \quad (II)$$

Rui et al. en el 2016 realizaron experimentaciones en un reactor de flujo continuo con dos líquidos iónicos diferentes [BMIM]Cl-AlCl<sub>3</sub> y [BMIM]Cl-AlCl<sub>3</sub>-CuCl, en las que las proporciones molares del AlCl<sub>3</sub> y CuCl con respecto al catión fueron 1.6:1 y 0.4:1. El objetivo de dicha experimentación no fue sólo comprobar la eficiencia de los líquidos iónicos en el proceso de alquilación, sino también dilucidar el mecanismo de reacción a través de la identificación de los productos de reacción obtenidos cuando se empleaba isobutano deuterado.

La formación de especies de halometalatos ha sido detalladamente descrita por Kore recientemente y juega un papel crucial en el desempeño de los catalizadores ácidos.<sup>47</sup>

Aunque en ambas experimentaciones se obtuvieron resultados relativamente diferentes como por ejemplo, que la reacción catalizada por el líquido iónico [BMIM]Cl-AlCl<sub>3</sub> resultó en que el tiempo en el que se consumió el isobutano fue ligeramente menor que la reacción catalizada por [BMIM]Cl-AlCl<sub>3</sub>-CuCl y por tanto que la reacción fuera un poco más rápida, en ambos el periodo de inducción (el tiempo necesario para que la reacción se lleve a cabo) fue menos de 4 minutos, lo cual es un tiempo mucho menor a la reacción de alquilación catalizada por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. También se observó que la formación de los cationes *sec*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> necesarios durante la reacción de alquilación para la formación de los trimetilpentanos es promovida más fácilmente por líquidos iónicos.<sup>48</sup>

En las experimentaciones de Wu et al. en el 2021 se mostró que los líquidos iónicos cloroaluminados mezclados con compuestos aromáticos, logran regular la acidez presente en los líquidos iónicos. En su experimentación el líquido iónico [BMIM]Cl-

$\text{AlCl}_3$  (con una fracción mol de 0.60 con respecto al  $\text{AlCl}_3$ ) se mezcló con Tolueno al 5 %peso con respecto al líquido iónico y los resultados obtenidos de la alquilación con dicha mezcla líquido iónico/aromático fueron mejores a comparación de los obtenidos por el líquido iónico por sí sólo como se muestra en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Resultados obtenidos en la experimentación con líquidos iónicos

Resultados	$X_{\text{AlCl}_3}=0.60$	$X_{\text{AlCl}_3}=0.60/\text{Tolueno}$
Trimetilpentanos (%peso)	36.5	72.3
Dimetilhexanos (%peso)	13.1	9.2
RON	90.3	97.3
MON	88.7	95.6
Compuestos pesados (%peso)	26.2	7.2

Como se puede observar en la Tabla 6, al emplear tolueno como aditivo al líquido iónico, se obtuvieron más compuestos alquilados, también el RON y el MON fueron más altos y los compuestos pesados producidos durante la reacción fueron significativamente más bajos. La explicación está en que para poder incentivar la producción de compuestos alquilados se debe promover la transferencia del hidruro en el último paso de la reacción de alquilación, evitando la polimerización del  $\text{C}_8^+$ , la tarea específica del tolueno es controlar la acidez del líquido iónico, ya que, si la acidez es demasiado alta el  $\text{C}_8^+$  en vez de reaccionar con el isobutano reacciona con el 2-buteno dando paso a la creación de  $\text{C}_{12}^+$  y así creando compuestos pesados. Es también importante mencionar que la espectroscopia para los haloaluminatos muestra que su vida útil se prolongó por la adición del Tolueno.<sup>25</sup>

Zhang et al. en 2007 realizaron pruebas similares pero esta vez usando el líquido iónico  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$  y probando diferentes compuestos aromáticos. Los experimentos dieron como resultado un incremento en la obtención de trimetilpentanos entre 30 y 65 %peso y en una segunda prueba con el mismo líquido iónico pero con un <2 %peso de tolueno añadido, dio un alquilado con RON de 97.<sup>49</sup>

En 2020, Liu realizó un estudio sobre el efecto de los aromáticos en la interfase líquido-líquido y el rendimiento de alquilación de líquido iónico/benceno. Los resultados mostraron que una pequeña cantidad de benceno era suficiente para amortiguar la fuerte acidez de los aniones de cloroaluminato en la interfase y con ello mejorar el rendimiento y composición del alquilado. La presencia de benceno también proporcionó un canal de transporte para los reactivos, aumentando la concentración de isobutano en la interfase. En la interfaz, la acidez adecuada y una mayor proporción de isobutano/olefina mejoraron significativamente el rendimiento de alquilación del líquido iónico.<sup>50</sup>

Por su parte Wu y colaboradores estudiaron en 2021 el papel de los aromáticos en la alquilación con isobutano de los líquidos iónicos de cloroaluminato y encontraron que la mezcla de [BMIM]Cl/ $\text{AlCl}_3$  con pequeñas cantidades de aromáticos son catalizadores altamente selectivos para la alquilación de isobutano y 2-buteno. La interacción de iones aromáticos inhibió las reacciones secundarias de polimerización y promovió la transferencia de hidruro de isobutano a  $\text{C}_{9+}$ .  $^{27}\text{Al}$ -NMR demostró que el compuesto aromático puede prolongar la vida útil del anión aluminato, modificando la acidez e inhibiendo la formación de subproductos  $\text{C}_{5-7}$  y  $\text{C}_{9+}$ .<sup>25</sup>

Como puede verse en la Tabla 7, se describen algunas referencias que han estudiado recientemente el uso de líquidos iónicos ácidos de Lewis como catalizadores de la reacción de alquilación isobutano/buteno (I/O).

**Tabla 7.** Resumen de trabajos que han estudiado los catalizadores ácidos de Lewis en la reacción de alquilación

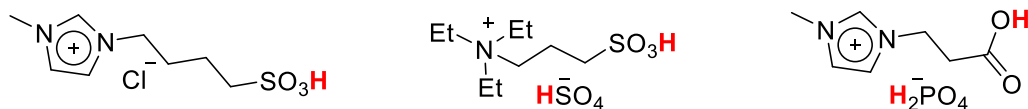
Catalizador(es) estudiado(s)	Condiciones de reacción	Principales conclusiones	Ref.
[(OMIM)Br-AlCl <sub>3</sub> ] y [(Et <sub>3</sub> NH)Cl/AlCl <sub>3</sub> ]	-5°C a 600 Kpa	Los LIs mejoraron su efectividad al generar más TMP's cuando se emplearon distintos aditivos	46
[BMIm]Cl – AlCl <sub>3</sub>	25°C a 1300 rpm	La adición de compuestos aromáticos prolonga la vida de las especies Al <sup>+</sup> además de que modifica la acidez disminuyendo la producción de compuestos C <sub>5</sub> a C <sub>7</sub> en el alquilado	25
[BMIM][AlCl <sub>4</sub> ]	-20°C a 6 bar	Las experimentaciones mostraron que los haluros tert-butil son capaces de aumentar la velocidad de reacción y aumentar la selectividad de los C <sub>8</sub> hacia los TMPs	51
PHC, BMPC, PHB, BMIC, HMIC, OMIC, HDMIC, BMIB, TEAC	50°C	La mezcla de los LIs junto con el aditivo AlCl <sub>3</sub> en una relación mol de 0.60 a 0.65 demostró buenos resultados en una experimentación de isomerización con una conversión del 98.9% y selectividad del 100 % al producto deseado	52
Et <sub>3</sub> NHCl-AlCl <sub>3</sub>	23°C y 500 rpm	De las pruebas que se realizaron se demostró que los LIs con acidez Lewis resaltan con el ion Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>-</sup> y para los LIs con acidez Brønsted resaltan con el ion Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> OH <sup>-</sup>	53
[Et <sub>3</sub> NHCl]-GaCl <sub>3</sub>	15°C y 0.5 MPa	La mezcla del LI con aditivos como CuCl mejoraron la selectividad hacia los alquilados de C <sub>8</sub> además teniendo un RON de 91.3	54
[BMIm]Cl-AlCl <sub>3</sub> , [Et <sub>3</sub> NH]Cl-AlCl <sub>3</sub>	30°C y 1150 rpm	Los LIs se mezclaron con especies con metales de transición como CuAlBrCl <sub>3</sub> , CuAlCl <sub>4</sub> mejoraron la selectividad isobutano/olefina	55
[BMIm][SbF <sub>6</sub> ], [BMIm][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ], [HMIm][SbF <sub>6</sub> ], [OMIm][SbF <sub>6</sub> ], [EPy][SbF <sub>6</sub> ], [BPy][SbF <sub>6</sub> ], [HPy][SbF <sub>6</sub> ], [OPy][SbF <sub>6</sub> ]	10°C a 1000 rpm	Los LIs con el anión SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> demostraron un rendimiento superior al uso del ácido sulfúrico puro	56
[BMIM][AlCl <sub>4</sub> ]	20°C a 1200 rpm	El estudio sobre la caracterización de la estructura electrónica del LI adicionado con benceno demostró que la transferencia de la carga H <sup>+</sup> hacia el 2-buteno es significativamente mayor gracias al benceno y por ende mejora el rendimiento de la alquilación.	57

### 2.1.2 Estudios realizados para los líquidos iónicos de acidez Brønsted

Los líquidos iónicos Brønsted son aquellos que presentan uno o varios protones ionizables (iones  $H^+$ ), los cuales se pueden encontrar tanto en el catión como en el anión. Para aquellos líquidos iónicos Brønsted donde el protón o los protones donables residan en un átomo de nitrógeno u oxígeno se les denomina como Líquidos Iónicos Próticos (LIP).<sup>58</sup>

Ciertamente los líquidos iónicos con acidez Brønsted por sí solos no alcanzan una conversión elevada para compuestos olefínicos en la reacción de alquilación, pero en conjunto con otros compuestos ácidos como lo es el  $H_2SO_4$  o el ácido trifluorometansulfónico ( $CF_3SO_3H$ ) a diferentes proporciones se pueden mejorar desde el tiempo de reacción hasta la selectividad para los compuestos  $C_5$ . Es importante resaltar que aquellos líquidos iónicos que presentan acidez tanto en el catión como en el anión también presentan un mejor desempeño en comparación con aquellos que sólo tienen acidez en el catión o en el anión. El factor de reusabilidad de la mezcla líquido iónico/ácido como catalizador en la reacción de alquilación también presenta ventajas sobre los procesos en los que sólo se tiene al ácido como catalizador, siendo que se puede reutilizar hasta 25 veces en diferentes corridas de proceso.<sup>59</sup>

En la Figura 13 se muestran algunos ejemplos de líquidos iónicos con acidez de Brønsted.



