Capítulo

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Sección 1. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

En este Capítulo se informarán y analizarán los resultados de los ensayos cinéticos de la hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno.

El objetivo del análisis que se desarrollará en este Capítulo es obtener conclusiones cualitativas sobre las características de mayor relevancia del comportamiento cinético del sistema. Se destacarán aquellas tendencias observadas que conduzcan a inferir las propiedades del modelo cinético que posteriormente se utilizará para el análisis cuantitativo de los datos experimentales.

Dada la finalidad de este Capítulo, sólo será necesario recurrir al esquema de reacciones globales a los fines de guiar la discusión. Dicho esquema será presentado y discutido previamente al informe de los resultados experimentales.

Se presentarán en primer lugar los resultados de los ensayos realizados para de verificar experimentalmente si la metodología y el funcionamiento del sistema experimental satisfacen las expectativas planteadas en la etapa de diseño del mismo; las cuales fueron descriptas de manera pormenorizada en el Capítulo V.

A continuación se reportará la base experimental del estudio cinético propuesto en esta Tesis. El conjunto de ensayos involucró mediciones de la composición del sistema a la salida del reactor en **seis** niveles de temperatura entre **-8** – **30** °C dentro de un amplio intervalo de tiempo espacial y contenido de 1-buteno e H₂ en la alimentación.

VI.1 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

VI.1.1 SISTEMA DE REACCIONES GLOBALES.

En la Figura VI.1 se muestra el esquema global de reacciones adoptado para vincular los compuestos observados durante la hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno.

El sistema global consiste en una red de **seis** reacciones. Las reacciones globales r_1 , r_2 y r_3 corresponden, respectivamente, a la hidrogenación del 1-buteno, cis trans 2buteno. Las identificadas con r_4 y r_5 indican las reacciones de migración de la doble ligadura, y r_6 la isomerización cis-trans.

En los siguientes párrafos se expondrán los argumentos que condujeron a proponer el esquema de la Figura VI.1.

La reacciones de hidrogenación de los n-butenos son tratadas en la literatura como reacciones irreversibles (Boitiaux *et al.*, 1985b; Goetz *et al.*, 1997). Esta



Figura VI.1. Esquema global de reacciones.

proposición resulta apropiada debido a que la formación de n-butano a partir de los n-butenos se encuentra termodinámicamente favorecida. Por ejemplo, la constante de equilibrio de la hidrogenación de 1-buteno a n-butano, en el rango de temperaturas de interés, resulta aproximadamente **10¹⁵ atm⁻¹**.

Es ampliamente aceptado en la literatura que la velocidad de hidrogenación de los 2-butenos es menor que la del 1-buteno (*e.g.* Derrien, 1986). Esta característica condujo a diversos autores a eliminar la hidrogenación de los 2-butenos del esquema global de la Figura VI.1 (Boitiaux *et al.*, 1985b). Sin embargo, en los ensayos propios se observó un significativo consumo de los 2-butenos, por lo cual se consideró la contribución de la hidrogenación de los mismos a la formación de n-butano.

Las reacciones de hidro-isomerización del 1-buteno han sido tratadas en la literatura mediante fuerzas impulsoras irreversibles (Boitiaux *et al.*, 1985a; Goetz *et al.*, 1997). Esta aproximación se justificó mediante el argumento termodinámico de que la formación de los 2-butenos se encuentra favorecida. Sin embargo, en el caso de contar con ensayos en los cuales la conversión de 1-buteno sea lo suficientemente alta como para que la composición de los n-butenos sea cercana a la del equilibrio, será necesario incluir los términos de reversibilidad en las expresiones cinéticas de las reacciones de hidro-isomerización a los fines de evaluar precisamente las velocidades de reacción. Tal es la situación presente en algunas zonas de experimentación investigadas en los ensayos realizados en esta Tesis. En consecuencia, las reacciones de migración de la doble ligadura fueron consideradas reversibles.

Otra información relevante presentada en la bibliografía revisada, indica que la velocidad de la

reacción de hidro-isomerización cis-trans es mucho mayor que la de hidrogenación de los 2-butenos, motivo por el cual su inclusión puede ser significativa a los fines de una buena representación de los datos experimentales (Goetz *et al.*, 1997).

