

PARTE EXPERIMENTAL

Sección 1. **DESCRIPCIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DEL CATALIZADOR.**

Sección 2. **ENSAYOS EXPLORATORIOS. ANÁLISIS DEL FUNCIONAMIENTO DEL SISTEMA EXPERIMENTAL INICIAL.**

Sección 3. **DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL DEFINITIVO Y DE SU FUNCIONAMIENTO.**

En este Capítulo se tratarán los aspectos experimentales de los ensayos de hidrogenación e hidroisomerización de 1-buteno en fase gaseosa: materiales empleados, diseño, configuración y funcionamiento del equipo experimental.

La Sección 1 está destinada a la descripción de las características del catalizador. Los ensayos cinéticos fueron llevados a cabo empleando un catalizador comercial de Pd/Al₂O₃, el cual posee la fase metálica depositada sólo en una delgada capa situada sobre la superficie externa de la pastilla. El material catalítico empleado será descrito con base en la siguiente información: composición química, estructura geométrica, morfología y propiedades del medio poroso, y distribución de tamaños de las partículas metálicas.

En la Sección 2 se expondrán los resultados cinéticos de un conjunto de ensayos exploratorios obtenidos en un equipo experimental inicial, consistente de un reactor tubular sumergido en un baño de arena fluidizada.

A partir de estos datos preliminares se realizó un análisis del funcionamiento del sistema experimental inicial a los fines de comprobar su aptitud para realizar medidas cinéticas en un amplio

rango de condiciones operativas en un reactor isotérmico e isobárico, que permita su modelización en términos de la hipótesis de Flujo Pistón, y con condiciones fluidodinámicas adecuadas a los fines de minimizar los gradientes de concentración y temperatura externos a la pastilla catalítica.

El análisis de factibilidad del sistema experimental inicialmente empleado, permitió concluir que para satisfacer los requisitos buscados deberían emplearse condiciones experimentales que generarían severas limitaciones operativas, altos costos y una mayor complejidad en el análisis de resultados.

A los fines de solucionar estos problemas se revisó el procedimiento operativo y se realizó el diseño de un nuevo sistema experimental.

La descripción del equipo experimental definitivo y de su funcionamiento se presenta en la Sección 3.

En esta Sección se pone énfasis en la descripción del protocolo experimental y en detallar de manera completa la totalidad de los componentes del sistema de experimentación definitivo: sistema de purificación de gases, reactor y relleno, sistema de intercambio térmico, instrumentación y análisis de las muestras reactivas.

V.1 DESCRIPCIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DEL CATALIZADOR.

V.1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA.

Los ensayos cinéticos fueron realizados empleando un catalizador comercial de **Pd/Al₂O₃**. El contenido de **Pd** en la pastilla catalítica, medido con un Espectrofotómetro de Absorción Atómica IL 451, resultó de **0.214 %** en peso.

El reactor experimental fue cargado con pastillas molidas. El contenido de **Pd** en las pastillas molidas, medido por espectrofotometría, resultó igual al de las pastillas originales enteras.

V.1.2 ESTRUCTURA GEOMÉTRICA.

El Pd es reconocido entre los elementos del Grupo VIII como la fase metálica que presenta la mayor selectividad intrínseca para la hidrogenación de compuestos acetilénicos y diolefinas en presencia de mono-olefinas ([Bond et al.](#), 1962).

Sin embargo, las reacciones de hidrogenación de hidrocarburos insaturados sobre Pd son extremadamente rápidas, de manera tal que las limitaciones difusionales en el interior de la pastilla de catalizador pueden generar una severa disminución de la selectividad observada ([Reinig et al.](#), 1991).

Para evitar el desarrollo de gradientes de concentración internos significativos, en los catalizadores

comerciales el Pd se deposita en una fina capa de un espesor del orden de **100 μm** sobre la superficie externa del catalizador (Reinig *et al.*, 1991). Los catalizadores en los cuales sólo una delgada capa externa de la pastilla es impregnada con el metal activo son identificados con el nombre de “ cáscara de huevo ”.

En la **Figura V.1** se muestra una foto de la sección transversal de un conjunto de pastillas del catalizador comercial del tipo “ cáscara de huevo ” empleado en esta Tesis.

El centro de la pastilla es un núcleo de **Al_2O_3** . La cáscara activa impregnada con **Pd** se observa como una corona circular oscura en la foto de la **Figura V.1**.

La geometría de la pastilla es esférica. El diámetro de la misma se encuentra entre **1.6 – 2.8 mm**, con un valor promedio de **2.5 mm**, correspondiente al diámetro del volumen medio de las pastillas.

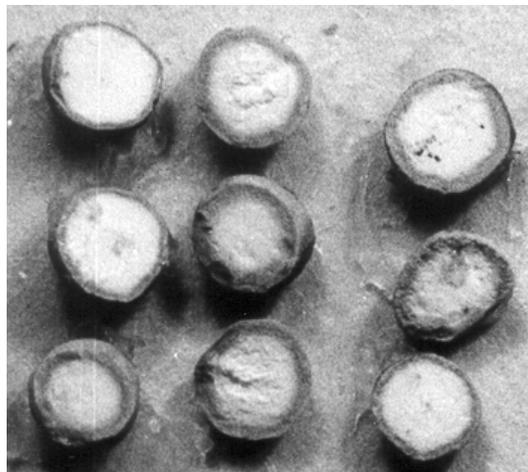


Figura V.1. Pastillas del catalizador comercial tipo “ cáscara de huevo ”.

Mediante imágenes magnificadas a escala de la sección transversal de un conjunto representativo de pastillas, se calculó un valor promedio del espesor de la cáscara activa de **237.5 μm** . Para este valor de espesor corresponde una fracción volumétrica promedio de corona en la pastilla igual a **0.47**.

V.1.3 MORFOLOGÍA DEL MEDIO POROSO.

Las propiedades texturales del sólido poroso fueron caracterizadas mediante ensayos de adsorción-desorción de N_2 y porosimetría de Hg.

Las experiencias de adsorción-desorción se realizaron en un equipo Micromeritics Modelo AccuSorb 2100E dotado de un transductor para las medidas de presión (Anderson & Pratt, 1985). La muestra fue inicialmente desgasificada en vacío a **373 K** durante **12 horas**. Las isothermas de adsorción-desorción fueron obtenidas a **77.5 K**. La masa de catalizador empleada fue de **21.8873 g**.

Los ensayos de porosimetría de Hg fueron realizados en un equipo AMINCO. Este equipo emplea un sistema de transmisión de presión hidráulico por bomba-émbolo y el volumen de Hg introducido en el material se mide a través de la disminución de la capacitancia del reservorio de Hg (Anderson & Pratt, 1985). Se utilizó una muestra de **0.1958 g** y se operó a temperatura ambiente.