**Figura 13.** Líquidos iónicos con acidez de Brønsted

Muy similar al caso de los líquidos iónicos de acidez Lewis se puede variar su acidez para mejorar la selectividad a los Trimetilpentanos y a los Dimetilhexanos. Wang et

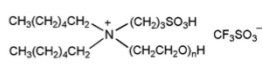


al. en el 2016, en una experimentación de reacción de alquilación catalizada por ácido trifílico (TfOH) y una familia de líquidos iónicos próticos demostraron que la acidez del ácido trifílico varía ligeramente (justo lo necesario para tener un buen desempeño) al final de la experimentación la relación más óptima con respecto al TfOH fue de 0.69 con una selectividad a compuestos  $C_8$  por arriba de 86.2%, un RON de 97.3 y una reusabilidad de hasta 36 corridas.<sup>60</sup>

Otro ejemplo del empleo de líquidos iónicos con características de acidez Brønsted mezclados con otros compuestos fue la reacción de alquilación mezclando líquidos iónicos con grupos funcionales  $SO_3H$  con  $H_2SO_4$ . La relación óptima a la que se llegó fue de 10% de líquido iónico sobre el  $H_2SO_4$  con resultados de una selectividad a Trimetilpentanos y Dimetilhexanos del 75.73% y un RON por encima de 95.66. La mejora del desempeño se debe a una mayor dispersión del isobutano ocasionado por el grupo funcional  $SO_3H$  del líquido iónico con una cadena alquil más larga. La reusabilidad de la mezcla líquido iónico/  $H_2SO_4$  es de 22 corridas.<sup>61</sup>

En la Tabla 8 se muestra un resumen de trabajos publicados recientemente en los que se han estudiado a los líquidos iónicos con ácidos de Brønsted como catalizadores.

**Tabla 8.** Resumen de estudios de líquidos iónicos con ácidos de Brønsted como catalizadores en la reacción de alquilación

Catalizador(es) estudiado(s)	Condiciones de reacción	Principales conclusiones	Ref.
<p>([HMIm][Tf<sub>2</sub>N]), ([OMIm][HSO<sub>4</sub>]), (3/4-(3-Methyl-imidazoliumyl) propil ó (butil)-1-sulfonate), [MBSIm][HSO<sub>4</sub>], [MBSIm][OTf], [MPSIm][OTf],</p>	8°C aprox. 2 bar	Los LIs con acidez de Brønsted en el catión y en el anión resultaron con mejor desempeño	59
<p>[N<sub>222</sub>H][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>x</sub> X=0,1,2</p>	0.1°C a 0.01 MPa	El [N <sub>222</sub> H] CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> mostró una lenta variación en la acidez del TfOH, amortiguando el cambio de acidez, alargando la vida del TfOH	60
<p>([C<sub>n</sub>PSIm][HSO<sub>4</sub>])</p>	8°C a 0.5 MPa	La combinación de los LIs con ácido sulfúrico incrementó la calidad del alquilado y la reusabilidad fue de 22 corridas, superando a empleo de ácido sulfúrico puro	61
<p>([PSMIm][HSO<sub>4</sub>]), ([PMIm][HSO<sub>4</sub>])</p>	N/A	Los LIs con un grupo sulfónico presentan más estabilidad y actividad catalítica en el ácido sulfúrico que aquellos sin el grupo sulfónico	62
<p>Líquidos iónicos basados en poliéteres con acidez Brønsted, ej.  </p>	60°C y 800 rpm	Los LIs mezclados con Ácido trifluorometánsulfónico (TfOH) mejoraron la selectividad hacia los alquilados de C <sub>8</sub> y la reusabilidad	63
<p>[Emim][OTf], [Emim][Tf<sub>2</sub>N], [Bmim][HSO<sub>4</sub>], [Omim][HSO<sub>4</sub>], [Emim][HSO<sub>4</sub>], [Et3NH][HSO<sub>4</sub>], [BSmim][HSO<sub>4</sub>]</p>	15°C a 1500 rpm	Los LIs con un catión preferentemente orgánico incrementaron significativamente la relación TMP/DMH	64
<p>[OPSim][HSO<sub>4</sub>]</p>	3°C a 3000 rpm	Las simulaciones revelaron que los LIs con cationes de grupos funcionales sulfónicos de características ácidas mejoran la dispersión en la interfase entre el catalizador y el hidrocarburo obteniendo un mejor rendimiento en el alquilado	65
<p>[BMIM][BF<sub>4</sub>] [BMIM][PF<sub>6</sub>] [HSO<sub>3</sub>-pmim][OTf] [HSO<sub>3</sub>-pmim][CF<sub>3</sub>COO] [HSO<sub>3</sub>-pmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] [HSO<sub>3</sub>-pmim][HSO<sub>4</sub>] [HSO<sub>3</sub>-pmim][TsO]</p>	40°C	En la alquilación Friedel-Crafts de arenas con aldehídos se probaron distintos catalizadores de acidez Brønsted de los cuales el [HSO <sub>3</sub> -pmim][OTf] dio el mejor rendimiento con un 97% inclusive después de 5 corridas seguidas.	66

### 2.1.3 Estudios que involucran líquidos iónicos con acidez Lewis-Brønsted

Los líquidos iónicos con acidez de Lewis-Brønsted son aquellos que contienen sitios ácidos de ambos tipos en la estructura del líquido iónico. Se han publicado algunos ejemplos en la literatura científica que demuestra que estos compuestos tienen un gran potencial para catalizar la reacción de alquilación y que ambos sitios ácidos generan un efecto sinérgico que mejora el desempeño catalítico de estos compuestos además de la estabilidad química de los mismos respecto a aquellos que contienen sólo sitios ácidos de Lewis.

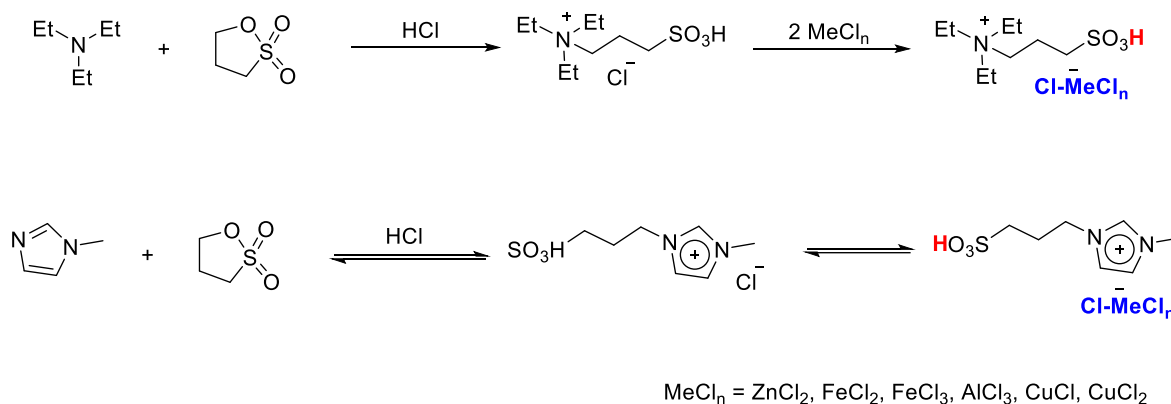
Este fenómeno ha sido descrito por Pöllman quien demostró que la adición de cloruro de hidrógeno a los líquidos iónicos con anión cloroaluminato permite su reactivación después de la descomposición del catión en presencia de humedad. Por otra parte, Pöllman observó que este procedimiento mejora la selectividad a TMP y el RON del alquilado obtenido con estos catalizadores. Además, la saturación del catalizador con HCl gaseoso antes de la reacción suprime eficazmente la desactivación del catalizador.<sup>67</sup>

Bui y colaboradores demostraron que al mezclar bromuro de 1-octil-3-metilimidazolio-cloruro de aluminio ([OMIM]Br/AlCl<sub>3</sub>) con una resina de intercambio catiónico, la acidez de Brønsted del catalizador aumenta y, en presencia de agua, es absorbida por la resina que genera sitios ácidos de Brønsted que mejoran la velocidad y la selectividad de la reacción de alquilación.<sup>46</sup>

También Bui et al. en 2009, observó una mejora considerable en la selectividad y, en consecuencia, en la calidad del alquilado cuando empleó una mezcla de [OMIM]Br/AlCl<sub>3</sub> y [(HO<sub>3</sub>SBu)MIM]HSO<sub>4</sub> como catalizadores de la reacción de alquilación en lugar de utilizar los componentes independientes. El rendimiento catalítico de [Et<sub>3</sub>NH]Cl/AlCl<sub>3</sub> fue superior al de [OMIM]Br/AlCl<sub>3</sub> debido a la acidez de Brønsted que fue confirmada por FT-IR. Además, el ácido de Lewis mejoró significativamente la estabilidad química en presencia de agua, de modo que el sistema catalítico

podría reciclarse y reutilizarse en varios ciclos de reacción sin una pérdida significativa de su actividad catalítica.<sup>68</sup>

En la Figura 14 se muestran dos ejemplos de síntesis de estos líquidos iónicos, también conocidos como líquidos iónicos duales descritos en artículos publicados por Liu y colaboradores en 2015 y 2018, respectivamente.



**Figura 14.** Ejemplos de síntesis de líquidos iónicos duales <sup>69</sup>

En el trabajo de Liu et al. en 2015, el catalizador  $[\text{HO}_3\text{SC}_3\text{NET}_3] \text{Cl-ZnCl}_2$  con una relación molar  $\text{ZnCl}_2=0.83$  resultó la más apropiada, exhibiendo un rendimiento de 100% de conversión de isobuteno y un 90.5% selectividad hacia TMP.

El líquido iónico pudo reutilizarse y su rendimiento catalítico no fue significativamente disminuido después de diez ciclos de reacción. También se encontró que un efecto sinérgico de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis mejoró el rendimiento catalítico del líquido iónico.