VI.1.2 TEST DEL FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO EXPERIMENTAL.

Se realizó un conjunto de ensayos destinados a verificar el cumplimiento de los criterios empleados para el diseño de la configuración definitiva del equipo experimental (*cfr.* V.2.2).

A los fines de una mejor visualización de las características que se buscan destacar, los datos experimentales de las figuras que se expondrán en este Capítulo, representados mediante símbolos, serán acompañados por sus respectivas líneas de tendencia. Las condiciones operativas detalladas en las figuras corresponden a los valores promedio obtenidos sobre el conjunto de la información graficada.

En la Figura VI.2 se muestran la fracciones molares de 1-buteno y n-butano a la salida del reactor medidas a **-8** °C en diferentes experiencias, cuyo objetivo fue el de verificar la reproducibilidad del sistema experimental. Para obtener estos resultados el reactor fue cargado con cuatro muestras distintas de catalizador molido, cada una identificada con un símbolo propio. En dos de los ensayos se usó una masa de catalizador $M_{cat} = 50 \ 10^{-3} \ g$ y en los dos restantes de 100 $10^{-3} \ g$, variando el caudal de alimentación a fin de mantener el tiempo espacial constante.

La observación de la Figura VI.2 permite concluir que el procedimiento de molienda, carga y reducción del catalizador conduce a



Figura VI.2. Reproducibilidad del sistema experimental.

resultados que exhiben una excelente reproducibilidad. Por otra parte, se verifica que no existe influencia de la dilución del catalizador sobre la composición del efluente en el rango de masas de catalizador comprendido entre (50 - 100) 10^{-3} g.

La temperatura medida a la salida del reactor verificó una operación isotérmica del mismo. La máxima pérdida de carga medida en estos ensayos resultó menor que **0.20 atm**.

La composición del efluente permitió prever que sería posible investigar un amplio intervalo de composición, tiempo espacial y temperatura a los fines de llevar adelante el estudio cinético.

Los resultados de los ensayos descriptos permitieron iniciar el plan de experiencias definitivo del estudio cinético.

VI.1.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN LOS ENSAYOS REALIZADOS A -8 °C.

Se enfatizará la discusión de este conjunto de datos por separado puesto que las mediciones realizadas a **-8** °C constituyeron la base experimental para el trabajo de discriminación de modelos que se desarrollará en el Capítulo VIII. La selección de esta temperatura para tal fin, se debe a que permitió la exploración de los intervalos más amplios de tiempo espacial y composición de la alimentación.

En la Tabla VI.1 se reportan los intervalos de las variables independientes abarcados en las experiencias realizadas a -8 °C.

Masa de catalizador	50 – 100 mg
Caudal total de alimentación	75 – 300 cm ³ /min
Fracción molar de 1-buteno en la alimentación	0.2 – 3.0 %
Fracción molar de H2 en la alimentación	0.2 - 60 %

Tabla VI.1. Condiciones experimentales de los ensayos realizados a -8 °C.

VI.1.3.1 Discusión de Resultados.

En la Figura VI.3 se representa la variación de la fracción molar de 1-buteno medida a la salida del reactor en función del tiempo espacial, Γ ; datos obtenidos estableciendo la composición de la alimentación en los valores promedio especificados en la figura.

En dicha figura se observa que a bajos valores de Γ existe una variación lineal de $y_{1BE}^{(s)}$ con el tiempo espacial. En la región de bajos tiempos espaciales el consumo de H₂ es despreciable pues la conversión de 1-buteno es pequeña.

En la Figura VI.4 se muestra el cambio de la fracción molar de 1-buteno y de n-butano en el efluente respecto del contenido de 1-buteno en la alimentación. El contenido de H₂ en la alimentación y el tiempo espacial se mantuvieron constantes en los valores promedio definidos en la figura.

Al aumentar el contenido de 1-buteno en la corriente de entrada al reactor se observa que la producción de n-butano tiende a ser independiente de $y_{1BE}^{(e)}$. El consumo de H₂ no resulta significativo en todo el rango de $y_{1BE}^{(e)}$ pues, como se desprende del gráfico, la máxima fracción molar de n-butano en el efluente es \cong **7 %** del contenido de H₂ en la alimentación.