V.1.3.1 Determinación del Área de la Superficie de Poros.

El cálculo del área total de poros se realizó mediante la ecuación de Brunauer, Emmet & Teller (Boudart & Djéga-Mariadassou, 1984), empleándose los datos de adsorción de N_2 comprendidos en el

rango **0.05 – 0.3** de valores de presión relativa ([Anderson & Pratt](#), 1985). El área de la superficie total expuesta de la matriz porosa por unidad de masa de catalizador resultó de **71.00 ± 18.26 m²/g**.

V.1.3.2 Estimación de la Forma de Poro.

Con el objetivo de emplear los datos del ensayo de adsorción-desorción de N₂ para la estimación del radio medio de poro, debe adoptarse un modelo de la forma geométrica de los poros del catalizador.

A tal fin, [Anderson & Pratt](#) (1985) proponen el análisis de los siguientes elementos de juicio: la forma del ciclo de histéresis y el llamado “ Método t ” desarrollado por Lippens & de Boer. A partir de las conclusiones obtenidas de la aplicación de ambos criterios, se consideró adecuado adoptar la **forma cilíndrica** como modelo geométrico para el cálculo de la distribución de tamaños de poros.

V.1.3.3 Distribución de Tamaños de Poro.

Los resultados del ensayo de porosimetría de Hg se emplearon para evaluar la distribución de radios de poro correspondiente al rango **10 – 10² nm**. El ensayo de adsorción de N₂ cubrió el intervalo de radios **1 – 50 nm**, aunque sólo se emplearon los resultados correspondientes al intervalo **1 – 20 nm**, en el cual el uso de los datos de adsorción resulta más conveniente ([Anderson & Pratt](#), 1985).

A los fines de computar el valor del radio medio de poro se empleó un modelo de distribución log-normal, pues representa de manera satisfactoria las distribuciones unimodales usualmente halladas en la práctica ([Zhang & Seaton](#), 1992). El valor del radio medio de poro calculado a partir del ajuste de los datos experimentales al modelo log-normal, mediante el Método de Cuadrados Mínimos, resultó igual a **36.68 ± 5.46 nm**; valor correspondiente al rango de macroporos ([Anderson & Pratt](#), 1985).

V.1.3.4 Densidad Aparente y Porosidad.

La densidad aparente de la pastilla de catalizador, medida por picnometría, es igual a **1.15 g/cm³**. La porosidad, estimada a partir del valor de la densidad aparente y del volumen total de poros obtenido del ensayo de adsorción de N₂, **0.345 cm³/g**, resulta igual a **0.397**.

V.1.4 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA METÁLICA.

El estudio de la distribución de tamaños de partícula metálica fue realizado en el Centro Regional de Investigaciones Básicas y Aplicadas Bahía Blanca (CRIBABB). Se empleó un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 100 CX con resolución nominal de **3 Å**, operado a un voltaje de aceleración de **100 Kv**, y en un rango de magnificaciones de **80000x – 1000000x**.

Para el cálculo de la distribución se contabilizaron **175** partículas, cuya geometría fue considerada esférica. El diámetro promedio volumen-área ([Anderson & Pratt](#), 1985) resultó igual a **3.64 nm**.

La dispersión de la fase metálica fue estimada como la inversa del diámetro de partícula, medido en nm ([Boudart & Djéga-Mariadassou](#), 1984). El valor obtenido para la dispersión fue de **27 %**.

El área de la superficie metálica se calculó empleando el dato de dispersión obtenido y teniendo en cuenta que el número de átomos de Pd que ocupan una unidad de área de la superficie de la partícula metálica es igual a $1.27 \cdot 10^{19}$ átomos/m² (Anderson, 1975). El valor correspondiente al área metálica total por unidad de masa de capa activa resultó igual a $0.55 \text{ m}^2/\text{g}$.

Una conclusión adicional obtenida a partir de las micrografías tomadas es que no se evidencian cambios visibles entre la morfología del soporte de la capa activa y del soporte inerte que forma el corazón de las pastillas catalíticas. Con base en esta observación, se considerará que el medio poroso de la capa impregnada y del núcleo inerte tienen las mismas propiedades.

V.1.5 RESUMEN DE LAS CARACTERÍSTICAS DEL CATALIZADOR.

En la [Tabla V.1](#) se resumen las características del catalizador comercial empleado en esta Tesis.

Tabla V.1. Características del catalizador empleado en los ensayos de hidrogenación de 1-buteno.

Forma	esférica
Tipo	“ cáscara de huevo ”
Diámetro promedio de pastilla	2.5 mm
Espesor de capa activa	237.5 μm
Fración volumétrica de cáscara activa	0.47
Contenido global de Pd	0.214 %
Área específica (BET)	71.00 ± 18.26 m²/g
Radio medio de poro	36.68 ± 5.462 nm
Densidad aparente	1.15 g/cm³
Porosidad	0.397
Diámetro promedio de partícula metálica	3.64 nm
Dispersión	27 %

V.2 ENSAYOS EXPLORATORIOS. ANÁLISIS DEL FUNCIONAMIENTO DE UN SISTEMA EXPERIMENTAL INICIAL.

V.2.1 EXPERIENCIAS INICIALES.

V.2.1.1 Ensayos en Blanco y Estabilidad del Catalizador.

El estudio cinético se inició con un plan de experimentos exploratorios realizados en un reactor

continuo construido con un tubo de acero inoxidable doblado en “ U ”, de **0.5 cm** de diámetro interno y **60 cm** de largo.

El reactor se sumergió en un baño de arena fluidizada a los fines de establecer y controlar la temperatura de operación; el cual aseguró un adecuado control de temperatura en niveles superiores a la ambiente. En consecuencia, las experiencias iniciales se llevaron a cabo a **35 °C**.

El objetivo de este estudio cinético es lograr una caracterización cinética confiable del material catalítico a una temperatura de aproximadamente **30 °C**, valor propio de un proceso industrial que, en el inicio de su ciclo operativo, emplea un catalizador en su mayor nivel de actividad ([Derrien, 1986](#)). En consecuencia, se previó que el empleo del lecho fluidizado permitiría cumplir con el objetivo propuesto mediante la realización de ensayos entre **30 – 50 °C** aproximadamente.

Se empleó una muestra de catalizador molido de $M_{cat} = 0.2 \text{ g}$, que contabiliza la capa activa impregnada con Pd más el núcleo inerte de Al_2O_3 . Con la finalidad de alcanzar la condición de temperatura uniforme a lo largo del lecho relleno, el catalizador fue diluido en esferalita inerte. Ambos materiales fueron molidos hasta un tamaño promedio de **547.5 μm**

La reducción del catalizador fue realizada de acuerdo al procedimiento recomendado por el fabricante. La mezcla reductora consistió en una corriente de **10 cm^3/min** de H_2 (**25 % molar**) y N_2 . La temperatura de operación se estableció en **55 °C** y el tratamiento se extendió durante **9 horas**.