La reutilización de la fase del líquido iónico se atribuyó al grupo de ácido alquilsulfónico unido covalentemente al catión propio del líquido iónico y al centro ácido de Lewis del mismo líquido iónico, que es inerte y estable al agua o al ácido alquilsulfónico.<sup>69</sup>

El mismo equipo de trabajo en 2018 obtuvo excelentes resultados al sintetizar líquidos iónicos duales a partir de 1-metilimidazol. El clorozincato de 1- (3-ácido

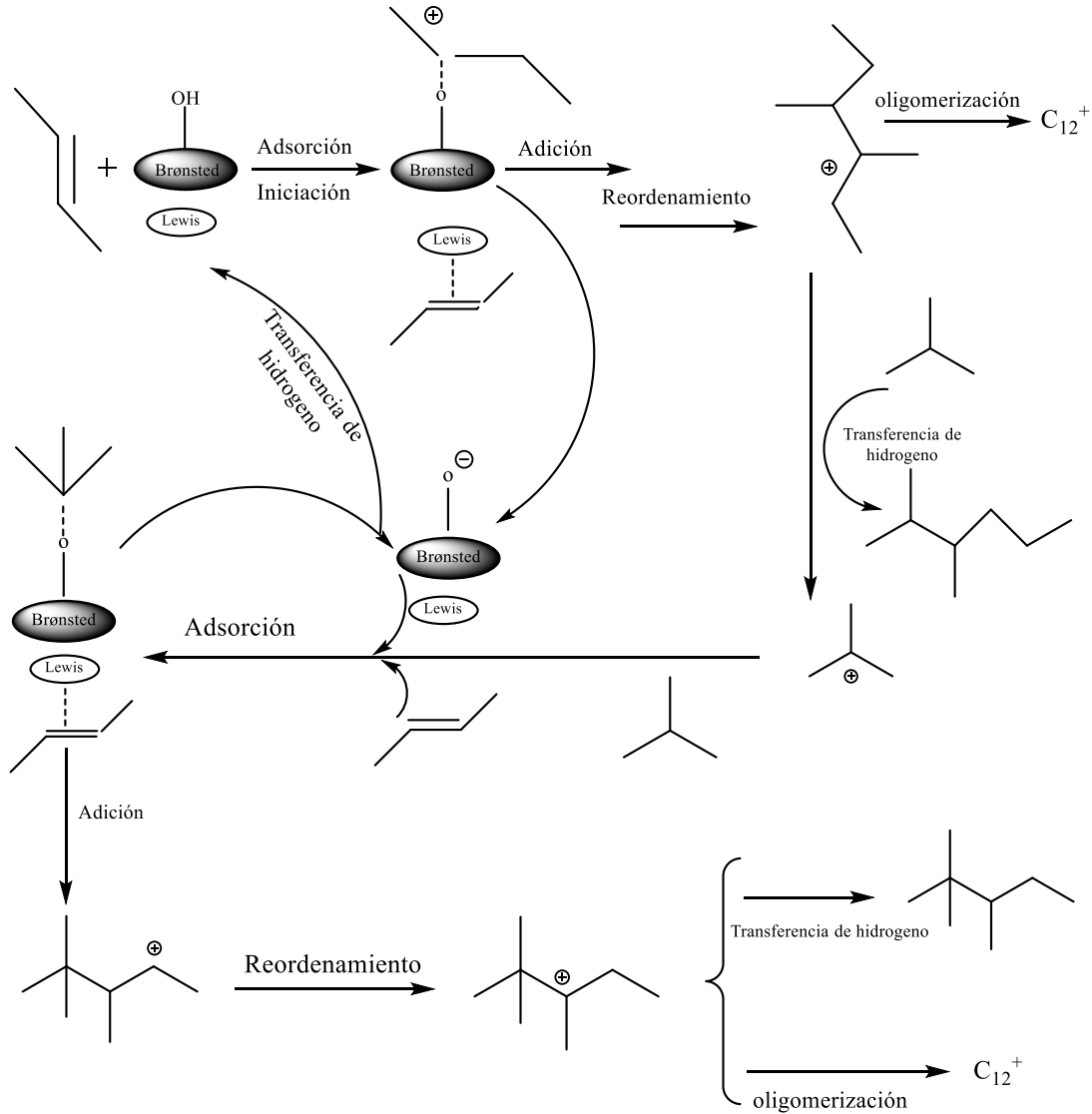
sulfónico) -propil-3-metilimidazolio [HO<sub>3</sub>S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-MIM]Cl-ZnCl<sub>2</sub> (relación molar de = 0.67) exhibió un rendimiento catalítico sobresaliente, que se atribuye a la acidez adecuada, el efecto sinérgico que se origina en sus sitios de doble ácido y el efecto promotor del agua en la formación y transferencia de protones.

La fuerza ácida de Lewis del líquido iónico jugó un papel importante en mejorar el rendimiento catalítico, lográndose una conversión del 100% de 2-buteno con una selectividad del 85.8% para el alquilado rico en C<sub>8</sub> que se obtuvo en condiciones suaves de reacción. La reutilización del líquido iónico fue buena porque el grupo ácido alquilsulfónico se ancla covalentemente al anión [Zn<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>], lo que le concede una mayor estabilidad química en presencia de humedad.<sup>70</sup>

El excelente desempeño observado en estos líquidos iónicos duales ha sido explicado con base en el siguiente mecanismo de reacción en el que ambos sitios ácidos desempeñan un papel importante en la generación de los compuestos C<sub>8</sub> y en particular de los trimetilpentanos.

Como puede verse en la Figura 15, el 2-buteno fue protonado y adsorbido en los sitios ácidos de Brønsted y Lewis del líquido iónico respectivamente. El sitio ácido de Brønsted promueve la formación de un carbocatión de 2-butano necesario para iniciar la reacción de alquilación. El sitio de Lewis se coordina a través de la alta electronegatividad de la nube de electrones π de 2-buteno, por lo que se produjo la adsorción de ambos favoreciendo la formación del sec-carbocatión. Se forma un carbocatión terciario con buena estabilidad mediante una reacción de transposición. La reacción de transferencia del hidruro entre el carbocatión terciario e isobutano da lugar a la formación de DMH y la formación del carbocatión terciario del isobutano. El carbocatión terciario promueve la siguiente ronda de reacciones de alquilación, donde se producen los TMPs. El producto de C<sub>12</sub><sup>+</sup> también se formó por la reacción de oligomerización del carbocatión C<sub>8</sub> con 2-buteno. Esta propuesta de

mecanismo muestra que la acidez de Lewis y Brønsted juegan un papel sinérgico en la alquilación de isobutano/2-buteno.



**Figura 15.** Mecanismo propuesto para la reacción de alquilación con líquidos iónicos con sitios Brønsted y Lewis<sup>70</sup>

En 2020, se estudiaron disolventes eutécticos profundos basados en sistemas de tipo amida (formamida, acetamida, urea y metilurea)- $\text{AlCl}_3$ , que presentan bastante analogía con los líquidos iónicos. Estos compuestos mostraron tanto la acidez de Brønsted como la de Lewis y presentaron un excelente desempeño como catalizadores en la reacción de alquilación. La adición de  $\text{CuCl}$  mejoró la actividad catalítica y su estabilidad química, pudiendo reutilizarse 20 veces sin ninguna disminución considerable en de su desempeño catalítico.<sup>71</sup>

## 2.2 Estudios realizados con líquidos iónicos soportados en materiales inorgánicos

Al mencionar a los líquidos iónicos soportados o anclados, se refiere a aquellos líquidos iónicos que se anclan a través del anión o del catión a materiales inorgánicos como sílica, zeolitas, y otros. En la Figura 16 se muestran algunos ejemplos de líquidos iónicos que se sintetizan en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) con dos líquidos iónicos duales (sitios ácidos de Lewis y Brønsted) anclados a materiales inorgánicos a través de catión que es previamente funcionalizado con el grupo trimetoxisililo que favorece la interacción con los grupos OH superficiales del soporte.

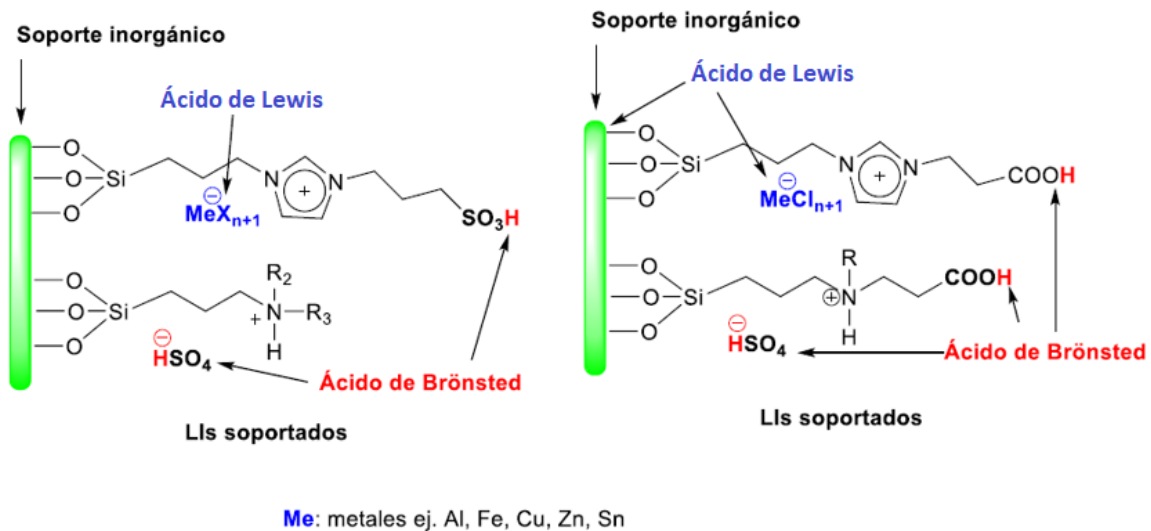
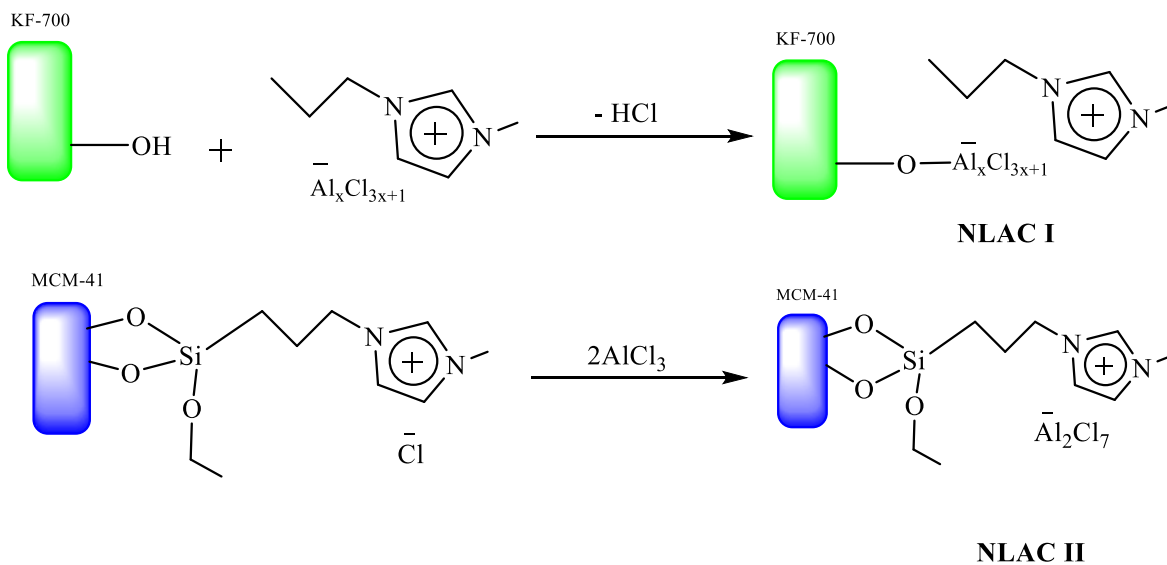


