



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

**“CINÉTICA DE LA HIDROGENACIÓN
CATALÍTICA SELECTIVA DE 1-BUTINO Y
1,3-BUTADIENO EN PRESENCIA DE N-BUTENOS”**

Tesis presentada por
Javier Alberto ALVES
para optar por el grado de
DOCTOR EN INGENIERÍA

Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química

La Plata, 11 de noviembre de 2009



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

***“CINÉTICA DE LA HIDROGENACIÓN
CATALÍTICA SELECTIVA DE 1-BUTINO Y
1,3-BUTADIENO EN PRESENCIA DE N-BUTENOS”***

TESIS DOCTORAL

Directores:

Dr. Guillermo Barreto

Ing. Osvaldo Martínez

La Plata, 11 de noviembre de 2009

A mi Familia, por brindarme siempre su amor.

Agradecimientos

A mis Directores Dr. Guillermo Barreto e Ing. Osvaldo Martínez que me han dado la oportunidad de realizar esta Tesis Doctoral y me guiaron en el mundo de la investigación.

Agradezco a Sergio Bressa por la ayuda brindada.

A los compañeros del grupo de investigación y de las Cátedras en las que me desempeño.

Esta Tesis fue llevada a cabo en el Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge Ronco" (CINDECA).

Por último agradecer a la UNLP, CONICET y ANPCYT que financiaron la realización de esta Tesis.

INDICE

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN GENERAL

1. PRESENTACIÓN DEL TEMA	1
2. GENERALIDADES DE LOS PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO DE CORTES DE C₃-C₄	3
3. ANTECEDENTES DEL GRUPO DE TRABAJO	9
4. OBJETIVOS	10
5. ESTRUCTURA DE LA TESIS	11

CAPÍTULO II

UNIDAD DE ENSAYOS CINÉTICOS Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

1. INTRODUCCIÓN.	13
2. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL.	14
<i>2.1 Generalidades.</i>	14
<i>2.2. Componentes del circuito de recirculación.</i>	15
<i>2.2.1. Tanque agitado, sus accesorios y su instrumentación.</i>	15
<i>2.2.2. Lecho para muestra de catalizador.</i>	18
<i>2.2.3. Bomba de recirculación, sistema de tuberías y toma de muestras.</i>	19
<i>2.3. Catalizador</i>	21
<i>2.4. Sustancias de trabajo</i>	21
<i>2.5. Líneas de alimentación</i>	22
<i>2.5.1. Alimentación de gases, H₂ y N₂. Purga del sistema</i>	23
<i>2.5.2. Alimentación de BD, BY, lBE, cBE, tBE, propano</i>	24
<i>2.5.3. Alimentación de n-hexano</i>	24
3. DESARROLLO DE LOS ENSAYOS	25
<i>3.1. Reducción del catalizador y tamaño de muestra</i>	25
<i>3.2. Procedimiento para los ensayos cinéticos</i>	26
<i>3.3. Análisis de las muestras</i>	26

4. PROCESOS DE TRANSPORTE EXTERNOS Y VARIACIÓN DE COMPOSICIÓN A TRAVÉS DEL LECHO.	29
5. CONCLUSIONES	30

CAPÍTULO III

DISEÑO DE LAS EXPERIENCIAS Y ANÁLISIS CUALITATIVO DE LOS RESULTADOS.

1. INTRODUCCIÓN.	31
2. ESQUEMA DE REACCIONES GLOBALES.	33
3. PROCESOS DE TRANSPORTE INTERNO Y SU IMPACTO SOBRE LA SELECTIVIDAD.	35
4. DATOS EXPERIMENTALES.	38
<i>4.1. Metodología del trabajo experimental y desactivación del catalizador.</i>	<i>38</i>
<i>4.2. Condiciones de Operación durante los ensayos cinéticos.</i>	<i>44</i>
<i>4.3. Análisis de la Selectividad.</i>	<i>45</i>
<i>4.3.1. Reacción del BY y selectividad respecto del BD y n-butenos.</i>	<i>45</i>
<i>4.3.2. Reacciones del BD y selectividad respecto de los n-butenos.</i>	<i>47</i>
<i>4.3.3. Reacciones de los n-butenos.</i>	<i>52</i>
<i>4.3.4. Selectividad del catalizador para hidrogenar BD y BY.</i>	<i>55</i>
<i>4.3.5. Incidencia de la pH_2 sobre la selectividad.</i>	<i>57</i>
<i>4.3.6. Incidencia de la temperatura sobre la selectividad.</i>	<i>64</i>
<i>4.4. Estimación de energías de activación .</i>	<i>72</i>
<i>4.5. Orden de reacción intrínseco del H_2 en la reacción de hidrogenación del BD.</i>	<i>75</i>
5. CONCLUSIONES.	78

CAPITULO IV

MODELOS CINÉTICOS Y DEL SISTEMA EXPERIMENTAL.

1. INTRODUCCIÓN.	80
2. MECANISMOS DE REACCIÓN.	81
3. EXPRESIONES CINÉTICAS.	93
<i>3.1 Análisis de los rasgos principales de las expresiones cinéticas.</i>	<i>99</i>

3.2 Comparación con las expresiones cinéticas del mecanismo I.	102
4. BALANCES DE MATERIA EN EL INTERIOR DE LA PASTILLA DE CATALIZADOR.	105
5. BALANCES GLOBALES EN EL SISTEMA REACTIVO.	109
6. CONCLUSIONES.	112
APÉNDICE. Expresiones cinéticas para el mecanismo II.	113

CAPITULO V

ANÁLISIS DE REGRESIÓN DEL SISTEMA REACTIVO "B".

1. INTRODUCCIÓN.	129
2. HERRAMIENTAS DEL ANALISIS DE REGRESION.	131
3. DISCRIMINACIÓN DE MODELOS.	
3.1. Estimación de valores iniciales de los parámetros cinéticos.	135
3.2. Procedimiento de regresión.	144
3.3. Análisis de discriminación de modelos.	147
3.3.1. Resultados del ajuste de los modelos cinéticos.	149
3.3.2. Comparación de las Estimaciones Óptimas de los Parámetros Cinéticos.	150
3.3.3. Comparación de medidas de dispersión entre los datos experimentales y sus estimaciones.	157
4. EFECTOS DIFUSIONALES.	159
5. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.	161
5.1. Resultados de la regresión.	162
5.2. Verificación de la validez de los valores de energía de activación obtenidos.	168
6. CONCLUSIONES.	171
APÉNDICE. Valores experimentales y estimaciones provistas por el modelo "I".	173

CAPÍTULO VI

ANÁLISIS DE REGRESIÓN DEL SISTEMA REACTIVO "A".

1. INTRODUCCIÓN.	185
-------------------------	-----

2. DESCRIPCIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES QUE INCLUYEN AL 1-BUTINO COMO REACTIVO INSATURADO INICIAL.	186
3. ESTRATEGIA EMPLEADA EN EL ANÁLISIS DE REGRESIÓN.	188
4. ANÁLISIS DE REGRESIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES EN LA ZONA EN DONDE EL HIDRÓGENO ES EL REACTIVO LIMITANTE. OBTENCIÓN DEL PARÁMETRO ($f_e k_{10}/K_\eta$).	190
4.2. <i>Evaluación de la velocidad de reacción observada.</i>	191
4.3. <i>Análisis de regresión.</i>	191
4.4. <i>Resultados del análisis de regresión.</i>	192
4.5. <i>Efectos difusionales.</i>	195
5. ANÁLISIS DE REGRESIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES EN LA ZONA EN DONDE EL BY ES EL REACTIVO LIMITANTE. OBTENCIÓN DEL PARÁMETRO K_η.	196
5.1. <i>Modelo cinético.</i>	
5.2. <i>Evaluación de la velocidad de reacción observada.</i>	197
5.3. <i>Análisis de regresión.</i>	197
5.3.1. <i>Resultados de la regresión de los datos experimentales.</i>	198
6. VINCULACIÓN ENTRE LOS SISTEMAS REACTIVOS “B” Y “A”. OBTENCIÓN DEL PARÁMETRO CINÉTICO K_{BY} Y DEL FACTOR DE ACTIVIDAD DE LOS ENSAYOS QUE INCLUYEN AL BY.	
6.1. <i>Modelo Cinético.</i>	201
6.2. <i>Análisis de regresión.</i>	202
6.3. <i>Resultados del análisis de regresión.</i>	203
7. CONCLUSIONES.	208
APÉNDICE 1. Tratamiento para tiempos de reacción $t < t^*$.	209
APÉNDICE 2. Desarrollo de la formulación para $t > t^*$.	213
APÉNDICE 3. Resultados experimentales versus modelo regresionado para la zona $t < t^*$.	219
APÉNDICE 4. Resultados experimentales versus modelo regresionado para la zona $t > t^*$.	226

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES GENERALES 231

NOMENCLATURA 239

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 243

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN GENERAL

1. PRESENTACIÓN DEL TEMA

El tema de investigación de esta Tesis es el estudio de los procesos catalíticos de eliminación, por hidrot ratamiento, de determinados compuestos insaturados en cortes de hidrocarburos, esencialmente con cadena de cuatro carbonos, con el fin de obtener cortes de mayor valor comercial.

Estos cortes, principalmente de C₄, y eventualmente con fracciones de C₃, contienen fundamentalmente olefinas: 1-buteno, cis y trans 2-buteno, isobuteno. Asimismo, se encuentran diolefinas, como 1,3-butadieno, compuestos acetilénicos, como 1-butino y vinilacetileno y saturados como n-butano e isobutano. Cuando se encuentran fracciones de C₃ se pueden identificar propeno y propano. Dada la variada composición de la materia prima, y la amplia diversidad de sus usos potenciales, la implementación tecnológica del hidrorefinado catalítico involucra varios procesos y objetivos. En este estudio será considerado la hidrogenación selectiva de compuestos acetilénicos y 1,3-butadieno en cortes de C₄ ricos en n-butenos.

El objetivo es obtener corrientes libres de compuestos acetilénicos y 1,3-butadieno atendiendo al uso de los n-butenos como monómeros en la producción de polibutenos y al empleo de 1-buteno como comonómero en la fabricación de polietileno lineal de baja densidad. En estos procesos de polimerización, la presencia de compuestos acetilénicos y 1,3-butadieno debe reducirse a cantidades mínimas por requerimientos del proceso.

El problema de la hidrogenación selectiva consiste en obtener una conversión casi completa de acetilénicos y 1,3-butadieno, evitando la hidrogenación de los n-butenos o, en el caso en que la sustancia valiosa sea sólo el 1-buteno, que es el de interés directo en nuestro caso, evitando sus pérdidas tanto por hidrogenación como por isomerización.

El sistema de reacciones ocurrente se ilustra en la Figura 1. En este esquema no se ha incluido al isobuteno que pudiese existir, dado que los catalizadores de mayor difusión comercial, empleados en hidrot ratamientos selectivos, exhiben una actividad despreciable para la hidrogenación e isomerización esquelética del mismo. Por otra parte, en ciertos procesos el isobuteno es empleado previamente en la producción de MTBE. Se ha considerado al 1-butino como el único representante de los compuestos acetilénicos.

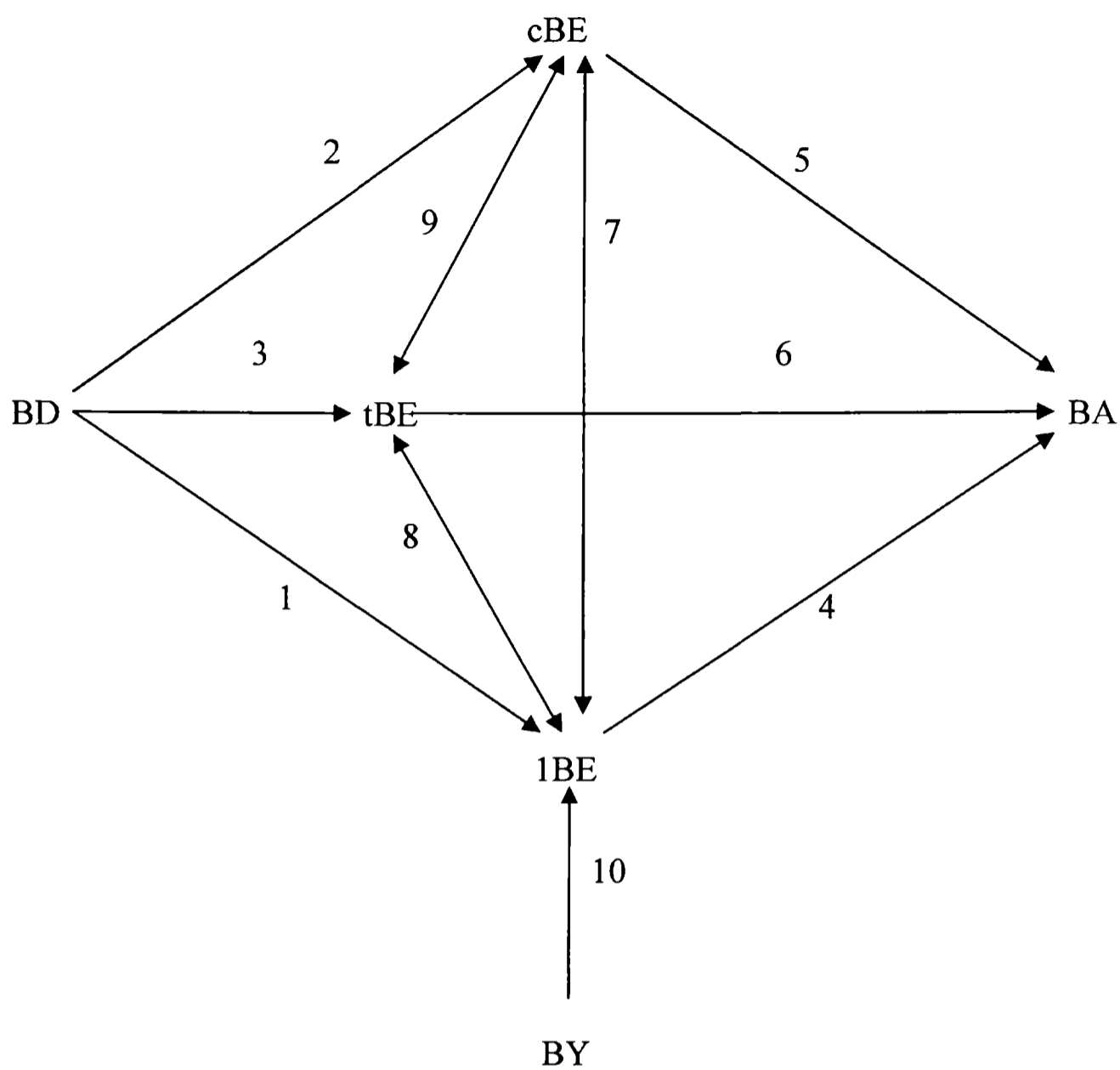


Fig. 1: Esquema de reacción propuesto.

Donde:

BD: 1,3-Butadieno

1BE: 1-Buteno

tBE: trans 2-Buteno

BY: 1-Butino

cBE: cis 2-Buteno

BA: Butano

2. GENERALIDADES DE LOS PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO DE CORTES DE C₃-C₄.

Aspectos Generales del Proceso

La difusión tecnológica de los procesos catalíticos de hidrogenación selectiva, para diferentes cortes de hidrocarburos desde C₂ a C₅ se ha incrementado y, paralelamente, se ha tornado más exigente en cuanto a los límites de impurezas permitidos. En la actualidad, es usual encontrar en las refinerías unidades para la purificación de cortes de C₄. En la Argentina, Repsol YPF posee tres procesos de hidrogenación selectiva, dos se encuentran en su Polo de Ensenada y el otro en el Polo de Lujan de Cuyo, destinados a la obtención de corrientes de butenos y de 1BE de alta pureza. La empresa PASA lleva a cabo un proceso de purificación catalítica de 1BE.

La hidrogenación selectiva ha reemplazado otros métodos de purificación por numerosas razones (Derrien, 1986):

- la separación del BD y acetilénicos de una mezcla de la fracción C₄ de hidrocarburos no es posible por simple destilación, puesto que todos los componentes hierven en un intervalo de temperaturas muy estrecho y algunos, además, forman mezclas azeotrópicas;
- se emplea la tecnología usual de lechos fijos a bajas temperaturas y presiones medias cuya operación es simple y requiere bajos costos de inversión y operativos;
- es un procedimiento eficiente dado que, prácticamente, no existen limitaciones termodinámicas para alcanzar los objetivos;
- el desarrollo de nuevos catalizadores ha permitido superar exigentes requisitos de pureza, manteniendo una operación estable durante un tiempo prolongado.

Las fuentes de corrientes ricas en n-butenos provienen de las operaciones de “cracking” térmico o catalítico de hidrocarburos (Boitiaux *et al.*, 1985a). La composición de las corrientes de C₄ depende del tipo de “cracking” del cual provienen. En particular, la corriente proveniente del cracking térmico posee un alto contenido de BD.

Esta composición y el objetivo general de la planta determinan los pasos a seguir para el tratamiento de la corriente y la obtención de cada compuesto. Cuando el contenido de BD en la corriente es alto, todos los procesos modernos para la separación de acetilénicos y BD se

basan en el principio físico de la destilación extractiva por adición de disolventes orgánicos a la corriente de C₄. Como disolvente para la destilación extractiva se utilizan principalmente acetona, furfural, acetonitrilo, dimetilacetamida, dimetilformamida y N-metilpirrolidona.

En los modernos procesos con disolventes, por ejemplo, dimetilformamida (Nippon Zeon, VEB Leuna) o la N-metilpirrolidona (BASF), la separación de alquinos es un paso parcial en el proceso total. En los más antiguos, principalmente desarrollados y empleados en los EE.UU., en que se utilizan como disolventes acetona, furfural (Phillips Petroleum) o acetonitrilo (Shell, UOP, Atlantic Richfield), se hace una separación previa de alquinos de la fracción C₄, por ejemplo, por hidrogenación parcial, necesaria para evitar la formación de resinas que interfieren.

De esta manera, se obtiene un primer refinado rico en butenos, siendo mayoritario el isobuteno. Para la situación de interés, de acuerdo al objetivo planteado en la Tesis, esta corriente es empleada para la producción de MTBE. Luego de este proceso, los compuestos de mayor valor en la corriente son los n-butenos, que constituyen aproximadamente un 70% molar de la misma. La hidrogenación selectiva de impurezas retenidas de los procesos anteriores, aproximadamente un 1 % molar de acetilénicos y BD, originará corrientes de 1BE de alta pureza. La obtención de 1BE y 2-butenos grado polímero requiere disminuir el contenido inicial de dichas impurezas a valores del orden de decenas de ppm.

Situación del mercado mundial de cortes C₄.

La demanda creciente de naftas y etileno ha provocado a nivel mundial problemas debido al incremento de los excedentes de las corrientes de C₄. Dentro de estos cortes, el BD es el que mayores inconvenientes trae aparejado, provocando una depreciación en los precios de estas corrientes. El BD se emplea en la fabricación de distintos tipos de cauchos sintéticos, estireno-butadieno, polibutadieno, siendo la principal aplicación la fabricación de neumáticos (White, C. Wm., 2005). Europa ha sido tradicionalmente un exportador de este producto químico, en tanto que los Estados Unidos ha sido importador del mismo. La solución a esta sobreoferta a nivel mundial es a menudo el reprocesamiento de la corriente C₄ en una operación de cracking, medida que resulta de bajo costo. Sin embargo, esta solución es de muy corto alcance dado que por este método se pierden paralelamente cantidades valiosas de isobuteno, utilizado como materia prima para la obtención de MTBE, y n-butenos, empleados en la obtención de polímeros o en los procesos de alquilación. En la actual situación del mercado mundial de C₄, la mejor opción es sin duda la hidrogenación selectiva, ya que el

isobuteno permanece prácticamente inerte durante el proceso y la distribución de butenos puede ser fácilmente modificada a favor de cualquiera de sus isómeros.

Catalizador

Los procesos de hidrorefinado, destinados a la hidrogenación selectiva, son llevados a cabo empleando catalizadores que aporten el requisito deseado de selectividad. Es reconocido en la literatura que, entre los elementos del Grupo VIII, el Pd es el agente más selectivo para la hidrogenación de compuestos acetilénicos y diolefinas (Bond *et al.*, 1962).

Específicamente, la habilidad del Pd para hidrogenar selectivamente a los compuestos acetilénicos y al BD en presencia de los n-butenos, se debe a la preferencia termodinámica del metal a adsorber los hidrocarburos insaturados de acuerdo al siguiente orden de estabilidad: BY, BD y n-butenos (Hub y Touroude, 1988). En consecuencia, pequeñas cantidades de BY y BD serán suficientes para inhibir la adsorción y reacción de los n-butenos.

Otra característica sobresaliente del Pd es su elevada actividad para la hidrogenación de hidrocarburos insaturados y para la hidro-isomerización de olefinas. Este comportamiento del Pd ofrece ventajas y desventajas para los procesos de hidrorefinado.

La elevada velocidad de hidrogenación de compuestos acetilénicos y BD es una característica positiva, pues permite conducir la purificación de corrientes de n-butenos a bajas temperaturas.

La facilidad de hidrogenación e hidro-isomerización del IBE es perjudicial por cuanto conduce a pérdidas importantes de la sustancia valiosa. A los fines de obtener una buena selectividad, manteniendo una elevada velocidad de hidrogenación de acetilénicos y BD, se recurre a modificar las propiedades electrónicas del Pd mediante la incorporación de un segundo metal (Hightower *et al.*, 1993; Miura *et al.*, 1993). La adición del segundo metal, además de promover la selectividad del catalizador, tiene por finalidad mejorar ciertas falencias del Pd tales como: sensibilidad al envenenamiento, formación de oligómeros, pérdida de metal activo por formación de complejos hiperestables con sustancias acetilénicas que lo desprenden del soporte (Boitiaux *et al.*, 1985a).

La elevada velocidad de las reacciones del proceso puede, eventualmente, conducir al desarrollo de significativos gradientes de concentración en la pastilla catalítica, deteriorando severamente la selectividad observada. Por ello, los catalizadores comerciales son fabricados con un bajo contenido de metal activo, con el cual se impregna sólo una delgada capa situada sobre la superficie externa de la pastilla. Estas características fueron observadas en todos los

catalizadores comerciales disponibles. Éstos presentan capas activas con espesores entre 70-300 μm , y contenidos de Pd de 0.3 – 0.05 % en peso.

En procesos destinados a la obtención de naftas, puede ser preferida la hidroisomerización de 1BE a 2-butenos dado que estos últimos dan productos con alto número de octanos. Este objetivo se puede conseguir modificando cuidadosamente la acidez del soporte, Al_2O_3 (Derrien *et al.*, 1974; Kronig, 1970). Alternativamente, puede recurrirse a una pre-sulfuración del catalizador, reduciendo la actividad hidrogenante, por lo que se ve incrementada la selectividad hacia la producción de 2-butenos.

Estudios cinéticos

La revisión de la información cinética se limitó esencialmente a catalizadores en los cuales el material activo principal es el Pd.

Si bien en la bibliografía existen numerosas referencias sobre hidrogenación selectiva de compuestos insaturados (Bond y Wells, 1963; Reinig *et al.*, 1991; Molnár *et al.*, 2001; Goetz *et al.*, 2001), incluyendo estudios cinéticos (Kripylo *et al.*, 1975; Boitiaux *et al.*, 1985; Goetz *et al.*, 1996; Goetz *et al.*, 1997; Schäfer *et al.*, 2000, Seth *et al.*, 2007), no se conoce en bibliografía un estudio completo que permita cuantificar simultáneamente las velocidades del conjunto de las reacciones ocurrentes en un proceso de purificación de cortes C_4 , en condiciones de interés industrial. Sin embargo, al recurrir como antecedente a aquellos estudios que analizaron parcialmente el esquema mencionado o que brindan una información parcial, se encuentra una valiosa fuente de información que sirve como punto de partida para abordar este estudio.

Entre los estudios cinéticos que emplean como punto de partida el BD se puede mencionar el de Kripylo *et al.*, (1975), quienes estudiaron la hidrogenación de BD en fase gaseosa sobre un catalizador comercial de Pd. A partir de la proposición de un mecanismo catalítico derivaron una expresión cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood, y evaluaron los parámetros cinéticos de la misma. Esta información, restringida a la velocidad de consumo de BD, fue obtenida en un rango de temperatura, 60 – 160 $^\circ\text{C}$, muy superior al habitual de los procesos industriales.

La descripción más general encontrada en bibliografía, aunque no la más pormenorizada, fue dada por Boitiaux *et al.*, (1985), quienes presentan un esquema global del sistema de reacciones y expresiones cinéticas del tipo Langmuir-Hinshelwood. Si bien el

esquema propuesto ha sido útil para ciertos análisis (Vergel *et al.*, 1995), el mismo tiene limitaciones. La funcionalidad de las velocidades de reacción con la concentración de H₂ no resulta consistente (Bressa *et al.*, 2003); no se informan los valores individuales de los parámetros cinéticos, sino valores relativos y, finalmente, no están incluidas las reacciones de hidrogenación de acetilénicos.

Por su parte, Goetz *et al.*, (1996); Goetz *et al.*, (1997) investigaron la hidrogenación de BD sobre catalizadores de Pd a 0 °C, determinando parámetros cinéticos relativos correspondientes a las reacciones del BD y de los n-butenos, cuyas expresiones fueron derivadas de un detallado mecanismo de reacción. En estos trabajos no se estudió la influencia de la temperatura, empleándose catalizadores de laboratorio, con y sin el agregado de un segundo metal, en este caso Pb.