De la observación de las Figuras VI.3 y VI.4 puede concluirse que si el contenido de 1-buteno a lo largo del reactor es suficientemente alto, éste reacciona siguiendo aproximadamente un **orden cero** respecto de sí mismo, indicando que la adsorción del 1-buteno precede a su reacción. Estos resultados concuerdan con los de otros investigadores (Bond & Wells, 1963; Hub *et al.*, 1988).





Figura VI.3. Variación de la fracción molar de 1-buteno en el efluente en función del tiempo espacial.

Figura VI.4. Variación de la fracción molar de 1-buteno y de n-butano en el efluente en función del contenido de 1-buteno en la alimentación.

Al disminuir la concentración de 1-buteno por un aumento del tiempo espacial, Figura VI.3, o bien por la disminución de su concentración en la alimentación, Figura VI.4, el orden de reacción observado correspondiente al consumo de 1-buteno aumenta como consecuencia de que ha perdido capacidad para saturar la superficie catalítica.

A continuación se analizará la distribución inicial de productos observada durante la hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno. Se entiende por distribución inicial la correspondiente a aquellas condiciones experimentales para las cuales es razonable suponer que la única transformación presente es la descomposición irreversible del 1-buteno por su hidrogenación e hidro-isomerización.

El 1-buteno produce inicialmente n-butano en mayor proporción, y entre los 2-butenos se ve favorecida la producción del isómero trans; ver Figuras VI.5a y VI.5b. Estas observaciones se verifican en todo el intervalo de composición y temperatura abarcados en este estudio.

Es interesante desde un punto de vista práctico analizar el comportamiento del catalizador en cuanto a la distribución de productos. En los procesos de hidro-isomerización selectiva de cortes de C₄'s ricos en n-butenos, el objetivo consiste en convertir el 1-buteno a 2-butenos minimizando la hidrogenación de los n-butenos a n-butano (Derrien, 1986). Es evidente que el catalizador empleado no muestra las cualidades deseables para su empleo en un proceso de hidro-isomerización selectiva.

La distribución inicial de los 2-butenos muestra una regularidad llamativa. La relación entre la concentración de trans a cis 2-buteno a la salida del reactor es prácticamente constante en todo el intervalo examinado de temperatura, composición de la alimentación y tiempo espacial. El valor promedio de dicha relación es **1.7**, siendo la desviación media respecto de dicho promedio de **7** %, y los valores mínimo y máximo iguales a **1.5** y **2.0** respectivamente. Este resultado se encuentra en completo acuerdo con los valores experimentales informados por otros autores (Bond & Wells, 1963).





Figura VI.5a. Variación de la fracción molar de n-butano en el efluente en función del tiempo espacial.

Figura VI.5b. Variación de la fracción molar de los 2-butenos en el efluente en función del tiempo espacial.

En las Figuras VI.6a y VI.6b se representa la variación de la fracción molar de 1-buteno y de los 2butenos, respectivamente, a la salida del reactor en función del contenido de H_2 en la alimentación, manteniendo invariables el tiempo espacial y la fracción molar de 1-buteno en la alimentación.







Figura VI.6b. Variación de la fracción molar de los 2-butenos en el efluente en función del contenido de H₂ en la alimentación.

Se observa un incremento de la fracción molar de los 2-butenos en el efluente hasta un contenido de H₂ en la alimentación de aproximadamente **10 %**. Al incrementar $y_{H_2}^{(e)}$ por encima del **10 %** el

contenido de 1-buteno en el efluente disminuye hasta un orden de magnitud respecto de su valor a la entrada al reactor, verificándose una disminución de la producción de ambos 2-butenos.

VI.1.3.2. Estimación de la Existencia de Gradientes Internos de Concentración.

Los datos experimentales presentados en la Figura VI.4 serán empleados a los fines de estimar la incidencia de las restricciones difusionales internas. Para ello, se analizará la situación correspondiente a la condición de bajos valores de $y_{IBF}^{(e)}$.