Figura 16. Ejemplos de líquidos iónicos soportados

Se han realizado muy pocos trabajos en el campo de la reacción de alquilación mediante líquidos iónicos soportados en materiales inorgánicos.

En el 2006 se realizó uno de los primeros trabajos de líquidos iónicos soportados en materiales inorgánicos (líquidos iónicos de aniones cloroaluminados con acidez Lewis) junto con líquidos iónicos en estado líquido y otros catalizadores que no contenían ningún grupo funcional de líquidos iónicos con el fin de comparar sus desempeños en el proceso de alquilación. El método de inmovilización para el líquido iónico soportado NLAC I (Catalizador Novel de Acidez Lewis, por sus siglas en inglés) soportados a través del anión y para el líquido iónico soportado NLAC II soportado a través del catión. Los líquidos iónicos fueron soportados en los materiales KF-700 y MCM-41, respectivamente (Figura 17).



**Figura 17.** Líquido iónico anclado a través de anión (NLAC I) y líquido iónico anclado a través del catión del mismo líquido iónico (NLAC II)<sup>72</sup>

Aunque ambos catalizadores soportados tuvieron buen desempeño en el proceso de alquilación, el líquido iónico soportado en el MCM-41 dio un mejor desempeño sobre el líquido iónico soportado en el material KF-700 y también sobre los demás catalizadores sólidos de zeolita H-Beta y el compuesto de Nafion/sílica SAC 13. La



conversión de la alimentación iso-butano/buteno del líquido iónico soportado en MCM-41 se mantuvo en 95% en dos corridas de proceso y mantuvo su actividad por más de 270 min en los que se realizaron las pruebas.<sup>72</sup>

Un factor importante dentro de la catálisis heterogénea es la capacidad de adsorción y la selectividad de los compuestos en el catalizador sólido. Jin y colaboradores inmovilizaron cuatro tipos de líquidos iónicos en el soporte MCM-22 y los resultados mostraron que la inmovilización de los líquidos iónicos redujeron drásticamente el área superficial y el volumen de los poros del soporte pero la densidad superficial de los grupos ácidos aumentó y por consiguiente la relación molar de adsorción para el compuesto de alimentación de isoparafinas/olefinas también aumentó.<sup>73</sup>

El catalizador se probó con una mezcla de refinado real (referido como "Refinado II") con una composición de propano (0.9 %peso), isobutano/isobuteno (31.2 %peso), 1-bueno (10.6 %peso), n-butano (14.7 %peso), trans 2-buteno (26.9 %peso), cis 2-buteno (15.3 %peso) e isopentano (0.5 %peso) y además este Refinado II se diluyó con otras mezclas de alimentación con relaciones isobutano/olefina de 10:1, 20:1 y 110:1.

De dicha experimentación, se concluyó que las condiciones óptimas para que el catalizador NLAC I alcanzara el mejor rendimiento, selectividad y conversión eran de 70°C con un tiempo de reacción de 20 min y en cuanto para el catalizador NLAC II entre más alta era la relación con respecto a las olefinas se alcanzaba una mayor selectividad a los compuestos C<sub>8</sub> en el alquilado, aunque el aumento de compuestos pesados como C<sub>9</sub> se presentaba si se incrementaba la relación con respecto a la olefina. Los catalizadores se pudieron reutilizar una vez, esto se debe a la sensibilidad de los líquidos iónicos cloroaluminados a la humedad.<sup>72</sup>

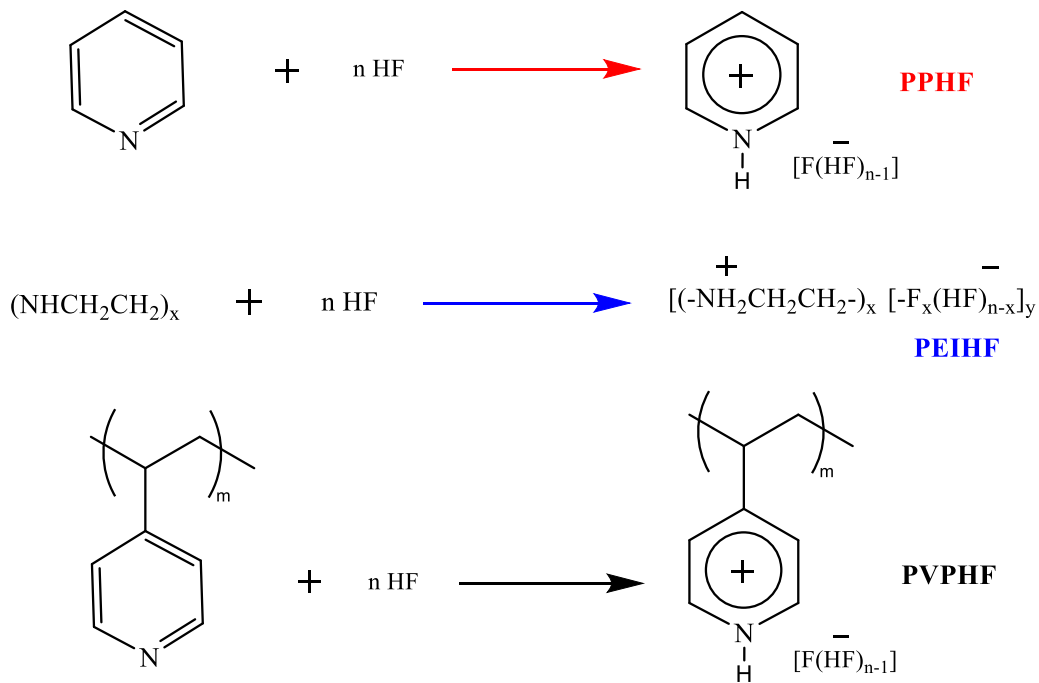
Liu y colaboradores realizaron un experimento en el cual se empleó un reactor rotatorio con la finalidad de mejorar la transferencia de masa en las reacciones del proceso de alquilación, para ello se empleó un líquido iónico con anión cloroaluminato anclado a un ácido sólido, los resultados fueron sorprendentes al obtener un RON de 99.8 y un contenido de TMP de 87.1%peso.

Se observó que los resultados de la experimentación dependía de la velocidad de rotación del reactor además de un control preciso de la relación molar entre el isobutano y el 2-buteno.<sup>74</sup>

Jim y colaboradores sintetizaron cuatro líquidos iónicos con ellos funcionalizaron la superficie de la zeolita MCM-22 y los estudiaron como catalizadores en la reacción de isobutano y 1-buteno. El anclaje de los líquidos iónicos a la superficie de MCM-22 se comprobó mediante una espectroscopia de infrarojo por transformada de Fourier (FTIR) y una espectroscopía de electrones fotoemitidos (XPS). Las características estructurales y superficiales del MCM-22 modificado con el líquido iónico se determinaron mediante difracción de rayos X (XRD), área superficial específica (BET) y análisis termogravimétrico (TGA). El experimento de adsorción estática demostró que el anclaje del líquido iónico tiene un efecto significativo sobre la capacidad de adsorción de isobutano y 1-buteno. La inmovilización del líquido iónico en MCM-22 mejoró la relación molar de adsorción del isobutano/olefina (I/O) de 0,75 a más de 0,9 a 300 kPa. A medida que aumentaba el número de grupos ácidos, aumentaban las cantidades de ácido mientras que la relación de adsorción del I/O disminuyó.<sup>73</sup>

### **2.3 Líquidos iónicos polimerizados (poli-líquidos iónicos)**

En el 2005 Olah y colaboradores realizaron experimentaciones con compuestos poliméricos que en sus estructuras aniónicas contenían HF, con el fin de evitar el uso directo del HF como se hace en las plantas de alquilación tradicionales. En sus pruebas se sintetizaron Piridina de Poli(HF) (PPHF), Polietilimina de Poli(HF) (PEIHF) ambas en estado líquido y Polivinil-piridina de HF (PVPFH) este último en estado sólido. Todas las reacciones se llevaron a cabo reaccionando piridina, etilamina y Polivinil-piridina con HF como se puede apreciar en la Figura 18.<sup>75</sup>