Schäfer *et al.*, (2000) estudiaron la hidrogenación de BD y mezclas de BY y BD en fase líquida y gaseosa sobre un catalizador de Pd de tipo "egg-shell". Las temperaturas de trabajo se ubican entre 60 – 80 °C. El trabajo está orientado preferentemente a relacionar las velocidades de reacción entre BY y BD, una relación que es de crucial importancia en una etapa previa a la aquí considerada dentro del proceso global de aprovechamiento de cortes C₄. Se verifica claramente, a partir de los resultados en fase líquida, que el BY reacciona antes que el BD, alcanzando una conversión total cuando la conversión del BD no ha llegado al 50%, dependiendo este valor de la presión parcial de H₂. Aunque hay cierta información sobre el comportamiento cinético del sistema, particularmente órdenes de reacción, no se presenta un conjunto consistente de expresiones cinéticas y sus parámetros.

Por último, Seth *et al.*, (2007) realizan un estudio cinético en fase líquida para la hidrogenación selectiva de BD en presencia de isobuteno. El modelo cinético propuesto es una versión simplificada de las expresiones cinéticas del tipo Langmuir-Hinshelwood. El empleo de una expresión cinética empírica para la reacción de hidrogenación del isobuteno, que prevé una dependencia exponencial con la concentración de BD, permite reducir el conjunto de parámetros, correspondientes a cada una de las constantes de adsorción de los hidrocarburos insaturados, a un único parámetro. Sin embargo, la validez de este modelo cinético simplificado queda restringida al rango de condiciones experimentales a las que fueron determinados los parámetros. Por otro lado, no se informan valores de intervalos de confianza de los parámetros cinéticos estimados.

Unidades de Reacción Industriales: tipos de reactor y condiciones operativas

La mayoría de las tecnologías comerciales actuales de hidrogenación selectiva, particularmente para corrientes de C₄, involucran reactores catalíticos de lecho fijo con flujo bifásico de vapor y líquido en cocorriente ascendente o descendente (Derrien, 1986; Vergel *et al.*, 1995; Bressa *et al.*, 1998; Mc Clung *et al.*, 2002).

En un comienzo, se emplearon catalizadores de Ni o Cu con baja actividad hidrogenante, motivo por el cual los procesos se implementaron a altas temperaturas y en fase gaseosa. El empleo de catalizadores de base Pd, de elevada actividad, permite llevar a cabo el proceso en condiciones moderadas de presión y temperatura, y operando en fase líquida, lo cual ofrece importantes ventajas. Por un lado, evita los costos de energía asociados a la evaporación de la alimentación líquida y posterior condensación del efluente. Por otra parte, la fase líquida lava la superficie catalítica disminuyendo la formación de oligómeros sobre la misma (Boitiaux *et al.*, 1985a).

La operación se lleva a cabo en el intervalo de temperatura, 25 – 65 °C, correspondiendo la menor temperatura al inicio de un ciclo operativo en el cual el catalizador no ha sufrido prácticamente efectos de desactivación, y presiones moderadas del orden de 10 atm-20 atm.

En tales condiciones, la mezcla reactiva se compone de una fase líquida, en la cual predominan los C₄, con H₂ disuelto, y una fase vapor formada mayoritariamente por H₂, pero que contiene una apreciable cantidad de C₄ debido a la volatilidad de los mismos. Las cantidades alimentadas de H₂ son muy bajas respecto a las del conjunto de hidrocarburos, debido a que las impurezas que se busca hidrogenar están presentes en contenidos del orden de 10⁴ ppm. En consecuencia, la relación másica de fase líquida a vapor resulta elevada, motivo por el cual la mayor proporción de hidrocarburos es transportada en la fase líquida.

Las dos Unidades de Hidrogenación Selectiva de cortes C₄ del Polo Petroquímico de Ensenada, presentan las características descritas. Se diferencian en el sentido del flujo, ya que una opera con el flujo bifásico en cocorriente descendente y otra con el flujo bifásico en cocorriente ascendente, en las características del corte alimentado (esencialmente isobuteno), y en el objetivo final del proceso, ya que en un caso se busca eliminar impurezas, pero sin importar si varía o no la relación entre las olefinas, mientras que en el otro caso (purificación de 1BE) se busca adicionalmente que no se produzca la isomerización del 1BE, por lo que se requiere un mayor nivel de selectividad.

3. ANTECEDENTES DEL GRUPO DE TRABAJO

Los antecedentes más relevantes sobre estudios cinéticos, cuya información es de mayor utilidad para el desarrollo de esta Tesis, se encuentran en el grupo de trabajo, el cual cuenta con una experiencia importante en el estudio de esta temática, concretada en dos Tesis Doctorales ya presentadas.

Una de las Tesis Doctorales corresponde al Dr. Bressa (2001), quien realizó los estudios cinéticos en fase gaseosa. En su estudio experimental empleó un catalizador comercial, trabajando entre -8 y 30 °C, en fase gaseosa y con 1BE como punto de partida. En el trabajo se analizaron los mecanismos de reacción, se postularon las expresiones cinéticas y se obtuvieron los parámetros cinéticos de las reacciones de isomerización entre los n-butenos y las reacciones de hidrogenación de los mismos a BA. Dada la magnitud de este trabajo, constituye un punto de referencia para el desarrollo de esta tesis.

La restante Tesis Doctoral corresponde al Dr. Ardiaca (2002), cuyos estudios fueron efectuados en fase líquida. Parte de su objeto de estudio fue la hidrogenación selectiva de una mezcla de BD y 1BE, utilizando un catalizador comercial y en condiciones de presión y temperatura similares a las utilizadas en el proceso industrial. Las condiciones de operación que empleó fueron: una única temperatura, 40°C, y presiones parciales de hidrógeno desde 1 atm hasta 3.2 atm. En el trabajo se analizó un mecanismo de reacción, se postularon las expresiones cinéticas y se obtuvieron los parámetros cinéticos de las reacciones de hidrogenación del BD, isomerización entre los n-butenos y las reacciones de hidrogenación de los mismos a BA. Por otra parte, desarrolló el equipo experimental, el cual fue empleado con modificaciones en la presente Tesis. Asimismo, estudió y evaluó el comportamiento de distintos catalizadores comerciales en base a Pd. Por lo tanto, este estudio es un punto de partida para el desarrollo de la Tesis.

4. OBJETIVOS

El presente trabajo de Tesis se inició en el marco de un Proyecto de Investigación referente a la simulación matemática de reactores industriales de lecho fijo con flujo bifásico de vapor y líquido, aplicados al hidrotratamiento de cortes de C_4 . En consecuencia, el objetivo final de la línea de trabajo es obtener un simulador de un reactor industrial de purificación de 1BE en una corriente de C_4 . Para alcanzar este fin se han seguido esencialmente dos caminos: la modelización del reactor trifásico y un estudio experimental para desarrollar un esquema cinético y las expresiones de velocidad de reacción factibles de ser incorporadas en el modelo del reactor.

A partir de la revisión de la bibliografía y teniendo en cuenta la tarea previa del grupo de trabajo, se fijó como objetivo general de esta Tesis estudiar la *Cinética de la hidrogenación catalítica selectiva de 1-butino y 1,3-butadieno en presencia de n-butenos*.

Teniendo en cuenta que esta Tesis constituye una etapa dentro del marco general del Proyecto de Investigación se fijaron como objetivos particulares:

- El estudio del comportamiento cinético del BY.
- El efecto de la Temperatura en el sistema reactivo.
- Ampliar el rango de composiciones de trabajo de las olefinas.
- Ampliar el rango de operación de la presión parcial de H_2 .
- Avanzar en el análisis de los mecanismos de reacción y en el desarrollo de expresiones cinéticas para las velocidades de reacción del sistema estudiado incorporando la hidrogenación del BY.
- Proponer mecanismos de reacción alternativos para la hidrogenación del BD.
- Determinación de los parámetros cinéticos para los dos modelos cinéticos propuestos.
- Análisis de discriminación entre los dos modelos cinéticos.

5. ESTRUCTURA DE LA TESIS

En el Capítulo II, se desarrollará la descripción detallada del equipo experimental, donde se delinearán los aspectos experimentales involucrados en los ensayos. Además se describe el protocolo utilizado para llevar a cabo los mismos.

El Capítulo III estará enteramente dedicado al análisis y discusión de los resultados obtenidos, con diferentes objetivos en los ensayos experimentales. En primer lugar se realiza una pequeña revisión de los trabajos previos, la cual fue determinante en el diseño de los ensayos. La siguiente etapa es describir las condiciones operativas, y analizar los resultados experimentales, destacando las tendencias generales de los mismos.

En el Capítulo IV, se presentará el conjunto de expresiones resultantes de los modelos propuestos a nivel del sitio catalítico, del poro del catalizador y del balance global del sistema experimental. Esta formulación será necesaria para llevar adelante el análisis cuantitativo de los resultados experimentales. Se postulan los mecanismos de reacción del sistema reactivo representado en la Fig. 1 y se derivan las expresiones cinéticas. El desarrollo de su procedimiento de deducción aparece en el Apéndice. Conjuntamente, se realizará el análisis de las expresiones obtenidas, confrontando sus principales características con las presentadas por los resultados experimentales. Por otra parte, reconociendo la influencia significativa de la resistencia a la transferencia de materia en el interior de la pastilla, y teniendo en cuenta que la información experimental corresponde a la variación de la composición del seno de la fase líquida, se plantean los balances de materia correspondientes.

En el Capítulo V, se expondrá un análisis cuantitativo de una serie de ensayos, donde sólo intervienen el BD y las olefinas. Este sistema de reacción se denominará sistema reactivo “B”. En el esquema de la Fig. 1, queda excluida la reacción de hidrogenación del BY. El objetivo principal es realizar un análisis de discriminación entre los dos modelos cinéticos presentados en el Capítulo IV para la reacción de hidrogenación del BD y obtener, a través de la regresión de dichos datos, los parámetros de las expresiones cinéticas. Se realiza una presentación de los criterios y herramientas de regresión empleados para ajustar los parámetros cinéticos del modelo.

Seguidamente, en el Capítulo VI, se presentará un conjunto de ensayos en los que el BY aparece como reactivo insaturado desde el inicio de la reacción. La reacción de hidrogenación del BY constituye el denominado sistema reactivo “A”. Sobre él se realiza un análisis cuantitativo para obtener los parámetros cinéticos. Para la evaluación de la velocidad de

reacción observada del BY, se llevará adelante una estrategia de regresión que implica la división en básicamente en tres etapas. En la primera etapa, se estudia la zona en donde el reactivo limitante es el H_2 , siendo la hidrogenación del BY la única reacción que se produce. Se llega a plantear una solución analítica para la velocidad observada de reacción. En la segunda etapa, se analiza la zona donde el reactivo limitante es el BY, y se requiere de un tratamiento numérico que contemple además las reacciones de los n-butenos. En los Apéndices se expone la formulación y los procedimientos para la resolución de ambas etapas. Finalmente, se analiza conjuntamente la totalidad del sistema reactivo, con lo cual se logra la vinculación con el sistema reactivo “ \mathcal{B} ” analizado en el Capítulo V. Se presentan brevemente los criterios y herramientas de regresión empleados para ajustar los parámetros cinéticos del modelo.

Para concluir, en el Capítulo VII, se reseñan los principales logros resultantes de esta Tesis.

CAPÍTULO II

UNIDAD DE ENSAYOS CINÉTICOS Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describirán todos los aspectos relacionados con la unidad de ensayos cinéticos y sus componentes, así como el procedimiento experimental llevado adelante.

Dada la complejidad del sistema en el cual se realizaron los ensayos, se comienza el desarrollo del capítulo por las partes constructivas consideradas más importantes. Luego se realiza un tratamiento más detallado del equipamiento empleado.

También se hace una descripción de las líneas de alimentación, haciendo una diferenciación entre las correspondientes a las de los hidrocarburos, las cuales operan en forma discontinua, y la del H_2 , el cual se alimenta en forma continua. Adicionalmente se describen las líneas de alimentación de las sustancias no reactivas utilizadas durante la operación del equipo.

Seguidamente, se enumeran las características del catalizador de Pd empleado en los ensayos cinéticos.

Se detallará el procedimiento con el cual se llevaron a cabo los ensayos experimentales y los de análisis de las muestras líquidas y gaseosas obtenidas durante el desarrollo de cada corrida experimental.

El sistema y el procedimiento experimental constituyeron un aspecto muy importante en el desarrollo del programa de actividades de este estudio. Esto se debió a las diversas modificaciones constructivas que hubo que realizar sobre el equipo original para adaptarlo a las distintas condiciones operativas requeridas, así como a los distintos cambios en el protocolo experimental con el propósito de lograr reproducibilidad en los ensayos realizados.

Por último, se expondrá información de trabajos previos del grupo de investigación respecto de los efectos de transporte en el sistema experimental.

2. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL

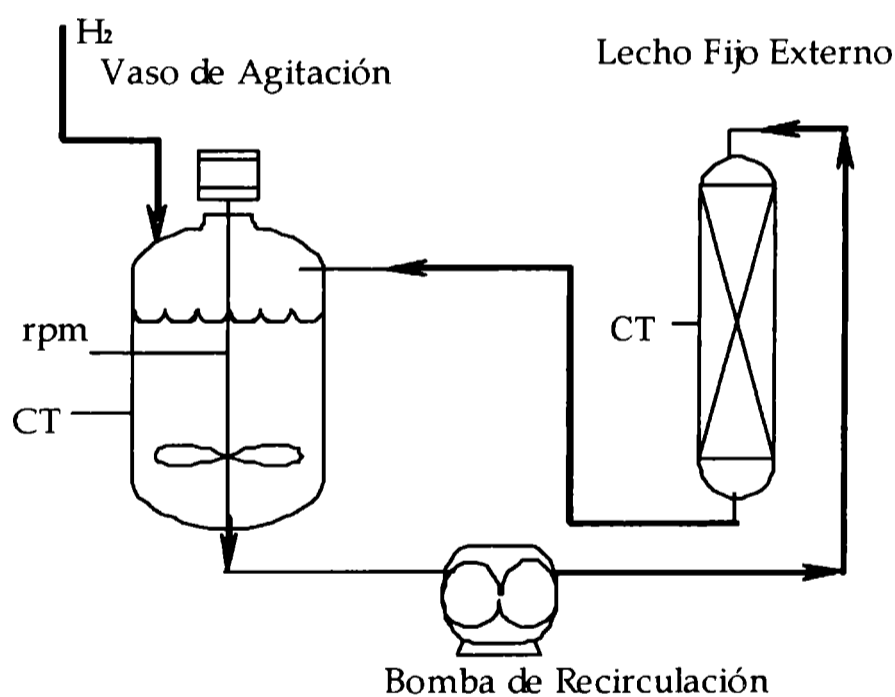
2.1 Generalidades

Para introducir la descripción del mismo, se brinda un esquema en la Fig. 1, donde solo aparecen los componentes principales.

El componente primario es un tanque (vaso de agitación) de 100 ml de capacidad nominal, con una turbina impulsada mecánicamente. Este tanque aloja el lote de mezcla reactiva de hidrocarburos y se encuentra conectado a una línea de suministro de H_2 .

Las reacciones se llevan a cabo en un lecho externo al tanque agitado, donde se encuentra alojado el catalizador, existiendo recirculación de la mezcla reactiva entre ambos.

En este esquema, las funciones del tanque agitado son: alojar la mayor cantidad del lote reactivo, permitir la saturación del mismo con H_2 y el control de la temperatura.



CT: Control de Temperatura
rpm: Control de velocidad de agitación

Fig. 1: Esquema básico del equipo experimental.

Un esquema global del equipo se proporciona en la Fig. 2. En primer lugar se describirán los componentes del circuito de recirculación (Fig.1) y luego los correspondientes a las sustancias empleadas, las líneas de alimentación, y el catalizador utilizado.

2.2. Componentes del circuito de recirculación

2.2.1. Tanque agitado, sus accesorios y su instrumentación

El tanque agitado empleado corresponde a un vaso de 100 ml de capacidad nominal, fabricado por Autoclave Engineers. El sistema está compuesto por el vaso y sus elementos internos, una manta de calefacción, el cabezal superior, el dispositivo de acople magnético del agitador, el motor de impulsión y una torre de control para la velocidad de rotación y para la temperatura.

El vaso con el que se trabajó en este estudio fue construido en aluminio y conserva las características esenciales del vaso original, pero con modificaciones que permiten la extracción de una corriente líquida en su base. El esquema del mismo, sus elementos internos, así como sus dimensiones principales se pueden apreciar en la Fig. 3.

La aspiración de la bomba del circuito de recirculación corresponde a la salida de la base del vaso. El disco que se indica en la Fig. 3 es perforado, permitiendo distribuir la aspiración sobre una superficie importante que evita la succión de burbujas.

Un esquema de la turbina de impulsión con sus dimensiones se muestra en la Fig. 4. El eje de la turbina es hueco (Fig. 5) y presenta dos orificios laterales, uno superior, por sobre el nivel de líquido, y uno inferior, al nivel de los dos discos sobre los que se montan las paletas. Al rotar la turbina, ambos discos conforman una cámara de depresión (por efecto de la fuerza centrífuga) con la consecuente aspiración del gas de la parte superior que es dispersado por el orificio inferior con un intenso burbujeo (acción que se esquematiza en la Fig. 5). Este es el mecanismo que permitirá mantener el líquido saturado con H_2 . La turbina es accionada a través de un acople magnético con el motor impulsor, cuya velocidad (hasta 3000 rpm) es medida por un dispositivo basado en el efecto Hall y controlada automáticamente por medio de la torre de control.

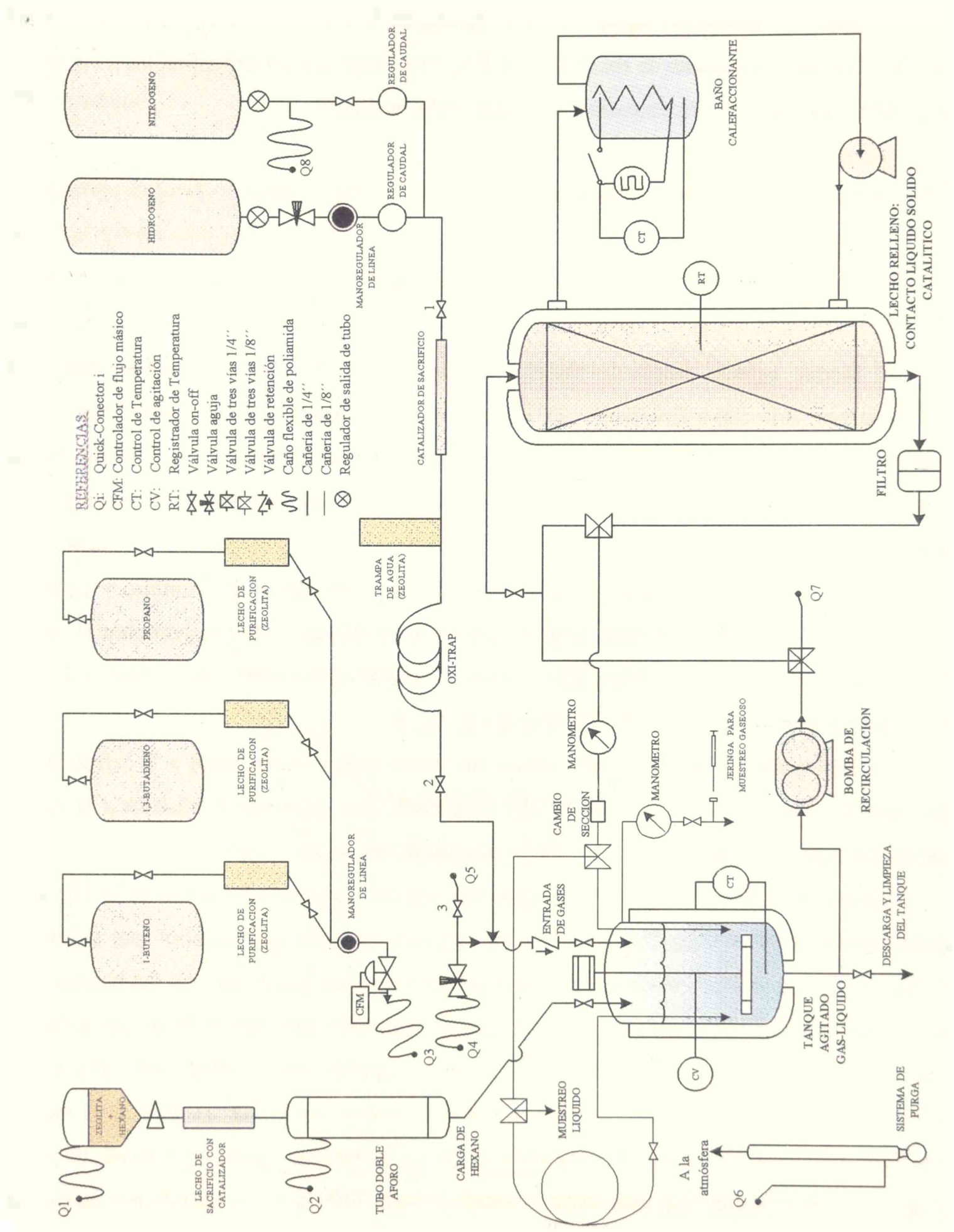


Fig. 2: Esquema global del equipo experimental

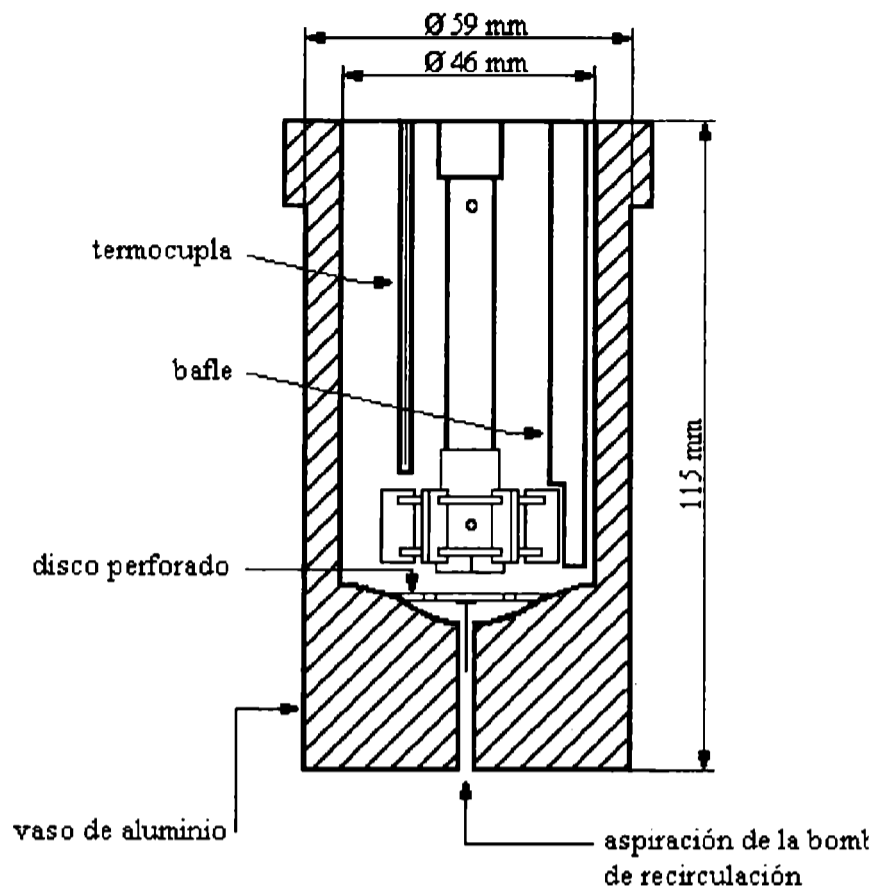


Fig. 3: Esquema del tanque agitado, elementos internos y dimensiones principales.

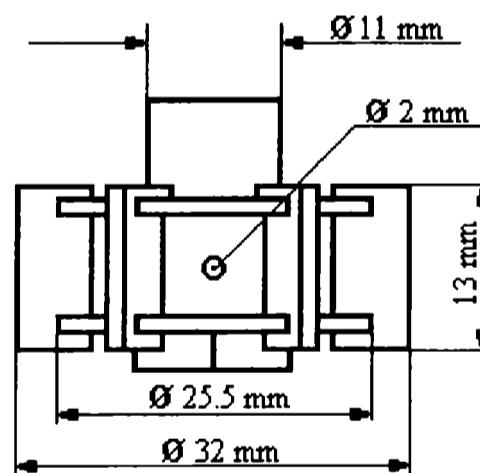


Fig. 4: Vista frontal de la turbina de impulsión, dimensiones principales.