Los reactivos gaseosos: 1-buteno (**Alphagaz 99 %**) e H_2 (**AGA 99.9 %**), fueron alimentados al reactor diluidos en N_2 (**AGA 99.9 %**). El N_2 empleado como diluyente permite ajustar la composición de H_2 y 1-buteno independientemente del valor deseado para el caudal total.

En primer lugar se realizaron dos ensayos “ en blanco ”. En el primero de ellos, la mezcla reactiva conteniendo 1-buteno e H_2 circuló a través del lecho formado únicamente por el sólido empleado como diluyente sin detectarse actividad catalítica del mismo. En el segundo ensayo, la corriente de 1-buteno sin H_2 se puso en contacto con el material catalítico, sin observarse consumo de 1-buteno y resultando significativa la ausencia de una posible isomerización de la mono-olefina.

A continuación se iniciaron los ensayos de hidrogenación de 1-buteno a **35 °C** y presión atmosférica. 1-Buteno e H_2 fueron alimentados con una concentración de **2 %** y **4 %** molar, respectivamente, siendo el caudal volumétrico total de **150 cm^3/min** normales.

Las experiencias iniciales evidenciaron una pronunciada y continua desactivación del catalizador. Este deterioro de la actividad fue atribuido al ingreso de H_2O y O_2 contenidos como impurezas — **20 ppm** y **10 ppm** respectivamente — en los gases empleados, N_2 e H_2 . El H_2O alimentada continuamente al lecho catalítico, o formada por la combinación de O_2 más H_2 sobre Pd, se adsorbe sobre el metal disminuyendo la cantidad de sitios activos disponibles ([Chang & Cheng, 1997](#)).

Por tal motivo, se decidió utilizar gases de mayor pureza: H_2 AP **99.998 %** y N_2 UAP **99.999 %** provistos por AGA. El contenido de H_2O y O_2 alimentado al reactor con la corriente de H_2 y N_2 disminuyó a valores menores que **4 ppm** y **3 ppm** respectivamente.

En adición, se incorporó un circuito de purificación de las corrientes de 1-buteno, H_2 y N_2 previo al

ingreso al reactor. Los primeros elementos del tren de purificación son dos lechos de sacrificio rellenos con **0.5 g** del mismo catalizador empleado en el reactor. Por uno de ellos circuló la mezcla de H₂ y N₂, y por el otro la alimentación de 1-buteno. La corriente de dicha mono-olefina que egresa del lecho de sacrificio fue alimentada directamente al reactor. La corriente que transporta la mezcla de H₂ y N₂ circuló a través de un tamiz molecular (UOP **4A**) y una trampa de O₂ Alltech con sus correspondientes indicadores de humedad (Drierite **SO₄Ca 97 % - Cl₂Co 3 %**) y O₂ (Alltech).

El empleo de gases de mayor pureza y la incorporación del circuito de purificación descrito, permitieron obtener una actividad catalítica estable durante **24 – 48 horas** de operación del equipo. Este sistema exhibió un comportamiento confiable para la eliminación de H₂O y O₂ de los gases alimentados en todas las condiciones de trabajo, ya sea con la configuración inicial del equipo experimental o con el sistema finalmente empleado para la obtención de datos cinéticos (*cfr.* V.3).

Sin embargo, una vez lograda esta condición se observó otra característica sobresaliente del sistema. Las relaciones entre las fracciones molares del 1-buteno, cis y trans 2-buteno a la salida del reactor, **1 : 10 : 30**, correspondieron a valores cercanos a los del equilibrio de las reacciones de hidro-isomerización entre ellos, a la temperatura de operación.

Debido a esta situación, en este grado de avance de las experiencias preliminares, no resultó posible estudiar la reproducibilidad de los ensayos. Además, tampoco pudo obtenerse una conclusión definitiva sobre una posible desactivación del catalizador.

V.2.1.2 Grado de Dilución del Catalizador.

Con el objetivo de obtener medidas cinéticas alejadas de la condición de equilibrio es conducente trabajar con menores valores de la relación entre la masa de catalizador y el caudal de alimentación. A la relación entre la masa de catalizador y el caudal volumétrico total se la definirá como tiempo espacial, Γ . El tiempo espacial en las experiencias descritas fue de $\Gamma = 8 \cdot 10^{-2} \text{ (g s)/cm}^3$. Los valores de Γ que se informan han sido calculados con base en la masa total de catalizador molido, M_{cat} , es decir capa activa impregnada con Pd más núcleo inerte de Al₂O₃.

A los fines de disminuir la conversión de 1-buteno a valores muchos menores que la definida por el equilibrio químico se realizaron nuevas experiencias con menores cargas de catalizador.

Se trabajó con masas de catalizador entre $5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2} \text{ g}$, diluido en aproximadamente **2 g** de esferalita, variando el caudal de alimentación entre **75 – 150 cm³/min** de manera tal de mantener constante el tiempo espacial en el valor $\Gamma = 4 \cdot 10^{-3} \text{ (g s)/cm}^3$.

Debido a la elevada velocidad de reacción observada, la molienda del catalizador y relleno fue más exigente reteniéndose la fracción comprendida entre **53 – 74 μm**. La temperatura de operación de estas experiencias fue **35 °C**.

En estos ensayos la conversión de 1-buteno resultó $\cong 50 \%$, valor mucho menor que el correspondiente al equilibrio químico. En cada una de estas corridas, luego de un período inicial de mayor actividad (*cfr.* V.3.2), el catalizador evidenció estabilidad a lo largo de **12 – 15 horas** de operación.

Sin embargo, aunque Γ se mantuvo constante en los ensayos realizados con diferentes masas de catalizador, no se logró reproducir la conversión de 1-buteno, cuyos valores no mantuvieron una tendencia definida.

La falta de reproducibilidad en los ensayos mencionados se atribuyó a la influencia de la dilución del catalizador en el sólido inerte.

Van Den Bleek *et al.* (1969) demostraron que existe una influencia de la dilución sobre la conversión y explicaron el efecto de acuerdo a los siguientes argumentos. Consideraron el número de pastillas activas que un filete de fluido puede encontrar a su paso a través de un lecho empacado al azar. El grado de dilución permitirá determinar el valor promedio de pastillas activas con las que se encontrarán los distintos filetes. Si el número total de pastillas — activas más inertes — en la dirección del flujo es suficientemente grande, por ejemplo en el orden de 100, la probabilidad de que cualquier filete efectivamente encuentre la fracción promedio de pastillas activas será alta. En cambio, para un número de pastillas de 10 o menor, la probabilidad de que dicho promedio tenga lugar será considerablemente más baja. En consecuencia, existirá una distribución significativamente dispersa del número de pastillas activas. A su vez, esta situación dará origen a una distribución de conversiones en los filetes de fluido, que variará conforme a la aleatoriedad con la que el lecho es empacado. En definitiva, la variable observada, *i.e.* la conversión promedio de los filetes, resultará fluctuante para distintos ensayos en los que el lecho se re-empaca.