**Figura 18.** Polimerización de piridina y vinilpiridina con HF<sup>75</sup>

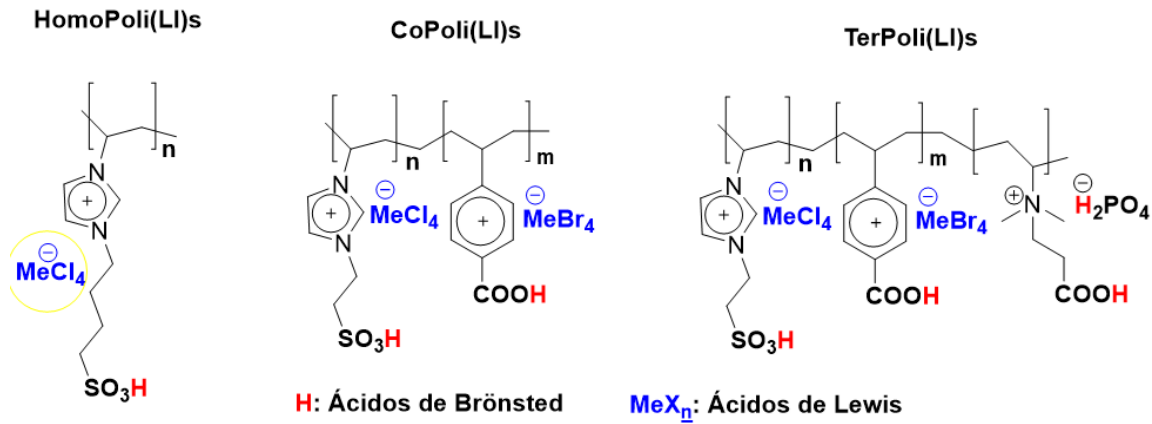
Los polímeros de HF anteriormente mencionados se probaron bajo las condiciones estándares tradicionales de alquilación con HF ( $T = 20\text{-}40^\circ\text{C}$ ) y aunque se obtuvieron resultados favorables en todos los casos, los mejores resultados se obtuvieron con el PVPHF con una relación molar de alimentación 12:1 isobutano/olefina, en donde el alquilado alcanzó un 44% en peso de 2,2,4-TMP y un RON de 93, a una temperatura de  $36^\circ\text{C}$ , condiciones muy similares a las que se emplean en las tecnologías Conoco-Phillips y UOP. En la Tabla 9 se puede apreciar los resultados con los polímeros de HF utilizados en la experimentación en comparación con los resultados empleando los catalizadores ácidos tradicionales.<sup>75</sup>

**Tabla 9.** Resultados de experimentos comparativos con de diferente experimentos con HF polimerizado

Catalizadores	HF	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	PPHF	PEIHF	PVPHF
Alimentación	Isobutano/isobutileno				
Relación molar de alimentación	12:1	12:1	12:1	24:1	24:1
Tiempo de reacción (min)	3	20	40	3	3
Temperatura (°C)	36	36	32	36	36
Productos					
C <sub>5</sub>	4.1	9.0	6.0	3.7	3.8
C <sub>6</sub>	3.7	8.1	5.8	4.5	4.5
C <sub>7</sub>	5.0	8.4	6.2	5.9	5.7
C <sub>8</sub>	77.5	39.2	65.8	76.2	74.5
2,2,4-TMP	48.4	14.2	38.9	42.8	44.4
C <sub>9</sub> <sup>+</sup>	9.6	35.3	16.2	9.7	11.5
RON	93.6	86.4	91.1	93.3	92.9

A pesar de estos resultados alentadores obtenidos preliminarmente, hasta el momento no se reportan estudios de investigación de poli-líquidos iónicos (poli-LIs) como catalizadores de la reacción de alquilación. Actualmente, el IMP sintetiza varios de estos prototipos de los que se espera excelentes resultados.

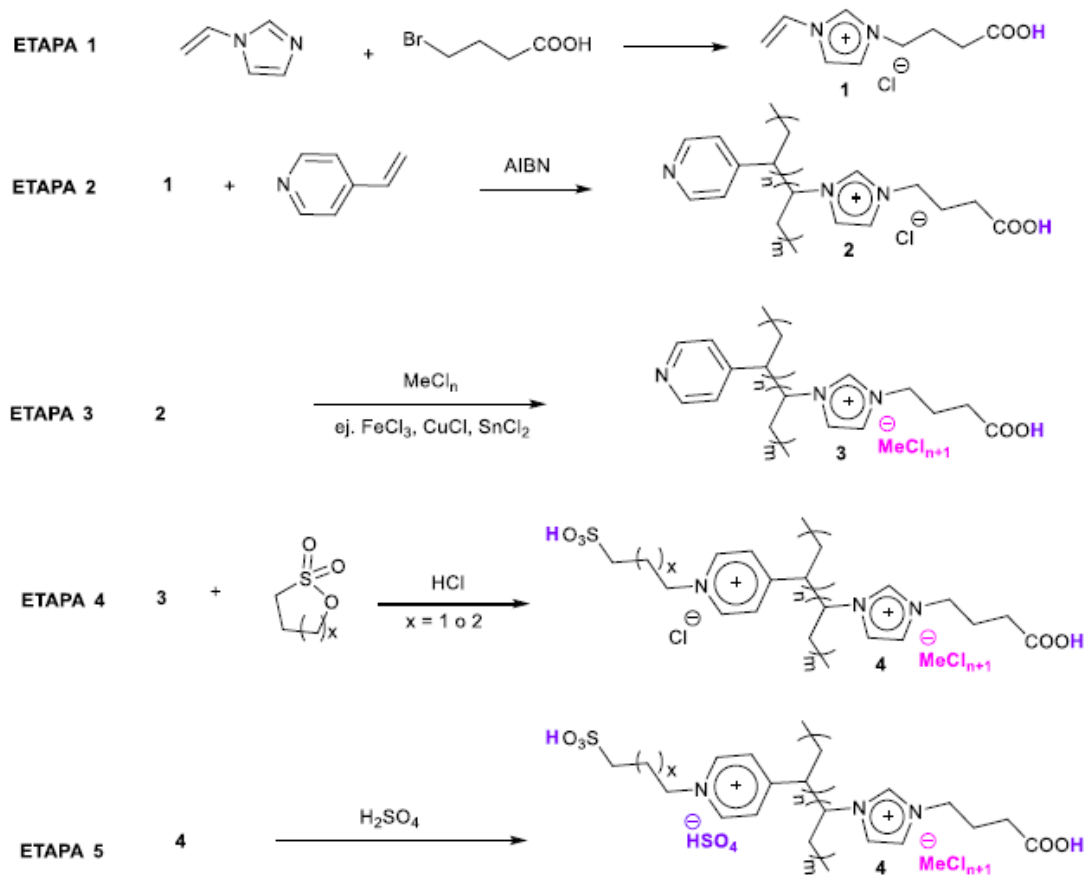
Los poli-LIs se componen de una columna principal de tipo polimérica conteniendo una o varias unidades monoméricas, con lo que pueden generarse homo, co- o terpolímeros, que en el caso de los catalizadores que desarrolla el IMP pueden contener uno o varios líquidos iónicos ácidos pendants de dicha columna (ver Figura 19).<sup>76</sup>



**Figura 19.** Estructura de diferentes poli-LIs desarrollados en el IMP

Como puede observarse en las estructuras descritas en la Figura 19 estos catalizadores contienen diferentes grupos ácidos de Lewis y Brønsted lo que permite modular la acidez de estos, por lo que se espera que tengan un excelente desempeño como catalizadores de la reacción de alquilación isobutano/buteno.

En la Figura 20 se muestra una estrategia de síntesis de poli-LIs conteniendo diferentes sitios ácidos de Lewis y Brønsted.



**Figura 20.** Estrategia de síntesis de poli-LIs conteniendo diferentes sitios ácidos de Lewis y Brønsted

Entre las ventajas de los líquidos iónicos y particularmente de las variantes mencionadas previamente, destaca que el catalizador soportado en una película, membrana o un sistema macroporoso tiene mayor área superficial para la interacción efectiva de sitios ácidos con los reactantes, mismos que pueden contener diferentes tipos de ácidos, ya sea de Lewis, de Brønsted o ambos en la misma estructura, favoreciendo la separación y regeneración del catalizador.

Por otro lado, como desventaja de los líquidos iónicos soportados siempre existe la desactivación, envenenamiento de los sitios activos o la obstrucción de los poros del catalizador por lo que se requiere estudiar con más detalle sobre la metodología para su regeneración.

En el caso de los poli-LIs estos pueden diseñarse con varios líquidos iónicos y sitios ácidos de Lewis y Brønsted (o ambos) y estudiar el efecto de estos y su desempeño catalítico para la reacción de alquilación. También se puede diseñar estos sitios de manera que se mejore la estabilidad química por ejemplo su sensibilidad al agua. Otra variable que es posible estudiar en el efecto catalítico es la longitud de las cadenas poliméricas y su efecto en el rendimiento de la alquilación.

Las desventajas radican en que algunos poli-LIs al estar en estado líquido presentan las dificultades de tener una menor área de contacto menos ya que el catalizador líquido al estar en "bulto" tiene menos área superficial para la interacción efectiva de sitios ácidos con los reaccionantes además de pérdidas volumétricas por dificultad de la separación en la zona de la interface.

## 2.4 Procesos industriales de alquilación empleando líquidos iónicos

La reacción de alquilación catalizada por líquidos iónicos ha sido uno de los grandes casos de éxito de aplicaciones industriales de líquidos iónicos. Actualmente, existen dos tecnologías comercializables desarrolladas en China y EU, capaces de producir un excelente rendimiento de alquilado en condiciones suaves de reacción.