Para valores de $y_{1BE}^{(e)} < 0.75$ % puede considerarse que el cubrimiento de la superficie activa por parte del 1-buteno es bajo. En esta región la concentración de 2-butenos también es suficientemente baja como para avalar que la extensión de la adsorción de los 2-butenos no es significativa. En adición, a los fines del presente cálculo, la hidro-isomerización del 1-buteno se supondrá irreversible. De acuerdo a las consideraciones realizadas, y teniendo en cuenta que la concentración de H₂ a lo largo del reactor resulta prácticamente constante, una simple expresión cinética de pseudo-primer orden en el 1-buteno puede aplicarse para calcular su velocidad de reacción observada (Kiperman, 1986).

Teniendo en cuenta estas consideraciones, es posible estimar de manera sencilla la influencia de las limitaciones difusionales en el interior de pastilla catalítica sobre la velocidad de reacción.

Aplicando el criterio de Weisz (Weisz & Hicks, 1962) se obtiene el parámetro observado

$$\Psi = \frac{d_{\mathsf{P}}^2/4}{\mathbf{D}_{\mathsf{IBE}}^{\mathsf{ef}}} \frac{\rho_{\mathsf{cat}}}{\Gamma f_{\mathsf{V}}} \ln \left(\frac{y_{\mathsf{IBE}}^{(e)}}{y_{\mathsf{IBE}}^{(e)}} \right); \tag{VI.1}$$

valores de Ψ < 1 definen las condiciones para las cuales las resistencias al transporte de materia en el medio poroso no causarán cambios significativos en la velocidad de reacción observada.

A los fines de estimar Ψ se supuso que la molienda produce partículas activas esféricas de un diámetro igual al espesor de la cáscara activa, d_p = **237.5** 10⁻⁴ cm, y partículas inertes de Al₂O₃. Como consecuencia de la suposición de que la molienda genera partículas activas e inertes, el tiempo espacial fue afectado por la fracción volumétrica de capa activa en la pastilla original, f_V = **0.47** (ver Tabla V.1).

En la Ec. (VI.1) se estimó para el coeficiente de difusión efectivo de 1-buteno en N₂ el valor D_{1BE}^{ef} = 5.71 10⁻³ cm²/s (*cfr.* VII.2.2), y ρ_{cat} = 1.15 g/cm³. Seleccionando de la Figura VI.4 la condición en la cual $y_{1BE}^{(e)}$ = 0.55 % e $y_{1BE}^{(s)}$ = 0.065 %, resultó Ψ = 6; valor al cual corresponde un factor de efectividad de 0.75.

El cálculo realizado indica una apreciable influencia de las limitaciones difusionales sobre la velocidad de reacción. Puede preverse que valores superiores de Ψ se presentarán en las experiencias realizadas a temperaturas mayores que **-8** °C.

Se concluye que será necesario incluir en el modelo a emplear en el análisis de regresión el fenómeno de transporte de materia en el interior de la pastilla catalítica.

VI.1.4 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA: ENSAYOS EXPERIMENTALES REALIZADOS EN EL INTERVALO 0 – 30 °C.

El programa de experiencias llevado a cabo a los fines de investigar la influencia de la temperatura se detalla en la Tabla VI.2. En ésta se informan los intervalos de composición de la alimentación cubiertos a cada temperatura y el tiempo espacial correspondiente a los ensayos en los cuales se varió la fracción molar de 1-buteno y de H₂.

TEMPERATURA	COMPOSICIÓN	TIEMPO ESPACIAL
0°C	$y_{1BE}^{(e)}$ = 0.3 – 2.7 %	11.7 10 ⁻³ g s/cm ³
	y _{H2} ^(e) = 3.6 %	
5 °C	$y_{1BE}^{(e)}$ = 0.3 – 2.7 %	11.6 10 ⁻³ g s/cm ³
	$y_{H2}^{(e)}$ = 0.5 – 50 %	21.0 10 ⁻³ g s/cm ³
10 °C	$y_{1BE}^{(e)}$ = 0.3 – 2.7 %	11.4 10 ⁻³ g s/cm ³
	y _{H2} ^(e) = 3.6 %	
20 °C	$y_{1BE}^{(e)}$ = 0.5 – 2.7 %	11.2 10 ⁻³ g s/cm ³
	$y_{H2}^{(e)}$ = 0.5 – 20 %	19.9 10 ⁻³ g s/cm ³
30 °C	y _{1BE} ^(e) = 1.4 – 2.7 %	10.9 10 ⁻³ mg s/cm ³
	y _{H2} ^(e) = 3.6 %	

Tabla VI.2. Plan de experiencias realizadas entre 0 - 30 °C.