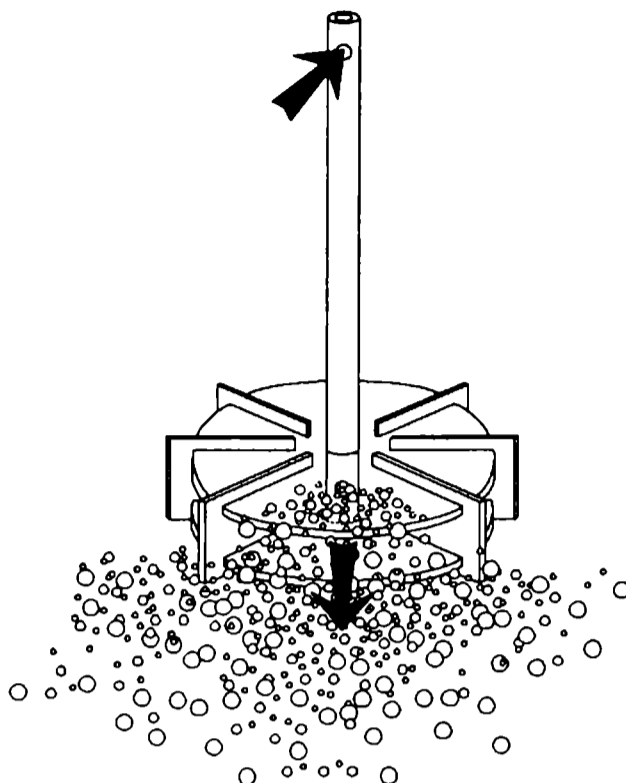


Fig. 5: Esquema de la dispersión de gas por el agitador.

La manta de cerámica refractaria que contiene en su interior una resistencia eléctrica permite la regulación de temperatura del líquido en el vaso, también a través de la torre de control.

Un serpentín en el interior del vaso (no indicado en la Fig. 3) permite la circulación de un fluido refrigerante para intercambio térmico.

Completa el conjunto de elementos internos del vaso un bafle vertical para impedir la formación de vórtices (Fig. 3).

El cabezal del vaso contiene las conexiones para el acceso de fluidos, extracción de muestras del vapor y sistema de seguridad (disco de ruptura).

2.2.2. Lecho para muestra de catalizador

El lecho para las muestras de catalizador esquematizado en la Fig. 1, consiste en un tubo de $\frac{1}{4}$ " nominal, de acero inoxidable de 0.55 cm de diámetro interno y 22 cm de longitud, provisto de una camisa para la circulación de fluido de intercambio y un filtro instalado a la salida del mismo.

En la operación normal el líquido fluye en forma descendente. Debido a los altos caudales recirculatorios, la temperatura en todo el interior del tubo (y particularmente en el lecho) puede considerarse uniforme. Esta temperatura es registrada por medio de una termocupla que se inserta en una vaina que alcanza el tercio superior del tubo. La misma debe resultar aproximadamente igual a la del vaso agitado, de manera de mantener las condiciones de saturación del H_2 y de favorecer la uniformidad de temperatura en el lecho. A tal fin se circula agua termostatzada (ver esquema en la Fig. 2) por la camisa y se mantiene el conjunto de tubo y camisa con aislación térmica.

El filtro a la salida del lecho (Fig. 2) tiene como objeto retener polvo que eventualmente se desprenda de las muestras de catalizador. Puesto que la cantidad de polvo acumulado no debe ser tal que tenga un efecto catalítico significativo, se controla la obstrucción del filtro, como se describe en la siguiente subsección.

La muestra de catalizador, del orden del gramo o menor, queda sostenida por el elemento filtrante y un lecho constituido por esferas de vidrio.

2.2.3. Bomba de recirculación, sistema de tuberías y toma de muestras

El elemento que completa el circuito es una microbomba rotativa de dos lóbulos con acople magnético (marca "All-Tech"). Se regula el caudal de líquido modificando la tensión de alimentación del motor de corriente continua que impulsa la bomba.

La velocidad de recirculación de la bomba debe ser tal que permita una diferencia de composición despreciable entre la entrada y salida del lecho catalítico y también que permita minimizar los efectos de transferencia de materia interparticular (efectos externos).

El valor operativo de caudal recirculatorio utilizado en los ensayos fue de alrededor de 700 ml/min.

El líquido aspirado del tanque agitado es bombeado a través del lecho y retorna al tanque por una de dos trayectorias alternativas, correspondientes a los tramos a la izquierda del punto "cambio de sección" en la Fig. 2, que se seleccionan mediante una válvula de tres vías.

La trayectoria directa es la de uso normal durante los ensayos, mientras que la trayectoria que contiene la válvula con la indicación "muestreo líquido" (Fig. 2) se emplea para la toma de muestras líquidas. A tal fin se desvía el retorno del caudal de recirculación permitiendo que el

mismo arrastre el contenido residual del rulo esquematizado en la Fig. 2. Esto se logra en alrededor de tres segundos, luego de lo cual se retoma la trayectoria directa y se cierra la válvula “on-off” en el extremo de trayectoria de toma de muestras. De esta manera queda un pequeño volumen de líquido atrapado entre la válvula de tres vías de selección y la “on-off”. La longitud del rulo es tal que dicho volumen permite cargar un tubo *Eppendorf* con la muestra líquida (aproximadamente 0.5 ml).

Se puede apreciar que el hecho de disponer el sistema de toma de muestras líquidas en el circuito de recirculación permite que el tiempo de reacción asignado a la muestra resulte muy preciso (la incertidumbre se reduce a los pocos segundos de desvío por la trayectoria de toma de muestra) y prácticamente no se pierda materia, porque se evita una acción de “purga” en la cámara de muestreo.

Las dos trayectorias alternativas están construidas con tuberías y accesorios de 1/8”, a diferencia del resto del circuito de recirculación constituido por elementos de 1/4”. Esta última medida se emplea para minimizar la pérdida de presión en el circuito, mientras que en las trayectorias de descarga se pretende minimizar el volumen del tramo de muestreo y para la trayectoria directa se pretende ocasionar una pérdida de carga tal que sea adecuadamente registrada por el manómetro a la derecha del punto “cambio de sección” en la Fig. 2. La diferencia de presión entre la lectura del mencionado manómetro y la del tanque agitado fue correlacionada con el caudal recirculatorio, lo que permite controlar que durante los ensayos el caudal se mantenga al nivel deseado. De no ser así, una disminución indica una oclusión del filtro instalado para retener el polvo de catalizador o un funcionamiento anómalo de la bomba.

Las tuberías y accesorios empleados en el sistema son de acero inoxidable o de poliamida.

Como se puede apreciar en la Fig. 2, el sistema de tuberías del circuito de recirculación permite un “by-pass” que, mediante la manipulación correcta de las válvulas, conduce la recirculación del contenido del tanque por una trayectoria que evita su pasaje por el reactor. Esta alternativa se emplea para que antes de poner en contacto la mezcla reactiva con el catalizador (inicio de la reacción) todo el circuito y sus elementos hayan alcanzado una temperatura uniforme (esta condición se alcanza independientemente para el lecho catalítico mediante el pasaje de agua termostalizada por su camisa).

Durante la operación también se extrae un cierto número de muestras de la fase vapor sobrenadante en el tanque, con el propósito principal de monitorear la fracción de H₂ y con ello

evaluar la constancia de su presión parcial. La extracción de las mismas se hace a través del cabezal del tanque agitado (Fig. 2), línea que también contiene el manómetro de lectura de la presión en el tanque.

En la Fig. 6 se muestra una foto general del equipamiento experimental. Se pueden distinguir de izquierda a derecha la torre de control de temperatura y de vueltas del agitador, el vaso agitado, la bomba de recirculación, el lecho fijo externo y el cromatógrafo.

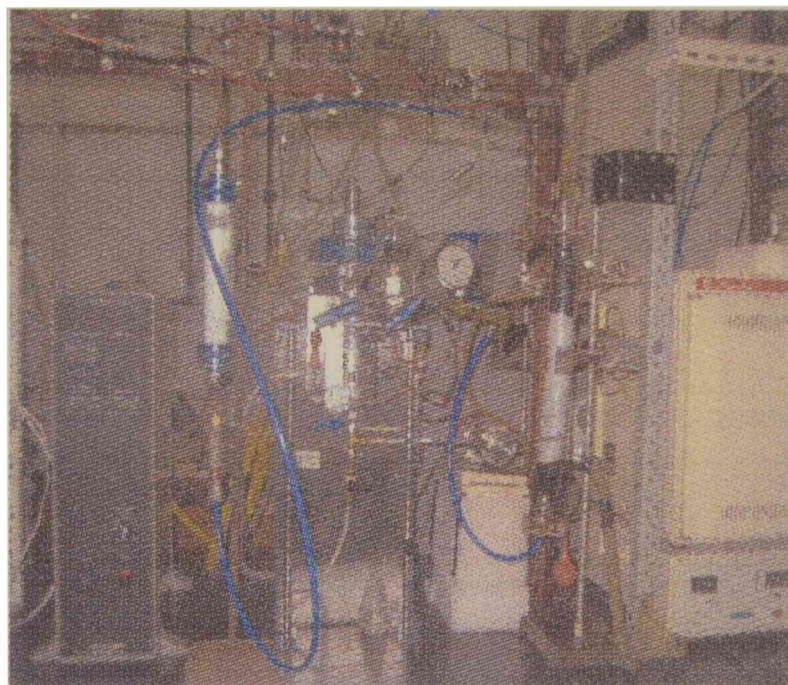


Fig. 6: Equipo experimental.

2.3 Catalizador

Se empleó un catalizador de geometría esférica con un depósito de Pd confinado en una delgada capa (tipo “egg-shell”), en su tamaño original de presentación comercial. Este catalizador había sido seleccionado por Ardiaca (2002) entre un conjunto de catalizadores comerciales. Las características del catalizador utilizado fueron realizadas como se describe en Bressa (2001), y se detallan en la Tabla 1.

Tabla 1: Características del catalizador comercial estudiado.

Geometría	esférica
Tipo	“cáscara de huevo”
Tamaño promedio	2.34 mm.
Área específica (BET)	71 m ² /gr.
Volumen de poro	0.6 cm ³ /gr.
Densidad, ρ_c	1.15 gr/cm ³ .
Metal activo	Paladio.
Contenido de Paladio	0.2 %p/p
Espesor de capa activa, L_{ac}	237 μ m.
Dispersión	27%
Área metálica	0.55 m ² /g
Fracción volumétrica de cáscara activa, f_v	0.4937

En la Fig. 7 se muestra una foto de un conjunto de pastillas del catalizador empleado seccionadas por la mitad. Se puede apreciar una corona circular oscura que corresponde a la cáscara activa impregnada con Pd.

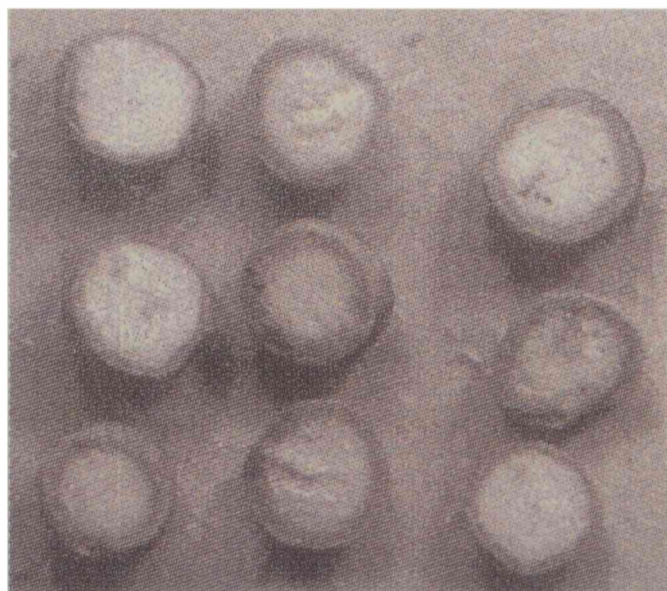


Fig. 7: Pastillas del catalizador comercial empleado.

2.4. Sustancias de trabajo

La operación del sistema, con respecto a la mezcla de hidrocarburos, se lleva a cabo en forma discontinua.

Los hidrocarburos no saturados empleados en los lotes a procesar fueron 1,3-butadieno (BD), 1-butino (BY), 1-buteno (1BE), cis-2-buteno (cBE) y trans-2-buteno (tBE), los cinco de calidad 99.0 %, provistos en cilindros de 1 kg como gas licuado.

Diferenciándose del resto de las sustancias participantes en la reacción, el H₂ constituye el único componente con adición sostenida. El mismo ingresa al sistema durante los ensayos en cantidades suficientes para mantener constante la presión total del sistema.

Para completar la solución de hidrocarburos se empleó n-hexano (97 % HPLC) como solvente inerte. El uso de un solvente líquido en condiciones ambientales facilita significativamente la carga inicial de las especies de trabajo (BD, BY, 1BE, cBE y tBE) y permite recoger muestras para análisis en estado líquido y mantenerlas (con las precauciones que se detallan en la sección 3.3.) hasta su procesamiento cromatográfico.

El último componente empleado para generar los lotes fue propano (calidad 99.99 %, provisto en cilindros como gas licuado). El mismo fue empleado para incrementar la presión parcial de los hidrocarburos en los ensayos donde se operó con presión parcial de H₂ del orden de 3 atm o inferiores, agregando inicialmente la cantidad necesaria para alcanzar una presión total de al menos 4 atm. Se requiere este nivel mínimo de presión total para la extracción de muestras para análisis. Por otra parte, puesto que la mayor cantidad de propano incorporado se encuentra disuelto en el líquido, la extracción de muestras de fase vapor no altera su proporción en la mezcla de hidrocarburos y tampoco lo hace la extracción de muestras líquidas. Por lo tanto, su fracción molar en el líquido se mantiene prácticamente constante durante el ensayo y consecuentemente su presión parcial. Ello permite, en definitiva, que la presión parcial de H₂ resulte esencialmente constante, debido al control de la presión total. Cabe comentar que el agregado de un gas con escasa solubilidad antes del inicio de la operación (por ejemplo N₂) para alcanzar la presión total fue desestimado, puesto que la cantidad total de materia extraída para los análisis al cabo de una experiencia resulta significativa, lo que conducía a disminuir la presión parcial de N₂ y aumentar la de H₂.

2.5. Líneas de alimentación

Las líneas de alimentación al sistema corresponden a los hidrocarburos componentes del lote reactivo (BD, BY, 1BE, cBE, tBE), solvente (n-hexano), propano y gases (H_2 y N_2). El N_2 (calidad 99.999 %) se emplea en la etapa previa de reducción del catalizador (sección 3.1.) y como gas inerte en operaciones de barrido del sistema.

Dado que estudios previos (Bressa, 2001) han demostrado que la presencia de vapor de agua, mientras se lleva a cabo la operación, ocasiona una pérdida de actividad del catalizador, se ha tenido especial precaución en eliminar su introducción en todas las líneas de alimentación. Asimismo, tampoco debe admitirse el ingreso de O_2 , dado que los materiales estudiados (Pd) catalizan la formación de agua a partir del H_2 presente en el sistema.

Se describen a continuación las principales características de cada línea de alimentación, cuyo esquema se proporciona en la Fig. 2.

2.5.1. Alimentación de gases, H_2 y N_2 . Purga del sistema

Las líneas de alimentación de H_2 y N_2 comparten un tramo común (Fig. 2) de los elementos de purificación, que secuencialmente en la dirección del flujo son:

- Lecho de sacrificio.
- Lecho de tamiz molecular de Zeolitas 4A (retención de humedad)
- Trampa de O_2 (óxido de manganeso) marca "All-Tech"

El lecho de sacrificio (constituido por las partículas de catalizador sin reducir) se instala para asistir a los restantes elementos, dado que cuando circulan H_2 y O_2 (como impureza) generan agua que queda adsorbida. Este lecho se recambia periódicamente, mientras que el tamiz molecular y la trampa de O_2 se regeneran.

El resto de los accesorios de las líneas de alimentación de gases, indicados en la Fig. 2, son convencionales.

El manoregulador en la línea de alimentación de H_2 es el elemento que permite controlar la presión total durante los ensayos, y por ende la presión parcial de H_2 .

La alimentación de gases cumple diversas funciones en la operación del sistema. Por un lado, permite el acceso de H_2 durante el ensayo. En segundo lugar, permite la purga de aire de todo el circuito de recirculación luego de que el mismo sea abierto, por ejemplo cuando se abre el tanque (para inspección) o el tubo para la muestra de catalizador (principalmente para la carga del mismo). Para este fin, la salida de los gases del sistema se realiza acoplando los conectores Q7 y Q6 (Fig. 2). La totalidad de los elementos pueden purgarse accionando adecuadamente el conjunto de válvulas, lo que permite hacer circular los gases en el mismo sentido que el descrito para el líquido o en sentido inverso. La tercera función de los gases es generar una mezcla para la reducción “in situ” de las muestras de catalizador (ver sección 3.1.).

2.5.2. Alimentación de BD, BY, 1BE, cBE, tBE, propano

Estos componentes son extraídos de sus envases en fase vapor (en la Fig. 2 se encuentra graficado solo el tanque de alimentación de BD y de 1BE). A la salida de cada tubo se encuentra instalado un lecho de tamiz molecular 4A como trampa de humedad. Puesto que estos componentes nunca son alimentados simultáneamente, los mismos comparten un controlador de flujo másico (Fig. 2). La introducción de cualquiera de estos componentes al tanque agitado se realiza a través de los conectores rápidos Q3 y Q5 (Fig. 2).

2.5.3. Alimentación de n-hexano

Antes de cargar el n-hexano al tanque agitado se lo deja en la ampolla de decantación (Fig. 2) un tiempo mínimo de doce horas en contacto con tamiz molecular 4A, a fin de retener cualquier vestigio de H_2O , mientras que se hace pasar una corriente de H_2 con el objeto de eliminar aire. El tamiz molecular se regenera periódicamente. Asimismo, en su trayectoria hacia el tanque de saturación, el n-hexano atraviesa un lecho de sacrificio de catalizador, con el fin de retener impurezas.

La cantidad precisa de n-hexano a cargar al tanque se logra con el tubo de doble aforo esquematizado en la Fig. 2. La carga de este tubo desde la ampolla de decantación se realiza por gravedad, conectando ambos recipientes a través de los conectores rápidos Q1 y Q2 para desplazar el gas del tubo a la ampolla.

La carga al tanque agitado desde el tubo aforado también se realiza por gravedad; en este caso mediante los conectores rápidos Q2 y Q7 (Fig. 2) para desplazar el gas del tanque al tubo.

3. DESARROLLO DE LOS ENSAYOS

Cada ensayo puede llevarse a cabo con una muestra de catalizador ya instalada en el lecho fijo o bien con una nueva muestra. En este último caso debe llevarse a cabo una pre-reducción suave de la muestra y una evacuación de la humedad de la misma.

Se describen a continuación los procedimientos de reducción, de los ensayos propiamente dichos y del procedimiento de análisis.

3.1. Reducción del catalizador y tamaño de muestra

El catalizador comercial utilizado es reducido como parte del proceso de manufactura. Sin embargo, se aconseja, previo a su puesta en servicio, una etapa de reducción suave y eliminación de humedad “in situ”.

La temperatura de reducción recomendada es relativamente baja (50–150 °C) y tiene como objetivo eliminar una oxidación superficial de los microcristales dispersos en la capa activa del catalizador. Se emplearon las mismas condiciones para todos los ensayos, consistente en pasar una corriente gaseosa de 200 ml/min, con composición 50 % molar de N₂ y 50 % molar de H₂, a temperatura constante de 60 °C durante 9 hs. Este tiempo es conservativo y como tal se recomienda para asegurar la eliminación de humedad, más que para completar la reducción, la cual se lleva a cabo rápidamente.

Una vez instalada la muestra de catalizador en el reactor de lecho fijo, la operación de reducción suave se lleva a cabo alimentando la mezcla de H₂ y N₂ con la modalidad de purga descrita previamente (salida a través del acople Q6-Q7, Fig. 2), permitiendo un flujo inverso (flujo ascendente en el lecho) al de la recirculación de líquido.

La masa de las muestras de catalizador utilizada fue elegida de tal forma de poder realizar un correcto seguimiento del proceso, permitiendo los tiempos necesarios para la extracción de muestras, pero sin llegar a tiempos de reacción extremadamente largos (tiempos normales de reacción se consideran en el rango de 2 a 4 horas). De esta forma, y teniendo en cuenta que siempre se operó con un volumen de mezcla líquida de aproximadamente 100 ml, la cantidad de muestra de catalizador resultó entre 0,2 y 1,0 gramos.

3.2. Procedimiento para los ensayos cinéticos

Las etapas para realizar una experiencia son:

1. Barrido de todo el circuito de recirculación con H_2 o propano (este último si se planea operar con bajas presiones parciales de hidrógeno).
2. Admisión de n-hexano al tanque agitado.
3. Arranque de agitación y bomba de recirculación.
4. Aislamiento del tubo catalítico, recirculando el n-hexano por el by-pass del circuito.
5. Admisión de los reactivos de interés (BD, BY, 1BE, cBE, tBE) al tanque en forma secuencial.
6. Arranque del sistema de calefacción en el tanque y circulación de agua termostaticada por la camisa del lecho. Se alcanza temperatura de trabajo.
7. Admisión de propano al tanque hasta alcanzar presión parcial de hidrocarburos deseada.
8. Admisión de H_2 hasta alcanzar presión total de operación.
9. Toma de muestras iniciales en fase líquida y vapor.
10. Arranque del ensayo cinético (tiempo cero) derivando la recirculación por el reactor.
11. Toma de muestras a distintos tiempos de reacción según el programa estipulado.

Luego de finalizado el ensayo se descarga el líquido por la base del tanque, se barre todo el circuito con N_2 y se lo cierra con una sobre presión de este gas de alrededor de 2 atm (para evitar introducción de aire) hasta el siguiente ensayo.

Cabe mencionar que luego de cargar el n-hexano, se eleva la temperatura de la mezcla y se provoca un purgado por presurización-despresurización con H_2 , con el fin de eliminar eventuales impurezas volátiles del mismo.

3.3. Análisis de las muestras

El análisis de las muestras líquidas permite evaluar la evolución de la composición de la mezcla reactiva a lo largo del tiempo. Como se describe a continuación, cada análisis dura alrededor de 30 minutos, mientras que los intervalos de muestreo son entre 5 y 15 minutos. Por lo

tanto, las muestras extraídas se conservan a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, para minimizar la evaporación, hasta el momento de ser analizadas. Debe mencionarse que la eventual vaporización de cantidades pequeñas no resulta significativa, dado que la volatilidad de los reactantes, todos ellos C_4 's, es muy similar, por lo que su proporción relativa no resulta esencialmente alterada.

Para el análisis de las muestras líquidas se utilizó un cromatógrafo Shimadzu GC-8A con FID. El detector de ionización de llama se mantuvo a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. La separación de las especies de trabajo, BD, 1BE, n-butano (BA), cBE y tBE, se realizó sobre una columna rellena con ácido pícrico al 0.19 % sobre graphpac gc 80/100, de 7 pies de longitud y diámetro 1/8". La columna se mantuvo a temperatura ambiente hasta la aparición del último componente (BD). Dado que el n-hexano es fuertemente retenido por el relleno de la columna, el mismo eluye a muy altos tiempos. Para evitar estas demoras se trabajó invirtiendo el sentido de circulación del carrier (H_2 a aproximadamente 23 ml/min) y elevando la temperatura de la columna hasta $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (máxima temperatura de trabajo) mediante una rampa de $32\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. De esta manera el tiempo total insumido por análisis resulta de alrededor de 30 min.

Dado que cuando se empleaba la columna de ácido pícrico, el pico cromatográfico del BY se superponía con el correspondiente al BA, se utilizó otra columna adicional a la anterior, VZ-10, 60/80, 7 ft x 1/8" a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, usando N_2 como "carrier" a 30 ml/min. Del análisis cromatográfico con la columna VZ-10 se obtuvo el valor del cociente entre las cantidades de BA y cBE. Con este valor y las cantidades de cBE y la suma BY+BA obtenido del análisis con la columna de ácido pícrico, es posible el cálculo de la concentración de BY en la muestra.

En el trabajo con la columna VZ-10 se tuvieron las mismas consideraciones con respecto al n-hexano que las anteriormente nombradas para la columna de ácido pícrico.

Estos análisis son utilizados para determinar la proporción de compuestos de C_4 's entre sí y no la composición global, puesto que el n-hexano se encuentra en gran exceso, con lo que su medida es poco fiable o bien directamente satura la señal del detector. Para relacionar la información obtenida con la composición global del sistema se emplea la composición inicial y el hecho de que la suma de compuestos de C_4 's es conservativa.

La composición inicial del sistema se determina teniendo en cuenta las cantidades medidas que se introducen de n-hexano (se conoce su volumen) y las de las restantes especies de trabajo: 1BE, BD, BY, cBE, tBE y propano (se conocen en este último caso los caudales con los que son introducidas y el tiempo de carga de las mismas). Cuando se usa propano, se anota la presión

total alcanzada cuando se completa la carga de este componente. Finalmente, se anota la presión total alcanzada cuando se habilita el H_2 (que resulta igual a la presión total del ensayo). Con estos datos, y conociendo el volumen total del circuito de recirculación, es posible establecer las cantidades y composición tanto de la fase vapor como de la fase líquida, planteando el equilibrio de fases. Este cálculo fue realizado empleando la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong con reglas de mezclado MHSV (Dahl *et. al.*, 1991) y parámetros UNIFAC modificado (Larsen *et. al.*, 1987). Los resultados son reconfirmados con el análisis resultante de muestra en fase vapor antes de poner en contacto con el catalizador (el n-hexano se encuentra en fase vapor en proporciones adecuadas para su cuantificación cromatográfica). Cabe destacar que este cálculo proporciona el valor de fracción molar de H_2 disuelto en la fase líquida para las condiciones del ensayo.