La colaboración de las compañías PetroChina y China's Northeast Refining & Chemical junto con la Universidad China del Petróleo en Beijing desarrollaron un proceso de alquilación catalizado por líquidos iónicos compuestos por un anión compósito de  $\text{AlCl}_3/\text{CuCl}$ . Ésta tecnología ha sido denominada "Ionikylation".<sup>77</sup> Este proceso ya opera en el complejo petroquímico de la compañía Harbin en China, produciendo 150,000 toneladas de producto por año y con prospectiva de llegar hasta las 500,000 toneladas/año una vez que se inauguren tres plantas más.<sup>78</sup>

Las ventajas competitivas de la tecnología Ionikylation se destacan en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Ventajas de la tecnología de Ionikylation respecto a las tecnologías convencionales <sup>79</sup>

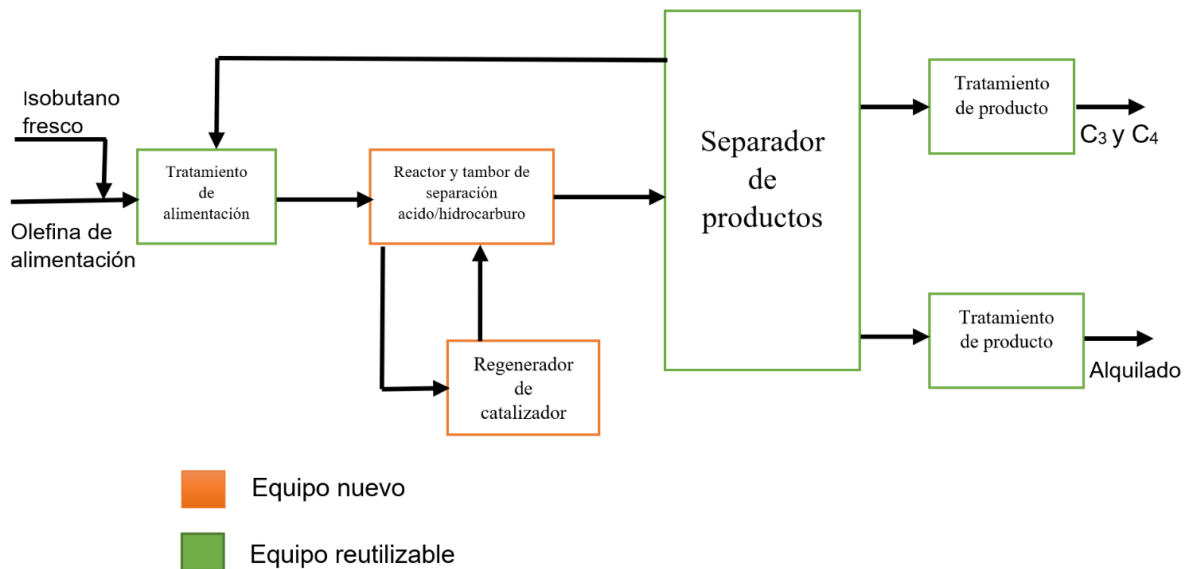
	HF	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Líquido Iónico compuesto AlCl <sub>3</sub> /CuCl
Peligrosidad			
Corrosividad			
Actividad catalítica			
Amigable al medio			
Selectividad C8			
Comercialmente probado			
Regeneración del catalizador In situ			
Consumo de agua y catalizador			

La tecnología desarrollada en EU se comercializa por la compañía Chevron y se denomina tecnología "Isoalkyl", ésta utiliza un líquido iónico basado en un anión de cloroaluminado y además pequeñas trazas de HCl que actúan como catalizadores para la reacción.<sup>80</sup>

La tecnología Isoalkyl tiene varias ventajas sobre los procesos convencionales para la producción de gasolina alquilada. Estas ventajas abarcan aspectos técnicos, económicos, de seguridad y medioambientales. Por lo tanto, se considera que la implementación industrial de esta tecnología traerá nuevas oportunidades a las refinerías de petróleo a nivel mundial. Por lo tanto, esta tecnología se considera la aplicación más crítica por volumen de líquido iónico hasta la fecha.<sup>81</sup>



En la Figura 21 se muestra una imagen simplificada del proceso Isoalkyl en el que puede observar que se puede recuperar parte de las plantas de alquilación establecidas en las refinerías con la tecnología basada en HF, en la que se tienen que introducir un nuevo reactor y equipo para el proceso de regeneración del catalizador.<sup>82</sup>



**Figura 21.** Diagrama de proceso simplificado para el proceso Isoalkyl (Chevron)<sup>82</sup>

En la Tabla 11 se muestra un estudio comparativo general entre las tecnologías que utilizan HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y aquellas que ocupan líquidos iónicos.

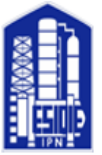
**Tabla 11.** Comparación de tecnologías de alquilación

	Tecnologías		
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HF	IsoAlky (LIs)
Relación isobutano/olefina	7:1 a 15:1	10:1	7:1 a 15:1
Humedad mínima requerida	No aplica	<10 ppm	<1 ppm
Temperatura de reacción (°C)	0-15	35	0-100
Presión (psi)	30-80	35	30-200
RON	95-96	95	94-95
Polímeros conjuntos (productos indeseados), (%peso)	1-1.5	0.5	0.3-0.5
Manejo de los polímeros conjuntos obtenidos	incineración	incineración	Conversión a nafta y gas licuado de petróleo
Proporciones de catalizador regenerado, lb LI/barril de alquilado	400 x base, regeneración fuera del sitio	2 x base, regeneración en sitio	Base, regeneración en sitio
Impacto ambiental y riesgo laboral	Grandes cantidades de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> son requeridas y compuestos SO <sub>x</sub> son producidos en el proceso de regeneración	El HF es altamente volátil y es necesario tanto equipamiento como protocolos especiales de seguridad	Únicamente pequeñas cantidades de LI son requeridas, no es volátil y minimiza el proceso de lavado cáustico

Actualmente, el IMP lleva a cabo el proyecto de investigación Y.62011 "Diseño de novedosos catalizadores de base líquidos iónicos para la reacción de alquilación isobutano/buteno", en el cual se espera obtener prototipos de catalizadores base líquidos iónicos con alto desempeño, selectividad, reusabilidad y estabilidad química que en un futuro mediano puedan ser aplicados a escala industrial.

## Conclusiones

- En la industria de la refinación de hidrocarburos el constante peligro que representa el uso de ácidos alcalinos como el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o el HF (especialmente este último) en el proceso de alquilación para la obtención de gasolinas, impulsa el desarrollo de nuevas alternativas más seguras como las que utilizan catalizadores sólidos y líquidos iónicos
- Las tecnologías de catalizadores sólidos para la producción de gasolinas de alquilación aún presentan dificultades con su viabilidad económica, debido a la sensibilidad y tendencia a la desactivación
- Los catalizadores base líquidos iónicos plantean una nueva oportunidad de investigación poco explorada, con ventajas respecto a las tecnologías existentes (HF y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y atractivo potencial, tanto económico como medioambiental para su aplicación a escala industrial
- Existen procesos de alquilación que utilizan líquidos iónicos, entre las que destacan Ionikylation (basada en anión compuesto de  $\text{AlCl}_3/\text{CuCl}$ ) e Isoalkyl (anión cloroaluminado con trazas de HCl), desarrolladas en China y USA, respectivamente
- La tecnología Isoalkyl de UOP, aunque es menos peligrosa que las tecnologías de HF y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aún tiene por resolver la eliminación del HCl utilizado como parte de su catalizador en base a líquidos iónicos
- La aplicación de los líquidos iónicos en el campo de la refinación de hidrocarburos se extiende a otros procesos, tal como el de separación de compuestos de azufre, nitrogenados y oxigenados. Sin embargo, el potencial uso de estos en el proceso de alquilación plantea una alternativa más segura y con excelentes resultados
- La línea de investigación sobre líquidos iónicos con diferentes niveles y tipos de acidez mantiene una gran expectativa, particularmente sobre aquellos que



tienen sitios ácidos de Lewis y de Brønsted, ya que presentan un efecto sinérgico que se traduce en mejor desempeño y estabilidad respecto a los que solo tienen sitios ácidos de Lewis

- Los líquidos iónicos soportados en materiales inorgánicos representan una oportunidad para el desarrollo de un proceso novedoso que integre las ventajas de un reactor de lecho fijo, favoreciendo el contacto de las especies reactivas con el área superficial del catalizador
- Finalmente, a nivel mundial existe una planta comercial instalada en China que lidera la producción de gasolina de alquilación utilizando líquidos iónicos, evidencia que coloca en prospectiva a esta tecnología como una alternativa prometedora y viable hacia un proceso más limpio y seguro



## Recomendaciones

- Realizar investigación y desarrollo tecnológico de líquidos iónicos soportados, ya que estos prometen ser una alternativa para la obtención de gasolina de alquilación con menor desactivación que los líquidos iónicos no soportados
- Debido a la importancia que ha tenido la línea de investigación sobre líquidos iónicos en los últimos años, es conveniente establecer una estrategia en búsqueda de nuevas tecnologías para la producción de gasolina de alquilación

## Referencias

- (1) Ivanchina, E. D.; Kirgina, M. V.; Chekantsev, N. V.; Sakhnevich, B. V.; Sviridova, E. V.; Romanovskiy, R. V. Complex Modeling System for Optimization of Compounding Process in Gasoline Pool to Produce High-Octane Finished Gasoline Fuel. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *282*, 194–205. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.014>.
- (2) Welton, T. Ionic Liquids: A Brief History. *Biophys Rev* **2018**, *10* (3), 691–706. <https://doi.org/10.1007/s12551-018-0419-2>.
- (3) Renner, R. Ionic Liquids: An Industrial Cleanup Solution. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35* (19), 410A-413A. <https://doi.org/10.1021/es012505a>.
- (4) Greer, A. J.; Jacquemin, J.; Hardacre, C. Industrial Applications of Ionic Liquids. *Molecules* **2020**, *25* (21), 5207. <https://doi.org/10.3390/molecules25215207>.
- (5) Cvjetko Bubalo, M.; Radošević, K.; Radojčić Redovniković, I.; Halambek, J.; Gaurina Srček, V. A Brief Overview of the Potential Environmental Hazards of Ionic Liquids. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2014**, *99*, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.10.019>.
- (6) *Applications of Ionic Liquids in Polymer Science and Technology*; Mecerreyes, D., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-44903-5>.
- (7) Earle, M. J.; Seddon, K. R. Ionic Liquids. Green Solvents for the Future. *Pure and Applied Chemistry* **2000**, *72* (7), 1391–1398. <https://doi.org/10.1351/pac200072071391>.
- (8) Martínez-Palou, R.; Luque, R. Applications of Ionic Liquids in the Removal of Contaminants from Refinery Feedstocks: An Industrial Perspective. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (8), 2414–2447. <https://doi.org/10.1039/C3EE43837F>.