En la Figura VI.7 se muestra la variación de ($y_{1BE}^{(e)} - y_{1BE}^{(s)}$) en función del contenido de 1-buteno en la alimentación a distintas temperaturas, representándose los resultados obtenidos para $y_{1BE}^{(e)} > 1.4$ %.

En el caso de que el 1-buteno se consuma en **orden cero**, la diferencia ($y_{1BE}^{(e)} - y_{1BE}^{(s)}$) medida para valores fijos de temperatura, concentración de H₂ y Γ , debe permanecer constante. Esta regularidad puede observarse claramente en las isotermas correspondientes a **0** °C y **5** °C de la Figura VI.7. La concentración de H₂ en estas experiencias puede considerarse constante a los fines de esta conclusión, pues su consumo resultó menor que el **10** % de su valor en la alimentación.

Si el 1-buteno reacciona en **orden uno**, la diferencia de la fracción molar del mismo entre la entrada y salida del reactor será directamente proporcional a $y_{1BE}^{(e)}$, para valores constantes de la temperatura, concentración de H₂ y Γ . La curva de la Figura VI.7 correspondiente a **30** °C verifica esta tendencia. La pequeña desviación por defecto respecto de la proporcionalidad directa, se debe a un moderado consumo de H₂ a lo largo del reactor.



Figura VI.7. Variación del consumo de 1-buteno en función de su contenido en la alimentación a diferentes niveles de temperatura.

La Figura VI.7 ilustra la disminución de la capacidad del 1-buteno de saturar la superficie catalítica al aumentar la temperatura. Este hecho se debe a que la adsorción del 1-buteno es un fenómeno exotérmico (Kripylo *et al.*, 1975), y por lo tanto al aumentar la temperatura disminuirá su constante de equilibrio de adsorción. Los resultados representados en esta figura permitirán estimar la entalpía de adsorción del 1-buteno.

Si bien las observaciones realizadas sobre la Figura VI.7 son cualitativamente válidas, debe tenerse presente que las resistencias internas al transporte de 1-buteno contribuirán adicionalmente a disminuir la extensión de la adsorción del 1-buteno.

En las Figuras VI.8a y VI.8b se ha representado el contenido de cis y trans 2-buteno, respectivamente, en la salida de reactor en función de $y_{\text{IBE}}^{(e)}$ a dos niveles de temperatura.

El efecto de inhibición del 1-buteno, en particular sobre la velocidad de las reacciones de hidroisomerización, se observa en las curvas correspondientes a **5** °C para $y_{1BE}^{(e)} > 1.5$ %. En esta zona se alcanza una producción de 2-butenos invariable con el contenido de 1-buteno en la alimentación. Al aumentar la temperatura la constante de equilibrio de adsorción del 1-buteno disminuye y éste pierde significativamente su capacidad de cubrir la superficie catalítica aún para el mayor valor de $y_{1BE}^{(e)}$.

Los datos experimentales graficados en la Figura VI.9 son las fracciones molares de los 2-butenos medidas en el efluente en función de la temperatura.

La disminución en la producción de 2-butenos a partir de **293 K** (**20 °C**) se debe al incremento de su velocidad de hidrogenación. En la zona de menores niveles de temperatura se observa que la formación de trans 2-buteno aumenta más rápidamente que la de cis 2-buteno, indicando que la energía de activación de la hidro-isomerización de 1-buteno a trans 2-buteno es mayor que la correspondiente a la hidro-isomerización a cis 2-buteno.





Figura VI.8a. Variación de la fracción molar de cis 2-buteno en el efluente en función del contenido de 1-buteno en la alimentación a dos niveles de temperatura.

Figura VI.8b. Variación de la fracción molar de trans 2-buteno en el efluente en función del contenido de 1-buteno en la alimentación a dos niveles de temperatura.