Las muestras en fase vapor en el curso del ensayo cinético son procesadas en un cromatógrafo TC 10 con puente Wheastone, Teach Comp GC 1000 II, con detector de conductividad para monitorear la presión parcial de H_2 . Esta cantidad se la relaciona con la obtenida en idénticas condiciones con H_2 puro. El cociente, multiplicado por la presión total, permite evaluar la presión parcial de H_2 en el sistema. La constancia de presión parcial de H_2 resulta aceptable para la mayoría de los ensayos.

4. PROCESOS DE TRANSPORTE EXTERNOS Y VARIACIÓN DE COMPOSICIÓN A TRAVÉS DEL LECHO.

Existen en el proceso estudiado dos etapas de transferencia de materia cuya importancia ha sido evaluada experimentalmente por Ardiaca (2002). Por un lado, estudió la disolución de H_2 en el tanque agitado y, separadamente, la transferencia en el lecho catalítico desde el seno de la corriente a la superficie del catalizador.

La disolución de H_2 en el tanque agitado tiene lugar a través del proceso de dispersión del gas sobrenadante accionado por el diseño especial de la turbina (Capítulo II, sección 2.2). Por lo tanto un incremento de las rpm aumentará la capacidad de transferencia por incremento del área interfacial y, eventualmente, por un incremento del coeficiente global de transferencia.

Se estudió el sistema a dos diferentes velocidades de agitación, 500 rpm y 2000 rpm, concluyendo que la disolución de H_2 en el tanque agitado se produce a una velocidad suficientemente alta como para suponer la saturación de la solución líquida con H_2 .

En lo que respecta a la evaluación de las resistencias a la transferencia de materia desde la corriente recirculada a través del lecho fijo externo y la superficie externa de las pastillas, se realizaron dos ensayos con diferentes caudales recirculatorios en una relación de aproximadamente 7. Con el mismo propósito se empleó una correlación de bibliografía (Gunn, 1978) para estimar κ_j (coeficiente de transferencia de materia de la especie j entre la corriente de líquido y la superficie de catalizador) y de esta manera calcular la caída relativa de concentración de H_2 en la película líquida. A partir de los resultados obtenidos por ambos caminos, se concluyó que las limitaciones a la transferencia de materia hacia la superficie del catalizador no resulta una causa significativa para enmascarar la reacción en el interior de las pastillas. Sin embargo dichos efectos fueron incluidos en los análisis de regresión que se tratarán en los Capítulos V y VI. Asimismo, se demostró que el lecho catalítico opera bajo condiciones esencialmente uniformes de concentración entre la entrada y la salida, con lo cual el mismo siempre puede considerarse como operando con una composición uniforme de fase líquida.

Por otra parte, se demostró que los saltos térmicos entre el líquido y la superficie del catalizador resultan insignificantes por lo que no serán considerados en el análisis cualitativo de los resultados experimentales.

5. CONCLUSIONES

En este capítulo se ha descrito en detalle la configuración experimental definitiva y el procedimiento desarrollado para la ejecución de las experiencias.

Gran parte de los detalles del equipamiento y del procedimiento han sido originados por la necesidad de evitar la presencia de vapor de agua y de oxígeno que podría dar lugar la formación de agua.

Previamente, Ardiaca (2002) había elegido como la configuración experimental más apropiada el uso de un sistema con recirculación y lecho catalítico externo al tanque agitado (empleado como reservorio y para saturación de H_2). Posteriormente, la incorporación de nuevos reactivos insaturados implicó la readaptación del sistema experimental así como el acondicionamiento de columnas para los análisis cromatográficos.

En base a la información del trabajo de Ardiaca (2002) se sabe que tanto la disolución de H_2 en el tanque agitado como el intercambio de materia y calor en el lecho externo entre fluido y superficie de pastillas se producen a una velocidad tal que se puede suponer la saturación de la solución líquida con H_2 y ausencia de gradientes externos significativos en el lecho catalítico. Asimismo, éste opera bajo condiciones esencialmente uniformes de concentración entre la entrada y la salida del flujo recirculatorio.

CAPÍTULO III

DISEÑO DE LAS EXPERIENCIAS Y ANÁLISIS CUALITATIVO DE LOS RESULTADOS.

1. INTRODUCCIÓN

En este Capítulo se expondrán y analizarán los resultados obtenidos en los ensayos cinéticos de las reacciones de hidrogenación de BD, hidro-isomerización entre los n-butenos, hidrogenación de estos últimos a BA y la reacción de hidrogenación del BY.

El análisis en este Capítulo no será realizado empleando un criterio cuantitativo ya que sólo se pretende identificar las tendencias que muestra el sistema reaccionante desde un punto de vista cualitativo. Esto resultará de gran utilidad para alcanzar una comprensión del comportamiento del sistema y sus variables relevantes, y orientar el planteo de los mecanismos de reacción y los modelos cinéticos.

Primeramente se analizará información de trabajos previos del grupo de investigación orientados al estudio de la incidencia de la presión parcial de H₂ sobre la selectividad del sistema. Esta información es necesaria para el posterior análisis de los resultados experimentales.

Luego se describirán las pautas de trabajo experimental y el fenómeno de desactivación del catalizador.

Asimismo, se presentan ensayos cuyo objetivo fue analizar la selectividad entre distintas especies. Se estudió la selectividad entre los n-butenos formados a partir del BD, entre los n-butenos cuando se parte de alguna olefina y la competencia en la adsorción entre el BD y el BY.

Por otro lado se hicieron ensayos para poner de manifiesto el efecto de la presión parcial de H₂ y de la temperatura sobre la selectividad.

Se presentan, y analizan, los resultados de ensayos cuya finalidad fue poner de manifiesto la incidencia de la temperatura, para estimar energías de activación; y la de la presión parcial de H₂, para determinar órdenes de reacción.

Adicionalmente, se discutirán distintas alternativas en la operación de reactores industriales, en función de las principales conclusiones alcanzadas durante el desarrollo del Capítulo.

Dada la finalidad de este Capítulo, sólo será necesario recurrir al esquema de reacciones globales y a los estudios previos de selectividad del sistema a los fines de guiar la discusión.

2. ESQUEMA DE REACCIONES GLOBALES

El sistema global de reacciones se encuentra formado por seis especies hidrocarbonadas, dentro de las cuales encontramos una diolefina (BD), un acetilénico (BY), tres olefinas (1BE, cBE, tBE), y por último un hidrocarburo saturado (BA).

A partir de información propia y de bibliografía se llega a un esquema de diez reacciones globales involucradas en el sistema que es presentado en la Fig. 1.

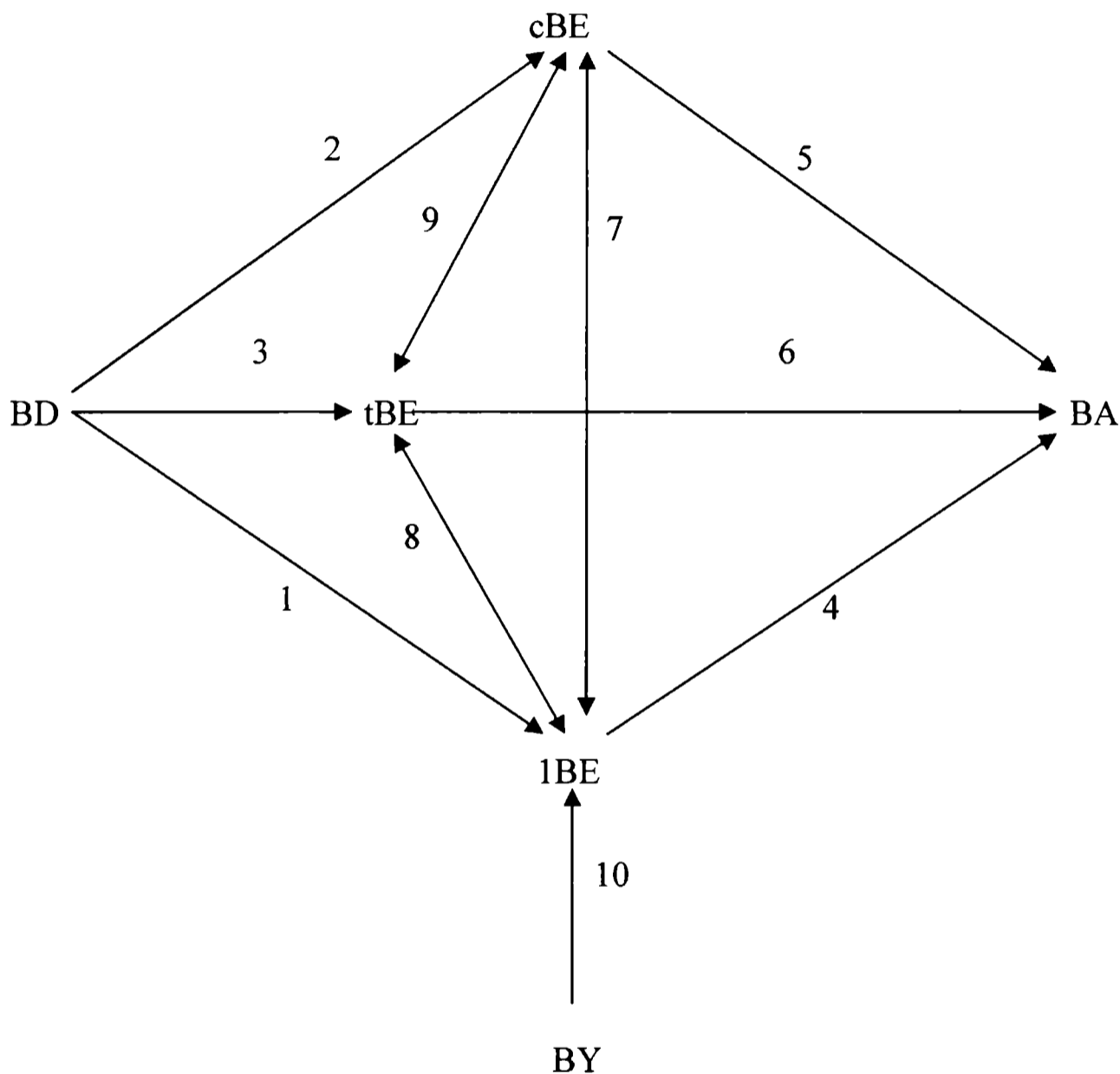


Fig. 1 Esquema de reacción propuesto.

Como se puede observar, la especie BD puede hidrogenarse irreversiblemente para producir los tres n-butenos, reacciones 1, 2 y 3 en la Fig. 1, mientras que el BY solo puede producir 1BE a partir de su hidrogenación irreversible, reacción 10. Siguiendo con el análisis de la figura, se observan las reacciones de isomerización reversible entre los tres n-butenos que, como se profundizará posteriormente, necesitan de la presencia de H₂; por lo tanto, son reacciones de hidro-isomerización. Las mismas están representadas por las reacciones

globales 7, 8 y 9 que corresponden a las hidro-isomerizaciones 1BE-cBE, 1BE-tBE y cBE-tBE, respectivamente.

El sistema concluye en las hidrogenaciones irreversibles de los tres n-butenos, formando BA, identificadas con 4, 5 y 6.

Se desestimó la formación directa de BA a partir de las hidrogenaciones del BD y BY, circunstancia informada frecuentemente en la bibliografía (Bond *et al.*, 1962) y confirmada en los ensayos propios.

3. PROCESOS DE TRANSPORTE INTERNO Y SU IMPACTO SOBRE LA SELECTIVIDAD.

Durante el análisis se indicarán las fracciones molares de la especie j en el interior de los poros con y_j . Para las fracciones molares en el seno de la fase líquida se empleará el símbolo x_j .

Ardiaca (2002) encontró una fuerte incidencia de la presión parcial de H_2 sobre la selectividad del sistema. Dado que la misma no podía justificarse a partir de las expresiones cinéticas, se consideró el impacto de los procesos de transporte interno sobre la selectividad. Así se demostró que existen severas restricciones difusionales en el interior de las pastillas de catalizador y, simultáneamente, que los materiales catalíticos muestran una alta selectividad intrínseca para la hidrogenación de BD, originadas por su alta capacidad de adsorción, que impide el acceso de los n-butenos a los sitios activos. En estas condiciones, la cantidad de H_2 disuelta, proporcional a su presión parcial de H_2 , p_{H_2} , cobra una importancia relevante, como se demuestra a partir de la observación de los esquemas de las Fig. 2.

Se definió una concentración, x_{BD}^* , (Fig. 2b) que es el valor específico que adquiere la fracción molar del BD en el seno de la fase fluida cuando los reactivos, H_2 y BD, se agotan simultáneamente en el interior de la capa activa.

A fin de evaluar x_{BD}^* , se consideró:

1. valores de concentración de BD tales que éste ejerza una inhibición prácticamente ideal a los restantes hidrocarburos.
2. a partir de la estequiometría de las reacciones 1-3 (Fig. 1), en cualquier punto de la capa activa se comprueba la igualdad de los flujos de ambas especies.
3. una ecuación tipo ley de Fick para representar los flujos de ambas especies.
4. altas resistencias difusionales, como para que al menos uno de los reactivos se agote antes de alcanzar el límite interno de la capa.
5. caso específico donde la relación de concentraciones en la superficie sea tal que ambos reactivos se agotan simultáneamente en un punto de la capa activa.

A partir de estas consideraciones se arribó a la siguiente expresión:

$$y_{BD}^S = (D_{H_2} / D_{BD}) y_{H_2}^S \quad (1)$$

donde D_j son los coeficientes de difusión efectivos e y_j^S las fracciones molares en la superficie de la capa activa.

Por otra parte, se comprobó (Capítulo II, sección 4) que pueden considerarse despreciables los efectos difusionales externos de materia, por lo cual se supuso $y_j^S = x_j$.

La cantidad de H_2 disuelta en la saturación verificó la Ley de Henry, dado que sigue una relación prácticamente lineal y casi independiente de la composición (debido a que en el sistema experimental la solución líquida contiene n-hexano en exceso):

$$x_{H_2} = H p_{H_2} \quad (2)$$

La constante de Henry, H , toma valores de $0.85 \cdot 10^{-3}$, $0.89 \cdot 10^{-3}$ y $0.97 \cdot 10^{-3}$, para temperaturas de 25 °C, 44 °C y 65°C respectivamente. Estas son las temperaturas medias y extremas del rango de trabajo estudiado. Podemos decir que la incidencia de la temperatura sobre H no es relevante.

A partir de las ecs. (1) y (2) se obtuvo la siguiente expresión para x_{BD}^* :

$$x_{BD}^* = (D_{H_2} / D_{BD}) H p_{H_2} \quad (3)$$

Se calculó la relación de los coeficientes de difusión moleculares evaluando las difusividades como la de los pares binarios de cada sustancia con n-hexano, dado el exceso de este componente en la solución líquida, obteniendo:

$$(D_{H_2} / D_{BD}) = 3.74 \quad (4)$$

A raíz de este análisis, se concluyó que para valores de $x_{BD} > x_{BD}^*$ el reactivo limitante resulta el H_2 y el BD inhibe las reacciones de los n-butenos, situación que se esquematiza en la Fig 2a. En cambio, cuando $x_{BD} < x_{BD}^*$ existe un exceso de H_2 y dado que el BD se extinguirá antes de alcanzar el límite interno de la capa activa, los n-butenos, en particular el 1BE, disponen de H_2 y centros activos para poder reaccionar, situación que se muestra en la Fig. 2c.

Al tiempo de reacción que corresponde a la concentración x_{BD}^* , se lo denominó t^* . Por lo tanto, a tiempos bajos de reacción, $t < t^*$, la superficie catalítica está casi saturada de BD, y se inhiben totalmente las reacciones de las olefinas. Al llegar a $t = t^*$ se cumple exactamente la ec. (1). Para $t > t^*$ el BD se agota antes que el H_2 , por lo tanto hacia el interior de la capa activa existen simultáneamente H_2 y sitios activos donde, ya sin la presencia de BD, pueden adsorberse, y así reaccionar, las olefinas.

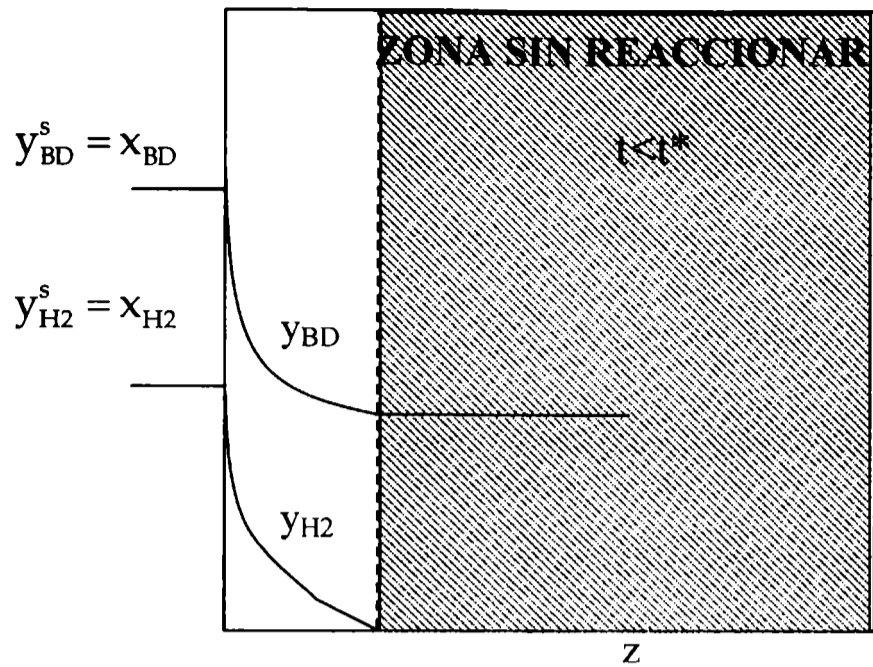


Fig. 2a: Perfiles de composición de BD y H₂ dentro de la pastilla catalítica para $t < t^*$.

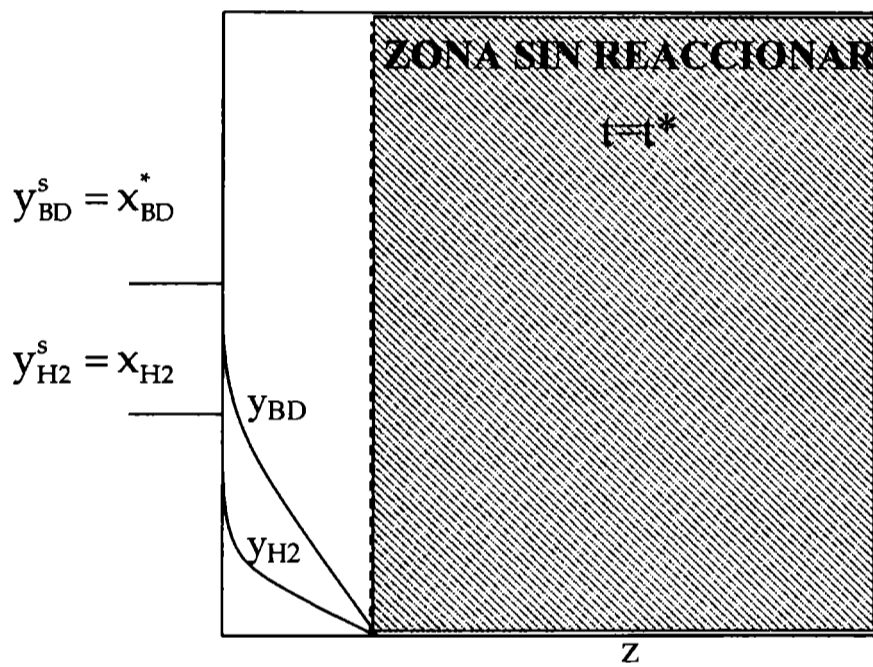


Fig. 2b: Perfiles de composición de BD y H₂ dentro de la pastilla catalítica para $t = t^*$.

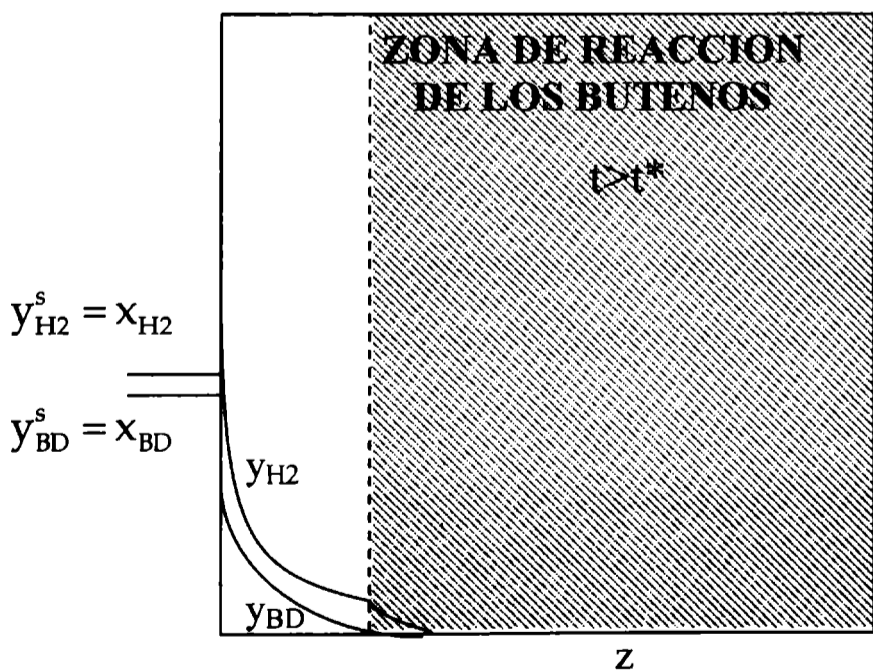


Fig. 2c: Perfiles de composición de BD y H₂ dentro de la pastilla catalítica para $t > t^*$.

4. DATOS EXPERIMENTALES

En las figuras siguientes, los datos experimentales de los distintos ensayos quedan caracterizados en las figuras mediante puntos. Las líneas continuas representan líneas de tendencia.

4.1. Procedimiento del trabajo experimental y desactivación del catalizador.

Con el objeto de facilitar la interpretación de los resultados experimentales, se presentarán las pautas de trabajo adoptadas.

A lo largo del trabajo, el conjunto de ensayos realizados con la misma muestra de catalizador se denominó *series*.

Las distintas series pueden diferir en el número de ensayos y en la masa de catalizador.

Se observó sistemáticamente que el primer ensayo de cada serie presentó una mayor actividad que los sucesivos. En particular, la diferencia de velocidades observables entre el primer y el segundo ensayo, llevados a cabo bajo iguales condiciones experimentales, fue del orden de 20-40 %. Este comportamiento es usual para muestras de catalizador virgen y puede deberse a un acondicionamiento de la superficie catalítica entre las condiciones de reducción (Capítulo II, sección 3.1) y las condiciones de reacción.

A partir del segundo ensayo, se comprobó que la actividad de las muestras sufre, en promedio, una cierta desactivación. Sin embargo, esta pérdida no demostró seguir un patrón definido. En rigor, en algunas de las series de ensayos prácticamente no se apreció ninguna caída de actividad.

Otras series de ensayos demostraron una lenta variación de actividad que al cabo de cuatro o cinco experiencias resultaba significativa, mientras que también se presentaron instancias de algún cambio más o menos brusco de un ensayo al siguiente, luego de lo cual la actividad no fue restituida.

A lo largo del desarrollo del programa experimental, se concibieron distintas hipótesis para explicar este fenómeno.

Se intentó el cambio de componentes, como el empleo de 1BE, BD y n-hexano de distintos proveedores o propano de distintas partidas, considerando la posibilidad de introducción de algún contaminante, pero los resultados no permitieron arribar a una conclusión sobre el problema en esta etapa inicial del programa experimental.

También se pensó que dado el carácter no sistemático de la variación de actividad, no se descartaba que modificaciones involuntarias en el procedimiento de los ensayos pudieran ocasionar el problema, aun teniendo en cuenta las precauciones necesarias para impedir el acceso de trazas de vapor de agua u O_2 en el sistema (Capítulo II, sección 2.5.1).

Sin embargo con el programa experimental ya avanzado se hicieron evidentes ciertas características que presentaba el fenómeno de desactivación del catalizador. Se notó que a partir del segundo ensayo no se observaron, en forma general, mayores problemas de actividad cuando se trabajó sólo con n-butenos. Tampoco hubo variaciones de actividad cuando se encontraba presente el BY. Ya sea que éste se encontrara sólo o junto al BD desde el inicio de la reacción, no hubo pérdida de actividad de ensayo a ensayo.

Por contraposición, se comprobó que la desactivación antes mencionada se verifica sólo cuando entre las especies de trabajo se encuentran presentes conjuntamente el BD y las olefinas.