- (9) Lei, Z.; Chen, B.; Koo, Y.-M.; MacFarlane, D. R. Introduction: Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (10), 6633–6635. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00246>.
- (10) Front Matter. In *Ionic Liquids in Synthesis*; John Wiley & Sons, Ltd, 2007; pp i–xxv. <https://doi.org/10.1002/9783527621194.fmatter>.
- (11) Yang, Z.; Pan, W. Ionic Liquids: Green Solvents for Nonaqueous Biocatalysis. *Enzyme and Microbial Technology* **2005**, *37* (1), 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.02.014>.
- (12) Sheldon, R. A. Enzyme Immobilization: The Quest for Optimum Performance. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349* (8–9), 1289–1307. <https://doi.org/10.1002/adsc.200700082>.
- (13) Poole, C. F. Chromatographic and Spectroscopic Methods for the Determination of Solvent Properties of Room Temperature Ionic Liquids. *Journal of Chromatography A* **2004**, *1037* (1–2), 49–82. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.10.127>.
- (14) Brennecke, J. F.; Maginn, E. J. Ionic Liquids: Innovative Fluids for Chemical Processing. *AIChE J.* **2001**, *47* (11), 2384–2389. <https://doi.org/10.1002/aic.690471102>.
- (15) Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (5), 1168–1178. <https://doi.org/10.1021/ic951325x>.
- (16) Murugesan, S.; Linhardt, R. Ionic Liquids in Carbohydrate Chemistry - Current Trends and Future Directions. *COS* **2005**, *2* (4), 437–451. <https://doi.org/10.2174/157017905774322640>.

- (17) Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D. Ionic Liquids and Catalysis: Recent Progress from Knowledge to Applications. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *373* (1–2), 1–56. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.10.008>.
- (18) Naushad, Mu.; ALOthman, Z. A.; Khan, A. B.; Ali, M. Effect of Ionic Liquid on Activity, Stability, and Structure of Enzymes: A Review. *International Journal of Biological Macromolecules* **2012**, *51* (4), 555–560. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.06.020>.
- (19) Vekariya, R. L. A Review of Ionic Liquids: Applications towards Catalytic Organic Transformations. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, *227*, 44–60. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.123>.
- (20) Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (8), 2071–2084. <https://doi.org/10.1021/cr980032t>.
- (21) Corma, A.; Martínez, A. Alkylation - Heterogeneous. In *Encyclopedia of Catalysis*; Horváth, I., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2002; p eoc013. <https://doi.org/10.1002/0471227617.eoc013>.
- (22) Díaz Velázquez, H.; Likhanova, N.; Aljammal, N.; Verpoort, F.; Martínez-Palou, R. New Insights into the Progress on the Isobutane/Butene Alkylation Reaction and Related Processes for High-Quality Fuel Production. A Critical Review. *Energy Fuels* **2020**, *34* (12), 15525–15556. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02962>.
- (23) Sun, W.; Zheng, W.; Cao, P.; Zhao, L. Probing Interfacial Behaviors of Brønsted Acidic Ionic Liquids Improved Isobutane Alkylation with C4 Olefin Catalyzed by Sulfuric Acid. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *377*, 119744. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.130>.



- (24) Furimsky, E. Spent Refinery Catalysts: Environment, Safety and Utilization. *Catalysis Today* **1996**, *30* (4), 223–286. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(96\)00094-6](https://doi.org/10.1016/0920-5861(96)00094-6).
- (25) Wu, G.; Liu, Y.; Liu, G.; Hu, R.; Gao, G. Role of Aromatics in Isobutane Alkylation of Chloroaluminate Ionic Liquids: Insights from Aromatic – Ion Interaction. *Journal of Catalysis* **2021**, *396*, 54–64. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.01.037>.
- (26) Albright, L. F. Alkylation-Industrial. In *Encyclopedia of Catalysis*; Horváth, I., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2010; p eoc014.pub2. <https://doi.org/10.1002/0471227617.eoc014.pub2>.
- (27) Guzmán-Lucero, D.; Guzmán-Pantoja, J.; Velázquez, H. D.; Likhanova, N. V.; Bazaldua-Domínguez, M.; Vega-Paz, A.; Martínez-Palou, R. Isobutane/Butene Alkylation Reaction Using Ionic Liquids as Catalysts. Toward a Sustainable Industry. *Molecular Catalysis* **2021**, *515*, 111892. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111892>.
- (28) Alkylation Technology Study - PDF Free Download <https://qdoc.tips/alkylation-technology-study--pdf-free.html> (accessed 2021 -11 -28).
- (29) Fahim, M. A.; Alsaahaf, T. A.; Elkilani, A. Introduction. In *Fundamentals of Petroleum Refining*; Elsevier, 2010; pp 1–9. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52785-1.00001-2>.
- (30) Hommeltoft, S. I. Isobutane Alkylation. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *221* (1–2), 421–428. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00817-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00817-1).
- (31) Speight, J. G. *Handbook of Petroleum Refining*; Chemical industries; CRC Press, Taylor & Francis Group, CRC Press is an imprint of the Taylor & Francis Group an informa business: Boca Raton, 2017.

- (32) Corma, A.; Martínez, A. Chemistry, Catalysts, and Processes for Isoparaffin–Olefin Alkylation: Actual Situation and Future Trends. *Catalysis Reviews* **1993**, 35 (4), 483–570. <https://doi.org/10.1080/01614949308013916>.
- (33) Nafis, D. A.; Detrick, K. A.; Mehlberg, R. L. Alkylation in Petroleum Processing. In *Handbook of Petroleum Processing*; Treese, S. A., Pujadó, P. R., Jones, D. S. J., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2015; pp 435–456. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-14529-7\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-319-14529-7_5).
- (34) Gravley, M. L. CONOCOPHILLIPS REDUCED VOLATILITY ALKYLATION PROCESS. **2004**, 12. <https://www.aqmd.gov/docs/default-source/permitting/alkylation-technology-study-final-report.pdf>
- (35) ICSC 0283 - HYDROGEN FLUORIDE <https://inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0283.htm> (accessed 2021 -11 -30).
- (36) Vora, B. V.; Kocal, J. A.; Barger, P. T.; Schmidt, R. J.; Johnson, J. A. Alkylation. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons, Inc., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2003; p 0112112508011313.a01.pub2. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0112112508011313.a01.pub2>.
- (37) Zhang, J.; Chen, C.; Zhang, X.; Liu, S. Study on the Environmental Risk Assessment of Lead-Acid Batteries. *Procedia Environmental Sciences* **2016**, 31, 873–879. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.103>.
- (38) First Aid for Sulfuric Acid Poisoning <http://www.dovemed.com/healthy-living/first-aid/first-aid-sulfuric-acid-poisoning/> (accessed 2021 -12 -21).
- (39) Tesoro Martinez Sulfuric Acid Spill | CSB <https://www.csb.gov/tesoro-martinez-sulfuric-acid-spill/> (accessed 2021 -12 -21).
- (40) Johnson, D. W. SULFURIC ACID RELEASE REPORT. 26. <https://www.questconsult.com/pdf/paper44h.pdf>

- (41) ICSC 0362 - SULFURIC ACID, concentrated (> 51% and < 100%)  
<https://inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0362.htm> (accessed 2021 -12 -21).
- (42) Gan, P.; Tang, S. Research Progress in Ionic Liquids Catalyzed Isobutane/Butene Alkylation. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2016**, *24* (11), 1497–1504. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.03.005>.
- (43) Wang, H.; Meng, X.; Zhao, G.; Zhang, S. Isobutane/Butene Alkylation Catalyzed by Ionic Liquids: A More Sustainable Process for Clean Oil Production. *Green Chem.* **2017**, *19* (6), 1462–1489. <https://doi.org/10.1039/C6GC02791A>.
- (44) Kore, R.; Scurto, A. M.; Shiflett, M. B. Review of Isobutane Alkylation Technology Using Ionic Liquid-Based Catalysts—Where Do We Stand? *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59* (36), 15811–15838. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03418>.
- (45) Singhal, S.; Agarwal, S.; Singh, M.; Rana, S.; Arora, S.; Singhal, N. Ionic Liquids: Green Catalysts for Alkene-Isoalkane Alkylation. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *285*, 299–313. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.145>.
- (46) Bui, T. L. T.; Korth, W.; Jess, A. Influence of Acidity of Modified Chloroaluminate Based Ionic Liquid Catalysts on Alkylation of Iso-Butene with Butene-2. *Catalysis Communications* **2012**, *25*, 118–124. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.03.018>.
- (47) Kore, R.; Berton, P.; Kelley, S. P.; Aduri, P.; Katti, S. S.; Rogers, R. D. Group IIIA Halometallate Ionic Liquids: Speciation and Applications in Catalysis. *ACS Catal.* **2017**, *7* (10), 7014–7028. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01793>.
- (48) Liu, Y.; Wang, L.; Li, R.; Hu, R. Reaction Mechanism of Ionic Liquid Catalyzed Alkylation: Alkylation of 2-Butene with Deuterated Isobutene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2016**, *421*, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.05.005>.

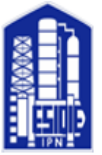
- (49) Zhang, J.; Huang, C.; Chen, B.; Ren, P.; Pu, M. Isobutane/2-Butene Alkylation Catalyzed by Chloroaluminate Ionic Liquids in the Presence of Aromatic Additives. *Journal of Catalysis* **2007**, *249* (2), 261–268. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.04.019>.
- (50) Liu, Y.; Wu, G.; Hu, R.; Gao, G. Effects of Aromatics on Ionic Liquids for C4 Alkylation Reaction: Insights from Scale-up Experiment and Molecular Dynamics Simulation. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *402*, 126252. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126252>.
- (51) Aschauer, S.; Schilder, L.; Korth, W.; Fritschi, S.; Jess, A. Liquid-Phase Isobutane/Butene-Alkylation Using Promoted Lewis-Acidic IL-Catalysts. *Catal Lett* **2011**, *141* (10), 1405–1419. <https://doi.org/10.1007/s10562-011-0675-2>.
- (52) Huang, M.-Y.; Wu, J.-C.; Shieu, F.-S.; Lin, J.-J. Preparation of High Energy Fuel JP-10 by Acidity-Adjustable Chloroaluminate Ionic Liquid Catalyst. *Fuel* **2011**, *90* (3), 1012–1017. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.11.041>.
- (53) Cui, J.; de With, J.; Klusener, P. A. A.; Su, X.; Meng, X.; Zhang, R.; Liu, Z.; Xu, C.; Liu, H. Identification of Acidic Species in Chloroaluminate Ionic Liquid Catalysts. *Journal of Catalysis* **2014**, *320*, 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.09.004>.
- (54) Xing, X.; Zhao, G.; Cui, J. Chlorogallate(III) Ionic Liquids: Synthesis, Acidity Determination and Their Catalytic Performances for Isobutane Alkylation. *Sci. China Chem.* **2012**, *55* (8), 1542–1547. <https://doi.org/10.1007/s11426-012-4650-6>.
- (55) Liu, Y.; Li, R.; Sun, H.; Hu, R. Effects of Catalyst Composition on the Ionic Liquid Catalyzed Isobutane/2-Butene Alkylation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2015**, *398*, 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.11.020>.