En el caso particular de estas nuevas experiencias preliminares, se realizaron medidas con masas diferentes de catalizador, *i.e.* grados de dilución distintos. Con la expectativa de obtener la misma conversión de 1-buteno se varió el caudal total de manera tal de mantener constante el tiempo espacial en cada caso. Siguiendo el razonamiento expuesto en los ejemplos del párrafo anterior, la falla en la reproducibilidad de las medidas puede adjudicarse a que la distribución de pastillas activas en el lecho no resultó estadística, afectando la conversión obtenida.

Van Den Bleek *et al.* (1969) derivaron la siguiente expresión para estimar los efectos de la dilución del catalizador sobre la conversión:

$$26 \frac{f_i}{\left(\frac{l}{d_p} \right)} = \epsilon, \quad (\text{V.1})$$

en la cual: f_i es la fracción másica de sólido inerte en el relleno, l es la longitud de lecho no diluido, d_p es el diámetro de pastilla, y ϵ es el valor promedio de la desviación de la conversión medida a la salida del lecho. Un valor de $\epsilon = 1$ indica que la influencia de la dilución sobre la conversión es de un 1 %.

La Ec. (V.1) será aplicada a continuación a los fines de evaluar si es posible desprestigiar la influencia de los efectos producidos por la dilución del catalizador en el caso particular de esta nueva serie de experiencias.

Dado que el catalizador fue molido hasta un tamaño promedio menor que el espesor de capa activa, $d_p = 63.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ ($63.5 \mu\text{m}$), el siguiente cálculo se realizará suponiendo que la muestra molida posee partículas activas impregnadas con Pd y partículas inertes de Al_2O_3 provenientes del corazón del

catalizador original.

La fracción volumétrica de capa activa en la pastilla original es **0.47**. Éste es también el valor de la fracción másica considerando que la densidad de la corona activa y del centro inerte son iguales (*cfr.* V.1.4). En la nueva serie de experiencias se usaron muestras de catalizador de masa $M_{\text{cat}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ g}$, correspondiendo una masa de partículas activas de $M_s = 2.35 \cdot 10^{-3} \text{ g}$. Teniendo en cuenta que la densidad de catalizador es $\rho_{\text{cat}} = 1.15 \text{ g/cm}^3$, el diámetro interno de tubo es $d_T = 0.5 \text{ cm}$, y adoptando una porosidad de lecho $\varepsilon_t = 0.4$, el valor de la relación l/d_p resulta:

$$\frac{l}{d_p} = \frac{\frac{M_s}{\rho_{\text{cat}}}}{d_p (1 - \varepsilon_t)} \frac{1}{\frac{\pi}{4} d_T^2} = 3. \quad (\text{V.2})$$

Para el cálculo de la masa de sólido inerte deben contabilizarse los **2 g** de esferalita empleados en estos ensayos más **$2.65 \cdot 10^{-3} \text{ g}$** de Al_2O_3 proveniente del corazón de las pastillas catalíticas. Siendo la masa total de sólido de **2.005 g**, el valor de la fracción másica de diluyente inerte resulta $f_i = 0.999$.

Reemplazando los valores obtenidos de f_i y l/d_p en el criterio (**V.1**), se computa para ϵ el valor **10** que indica una inaceptable influencia de la dilución del catalizador sobre la medida de la conversión.

V.2.2 ANÁLISIS DE FACTIBILIDAD DEL USO DE EQUIPO EXPERIMENTAL INICIAL.

El emprendimiento de llevar a cabo un estudio cinético requiere investigar el comportamiento del sistema en un amplio intervalo de composición, temperatura y tiempos espaciales. Por otra parte, el diseño del equipo experimental debe atender a la finalidad de emplear un modelo para la interpretación de las observaciones que cuente con el menor número de parámetros posibles, *i.e.* sólo aquellos parámetros contenidos en las expresiones cinéticas.

A los fines de cumplir con los objetivos mencionados en el párrafo anterior, las características del reactor y del lecho relleno deben ser tales que la operación pueda ser realizada de forma isotérmica y minimizando: la presencia de gradientes externos de concentración y temperatura, los efectos aleatorios de la dilución del catalizador sobre la conversión, y la pérdida de carga.

Las evidencias obtenidas en los ensayos preliminares exigieron una detallada evaluación del equipo experimental inicial, cuyo objetivo fue estudiar la factibilidad de realizar el estudio cinético con dicha configuración experimental respetando las condiciones deseables para el estudio cinético previamente mencionadas.

V.2.2.1 Estimación de las Diferencias de Concentración y Temperatura en la Película Gaseosa.

El balance de materia para el 1-buteno en la película gaseosa que rodea a las partículas de catalizador puede escribirse de la siguiente manera:

$$\kappa_{1BE} S_P \Delta C_{1BE} = V_P \rho_{\text{cat}} \left(-r_{1BE}^{\text{obs}} \right), \quad (\text{V.3})$$

siendo: κ_{1BE} el coeficiente de transporte de materia, ΔC_{1BE} , la diferencia de concentración del 1-buteno entre el seno del gas y la superficie de la partícula, $(-r_{1BE}^{obs})$ es la velocidad de consumo observada del 1-buteno por unidad de masa de partícula activa, S_p y V_p son el área y el volumen de la partícula.

Una expresión simplificada para el balance de energía en la película gaseosa resulta:

$$h S_p \Delta T = V_p \rho_{cat} r_{nBA}^{obs} (-\Delta Hr), \quad (V.4)$$

en la cual h es el coeficiente de transferencia de energía, ΔT es la diferencia de temperatura entre la superficie del catalizador y el seno del gas, r_{nBA}^{obs} es la velocidad de producción de n-butano por unidad de masa de partícula activa y $\Delta Hr \cong -3 \cdot 10^4 \text{ cal/mol}$ (Reid *et al.*, 1987) es la entalpía de reacción correspondiente a la hidrogenación de 1-buteno. En la Ec. (V.4) se ha considerado que los efectos térmicos de las reacciones de isomerización entre los n-butenos son despreciables y que el ΔHr correspondiente a la hidrogenación de los 2-butenos es similar al del 1-buteno.

Los balances (V.3) y (V.4) serán empleados para estimar el máximo diámetro de pastilla compatible con gradientes externos de significación práctica despreciable.