Nos orientamos entonces, en acuerdo con la bibliografía, a atribuir este comportamiento a una sustancia adicionada al BD de alta pureza cuando es almacenado en tubos para su comercialización. Se trata de un estabilizador/inhibidor, generalmente 4-terc-butil catecol (TBC), (White, 2005). Éste impide las reacciones de polimerización indeseables del BD. Se supone que este compuesto inhibidor se adsorbe en el catalizador disminuyendo su actividad, tal como fue observado en la hidrogenación del estireno (Nijhuis *et al.*, 2003). Otros compuestos empleados como inhibidores de la polimerización han sido el ácido pícrico, compuestos nitroaromáticos (Gyöngyhalmi *et al.*, 1995), derivados de la quinona (hidroquinona, benzoquinona), naftoles, aminas (p-fenil-diamina, fenotiacina), (Nedez, 1997; Ham, 1967). Aparte de estos compuestos tradicionales existen otros derivados de estas familias que comercializan empresas como Aldrich Chemical Co., Ciba-Geigy Corporation or ChemFirst Fine Chemicals Inc. bajo diferentes nombres comerciales (Storey *et al.*, 2001).

A pesar de la distinta actividad observada entre los ensayos, se pudo poner en evidencia que la selectividad de los mismos permanecía inalterada. En la Fig. 3a se muestra la variación de la concentración del BD y del BA, para dos ensayos que corresponden a series diferentes. Se representan únicamente estas dos especies para simplificar la interpretación de la figura. Las condiciones operativas a las que se llevaron adelante ambos ensayos eran las mismas. Sin embargo se puede observar que la actividad de las mismas es diferente, dado que, las curvas de cada especie se encuentran desplazadas de un ensayo a otro y las pendientes son diferentes.

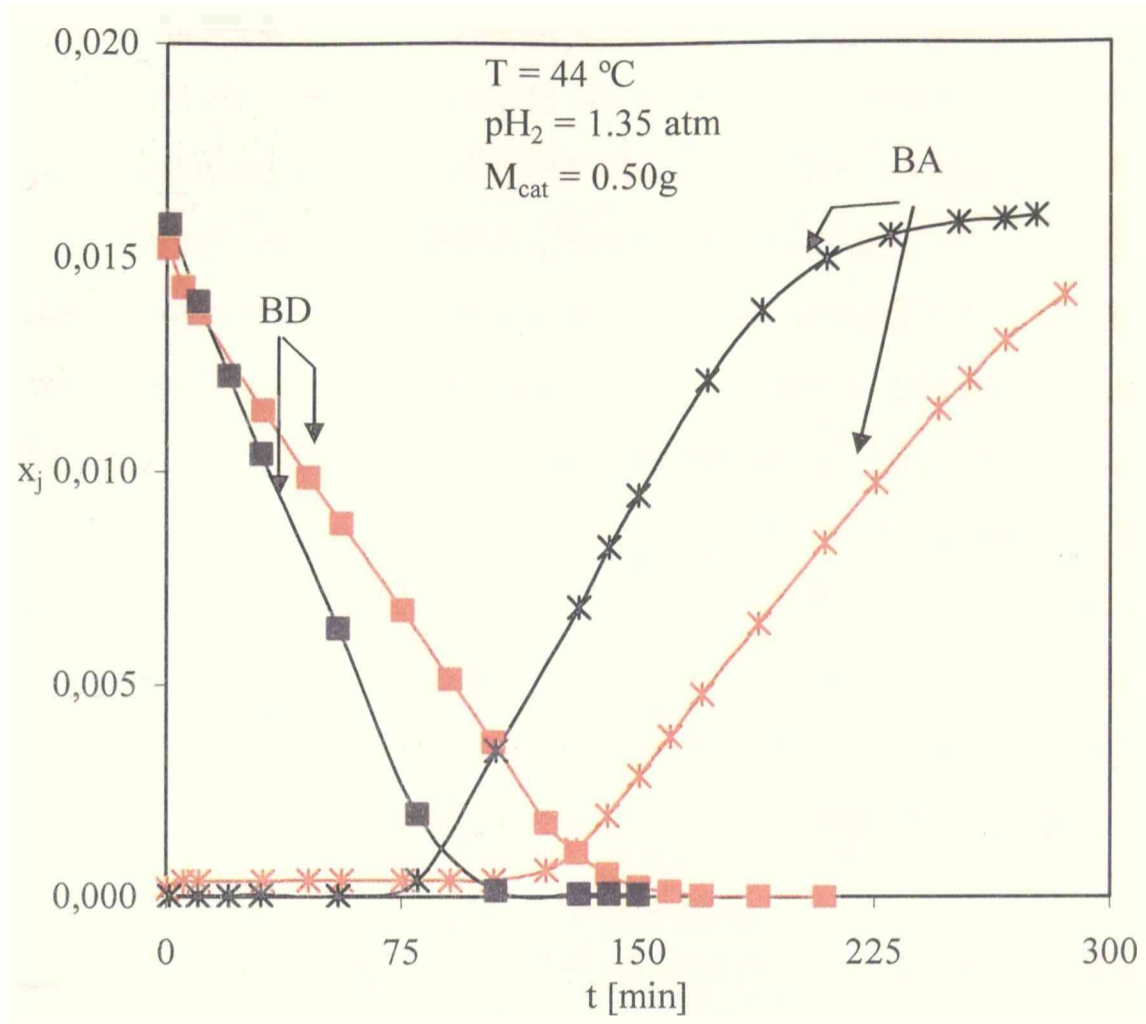


Fig. 3a: Variación de las fracciones molares de BD y BA en función del tiempo para dos ensayos con distinta actividad.

En la Fig. 3b se muestra nuevamente las gráficas de los dos ensayos, esta vez con todas las especies intervinientes. En la misma se varió la escala de tiempo del ensayo de menor actividad de forma tal que coincidieran simultáneamente todas las curvas de ambos ensayos. El factor por el que se multiplicaron los tiempos de reacción del ensayo de menor actividad resultó 0.66, lo cual corresponde a la relación que guardan entre si las velocidades observadas de reacción de los ensayos. La coincidencia de todas las curvas nos indica que el conjunto de las velocidades de reacción fueron afectadas por el mismo factor. Se puede observar la similitud de las curvas de cada especie de un ensayo a otro, lo que permite concluir que la selectividad permaneció inalterada, fenómeno que se podrá generalizar a la totalidad de los ensayos cuando presentemos el análisis de regresión en el Capítulo V.

Describiremos a continuación el procedimiento de trabajo empleado en los ensayos para poner de manifiesto las energías de activación y los órdenes de reacción. Tomaremos como ejemplo los correspondientes a las hidrogenaciones irreversibles del BD hacia los n-BE (1BE, cBE, tBE); éstas son las reacciones 1, 2 y 3 de la Fig. 1.

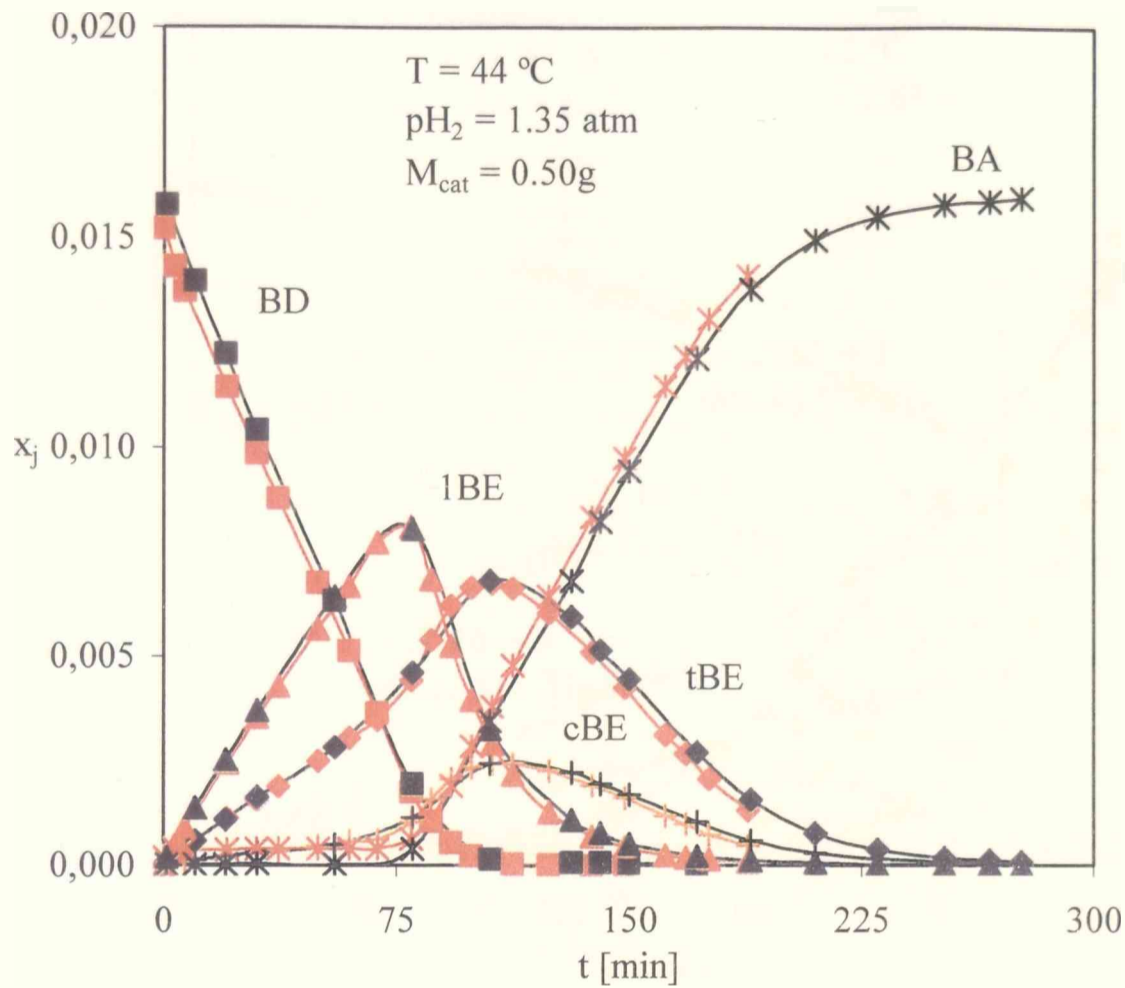


Fig. 3b: Variación de las fracciones molares en el seno de la fase líquida de BD, 1BE, cBE, tBE y BA en función del tiempo.

Un conjunto de ensayos destinados a este fin se muestran en la Fig. 4a. En esta etapa exploratoria se trabajó a tres temperaturas diferentes en cada ensayo, 26 °C , 44 °C y 65 °C , temperatura de referencia y temperaturas extremas del intervalo de trabajo, perteneciendo cada ensayo a series diferentes. Este procedimiento de trabajo lo podemos denominar como “tradicional”. Para facilitar su interpretación se graficó únicamente el BD. Como se verá más adelante, la velocidad de consumo del BD depende de un orden 1 respecto de la concentración del H_2 . Debido a ligeras diferencias en la presión parcial de H_2 , en la figura aparece representada el cociente x_{BD}/p_{H_2} en función del tiempo. De esta forma la variación en las curvas de la Fig. 4a solo incluyen las incidencias de la temperatura sobre los parámetros cinéticos.

Se puede advertir al observar la figura una inconsistencia en las velocidades de consumo de BD, puesto que son aproximadamente iguales para los ensayos a 65 °C y a 44 °C , indicados en color rojo, y significativamente más baja en el ensayo realizado a 26 °C .

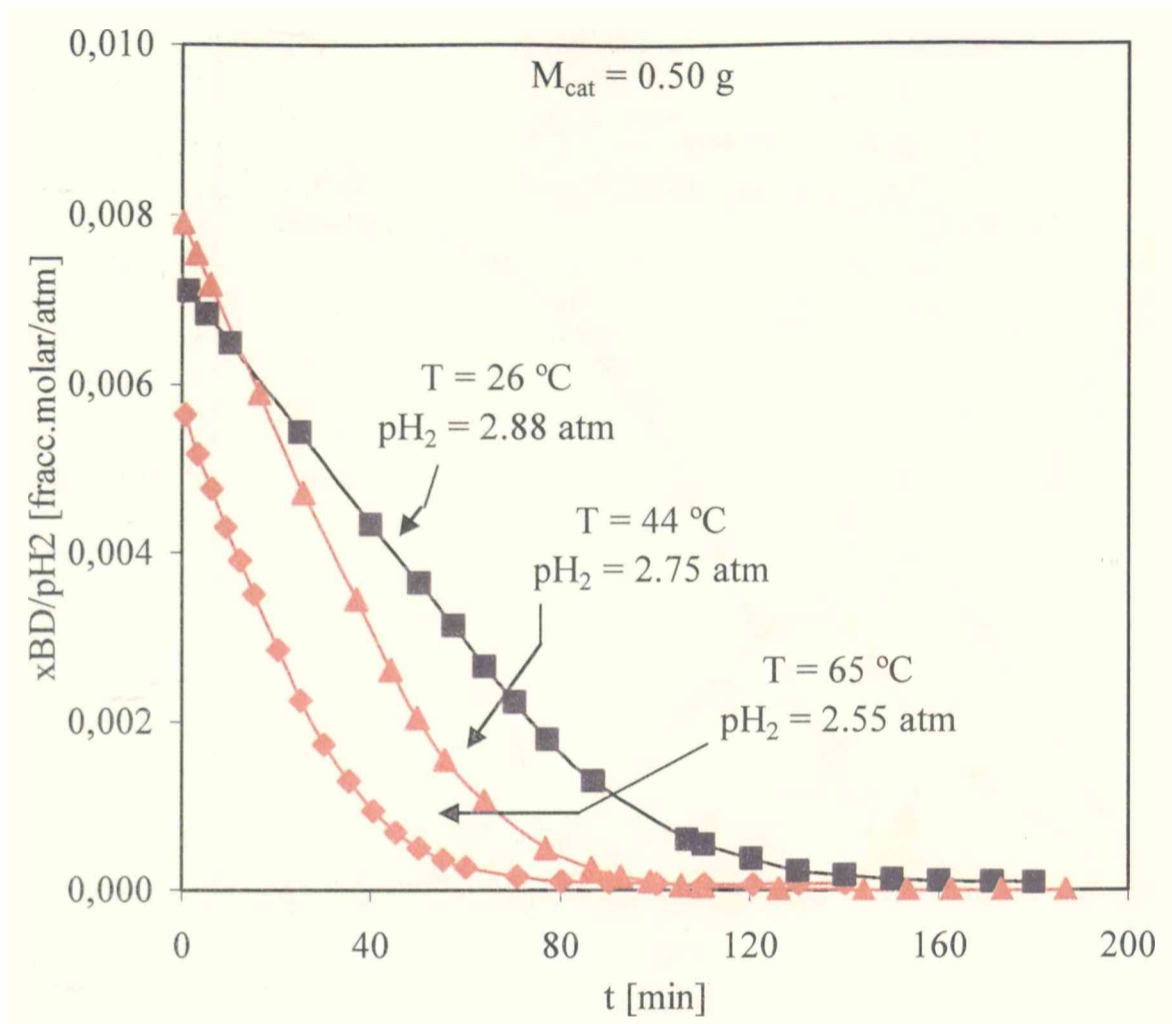


Fig. 4a: Variación del cociente $[x_{BD}/p_{H_2}]$ en función del tiempo a distintas temperaturas.

La masa de catalizador es la misma en los ensayos, por lo que podemos atribuir este efecto a las distintas actividades observadas entre las series de experiencias. Las distintas actividades entre los ensayos enmascaran la incidencia de la temperatura sobre los parámetros cinéticos. Esto hace que no puedan incorporarse directamente en el análisis de regresión para la determinación de las energías de activación.

Se optó por emplear un procedimiento diferente, trabajando a tres temperaturas distintas durante un mismo ensayo. De esta forma se generaron tres zonas de interés diferenciadas, las cuales se encuentran delimitadas por las rectas verticales, que se pueden observar en la Fig. 4b.

Inicialmente se trabajó a 27 °C , una vez extraídas un número considerado suficiente de muestras, se aumentó la temperatura a 45 °C , sin variar las restantes condiciones operativas. Cuando el sistema alcanzaba el nuevo estado estacionario, se extraían las muestras que correspondían a la temperatura de 45 °C .

Por último, se aumentó nuevamente la temperatura a 65 °C , y se extrajeron muestras en el correspondiente estado estacionario. Se trabajó con una alta concentración de BD, del orden del 10%, de manera tal de asegurar que a lo largo del ensayo éste se encuentre inhibiendo las reacciones de las olefinas. De hecho no se detectó la formación de BA.

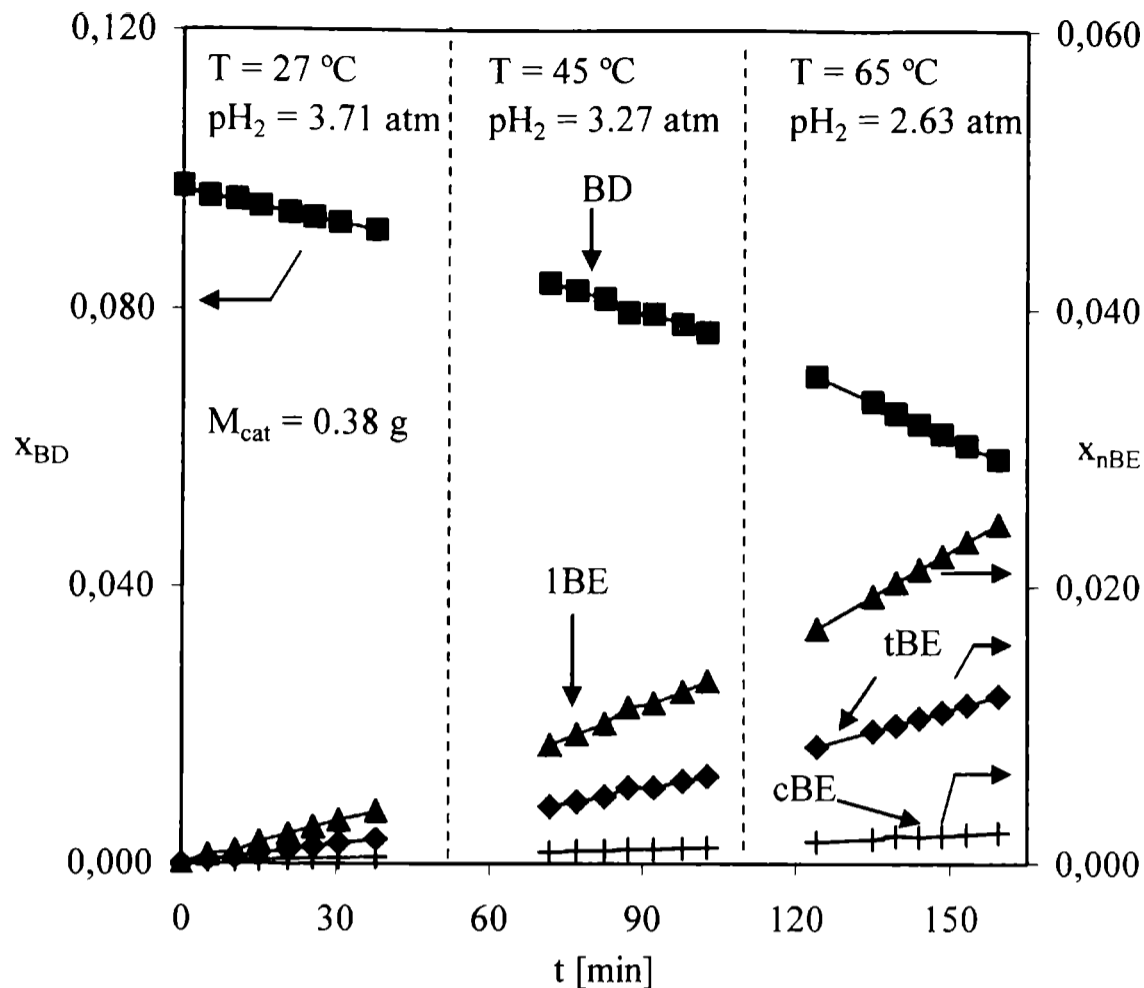


Fig. 4b: Variación de las fracciones molares del BD y sus productos de reacción en función del tiempo a distintos niveles de temperaturas durante un ensayo. BD como único reactivo insaturado inicial.

Como se indica en la figura, existió un descenso en la presión parcial de H_2 a medida que se aumentaban los niveles térmicos durante el ensayo. La explicación se encuentra al considerar que la presión total de trabajo se mantuvo constante. Dada la elevación de la presión parcial de los hidrocarburos con la temperatura, la presión parcial de H_2 resulta inferior al aumentar la misma. Por otro lado, la constante de Henry resulta más elevada al incrementarse la temperatura, por lo que la fracción molar en fase líquida del hidrógeno, toma valores de $3.15 \cdot 10^{-3}$, $2.91 \cdot 10^{-3}$ y $2.55 \cdot 10^{-3}$, para las temperaturas de 27 °C, 45°C y 65 °C respectivamente. La modificación de la temperatura provoca dos efectos que se contraponen sobre las pendientes de cambio de composición. Por un lado el aumento de la temperatura incrementa el valor de los coeficientes cinéticos y por el otro disminuye la fracción molar de H_2 en la fase líquida.

Esta forma de llevar adelante la experiencia permitirá estimar las energías de activación para las reacciones del BD y los n-butenos (Capítulo V), dado que se logra separar de las experiencias el problema de las distintas actividades observadas entre ensayos de distintas series o de una misma serie. Por otra parte, al diseñar las experiencias de esta manera, se

consiguen reducir los tiempos que demanda el trabajo experimental, ya que se evitan los tiempos que insumiría una nueva carga y reducción del catalizador, la realización del primer ensayo de la nueva serie, del cual no se obtiene ningún tipo de información cinética, y la descarga del catalizador.

De manera análoga, dada las diferentes actividades entre ensayos, cuando el requerimiento es poner de manifiesto órdenes de reacción intrínsecos del H_2 , la forma de trabajo adoptada es la misma, es decir se modificó solamente una única variable operativa durante el ensayo, en este caso la presión parcial de H_2 .

4.2. Condiciones de Operación durante los ensayos cinéticos.

El conjunto de condiciones experimentales exploradas en este estudio se indica en la Tabla 1. A los fines de comparación aparecen también las del proceso industrial, información que fuera conseguida de una empresa del ámbito regional.

Tabla 1: Condiciones Operativas del Proceso Industrial y de los ensayos experimentales.

Condiciones de Operación	Proceso Industrial	Ensayos Experimentales
T(°C)	25-65	26-65
P(atm)	~10	2.5-10
p_{H_2} (atm)	~5	0.8-8
Cont. BD (%)	0.5-1	2-18
Cont. lBE (%)	15-25	5.5-10
Cont. cBE (%)	15-25	~10
Cont. tBE (%)	15-25	~10
Cont. BY (%)	0.5-1	2-7

Como se puede observar en la Tabla, el intervalo de temperatura de trabajo en los ensayos fue similar al intervalo del proceso industrial. Se adoptó como temperatura de trabajo de referencia 44 °C, valor cercano al valor medio del intervalo. La mayoría de los ensayos fueron realizados a esta temperatura, existiendo ensayos en donde se trabajó a temperaturas por encima o por debajo de este nivel, o se modificaron las mismas durante un mismo ensayo.

Dada la importancia de la presión parcial de H_2 en la mezcla reactiva, se intentó cubrir un amplio rango de trabajo, escogiéndose como nivel de referencia un valor de alrededor de 3 atm.

Dado el hecho de que el BD constituye una impureza, su composición molar inicial de referencia fue del orden del 2%, existiendo ensayos excepcionales donde se trabajó a concentraciones superiores o inferiores a la de referencia, los cuales serán abordados con posterioridad.

A pesar de que el BY también constituye una impureza, su contenido de referencia en los ensayos fue del orden del 6%, esto se debió a la ausencia de una zona donde la velocidad de reacción fuese independiente de la concentración, como se verá en las secciones siguientes.

Fueron ensayados contenidos iniciales de los n-BE: 1-buteno, cis 2-buteno y trans 2-buteno, de hasta 10%, dado que el nivel usual en cortes industriales ricos en olefinas C₄ es relativamente alto (Tabla 1). Las composiciones de los hidrocarburos de los ensayos experimentales de la Tabla 1 no implican que todos estos reactivos insaturados se encuentren presentes desde el inicio de la reacción en todos los ensayos. En realidad en la mayoría de los ensayos se trabajó con un único reactivo insaturado inicial, por lo que las concentraciones del resto de los reactivos insaturados eran nulas.

Por último, la presión total surge de las contribuciones de las especies de trabajo, en la corrida de referencia, las mismas son H₂, BD, n-butenos, propano, y en menor medida del hexano.

Se buscó en general cubrir las condiciones operativas de referencia del proceso industrial, y ampliarlo con un doble propósito: conocer la respuesta del sistema y alcanzar condiciones de trabajo que permitiesen el ajuste aislado de alguno de los parámetros, teniendo en cuenta su gran número en el sistema en estudio.

4.3 . Análisis de la Selectividad

Con el objeto de estudiar la selectividad en el sistema, se realizaron los ensayos que aparecen en las figuras que se exponen a lo largo del desarrollo de la sección 4.3. A partir de las mismas se analiza el comportamiento del BY, BD y los n-butenos. Por otra parte también se estudia la influencia sobre la selectividad de la presión parcial de H₂ y la temperatura.

4.3.1. Reacción del BY y selectividad respecto de los n-butenos.

La Fig. 5a presenta la evolución típica de la composición de los hidrocarburos cuando se utiliza BY como único reactivo insaturado inicial. El 1BE es el único producto de reacción formado hasta altas conversiones de BY, que se indica con un tiempo t* en la Fig. 5a.