- (56) Xing, X.; Zhao, G.; Cui, J.; Zhang, S. Isobutane Alkylation Using Acidic Ionic Liquid Catalysts. *Catalysis Communications* **2012**, *26*, 68–71. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.04.022>.
- (57) Wu, G.; Liu, Y.; Liu, G.; Hu, R.; Gao, G. Characterizing the Electronic Structure of Ionic Liquid/Benzene Catalysts for the Isobutane Alkylation. *Journal of Molecular Liquids* **2021**, *328*, 115411. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115411>.
- (58) Amarasekara, A. S. Acidic Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (10), 6133–6183. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00763>.
- (59) Tang, S.; Scurto, A. M.; Subramaniam, B. Improved 1-Butene/Isobutane Alkylation with Acidic Ionic Liquids and Tunable Acid/Ionic Liquid Mixtures. *Journal of Catalysis* **2009**, *268* (2), 243–250. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.09.022>.
- (60) Wang, A.; Zhao, G.; Liu, F.; Ullah, L.; Zhang, S.; Zheng, A. Anionic Clusters Enhanced Catalytic Performance of Protic Acid Ionic Liquids for Isobutane Alkylation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55* (30), 8271–8280. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00768>.
- (61) Sun, W.; Zheng, W.; Xie, W.; Zhao, L. Understanding Structure–Property Relationship of SO<sub>3</sub>H-Functionalized Ionic Liquids Together with Sulfuric Acid in Catalyzing Isobutane Alkylation with C<sub>4</sub> Olefin. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *acs.iecr.8b03923*. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03923>.
- (62) Zheng, W.; Huang, C.; Sun, W.; Zhao, L. Microstructures of the Sulfonic Acid-Functionalized Ionic Liquid/Sulfuric Acid and Their Interactions: A Perspective from the Isobutane Alkylation. *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122* (4), 1460–1470. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09755>.

- (63) Yu, F.-L.; Li, G.-X.; Gu, Y.-L.; Xie, C.-X.; Yuan, B.; Yu, S.-T. Preparation of Alkylate Gasoline in Polyether-Based Acidic Ionic Liquids. *Catalysis Today* **2018**, *310*, 141–145. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.085>.
- (64) Cong, Y.; Liu, Y.; Hu, R. Isobutane/2-Butene Alkylation Catalyzed by Strong Acids in the Presence of Ionic Liquid Additives. *Petroleum Science and Technology* **2014**, *32* (16), 1981–1987. <https://doi.org/10.1080/10916466.2012.742540>.
- (65) Zheng, W.; Cao, P.; Yuan, Y.; Huang, C.; Wang, Z.; Sun, W.; Zhao, L. Experimental and Modeling Study of Isobutane Alkylation with C4 Olefin Catalyzed by Brønsted Acidic Ionic Liquid/Sulfuric Acid. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *377*, 119578. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.180>.
- (66) Wang, A.; Zheng, X.; Zhao, Z.; Li, C.; Cui, Y.; Zheng, X.; Yin, J.; Yang, G. Brønsted Acid Ionic Liquids Catalyzed Friedel–Crafts Alkylations of Electron-Rich Arenes with Aldehydes. *Applied Catalysis A: General* **2014**, *482*, 198–204. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.014>.
- (67) Pöhlmann, F.; Schilder, L.; Korth, W.; Jess, A. Liquid Phase Isobutane/2-Butene Alkylation Promoted by Hydrogen Chloride Using Lewis Acidic Ionic Liquids. *ChemPlusChem* **2013**, *78* (6), 570–577. <https://doi.org/10.1002/cplu.201300035>.
- (68) Bui, T. L. T.; Korth, W.; Aschauer, S.; Jess, A. Alkylation of Isobutane with 2-Butene Using Ionic Liquids as Catalyst. *Green Chem.* **2009**, *11* (12), 1961. <https://doi.org/10.1039/b913872b>.
- (69) Liu, S.; Chen, C.; Yu, F.; Li, L.; Liu, Z.; Yu, S.; Xie, C.; Liu, F. Alkylation of Isobutane/Isobutene Using Brønsted–Lewis Acidic Ionic Liquids as Catalysts. *Fuel* **2015**, *159*, 803–809. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.053>.
- (70) Liu, S.; Tan, S.; Bian, B.; Yu, H.; Wu, Q.; Liu, Z.; Yu, F.; Li, L.; Yu, S.; Song, X.; Song, Z. Isobutane/2-Butene Alkylation Catalyzed by Brønsted–Lewis Acidic

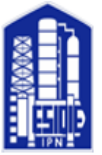
- Ionic Liquids. *RSC Adv.* **2018**, *8* (35), 19551–19559.  
<https://doi.org/10.1039/C8RA03485K>.
- (71) Wang, H.; Ma, S.; Zhou, Z.; Li, M.; Wang, H. Alkylation of Isobutane with Butene Catalyzed by Deep Eutectic Ionic Liquids. *Fuel* **2020**, *269*, 117419.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117419>.
- (72) Kumar, P.; Vermeiren, W.; Dath, J.-P.; Hoelderich, W. F. Production of Alkylated Gasoline Using Ionic Liquids and Immobilized Ionic Liquids. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *304*, 131–141. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.02.030>.
- (73) Jin, K.; Zhang, T.; Yuan, S.; Tang, S. Regulation of Isobutane/1-Butene Adsorption Behaviors on the Acidic Ionic Liquids-Functionalized MCM-22 Zeolite. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2018**, *26* (1), 127–136.  
<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.05.023>.
- (74) Liu, Y.; Liu, G.; Wu, G.; Hu, R. Alkylation of Isobutane and 2-Butene in Rotating Packed-Bed Reactors: Using Ionic Liquid and Solid Acid as Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59* (33), 14767–14775.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02520>.
- (75) Olah, G. A.; Mathew, T.; Goepfert, A.; Török, B.; Bucsi, I.; Li, X.-Y.; Wang, Q.; Marinez, E. R.; Batamack, P.; Aniszfeld, R.; Prakash, G. K. S. Ionic Liquid and Solid HF Equivalent Amine-Poly(Hydrogen Fluoride) Complexes Effecting Efficient Environmentally Friendly Isobutane–Isobutylene Alkylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (16), 5964–5969. <https://doi.org/10.1021/ja0424878>.
- (76) Qian, W.; Texter, J.; Yan, F. Frontiers in Poly(Ionic Liquid)s: Syntheses and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (4), 1124–1159.  
<https://doi.org/10.1039/C6CS00620E>.
- (77) Second Ionikylation Unit Commissioned  
<https://www.wellresources.ca/ionikylation-commissioned-china> (accessed 2021 -12 -31).





- (78) Degnan, T. China Starts-up Its First Grassroots Ionic Liquid Alkylation Unit. *Focus on Catalysts* **2019**, 2019 (1), 1–2. <https://doi.org/10.1016/j.focat.2018.12.001>.
- (79) Ionikylation | Well Resources <https://www.wellresources.ca/ionikylation> (accessed 2022 -01 -04).
- (80) Chevron’s Salt Lake City Refinery Starts up ISOALKY Unit. *Focus on Catalysts* **2021**, 2021 (6), 5. <https://doi.org/10.1016/j.focat.2021.05.028>.
- (81) Affairs, C. P., Government and Public. Chevron and Honeywell Announce Start-up of World’s First Commercial ISOALKY™ Ionic Liquids Alkylation Unit <https://www.chevron.com/stories/chevron-and-honeywell-announce-start-up-of-isoalky-ionic-liquids-alkylation-unit> (accessed 2021 -12 -31).
- (82) Timken, H.; Luo, H.; Chang, B.-K.; Carter, E.; Cole, M. ISOALKY™ Technology: Next-Generation Alkylate Gasoline Manufacturing Process Technology Using Ionic Liquid Catalyst; 2020; pp 33–47. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-35245-5\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-030-35245-5_2).





## Anexos

## Anexo 1. Hoja seguridad del HF

<b>Datos físicos del HF</b>	
Descripción	Gas o líquido incoloro con un olor extremadamente irritante
Punto de ebullición	20°C
Punto de fusión	-83°C
Masa molecular	20.0 g/mol
Solubilidad en agua	Miscible
Densidad relativa	1 (a 4°C)
Presión de vapor a 25°C	122 Kpa
Densidad relativa de vapor	0.7-2.6
<b>Datos químicos del HF</b>	
Nombre químico	Ácido Fluorhídrico
Sinónimos	HF, Fluoruro de hidrógeno
Familia química	Ácido inorgánico
Fórmula química	HF
Numero CAS	7664-39-3

### ***Riesgos a la salud por exposición a HF***

El ácido fluorhídrico al entrar en contacto con la piel produce quemaduras extremas y el compuesto se disocia haciendo que el ion flúor se acumule en dientes, articulaciones y huesos, si no se atiende de manera inmediata puede llegar a ser fatal inclusive a concentraciones menores al 20%.

**Anexo 2. Hoja seguridad del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

<b>Datos físicos del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	
Descripción	Líquido ligeramente amarillento y viscoso, inoloro e higroscópico
Punto de ebullición	337°C (por encima de los 300°C se descompone en SO <sub>3</sub> y H <sub>2</sub> O).
Punto de fusión	10°C
Masa molecular	98.1 g/mol
Solubilidad en agua	Miscible
Densidad relativa	1.8 (a 20°C)
Presión de vapor a 25°C	0.00013 Kpa
Densidad relativa de vapor	3.4
<b>Datos químicos del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	
Nombre químico	Ácido Sulfúrico
Sinónimos	Aceite de Vitriolo
Familia química	Ácido inorgánico
Fórmula química	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Numero CAS	7664-93-9

**Riesgos a la salud por exposición a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

La exposición repetida y/o prolongada puede ocasionar graves lesiones en la piel, la constante inhalación de la sustancia daña los pulmones, la pérdida progresiva de dientes es el resultado de una continua exposición de esta sustancia en aerosoles además de consecuencias cancerígenas.