Se destacó en la descripción de los ensayos exploratorios que, operando a **35 °C**, con masas de catalizador entre **5 · 10⁻³ – 10⁻² g** y caudales totales de alimentación entre **75 – 150 cm³/min**, fue posible obtener datos cinéticos alejados del equilibrio entre los n-butenos. Aún cuando estas medidas no mostraron reproducibilidad debido a los efectos de dilución del catalizador, a los fines de calcular las velocidades r_{1BE}^{obs} y r_{nBA}^{obs} requeridas en las Ecs. (V.3) y (V.4), se seleccionaron aquellas experiencias que evidenciaron las mayores velocidades de reacción. Los valores estimados: $r_{1BE}^{obs} \cong 9^{-5} \text{ mol/(s cm}^3\text{)}$ y $r_{nBA}^{obs} \cong 4.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/(s cm}^3\text{)}$, corresponden a valores de velocidad promedio a lo largo del lecho calculadas mediante la diferencia de composición observada entre la entrada y la salida del reactor.

Para una estimación inicial de características conservativas, los coeficientes κ_{1BE} y h serán calculados en condiciones estancas. Para esta situación resulta (Dhingra *et al.*, 1984):

$$\frac{\kappa_{1BE} d_p}{D_{1BE}} = 4; \quad (V.5)$$

y

$$\frac{h d_p}{\lambda} = 4, \quad (V.6)$$

siendo: D_{1BE} el coeficiente de difusión molecular de 1-buteno en la mezcla gaseosa y λ el coeficiente de conductividad térmica de la mezcla.

En los ensayos exploratorios la mezcla gaseosa estuvo compuesta en un **94 %** por N_2 . En consecuencia, se asimiló D_{1BE} al coeficiente de difusión binario de 1-buteno en N_2 y λ a la conductividad térmica correspondiente al N_2 . Los valores $D_{1BE} = 1.25 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $\lambda = 6.14 \cdot 10^{-5} \text{ cal/(s cm K)}$ fueron estimados mediante los modelos de Wilke & Chang y Miller *et al.* respectivamente (Reid *et al.*, 1987) a

la temperatura de operación, **35 °C**.

Adoptando una geometría de pastilla esférica uniformemente impregnada con Pd, mediante las expresiones de κ_{1BE} y h obtenidas de las Ecs. (V.5) y (V.6), respectivamente, los balances formulados en las Ecs. (V.3) y (V.4) pueden resolverse para el diámetro de partícula, resultando:

$$d_p^2 = \frac{24 D_{1BE} \frac{\Delta C_{1BE}}{C_{1BE}^{seno}}}{\rho_{cat} \frac{r_{1BE}^{obs}}{C_{1BE}^{seno}}}, \quad (V.7)$$

y

$$d_p^2 = \frac{24 \lambda \Delta T}{\rho_{cat} r_{nBA}^{obs} (-\Delta Hr)}. \quad (V.8)$$

Empleando los valores estimados de los coeficientes de transporte y de velocidades de reacción observada, mediante las Ecs. (V.7) y (V.8) se calcularon los valores máximos de diámetro de partícula activa que satisfacen las siguientes restricciones:

$$\frac{\Delta C_{1BE}}{C_{1BE}^{seno}} < 0.05, \quad (V.9)$$

$$\Delta T < 1 K; \quad (V.10)$$

resultando $d_p < 345 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ (345 μm) y $d_p < 315 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ (315 μm) respectivamente.

Para proseguir con las evaluaciones se adoptará un diámetro de pastilla molida de **335 μm** .

V.2.2.2 Balance de Energía en el Reactor.

A los fines de estimar si la capacidad de transferencia de calor al medio externo es suficiente como para considerar que la diferencia entre la temperatura del reactor y del fluido de intercambio es despreciable, se escribe el siguiente balance de energía:

$$h_w [L_R (\pi d_T)] \Delta T_w = V_{TS} (-\Delta Hr) r_{nBA}^{obs}, \quad (V.11)$$

en el cual: h_w es el coeficiente de transferencia de calor en la pared interna del lecho, suponiendo que la transferencia de energía al medio externo está controlada por la resistencia en el interior del reactor; L_R es la longitud del lecho catalítico, ΔT_w es la diferencia de temperatura entre la pared interna del reactor y la mezcla reactiva; y V_{TS} es el volumen total de partículas activas contenidas en el lecho catalítico.

En condiciones estancas, el coeficiente global de transferencia puede ser aproximando mediante $h_w = 8 \lambda_{ef} / d_T$ (Froment & Bischoff, 1990). Teniendo en cuenta que la conductividad estanca efectiva del lecho, λ_{ef} , es aproximadamente diez veces mayor que la conductividad molecular, λ (Bauer & Schlünder, 1978), el coeficiente de transferencia h_w resulta igual a ($80 \lambda / d_T$).

Las variables geométrica L_R y V_{TS} de la Ec. (V.11) pueden ser relacionadas entre sí mediante

$$V_{TS} = (1 - f_I) (1 - \varepsilon_l) L_R \left(\frac{\pi d_T^2}{4} \right). \quad (\text{V.12})$$

Empleando el valor obtenido de h_W y la Ec. (V.12), el balance de energía, Ec. (V.11), resulta:

$$80 \lambda \Delta T_W = (1 - f_I) (1 - \varepsilon_l) \left(\frac{d_T^2}{4} \right) (-\Delta H_r) \rho_{\text{cat}} r_{\text{nBA}}^{\text{obs}}. \quad (\text{V.13})$$

A partir de la Ec. (V.13) se estimó que la relación de dilución necesaria para satisfacer la condición $\Delta T_W < 0.5 \text{ K}$ resulta $f_I > 0.96$. Para dicho cálculo se usaron los valores de λ , ΔH_r y $r_{\text{nBA}}^{\text{obs}}$ previamente definidos y se adoptó $\varepsilon_l = 0.4$.

V.2.2.3 Efecto de la Dilución del Catalizador.

Por medio de la relación (V.1) se calculará la menor masa de catalizador a emplear compatible con efectos despreciables de la dilución de las pastillas catalítica en un sólido inerte.

Empleando el valor de $f_I = 0.96$, estimado a partir de la Ec. (V.13), y fijando como valor aceptable $\varepsilon = 1.5 \%$, la mínima relación l/d_p se estimó mediante la Ec. (V.1),

$$\frac{l}{d_p} = 26 \frac{f_I}{\varepsilon} = 17. \quad (\text{V.14})$$

Para un tamaño de pastilla $d_p = 335 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ y fijando $f_I = 0.96$, la longitud total de reactor, L_R , necesaria para satisfacer la relación (V.14) puede ser obtenida mediante

$$\frac{l}{d_p} = (1 - f_I) \frac{L_R}{d_p}, \quad (\text{V.15})$$

resultando $L_R = 14 \text{ cm}$.