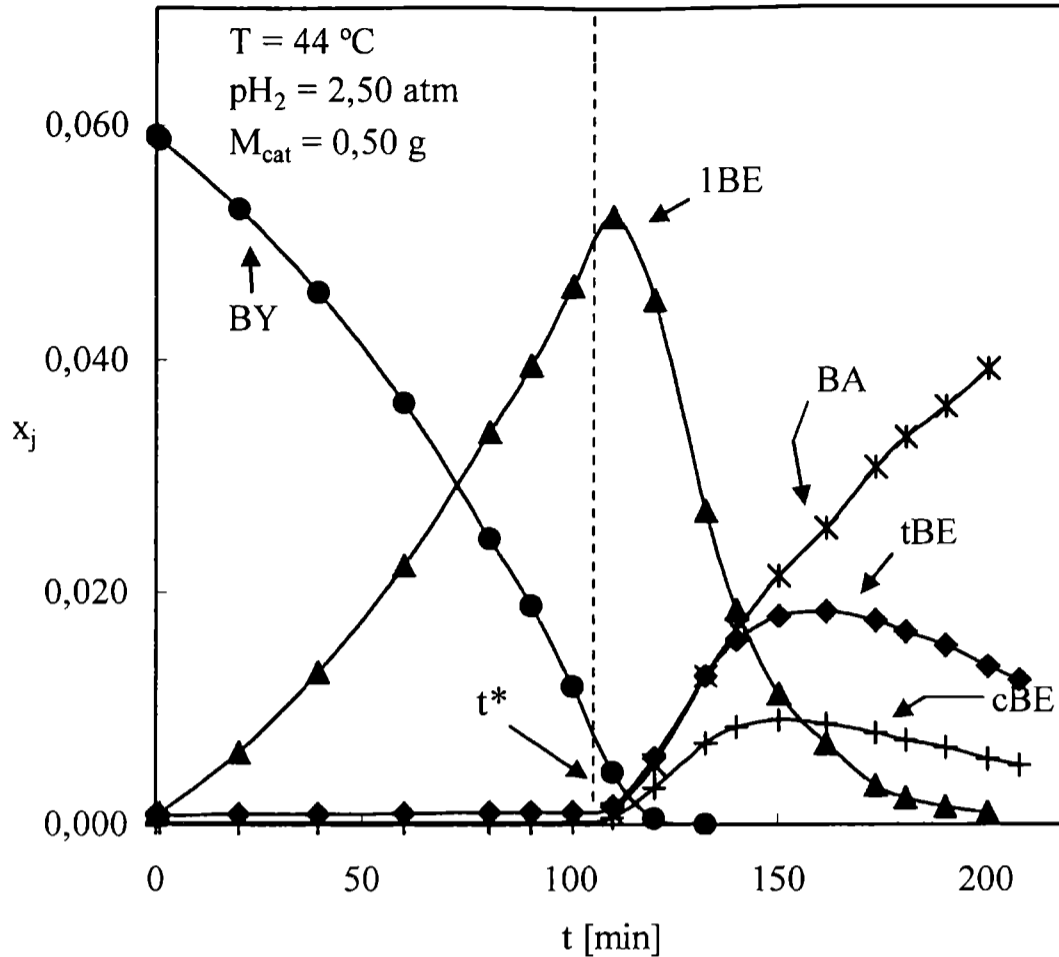


Fig. 5a: Variación de las fracciones molares en el seno de la fase líquida de BY, 1BE, cBE, tBE y BA en función del tiempo.

Para tiempos de reacción mayores, el 1BE reacciona formando BA, cBE y tBE. Este comportamiento indica que el BY satura la superficie catalítica, inhibiendo la readsorción y, por lo tanto, la reacción catalítica del 1BE. Por otra parte, la velocidad de hidrogenación del BY aumenta al disminuir su concentración, lo cual indica un orden de reacción negativo, confirmando que el BY cubre todos los sitios activos.

Aunque las concentraciones de BY a las cuales el 1BE comienza a reaccionar son bajas, la Fig. 5a muestra que dicho nivel se puede identificar: corresponde al tiempo t^* . Se ha verificado experimentalmente que, en forma similar a lo observado en la hidrogenación de BD (sección 3), este nivel está determinado por la presión parcial de H_2 . La explicación de este comportamiento surge al reconocer que existe una fuerte resistencia al transporte de materia en la capa activa de catalizador. Esta condición determina que la concentración del reactivo limitante, cualquiera sea éste, H_2 o BY, es esencialmente nula en el interior de la capa activa. Haciendo un análisis similar al que se realizó para el BD (sección 3), es posible determinar la condición para la cual el reactivo limitante deja de ser el H_2 y pasa a ser el BY. Esto se cumple cuando:

$$y_{BY}^S < (D_{H_2} / D_{BY}) y_{H_2}^S \quad (5)$$

Esta condición permite determinar (a partir de la curva composición de BY versus t el valor de $t=t^*$. Como se indicó previamente, cuando el H_2 es el reactivo limitante la fuerte adsorción de BY inhibe cualquier otra reacción fuera de su propia hidrogenación, que es lo que se observa en la Fig. 5a para $t < t^*$. Cuando el reactivo limitante es el BY, para $t > t^*$, en el interior de la capa activa hay H_2 en exceso. Puesto que en dicha zona ya no hay BY, el 1BE será capaz de adsorberse y reaccionar con el H_2 en exceso.

El efecto de inhibición del BY sobre el 1BE es también efectivo a altas concentraciones del 1BE, como revela el ensayo que aparece en la Fig. 5b, donde se trabajó con una alta concentración inicial de 1BE. Nuevamente, el 1BE puede reaccionar sólo cuando $t > t^*$. Para mejorar la visualización no fueron representados el cBE y tBE.

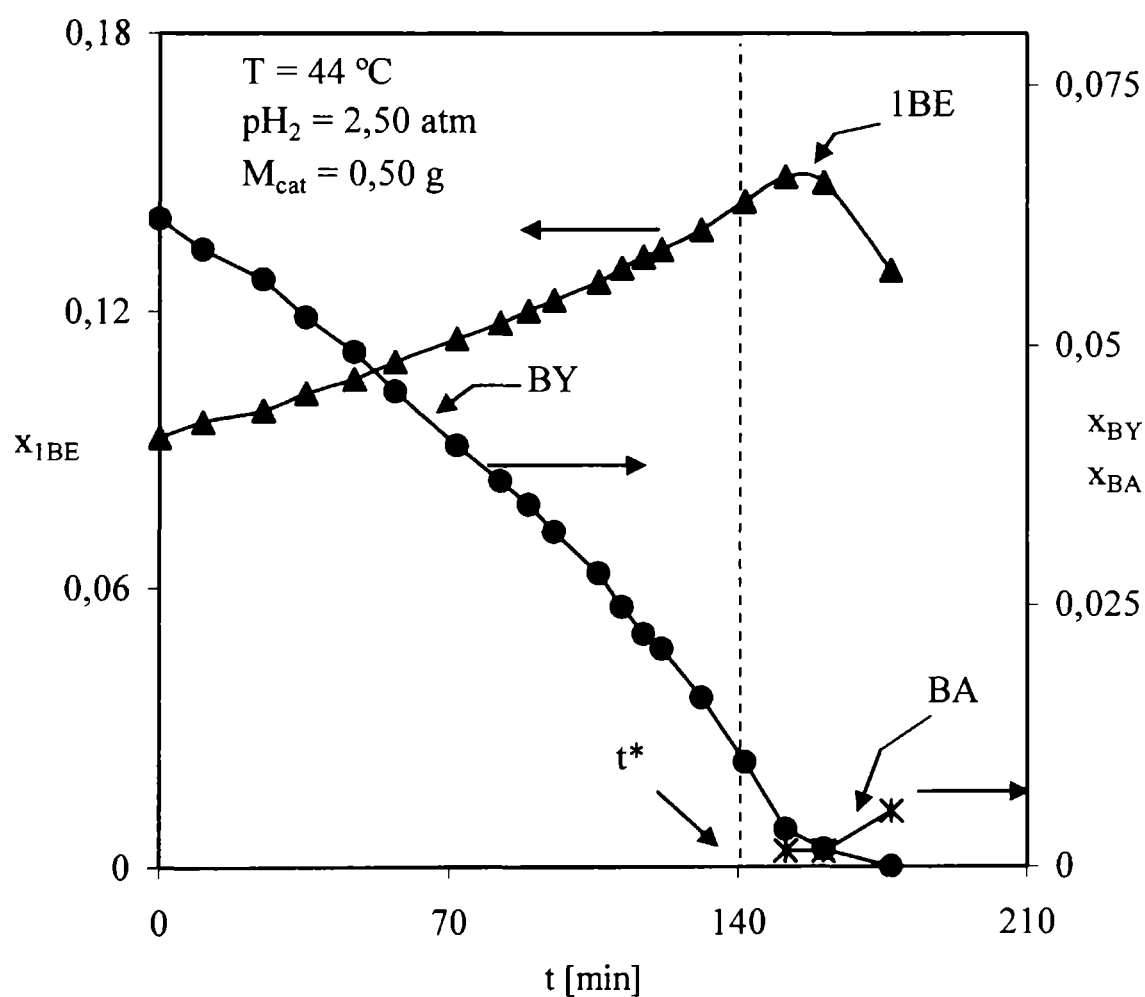


Fig. 5b: Hidrogenación del BY en presencia de 1BE en alta concentración como reactivo inicial. No se encuentran representados el cBE y tBE.

4.3.2. Reacciones del BD y selectividad respecto de los n-butenos.

A fin de evaluar la distribución de productos de la hidrogenación de BD se realizó el ensayo que aparece en la Fig. 6, en el cual el BD es el único hidrocarburo insaturado en el inicio de la reacción. La temperatura de trabajo fue de 44°C, y los contenidos iniciales de BD

fueron del orden del 2%. Se puede observar que el 1BE se encuentra favorecido, seguido por el tBE, mientras que el cBE es el producto minoritario.

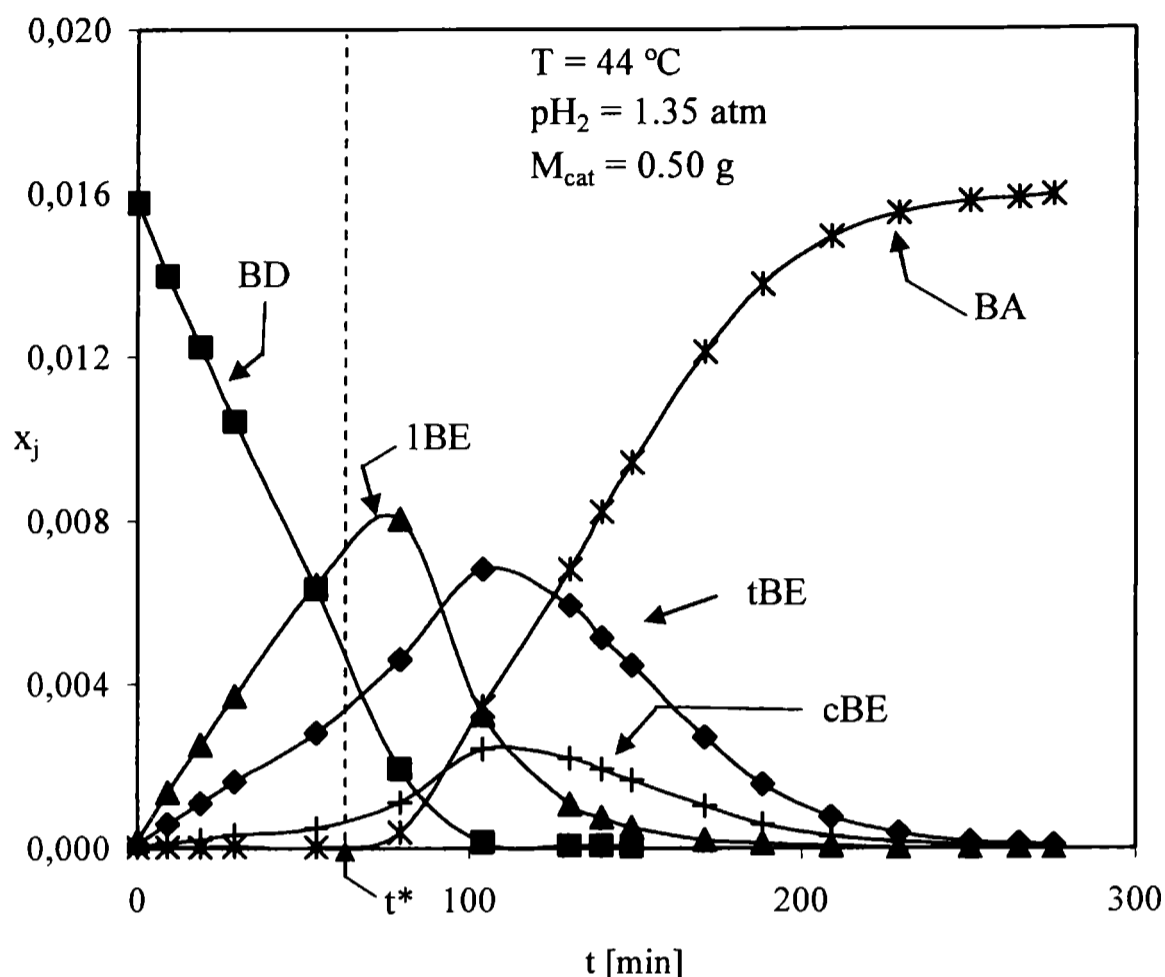


Fig. 6: Variación de las fracciones molares de los hidrocarburos en función del tiempo. BD como único reactivo insaturado inicial.

Se realizaron ensayos en los cuales se trabajó con concentraciones iniciales del BD y de los n-butenos del orden del proceso industrial, lo cual implica bajos contenidos del BD ($\approx 2\%$), y altos contenidos de la olefina presente, ($\approx 10\%$).

En el ensayo que corresponde a las Figs. 7a y 7b, donde la temperatura de operación fue de 44°C , los reactivos iniciales fueron BD, 2%, y 1BE, 10%. Para lograr una mejor visualización del ensayo, la representación de los hidrocarburos fue distribuida en ambas figuras. Como se puede apreciar, a bajos tiempos de reacción no existe producción apreciable de BA, lo que indica que la reacción de hidrogenación del 1BE (reacción 4 en la Fig. 1) se encuentra totalmente inhibida. Por otro lado, a tiempos de reacción muy altos, para $t > t^*$, cuando el BD se encuentra casi extinguido, la producción de cBE y tBE se incrementa a costa del 1BE lo que se aprecia claramente por el cambio en la pendiente de formación de ambos 2-butenos. Este hecho indica que las reacciones de isomerización 7, 8, 9 (Fig. 1) también se encuentran inhibidas a bajos tiempos, cuando $t < t^*$.

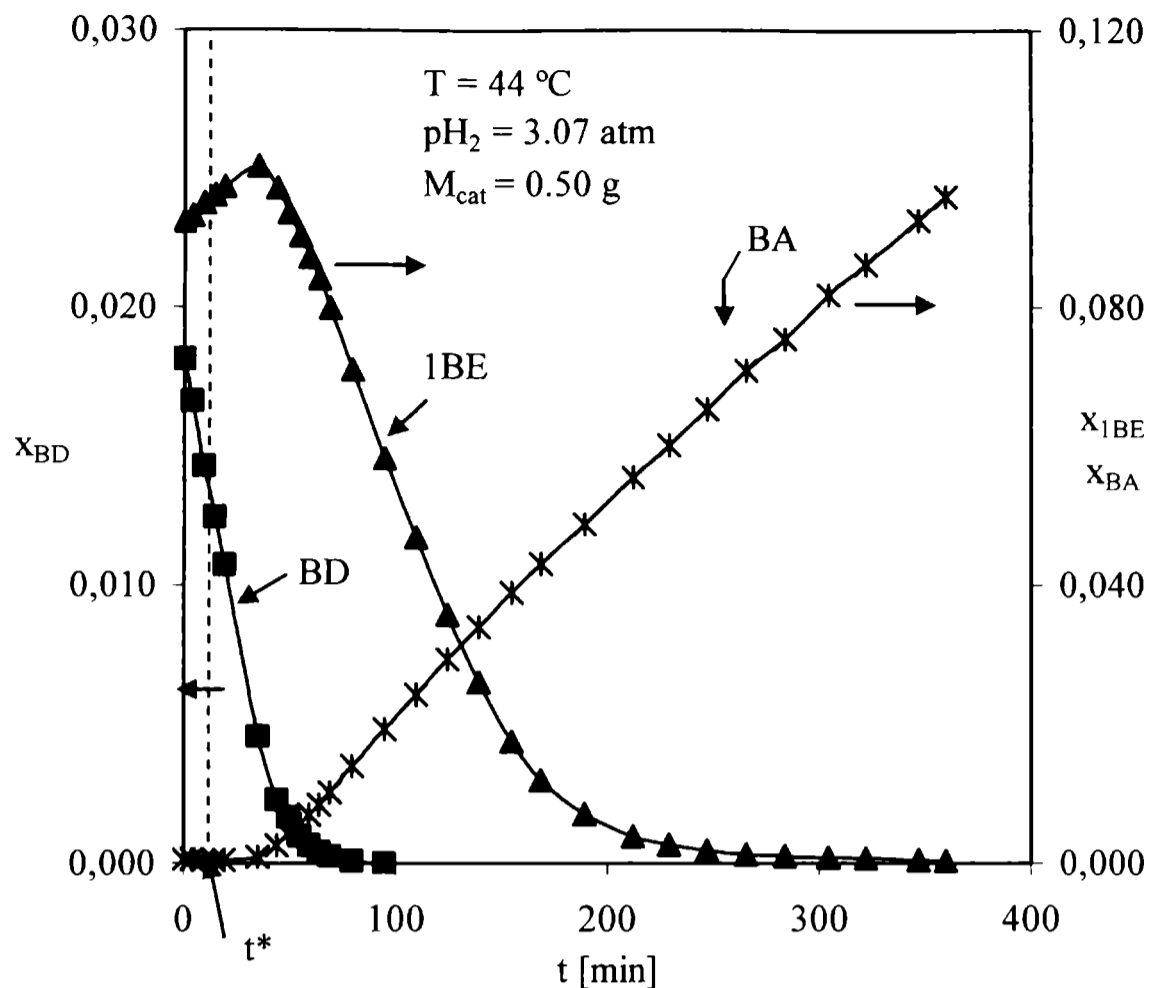


Fig. 7a: Variación de las fracciones molares de BD, 1BE y BA en función del tiempo. Alto contenido inicial de 1BE.

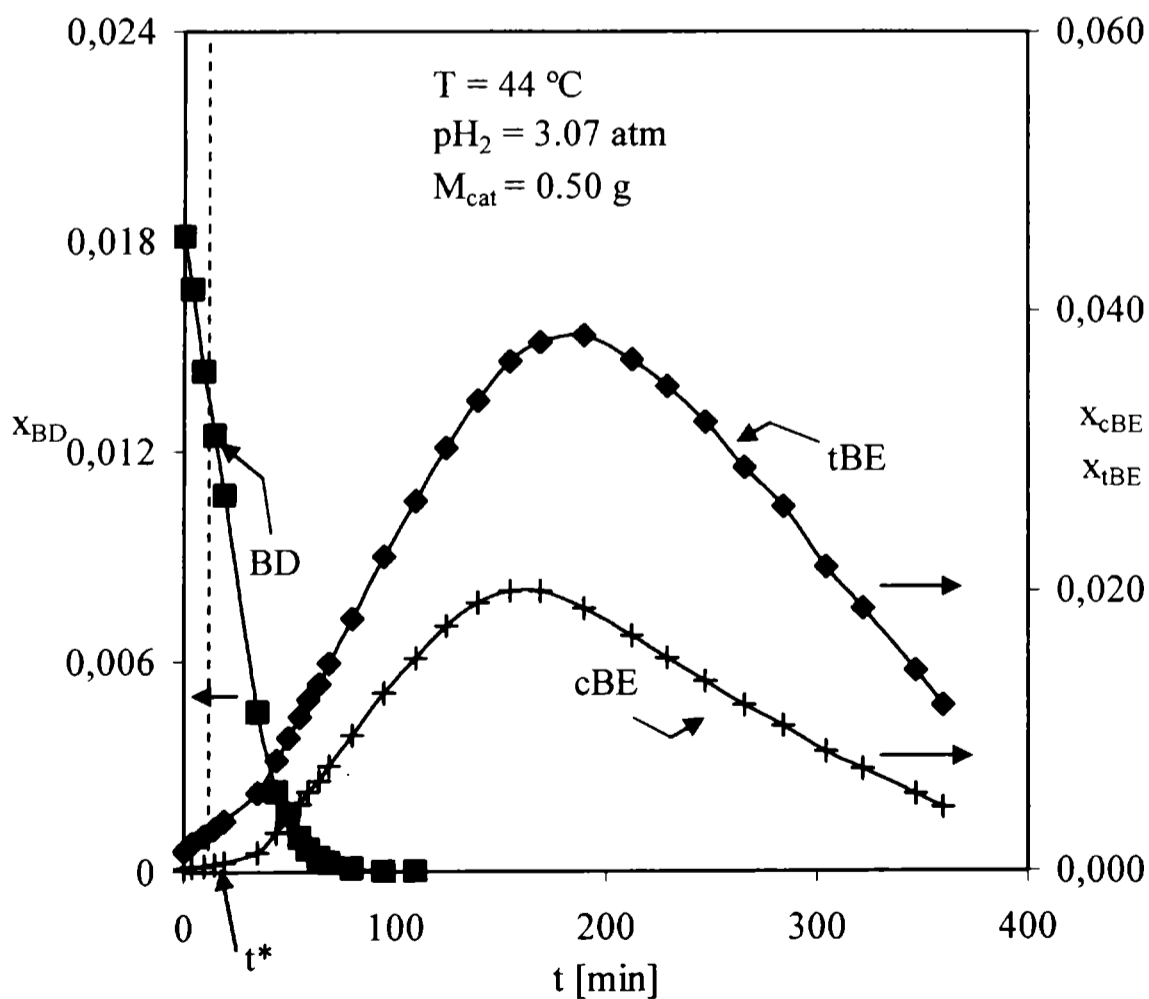


Fig. 7b: Variación de las fracciones molares de BD, 1BE y BA en función del tiempo. Alto contenido inicial de 1BE.

Se puede concluir entonces, que la presencia de BD por encima de ciertos niveles de concentración es capaz de inhibir muy fuertemente las reacciones de las olefinas. Es de interés enfatizar que la acción inhibitoria del BD con respecto al 1BE tiene lugar aún cuando este último se encuentra en proporciones de al menos diez veces más concentrado, como en las condiciones de la Fig. 7a. El efecto de inhibición claramente indica que los mismos centros activos son los responsables de las reacciones del BD como las de los n-butenos.

Esta propiedad sugiere que el BD puede cubrir todos los sitios activos, evitando la adsorción de los n-butenos. Mientras la superficie catalítica está casi saturada de BD sus reacciones se comportan como de orden cero respecto a sí mismo.

También se realizaron ensayos donde los reactivos iniciales fueron los 2-butenos, cBE o tBE, Figs. 8 y Figs. 9 respectivamente, conjuntamente con BD inicial. En estos ensayos se trabajó en condiciones de BD inicial al 2%, H_2 inicial en defecto respecto al BD inicial, y la olefina aproximadamente al 10%. Se puede apreciar que las conclusiones obtenidas previamente siguen siendo válidas. En efecto, existe una zona donde el BD reacciona con orden de reacción cero, inhibiendo al resto de las especies. Luego, cuando la concentración de BD disminuye por debajo de cierto valor que corresponde a $t > t^*$, la olefina, ya sea el cBE o tBE, tiene sitios activos libres para adsorberse y reaccionar.