Figura VI.9. Variación de la fracción molar de los 2-butenos en el efluente en función de la temperatura.

En las Figuras VI.10a y VI.10b y VI.11a y VI.11b se muestra la variación de la composición medida a la salida del reactor en función de $y_{H_2}^{(e)}$ a **5** °C y **20** °C respectivamente.



Figura VI.10a. Variación de la fracción molar de 1-buteno y n-butano en el efluente en función del contenido de H₂ en la alimentación a 5 °C.



Figura VI.10b. Variación de la fracción molar de los 2-butenos en el efluente en función del contenido de H₂ en la alimentación a 5 °C.



Figura VI.11a. Variación de la fracción molar de 1-buteno y n-butano en el efluente en función del contenido de H₂ en la alimentación a 20 °C.



Figura VI.11b. Variación de la fracción molar de los 2-butenos en el efluente en función del contenido de H₂ en la alimentación a 20 °C.

Los resultados graficados en las Figuras VI.10 y VI.11 permitieron poner de manifiesto de manera relevante la hidrogenación de los 2-butenos y su dependencia con la temperatura. En efecto, en estas figuras se observa una extensa disminución de la producción de los 2-butenos prácticamente en todo el intervalo de la variable independiente. A partir de estos datos será posible estimar la energía de

activación de las reacciones de hidrogenación de los 2-butenos.

La fracción molar de ambos 2-butenos en el efluente, obtenida para el menor valor de $y_{H2}^{(e)}$, aumenta con la temperatura como consecuencia del incremento de la velocidad de las reacciones de hidro-isomerización. La disminución observada en la producción de los 2-butenos al aumentar $y_{H2}^{(e)}$ resulta acentuada en los resultados correspondientes a la mayor temperatura debido a la mayor velocidad de las reacciones de hidrogenación.

CONCLUSIONES.

En este Capítulo se han informado y discutido los resultados experimentales de los ensayos de hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno.

En primer lugar se analizaron los resultados de un conjunto de experiencias diseñadas con la finalidad de estudiar la performance del equipo y del protocolo experimental. Se verificó que el procedimiento experimental conduce a un comportamiento estable y reproducible del catalizador. La medición de la temperatura a la salida del reactor permitió concluir que el reactor puede considerarse isotérmico. Se observó que la conversión de 1-buteno sólo depende del tiempo espacial, indicando una influencia nula de la dilución del catalizador en material inerte.

A continuación se reportaron las experiencias realizadas entre -8 - 30 °C en un amplio intervalo de tiempo espacial y composición de la alimentación.

El conjunto de experiencias permitió poner de manifiesto de una manera cualitativa los aspectos de mayor relevancia del comportamiento del sistema cinético.

Se observó un efecto de inhibición del 1-buteno en todas aquellas experiencias en la cuales la concentración de dicha mono-olefina fue suficientemente alta. Al incrementarse la conversión de 1-buteno o disminuir su contenido en la alimentación se verificó un progresivo aumento del orden observado de su velocidad de reacción. En adición, los ensayos permitieron poner de manifiesto una significativa influencia de la temperatura sobre la capacidad de adsorción.

Se aisló un conjunto de medidas experimentales que permitió estimar de manera sencilla la eventual influencia de los procesos difusionales en el interior de la pastilla de catalizador. Se estimó que los gradientes internos de concentración alcanzan un desarrollo significativo afectando las velocidades de reacción observadas.

Respecto de la distribución de productos de las reacciones del 1-buteno, se verificó que el mismo produce inicialmente n-butano en mayor proporción en todo el rango de condiciones experimentales estudiado. En cuanto a la formación de los 2-butenos los resultados evidenciaron una mayor formación de trans 2-buteno en todo el intervalo experimental abarcado.

El diseño de experiencias abarcó condiciones en la cuales se observó hidrogenación de los tres nbutenos a diferentes niveles de temperatura.

En el Capítulo VII se formulará el modelo cinético empleado para la representación cuantitativa de los datos experimentales. Para tal fin, se tendrán en cuenta las conclusiones alcanzadas en el análisis de resultados desarrollado.