El volumen de capa activa contenida en el reactor empleado, $d_T = 0.5 \text{ cm}$, fue calculada mediante la Ec. (V.12) con $L_R = 14 \text{ cm}$, $f_I = 0.96$ y $\varepsilon_l = 0.4$, resultando $V_{TS} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$; correspondiendo una masa $M_S = V_{TS} \rho_{\text{cat}} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ g}$. Teniendo en cuenta que la fracción másica de capa activa en la pastilla original es **0.47**, la masa de capa activa calculada estará contenida en una muestra de **0.17 g**.

En la descripción de los ensayos exploratorios (*cf.* V.2.1.2) se destacó que, a los fines de obtener medidas cinéticas alejadas de la composición de equilibrio entre los n-butenos, fue necesario trabajar con niveles de tiempos espaciales de $\Gamma = 4 \cdot 10^{-3} \text{ (g s)/cm}^3$. En consecuencia, para realizar ensayos con una masa de catalizador de **0.17 g**, sería necesario establecer el caudal total de alimentación en **2500 cm³/min**.

Puesto que para $\Gamma = 4 \cdot 10^{-3} \text{ (g s)/cm}^3$ se obtuvo una conversión de 1-buteno del **50 %**, y teniendo en cuenta que el estudio cinético requerirá investigar un amplio rango de conversiones para diferentes temperaturas y composición de la alimentación, es razonable prever que sería necesario variar el caudal total entre **10³ – 10⁴ cm³/min**.

V.2.2.4 Pérdida de Carga.

Mediante la ecuación de Ergun (1952) se evaluó la pérdida de carga resultante de operar con un caudal volumétrico de **2500 cm³/min**. El cálculo se realizó con los siguientes valores: $L_R = 14 \text{ cm}$, $d_T = 0.5 \text{ cm}$ y $d_p = 335 \text{ }\mu\text{m}$; resultando una pérdida de carga de **0.35 atm**. En el caso de una operación con los mayores valores de caudal previstos, $\cong 10^4 \text{ cm}^3/\text{min}$, la pérdida de carga superaría **1 atm**.

Un valor de $d_p < 335 \text{ }\mu\text{m}$ hubiera disminuido proporcionalmente la masa de catalizador, pero aumentando la pérdida de carga puesto que su valor depende del cuadrado de d_p (Ergun, 1952).

V.2.2.5 Conclusiones del Análisis del Funcionamiento del Equipo Experimental Inicial.

Mediante el conjunto de criterios de análisis expuestos, se obtuvieron conclusiones importantes sobre la factibilidad de realizar los ensayos cinéticos en el equipo experimental inicialmente empleado.

Se estimó que a los fines de llevar a cabo el estudio cinético en un amplio rango de conversiones sería necesario variar el caudal total de la mezcla gaseosa entre $10^3 - 10^4 \text{ cm}^3/\text{min}$. Los elevados caudales de circulación requeridos para alcanzar las menores conversiones ocasionarían una serie de severos inconvenientes operativos que se detallarán a continuación.

Los elevados caudales requeridos exigen un elevado consumo de 1-buteno. Este hecho resulta altamente oneroso, dado el tiempo de experimentación requerido para realizar un estudio cinético.

Resulta importante mencionar que no se disponía al momento de realizar las experiencias del instrumental adecuado para controlar niveles de caudal del orden de $10^4 \text{ cm}^3/\text{min}$.

La pérdida de carga desarrollada en el reactor para dichos caudales es un elemento que merece particular atención. Frente a pérdidas de carga mayores que 1 atm en el reactor, resultaría difícil la circulación de 1-buteno a través del sistema dado que la presión de vapor del mismo a temperatura ambiente es de **2.5 atm** (Reid *et al.*, 1987). También deberá tenerse presente que tal aumento de la presión media del reactor aumentará notablemente las velocidades de reacción requiriendo un incremento adicional del caudal total.

El análisis realizado se basó en datos cinéticos obtenidos a **35 °C**. A los fines de estudiar la influencia de la temperatura, deberá incrementarse la misma, por ejemplo hasta **50 °C**, agudizando todos los inconvenientes mencionados.

Dados los aspectos desfavorables del equipo inicialmente dispuesto se decidió diseñar una nueva configuración del sistema experimental, cuyas características se detallarán en la siguiente Sección.

Cabe adelantar en estas conclusiones, que una característica fundamental del nuevo sistema experimental es la posibilidad de operar a temperaturas menores que la ambiente. De esta manera, la estimación de los parámetros cinéticos a la temperatura de interés práctico, se logrará estableciendo el intervalo de estudio en niveles térmicos $\leq 30 \text{ °C}$.

V.3 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL DEFINITIVO Y DEL PROTOCOLO EXPERIMENTAL.

V.3.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL DEFINITIVO.

En la Sección 2 se fundamentó la decisión de recurrir a una nueva configuración del sistema experimental en lugar del reactor sumergido en un baño de arena fluidizada con el cual se obtuvo un conjunto de mediciones exploratorias. Mediante la información obtenida en los ensayos exploratorios realizados a **35 °C** se concluyó que para investigar el comportamiento del sistema a mayores temperaturas se requerirían caudales totales de alimentación muy elevados; requisito que presenta severas consecuencias de índole práctico (*cf.* V.2.2.5).

En consecuencia, la nueva configuración experimental consta de un sistema de intercambio térmico que admite la operación a temperaturas subambiente. En adición, para permitir la operación con menores caudales, se disminuyó el diámetro interno del tubo que contiene la muestra de catalizador.

La configuración definitiva del equipo experimental consiste básicamente en un sistema de flujo continuo que opera a presión atmosférica. El reactor propiamente dicho es un reactor tubular integral de lecho fijo, cuya operación puede considerarse isotérmica e isobárica. El mismo está rodeado por una camisa por la cual circula un fluido de intercambio térmico.

Con base en los resultados experimentales exploratorios y empleando los criterios y expresiones desarrollados en la Sección 2, se calcularon las dimensiones del reactor y de la camisa, y las características del lecho relleno que permitan: la operación isotérmica y minimizar los gradientes externos de concentración y temperatura, los efectos de la dilución del catalizador y la pérdida de carga.

En la **Figura V.2.** se expone un esquema del sistema experimental definitivo. En dicha figura se pueden identificar cinco secciones:

- ♣ reactor,
- ♣ alimentación de gases reactivos y N₂,
- ♣ circuito de purificación,
- ♣ sistema de intercambio térmico,
- ♣ sistema de análisis de la mezcla reactiva.

V.3.1.1 Reactor y Lecho Relleno.

El reactor experimental consiste en un intercambiador de tubo y camisa construido en vidrio, tipo refrigerante de Liebig.