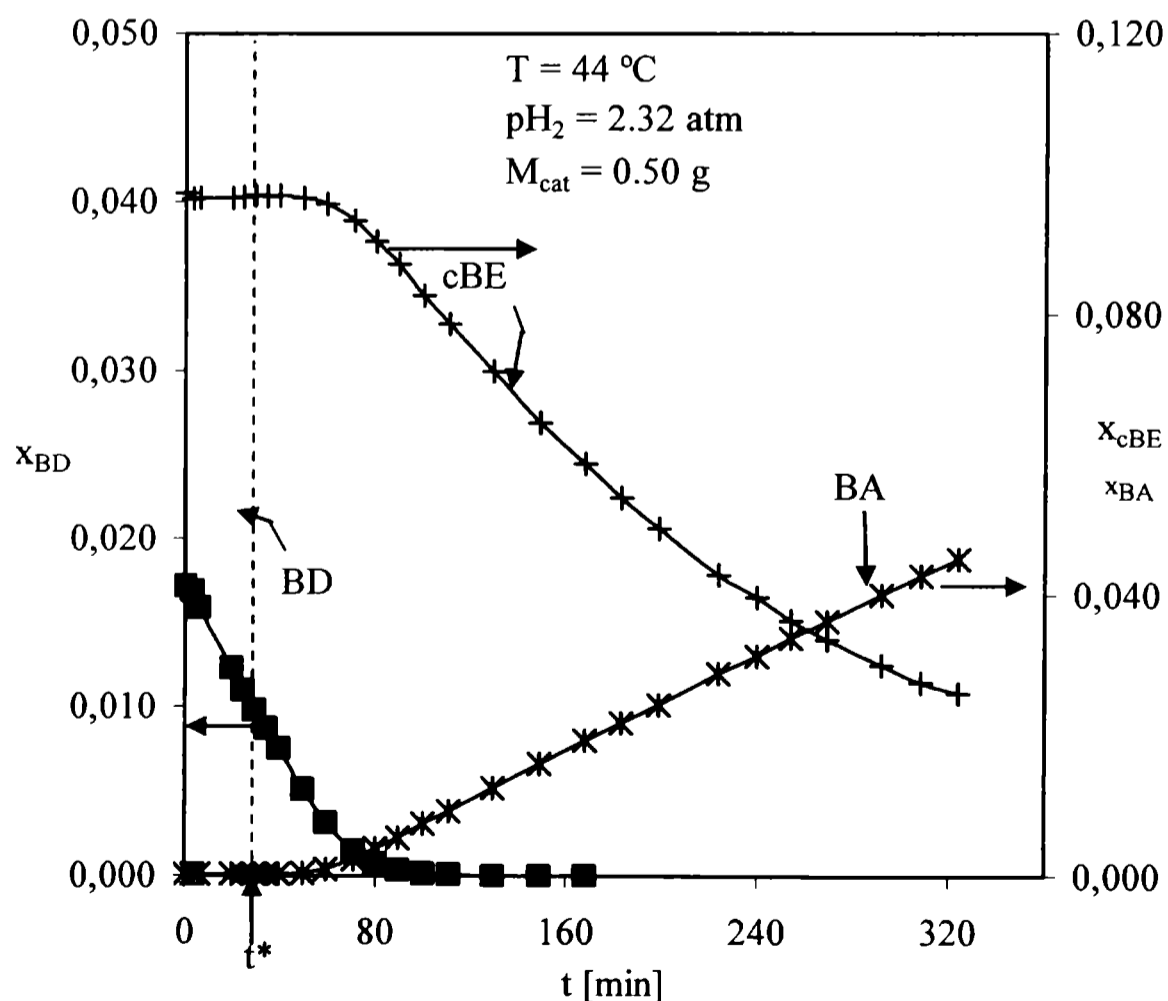


Fig. 8a: Variación de las fracciones molares de BD, cBE y BA en función del tiempo. Alto contenido inicial de cBE.

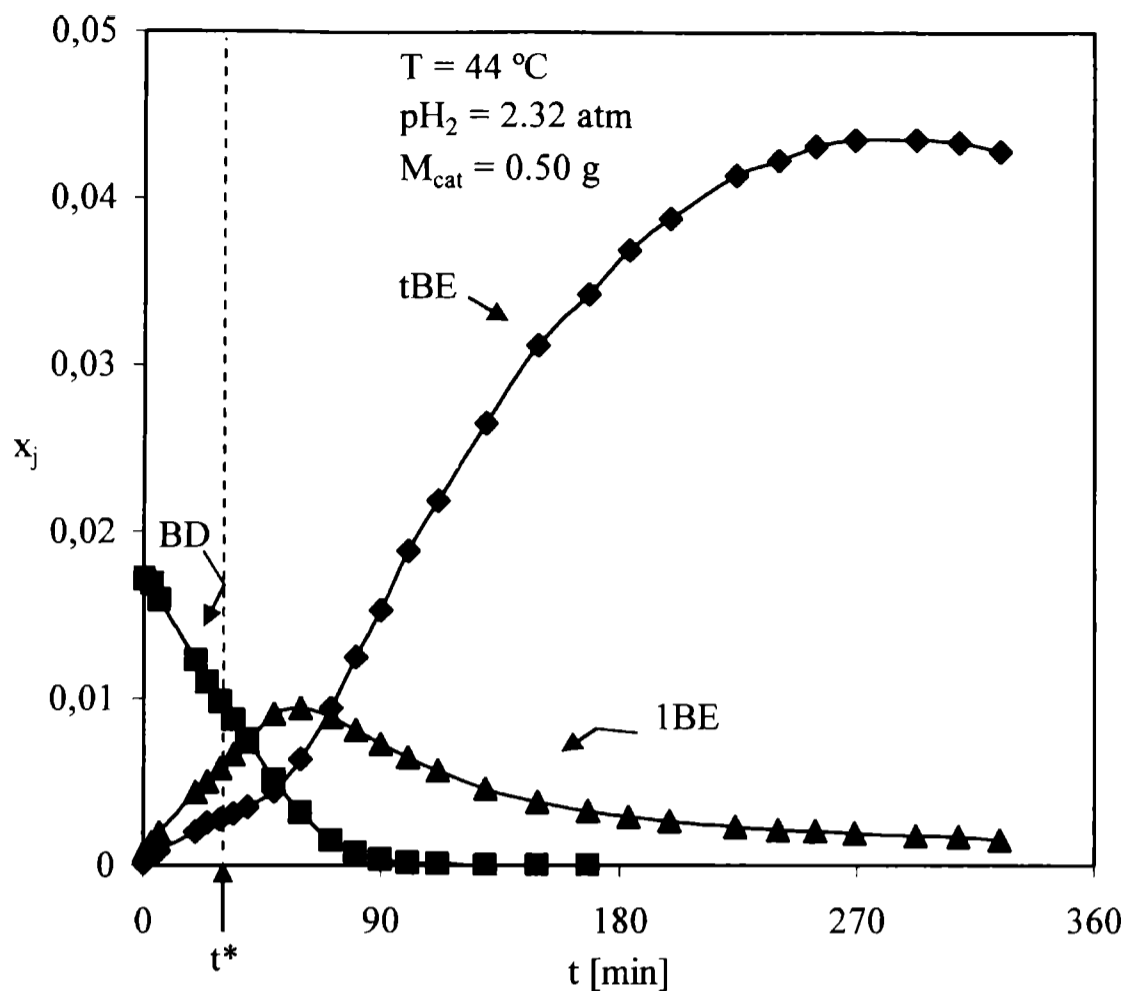


Fig. 8b: Variación de las fracciones molares de BD, 1BE y tBE en función del tiempo. Alto contenido inicial de cBE.

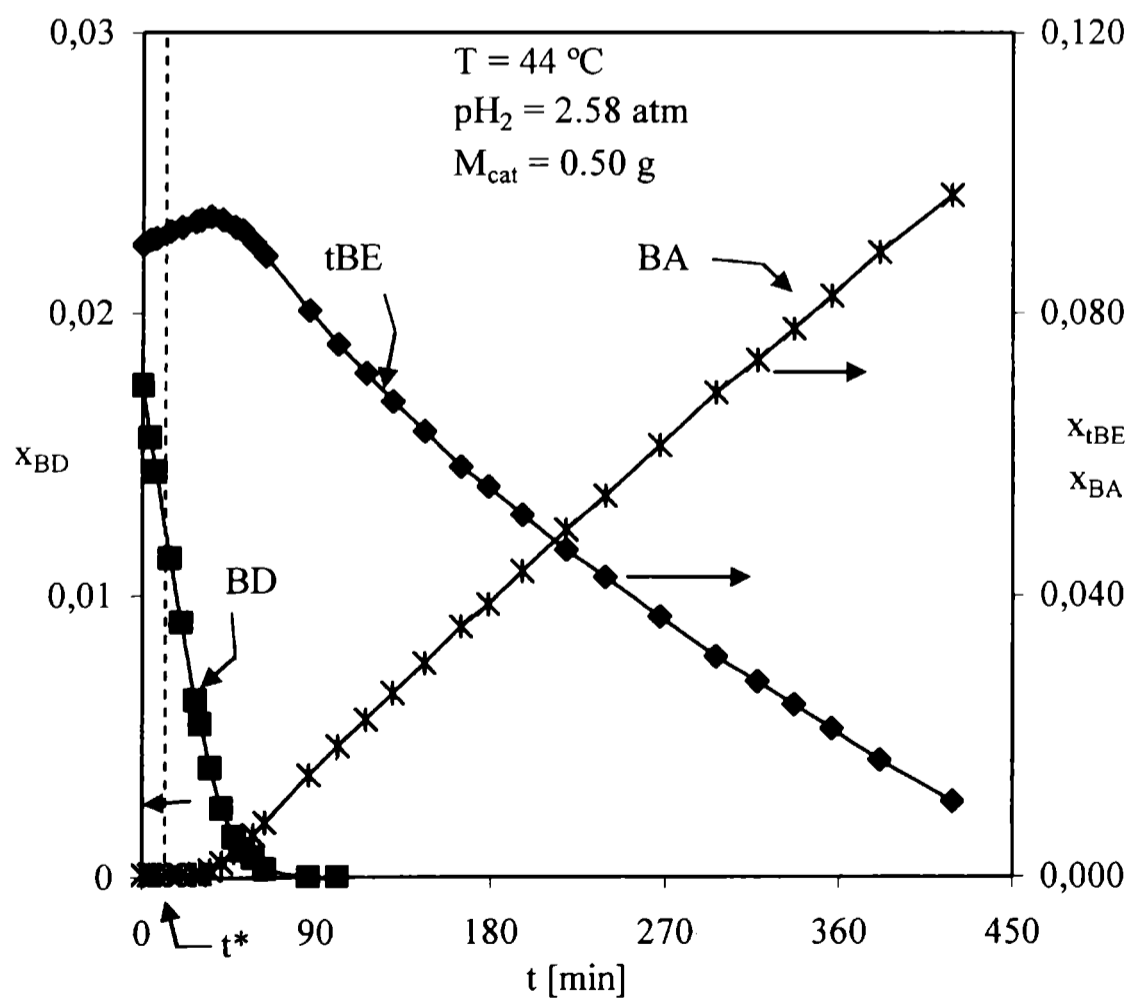


Fig. 9a: Variación de las fracciones molares de BD, BA y tBE en función del tiempo. Alto contenido inicial de tBE.

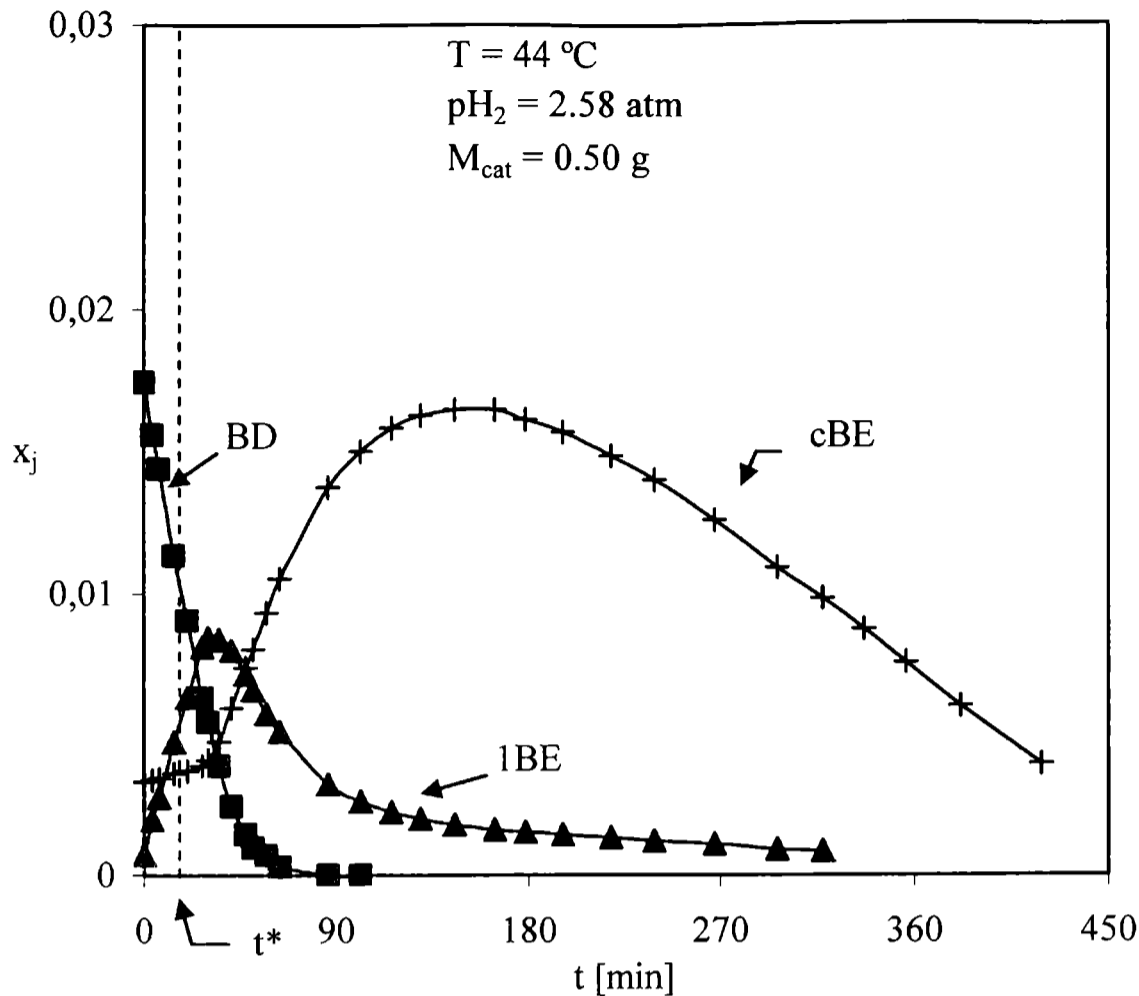


Fig. 9b: Variación de las fracciones molares en el seno de la fase líquida de BD, 1BE y cBE en función del tiempo. Alto contenido inicial de tBE.

4.3.3. Reacciones de los *n*-butenos.

Si inspeccionamos en las Figs. 7 el comportamiento del 1BE a elevados valores de tiempo, éste comienza a consumirse apreciablemente luego de t^* . De acuerdo a lo señalado, corresponde al momento en que $x_{BD} = x_{BD}^*$ (sección 3). A partir de ese momento el BD es limitante, de forma que el H_2 en exceso y la disponibilidad simultánea de sitios activos libres de BD permiten las reacciones del 1BE.

Podemos apreciar en la Fig. 7a que, para tiempos ligeramente superiores a t^* , comienza una zona en la que la velocidad de consumo del 1BE es prácticamente constante. Esto sugiere que el 1BE es capaz, cuando se encuentra suficientemente concentrado y sin BD presente, de ocupar prácticamente todos los sitios activos del catalizador, reaccionando aproximadamente con un orden cero.

Cabe aclarar, antes de continuar con la descripción de las figuras, que para el 1BE no puede seguirse un análisis similar al realizado para el BD que condujo a la relación (3), puesto que entre el 1BE y el H_2 no existe una relación estequiométrica, ya que el 1BE no solo se hidrogena sino que simultáneamente se isomeriza. Por otro lado, la formación de los 2-

butenos a partir del 1BE está favorecida termodinámicamente. Los valores de las constantes de equilibrio químico de las reacciones de isomerización entre los n-butenos, a la temperatura de 44 °C, son para la isomerización 1BE-tBE, $K_{l-t}^{eq}=29.3$; para la isomerización 1BE-cBE, $K_{l-c}^{eq}=10.7$; y para la isomerización cBE-tBE $K_{c-t}^{eq}=K_{l-t}^{eq}/K_{l-c}^{eq}=2.74$. En consecuencia el 1BE se consume por hidrogenación e isomerización, mientras que para los 2-butenos, atento a los niveles de concentración estudiados, la única forma de eliminación es por su hidrogenación a BA.

En la Fig. 7b observamos que, cuando el 1BE reacciona en orden cero, las velocidades de generación de cBE y tBE también resultan constantes, sugiriendo que la hidrogenación de los mismos no es significativa (reacciones 5 y 6 en la Fig. 1). Es de suponer que esto se debe a que el 1BE ejerce un efecto inhibitorio sobre los 2-butenos, lo cual no implica en principio una capacidad de adsorción intrínsecamente diferente, puesto que el nivel de concentración del 1BE es mucho mayor que el de los 2-butenos. Se puede concluir entonces que en este período se ven favorecidas las reacciones de hidro-isomerización e hidrogenación del 1BE. También se hace notorio que la producción del isómero trans es mayor que la del cis.

En la Fig. 7b, luego de aproximadamente los 120 minutos de reacción, se advierte que las pendientes de cBE y tBE comienzan a disminuir, cuestión que podemos atribuir a que ha dejado de tener efecto la acción inhibitoria del 1BE debido a la disminución de su concentración. Los 2-butenos han comenzado a hidrogenarse, hasta que llega un instante en que la velocidad de producción y consumo se igualan, dando lugar a un máximo en la fracción molar de 2-butenos. La ubicación temporal del máximo es prácticamente la misma para ambos isómeros de 2-buteno.

A partir del máximo, en la Fig. 7b disminuyen las concentraciones de 2-butenos, verificándose que el que se elimina más lentamente es el isómero trans. Este comportamiento se encontró para todas las condiciones operativas estudiadas, variando la composición inicial, presión parcial de H₂ o temperatura y es coincidente con los resultados de Bressa (2001) en fase gaseosa y Ardiaca (2002) en fase líquida. El 1BE siempre se elimina más rápidamente que los 2-butenos, sin embargo esta evidencia no garantiza que su velocidad de hidrogenación sea mayor debido a su hidro-isomerización simultánea.

Para poner de manifiesto, de una manera más clara, las reacciones que cobran relevancia a lo largo del desarrollo del ensayo de las Figs. 7a y b, se exhibe la Fig. 10. Se representa allí, para el ensayo de las Figs. 7, la relación entre las velocidades observadas netas de consumo de los 2-butenos, $(R_{cBE}+R_{tBE})$, y la del BA, R_{BA} , es decir $(R_{cBE} + R_{tBE})/R_{BA}$; en

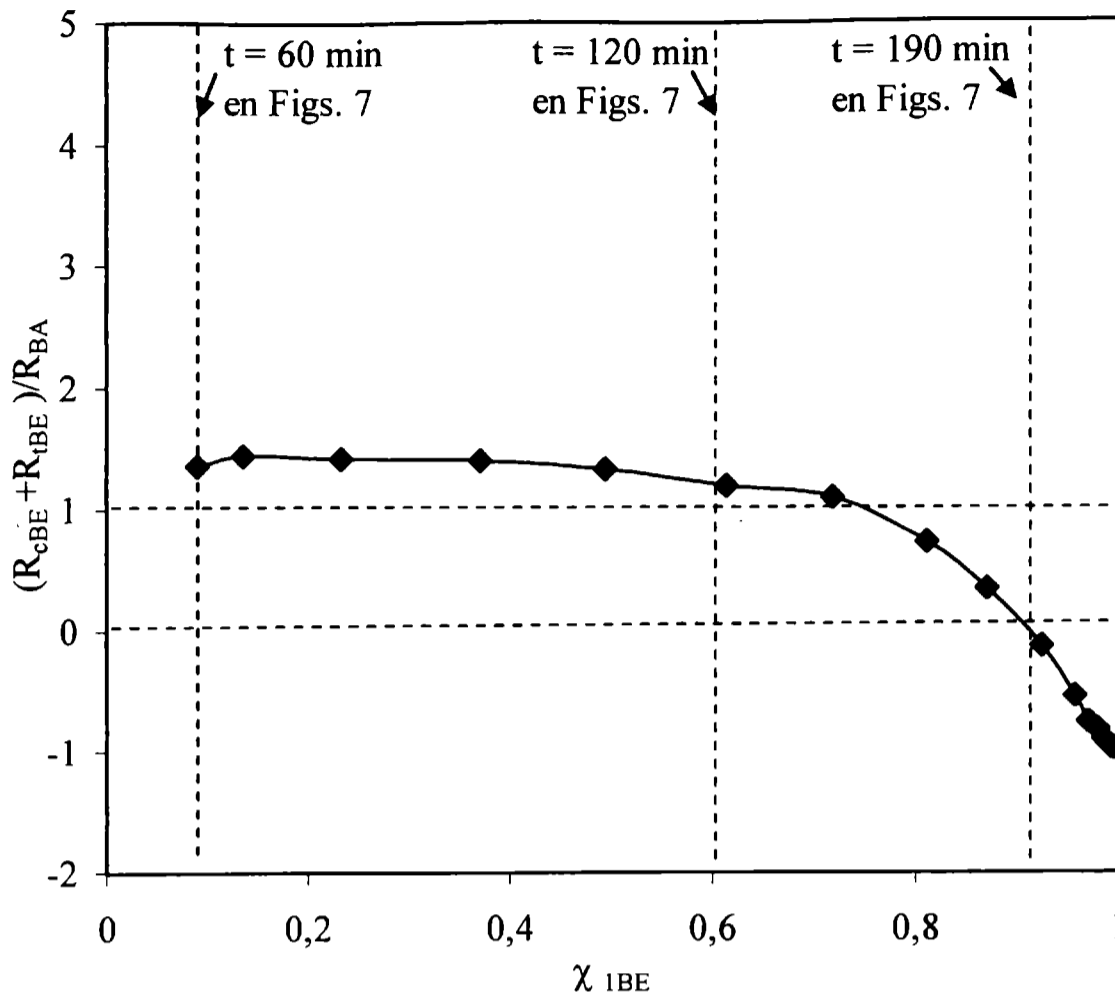


Fig. 10: Variación de la relación $(R_{cBE} + R_{tBE})/R_{BA}$ en función de la conversión de 1BE, χ_{1BE} .

función de la conversión de 1BE, $\chi_{1BE} = (x_{1BE}^0 - x_{1BE})/x_{1BE}^0$. Se han señalado tres valores de tiempo en la Fig. 10 para facilitar la lectura conjunta de las figuras.

Dado que para cualquier especie genérica j podemos escribir $-R_j \propto dx_j/dt$, entonces el valor de la ordenada cumple con la igualdad $(R_{cBE} + R_{tBE})/R_{BA} = (dx_{cBE} + dx_{tBE})/dx_{BA}$.

Las velocidades de consumo, R_j , para cada especie del sistema, se pueden expresar a partir de las velocidades de reacción, R_i ($i = 1, \dots, 10$), correspondientes a las i reacciones esquematizadas en la Fig. 1. Por ejemplo para el BA, $R_{BA} = -R_4 - R_5 - R_6$; mientras que la velocidad de consumo total de los 2-butenos, tBE y cBE, queda $R_{tBE} + R_{cBE} = R_8 + R_6 - R_3 + R_7 + R_5 - R_2$.

Empecemos por analizar la Fig. 10 hasta un valor de abscisas de 0.6, correspondiente a la región donde el 1BE reacciona en orden cero en la Fig. 7a. Efectivamente, se observa en esta zona que prácticamente no hay variación de la pendiente de la curva, y como el BA no reacciona podemos inferir que el cBE y tBE tampoco están reaccionando. Esto se debe a que el 1BE se encuentra saturando la superficie catalítica impidiendo la adsorción de los mismos. Esto nos confirma la apreciación del orden cero para el consumo de 1BE realizada al describir

la Fig. 7a. Por lo tanto, las únicas reacciones que se producen son las reacciones de consumo de 1BE.

El hecho de que en la zona que estamos describiendo, la ordenada tome valores superiores a 1, nos revela que la velocidad de hidro-isomerización del 1BE siempre resulta superior a su velocidad de hidrogenación a BA.

Continuando con la descripción de la Fig. 10, para valores de abscisas mayores que aproximadamente 0.6 se pone de manifiesto una disminución en los valores de las ordenadas. Este efecto corresponde a la zona en la que se advierte en la Fig. 7b que las pendientes de cBE y tBE comienzan a disminuir, debido a que ha comenzado su hidrogenación. Para el valor de abscisa aproximado de 0.9 las velocidades de generación y consumo de los 2-butenos se igualan, tomando valor cero la ordenada de la Fig. 10. Luego, a mayores conversiones de 1BE, la ordenada toma valores negativos lo que indica que prevalecen las reacciones de consumo de los 2-butenos.

En las Figs. 8, el cBE se encuentra en una concentración inicial alta en ausencia de los restantes n-butenos. En la zona correspondiente a t superiores a t^* de la Fig. 8a, el cBE comienza a consumirse apreciablemente. A diferencia de lo que ocurría con el 1BE en el ensayo de la Fig. 7a, el cBE no se consume a velocidad constante. Simultáneamente, arranca el consumo del 1BE (Fig. 8b) que se había formado a partir de la hidrogenación del BD, lo cual indica que el cBE, a pesar de encontrarse en concentración alta, no alcanza a evitar la adsorción del 1BE sobre los centros activos.

En las Figs. 9, es el tBE el que se encuentra en una concentración inicial alta en ausencia de los restantes n-butenos. El comportamiento es cualitativamente similar al caso del cBE en concentración inicial alta (Figs. 8).

4.3.4. *Selectividad del catalizador para hidrogenar BD y BY.*

En los ensayos de las Figs. 11 aparecen conjuntamente desde el inicio de la reacción el BD y el BY a fin de evaluar la selectividad del catalizador. No se encuentran graficadas en las figuras las curvas correspondientes a los 2-butenos para facilitar la interpretación.

En el ensayo de la Fig. 11a, se trabajó con las especies BD y BY a una concentración inicial del 5.69%, y 2%, respectivamente. Se aprecia que ambos reaccionan simultáneamente. Pese a que el BD se encuentra en mayor concentración, reacciona más lentamente al inicio, para luego acelerar su velocidad de reacción a medida que el BY se consume.