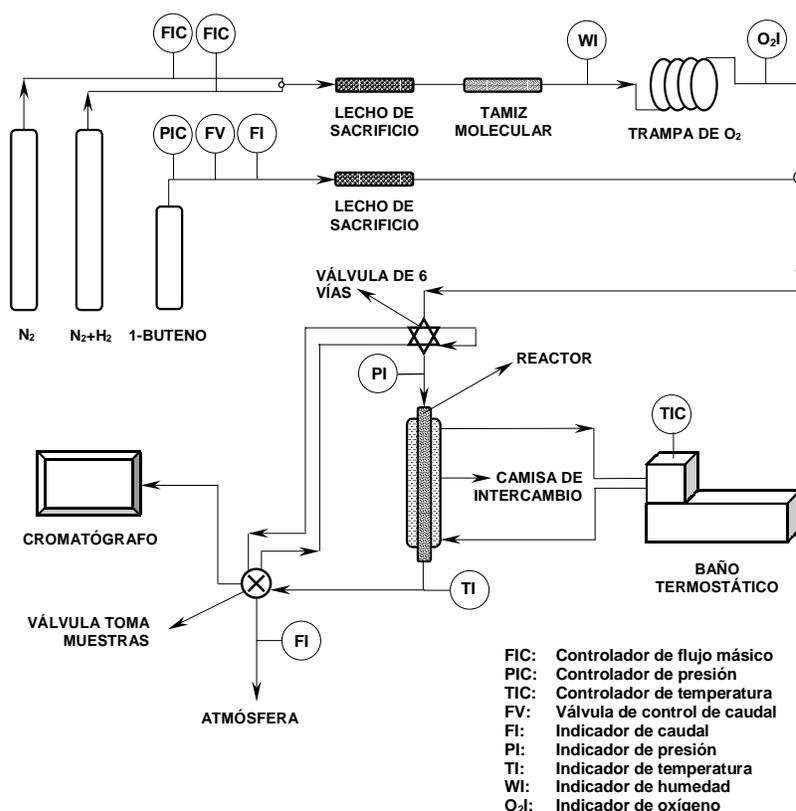


Figura V.2. Sistema experimental para la obtención de cinéticos.

El tubo interior del intercambiador y la camisa tienen diámetros internos de **0.3 cm** y **1.5 cm** respectivamente, y un largo de **54 cm**. En el tubo interior se sitúa el lecho catalítico y por la camisa circula del fluido de intercambio.

El tubo interior está dividido en dos partes. Una longitud inicial de \cong **10 cm** se rellena con sólido inerte molido — esferalita —. El tamaño promedio de las pastillas de esferalita molidas es de **705 μm** , correspondiente al rango **510 – 900 μm** . La función de esta sección inicial es la de proveer a la mezcla gaseosa reactiva de un tiempo de residencia suficiente para alcanzar el equilibrio térmico con el fluido de intercambio previo a su ingreso a la zona de reacción. A continuación de este primer tramo se sitúa el lecho catalítico propiamente dicho. El mismo está formado por pastillas de catalizador y de sólido inerte molidos con un diámetro promedio de **335 μm** (*cfr.* V.2.2.1). Esta molienda corresponde a la fracción de tamaños de pastillas comprendida entre **250 μm – 420 μm** .

Durante el diseño del nuevo reactor se previó trabajar con una relación de dilución $f_1 =$ **0.96** y una relación $l/d_p =$ **17** de manera tal que la influencia de la dilución del catalizador sobre la conversión, calculada mediante la Ec. (**V.1**), resultara \cong **1 %** (*cfr.* V.2.2.3).

Para dichos valores de d_p , l/d_p y un diámetro de reactor de **0.3 cm**, la masa de capa activa

computada con la Ec. (V.2) resulta $M_S = 23 \cdot 10^{-3} \text{ g}$, correspondiente a una masa de catalizador global de $M_{\text{cat}} = 50 \cdot 10^{-3} \text{ g}$.

A los fines de medir la pérdida de carga en el reactor se conectó un indicador de presión a la entrada del mismo.

A la salida del reactor se conectó una termocupla para la indicación de la temperatura de la mezcla gaseosa efluente.

V.3.1.2 Alimentación de Gases Reactivos y N₂.

La alimentación de gases al sistema se realiza a partir de tres fuentes: un cilindro de 1-buteno, un cilindro con una mezcla de H₂ y N₂ de composición conocida y otro que contiene únicamente N₂.

Esta configuración permite regular el contenido de H₂ y 1-buteno en la alimentación al reactor de manera independiente entre sí y sin modificar un valor deseado para el caudal total.

Los caudales de H₂ y N₂ fueron regulados mediante caudalímetros de flujo másico Matheson 8200 cuya válvula de control, Matheson 8102, permite controlar caudales dentro del rango **20 – 800 cm³/min** normales. El caudal de 1-buteno se reguló mediante un válvula micrométrica y se midió en un caudalímetro de ramas con bis-(2-etilhexil)ftalato Riedel-de Haën como líquido manométrico. Para la verificación del caudal total circulante se conectó un caudalímetro de burbuja a la salida del sistema.

V.3.1.3 Sistema de Purificación de Gases.

N₂ (AGA **99.999 %**) e H₂ (AGA **99.998 %**) son purificados a través de un circuito formado por los siguientes elementos mencionados en el mismo orden de circulación:

- ♣ lecho de sacrificio relleno con **0.5 g** del mismo catalizador empleado en el reactor;
- ♣ Tamiz Molecular tipo **4A** UOP;
- ♣ indicador de humedad Drierité, **SO₄Ca 97 % - Cl₂Co 3 %**;
- ♣ trampa e indicador de O₂ Alltech.

El sistema de purificación remueve H₂O y O₂ hasta contenidos de décimas de ppm; condición imprescindible para obtener una actividad estable durante la operación.

La corriente de 1-buteno (Alphagaz **99 %**) se dirige a través de un lecho de sacrificio relleno de **0.5 g** del mismo catalizador utilizado en el reactor. El objetivo de este lecho de sacrificio es adsorber eventuales impurezas que puedan afectar al catalizador contenido en el reactor.

V.3.1.4 Sistema de Intercambio Térmico.

El fluido de intercambio que circula por la camisa del intercambiador es impulsado por la bomba de recirculación externa de un baño termostático Haake FK2 con un caudal de **7 l/min**.

Las temperaturas de operación empleadas en los ensayos cinéticos se encontraron en el intervalo **-10 – 30 °C**. La reducción del catalizador fue llevada a cabo a **55 °C**. Para las temperaturas de operación menores que la del ambiente se usó alcohol etílico como fluido refrigerante, y para las mayores

temperaturas se hizo circular H₂O.

Las líneas de circulación del fluido de intercambio y el intercambiador fueron recubiertos con material aislante a los fines de operar el reactor en forma isotérmica a la misma temperatura del baño.

V.3.1.5 Análisis Cromatográfico de la Mezcla Gaseosa.

La composición de hidrocarburos de la mezcla reactiva: 1-buteno, cis 2-buteno, trans 2-buteno y n-butano, se analizó por cromatografía gaseosa.

El cromatógrafo fue conectado “en línea” con el reactor, permitiendo de esta manera el análisis de la composición de la alimentación al reactor y del efluente del mismo.

Se empleó un cromatógrafo Shimadzu GC-8A con detector FID, equipado con una columna de 7” de largo y 2 mm de diámetro rellena con **ácido pícrico** al **0.19 %** sobre **Graphpac 80 – 100 mesh**. El cromatógrafo se operó a temperatura ambiente y la temperatura del inyector se estableció en **150 °C**. Se empleó H₂ como gas “carrier” con un caudal de **25 cm³/min**. La señal cromatográfica fue recibida por un integrador Spectra Physics SP 4270.

V.3.2 OPERACIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL.

El procedimiento de operación del equipo experimental será descrito de acuerdo al siguiente ordenamiento de pasos:

- ♣ carga del reactor con las muestras molidas de catalizador y relleno,
- ♣ reducción del catalizador,
- ♣ período inicial durante el cual se alcanza una actividad estable del catalizador,
- ♣ obtención de los datos experimentales para distintas condiciones operativas.

Cada ensayo experimental realizado se llevó a cabo con una nueva carga de catalizador y se prolongó a lo largo de \cong **24 horas** continuas de operación.

El cambio de la carga de catalizador entre ensayos cumplió, en primer lugar, con la finalidad de investigar el comportamiento del sistema para diferentes tiempos de contacto. Por otra parte, el inicio de cada experiencia con una nueva masa de catalizador evitó la eventual incidencia de una significativa desactivación provocada por una prolongada exposición del mismo a las trazas de impurezas contenidas en la corriente gaseosa — O₂ y H₂O — que no pudieron ser eliminadas mediante el circuito de purificación.

Previo al inicio de cada experiencia se practicó la reducción de la muestra de catalizador *in situ* de acuerdo al procedimiento recomendado por el proveedor. La temperatura de reducción fue **55 °C** haciendo circular una mezcla de H₂ y N₂ con un contenido de H₂ de **25 %** molar. El caudal de la mezcla reductora se estableció en **10 cm³/min** normales y el tiempo del proceso de reducción en **9 horas**. Finalizada la reducción, el sistema fue conducido a temperatura ambiente en flujo de N₂.

Al comienzo de las experiencias se observó un período durante el cual la conversión de 1-buteno

disminuye hasta alcanzar un estado estacionario de actividad estable donde fue posible obtener medidas cinéticas reproducibles.

La acumulación de hidrógeno durante el proceso de reducción podría ser el fenómeno responsable de la mayor actividad de la fase inicial. Este hidrógeno puede proceder desde la superficie de adsorción, fase metálica o soporte, o bien encontrarse disuelto en Pd (Boudart & Hwang, 1975). Tan pronto el hidrógeno acumulado durante la reducción es consumido, la conversión de 1-buteno alcanzaría un valor estable.

A partir de la breve explicación expuesta en el párrafo anterior, toda vez que se haga referencia a las medidas cinéticas, se deberá tener presente que las mismas han sido obtenidas una vez superada la fase transitoria inicial.

Cada nuevo ensayo se inició en una condición definida de temperatura, composición de la alimentación y tiempo espacial que se identificará en adelante como “ condición de test ”. Regularmente durante el transcurso de la experiencia y al final de la misma, el sistema fue nuevamente conducido a la “ condición de test ”. Esta metodología tuvo por finalidad verificar que el comportamiento del material catalítico fuera estable a lo largo del experimento. En adición, dado que cada nuevo ensayo fue realizado con una nueva muestra de catalizador, la comparación de los datos experimentales correspondientes a la “ condición de test ” obtenidos en los diferentes ensayos, permitió comprobar la reproducibilidad del sistema.

A los fines de analizar el comportamiento cinético del sistema se experimentó en un amplio rango de condiciones obtenidas mediante la modificación de las siguientes variables operativas: caudal de 1-buteno, caudal de H₂, temperatura, caudal total y masa de catalizador.

Finalmente, resta mencionar los recaudos adoptados para el mantenimiento de los elementos empleados para la eliminación de contaminantes de las corrientes gaseosas. Los lechos de sacrificio rellenos de catalizador fueron renovados en cada ensayo experimental. Periódicamente, y en atención a los indicadores de humedad y O₂, se regeneraron el Tamiz Molecular y la trampa de O₂.

CONCLUSIONES.

El comportamiento del catalizador comercial empleado en los ensayos de hidrogenación de 1-buteno motivó un exigente diseño del protocolo y del equipo experimental.

La actividad del catalizador de Pd/Al₂O₃ evidenció una extremada sensibilidad a la presencia de H₂O y O₂, tanto para las reacciones de hidrogenación como para las de hidro-isomerización de 1-buteno. Fue necesario disminuir el contenido de H₂O y O₂ a trazas del orden de ppm para alcanzar una operación experimental prolongada. Para ello, se trabajó con gases, H₂ y N₂, de alta pureza y adicionalmente se incorporó un circuito de purificación de los mismos.

Una observación sobresaliente a remarcar es la elevada velocidad de hidrogenación e hidro-

isomerización de 1-buteno sobre Pd; cuyas consecuencias fueron de gran importancia para el diseño del equipo experimental y la definición del diseño de experiencias.

Se planificó una estrategia de diseño del equipo a los fines de estimar el rango de trabajo de las variables operativas y especificar los valores de dilución del catalizador, diámetro de pastilla de catalizador y diluyente inerte, longitud y diámetro del reactor.

El empleo de criterios operativos permitió, con base en los datos cinéticos obtenidos de ensayos exploratorios, definir los valores del conjunto mencionado de variables operativas y geométricas que permitan la realización del estudio cinético propuesto en condiciones apropiadas: reactor isotérmico e isobárico con flujo pistón y gradientes externos despreciables.

El equipo experimental definitivo permitió la obtención de medidas cinéticas en el intervalo de temperaturas comprendido entre $-10 - 30\text{ °C}$ (*cf.* Capítulo VI). Si bien hubiera sido conveniente ampliar dicho rango a temperaturas mayores que la de interés específico, $\cong 30\text{ °C}$, cabe mencionar que para el sistema de reacciones bajo estudio no se reportan en la literatura indicios de cambio de mecanismos en un amplio intervalo de temperatura. Por ejemplo, [Boitiaux *et al.* \(1985b \)](#) reportaron que la energía de activación de las reacciones de hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno se mantiene razonablemente constante entre $20 - 100\text{ °C}$. [Bond & Wells \(1963 \)](#) concluyeron que la distribución experimental de productos de la hidro-isomerización de 1-buteno entre $0 - 120\text{ °C}$ observada por numerosos investigadores, puede explicarse postulando la formación de un único intermediario adsorbido (*cf.* VII.1.1).