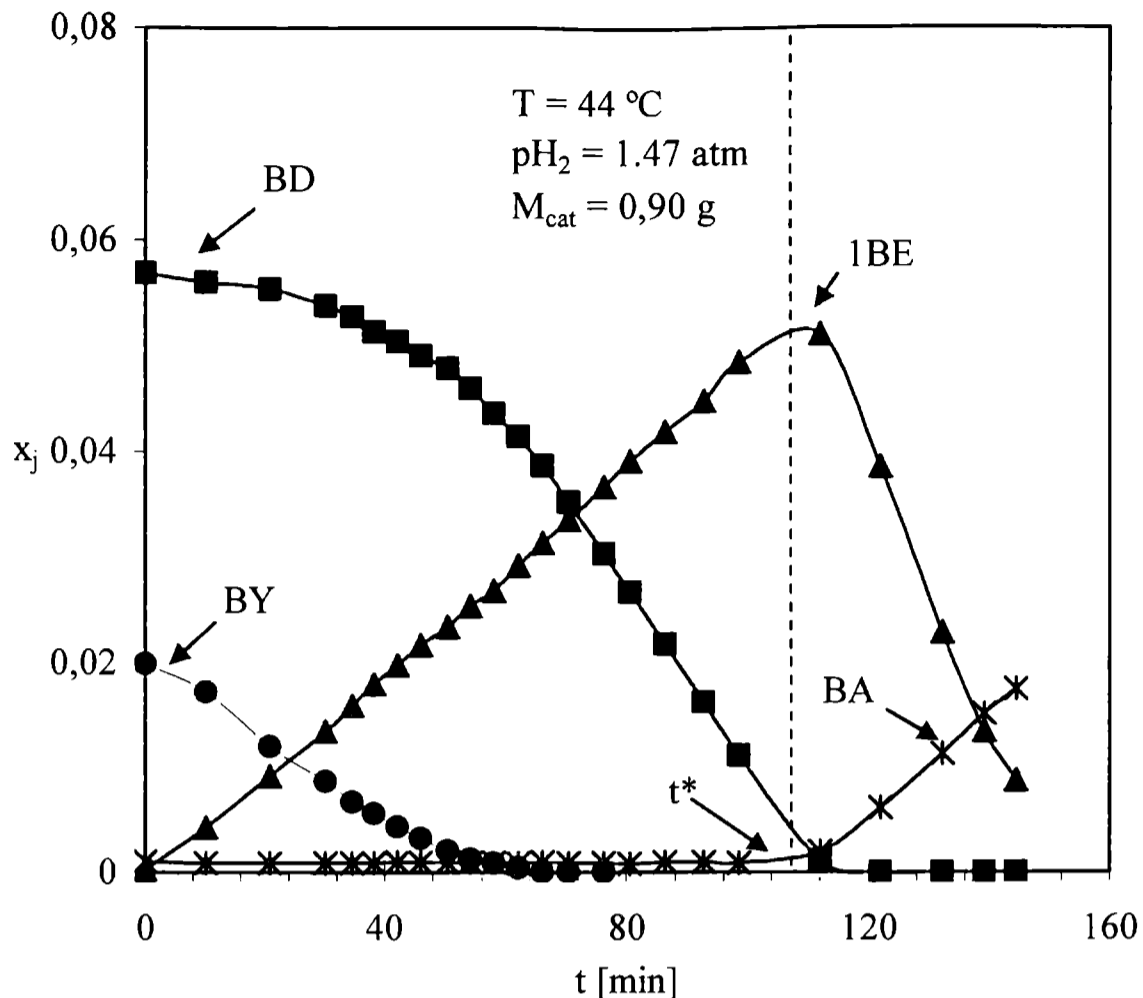


Fig. 11a: Variación de las fracciones molares en el seno de la fase líquida de BD, 1BE, BY y BA en función del tiempo. BD y BY como reactivos iniciales.

Asimismo el BD compite con el BY cuando la concentración de éste disminuye lo suficiente, lo cual se puede comprobar comparando el comportamiento del BY en la Fig. 11a con la Fig. 5a, donde se encuentra solamente como reactivo insaturado inicial el BY. Allí se puede apreciar claramente el orden de reacción negativo del mismo. En cambio, en la Fig. 11a el orden dejó de ser negativo antes por la presencia del BD. Por otra parte, el característico orden cero de reacción del BD (sección 4.3.2), presentado en ausencia del acetilénico, se ve postergado apareciendo a mayores tiempos, en los cuales el BY ha disminuido considerablemente su concentración. Este ensayo nos permite entonces determinar que el BD y el BY son competitivos para cierto nivel relativo de concentraciones.

Los contenidos de 1BE se deben al aporte de las hidrogenaciones del BD y el BY, reacciones 1 y 10 de la Fig. 1. Luego, una vez extinguido el BY, y para un contenido de BD lo suficientemente bajos, para tiempos $t > t^*$, aparecen las reacciones de las olefinas, comportamiento que fuera analizado en profundidad en las secciones precedentes.

Por otra parte, se puede comprobar en el ensayo de la Fig. 11b, cómo el efecto de competencia entre el BY y el BD persiste aun cuando el BD se encuentre en más bajas concentraciones respecto del ensayo de la Fig. 11a.

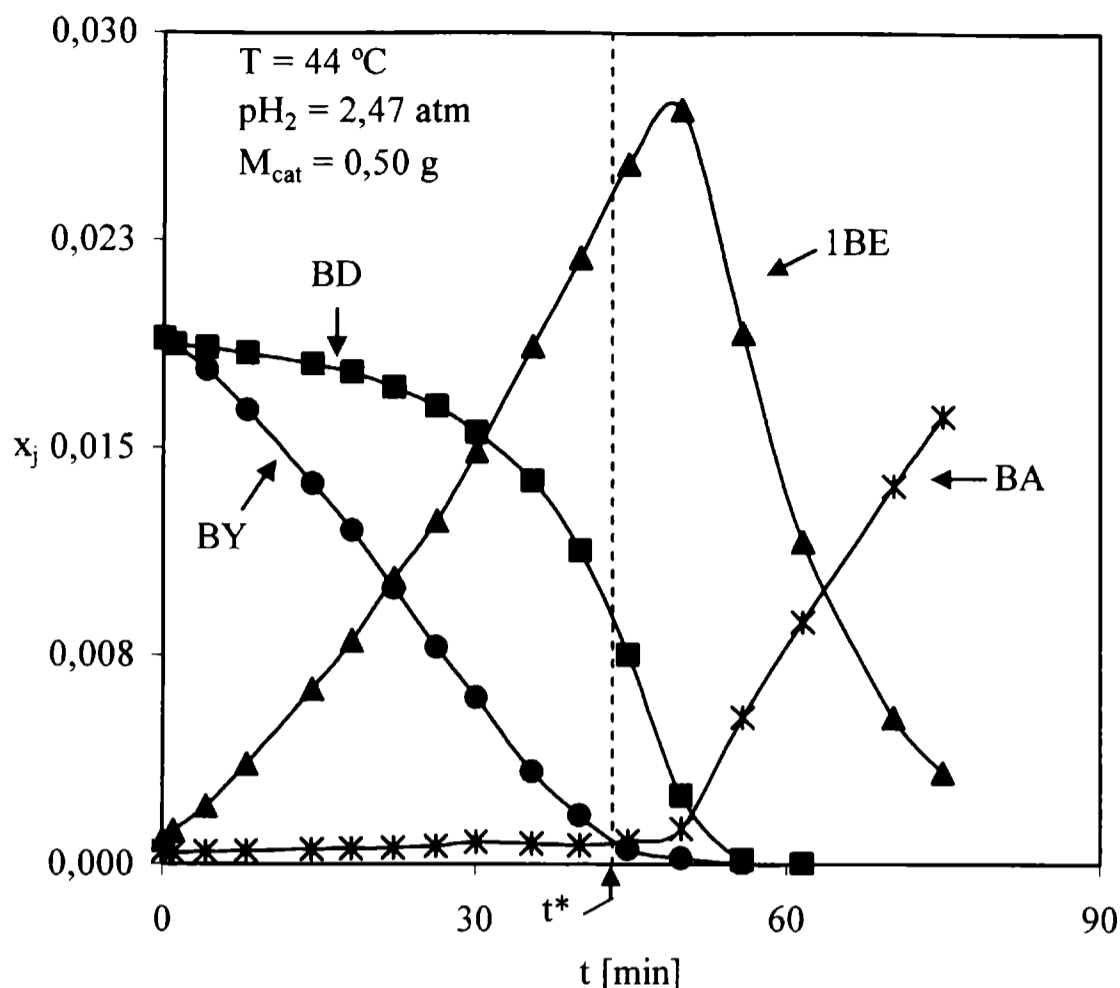


Fig. 11b: Variación de las fracciones molares en el seno de la fase líquida de BD, 1BE, BY y BA en función del tiempo. BD y BY como reactivos iniciales.

En síntesis, se puede dejar establecido que el BD, en ausencia del BY, presenta un orden de reacción cero, mientras que el BY presenta un orden de reacción negativo, siendo éste más notorio cuando se encuentra sin la presencia de la diolefina. La capacidad de adsorción del BY es mayor a la del BD, aunque este último es un buen competidor con el BY, inhibiéndolo en parte.

4.3.5. Incidencia de la presión parcial de H_2 sobre la selectividad.

Los ensayos que aparecen en las Figs. 12a, b, c y d están destinados a evaluar el efecto de la presión parcial de H_2 , que toma valores de 1.35, 2.6, 6.97 y 6.3 atm respectivamente, y cuentan con el BD como el único reactivo insaturado inicial. No se encuentran graficadas las curvas correspondientes a los 2-butenos para facilitar la visualización.

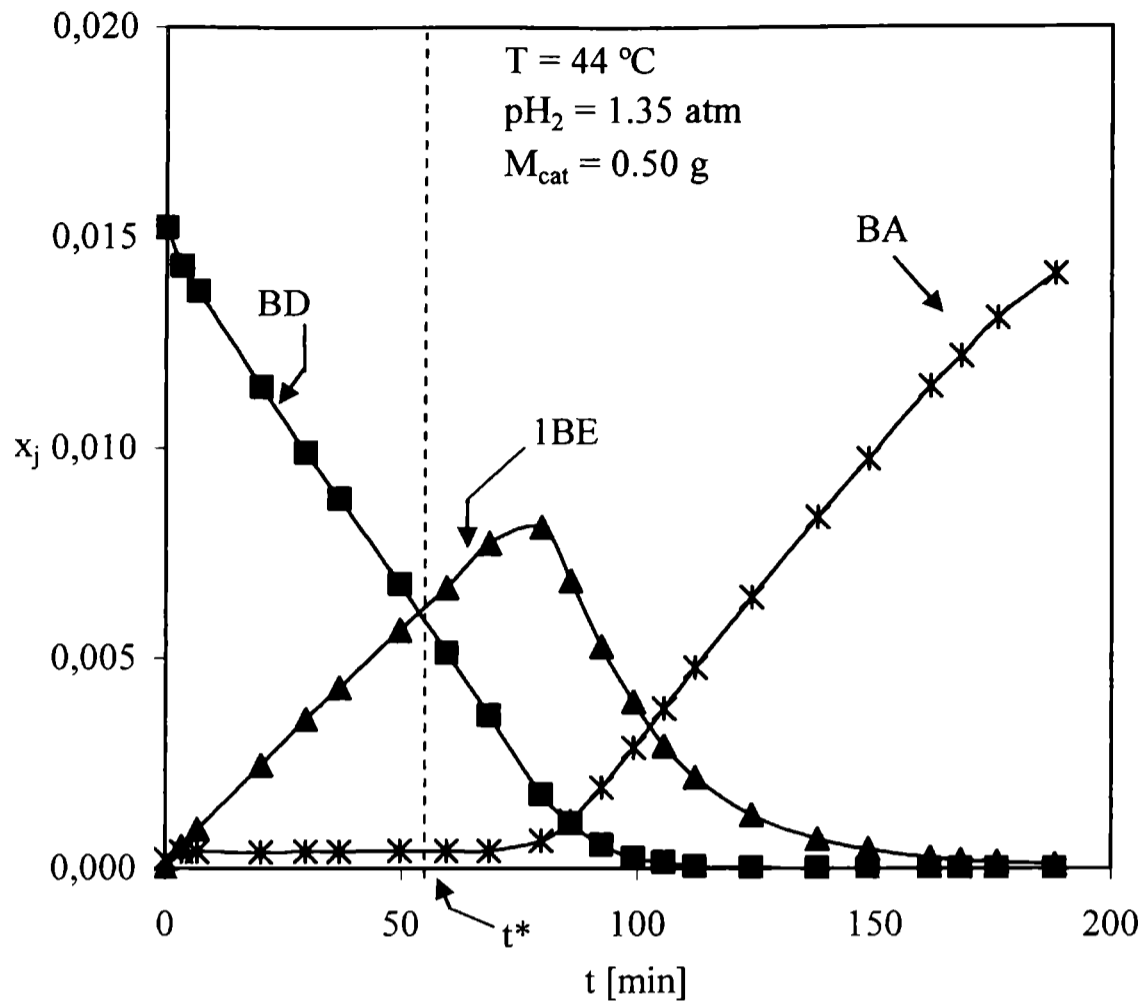


Fig. 12a: Variación de las fracciones molares de los hidrocarburos en función del tiempo. BD como único reactivo insaturado inicial.

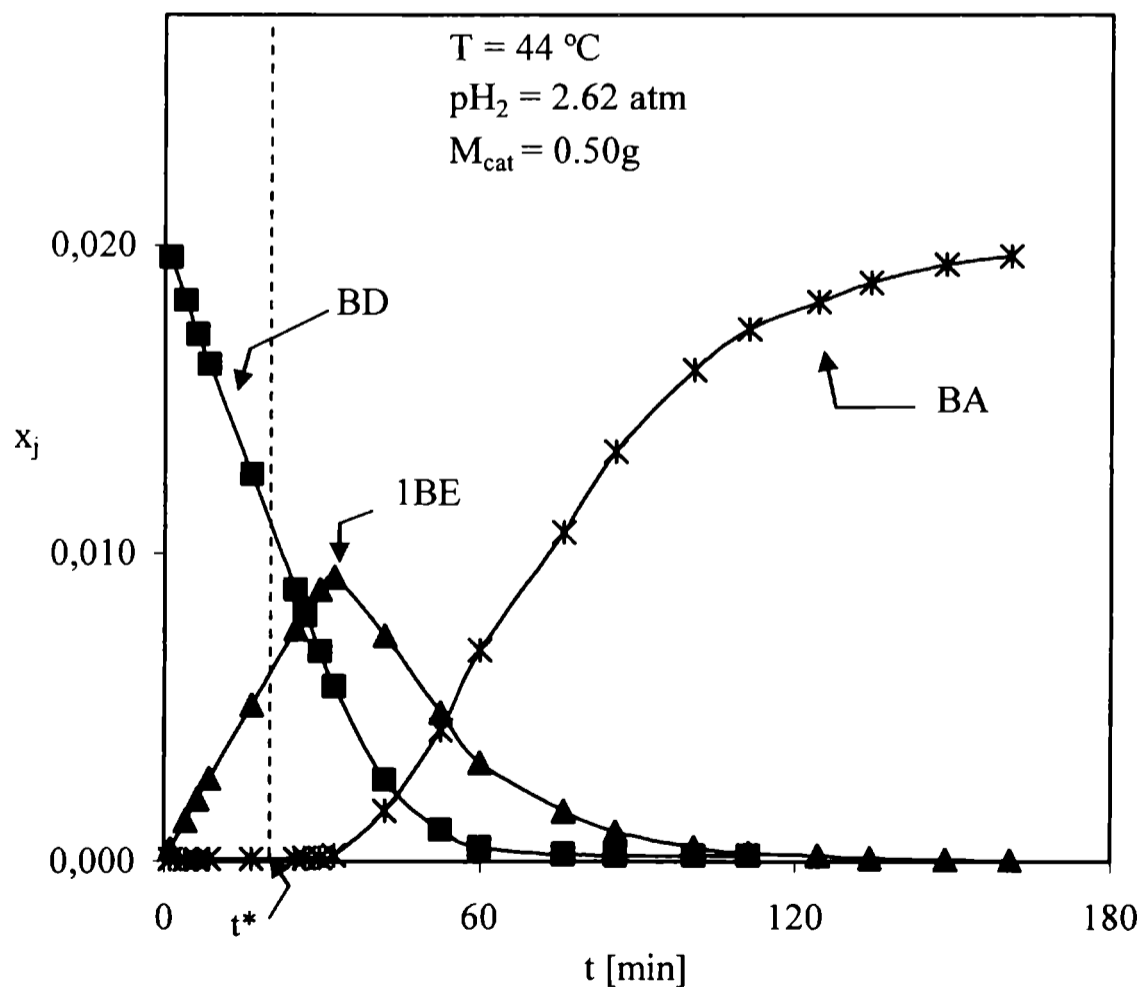


Fig. 12b: Variación de las fracciones molares de los hidrocarburos en función del tiempo. BD como único reactivo insaturado inicial.

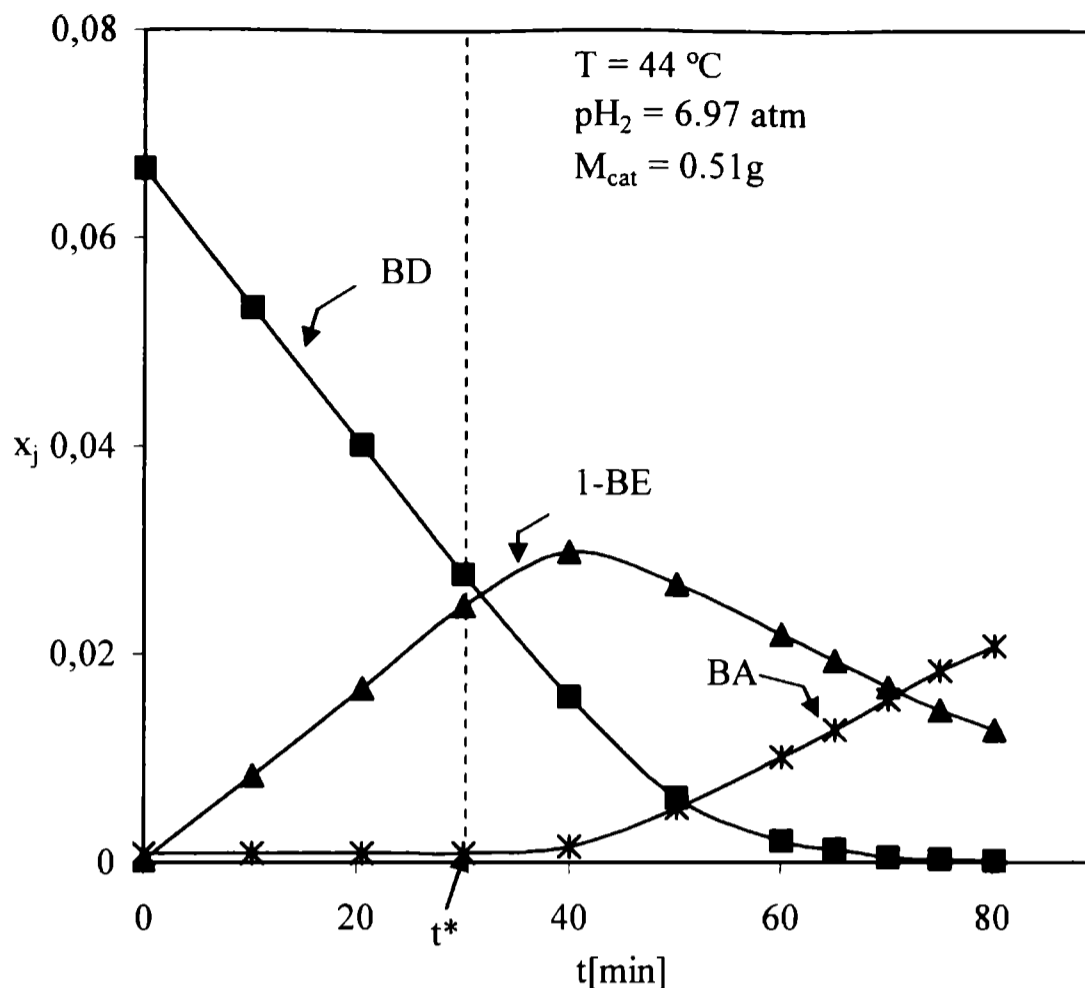


Fig. 12c: Variación de las fracciones molares de los hidrocarburos en función del tiempo. BD como único reactivo insaturado inicial.

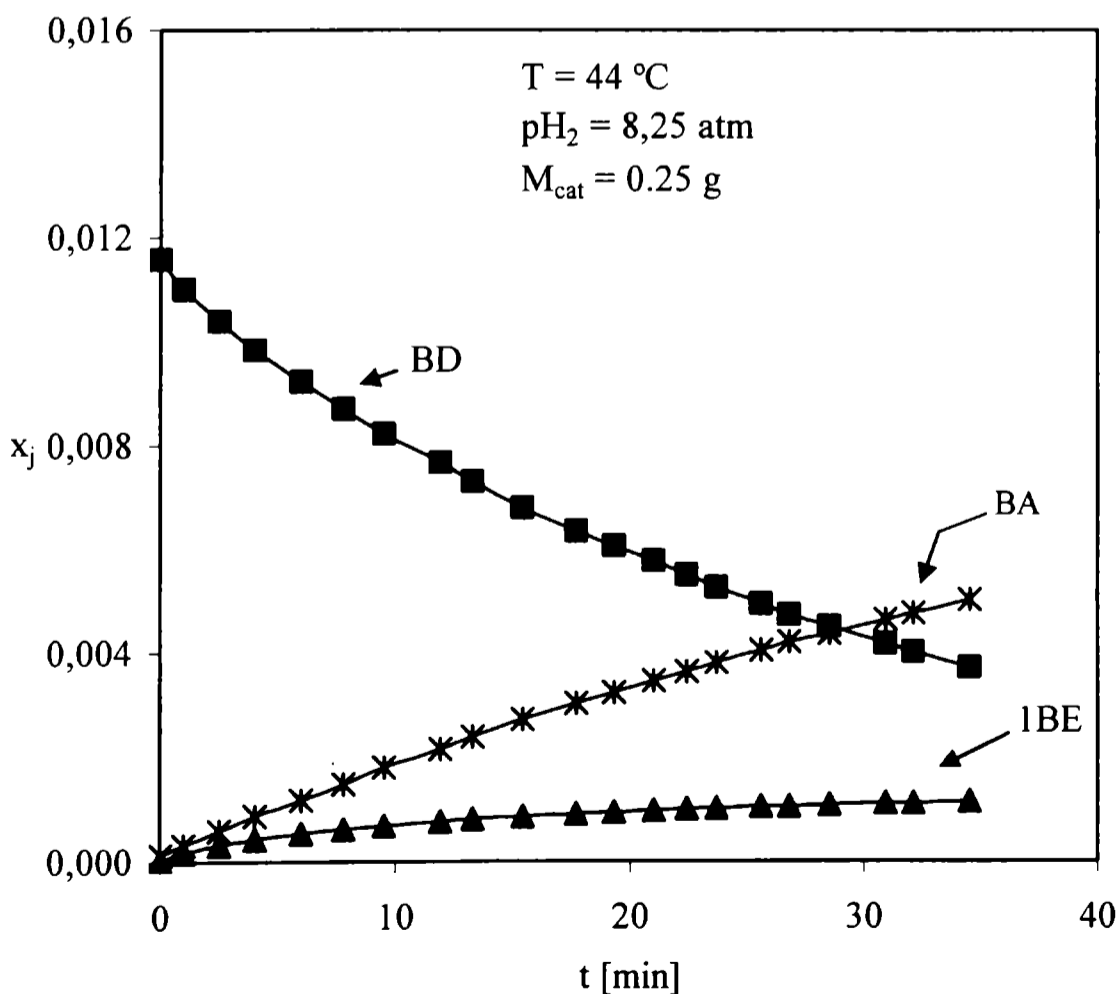


Fig. 12d: Variación de las fracciones molares de los hidrocarburos en función del tiempo. BD como único reactivo insaturado inicial.

Si comparamos la fracción molar de BD hasta la cual se inhiben las restantes reacciones, y como tal podemos tomar aproximadamente al valor x_{BD}^* correspondiente a t^* , resulta de las Figs. 12a, b y c, que tal valor aumenta sostenidamente con p_{H_2} como lo indica la ec. (3). A un nivel suficientemente alto de p_{H_2} , el valor x_{BD}^* podrá superar al valor inicial del ensayo, x_{BD}^0 , tal como se observa en la Fig. 12d, en donde el reactivo limitante desde el inicio de la reacción es el BD. Aparece el BA como producto desde el inicio de la reacción, lo cual indica que el BD no está inhibiendo las reacciones de hidrogenación de las olefinas.

Una visualización directa del notable efecto que sobre la selectividad ejerce la presión parcial de H_2 se puede apreciar en la Fig. 12e. Se representan los valores x_{BD}^* en función de p_{H_2} en atm, obtenidos a partir de la ec. (3), para los ensayos de las Figs 12a, b y c. Estos puntos corresponden, como fuera explicado en la sección 3, al valor específico que adquiere la fracción molar del BD en el seno de la fase fluida, x_{BD}^* , cuando se agota simultáneamente junto con el H_2 en el interior de la capa activa del catalizador, situación en la que $t = t^*$. Aproximadamente a partir de este momento, se inician las reacciones de consumo de 1BE.

Se grafica adicionalmente, en la Fig. 12e, el valor de x_{BD} que corresponde al máximo valor alcanzado de x_{1BE} en cada ensayo, en función de p_{H_2} correspondiente. Este es el punto

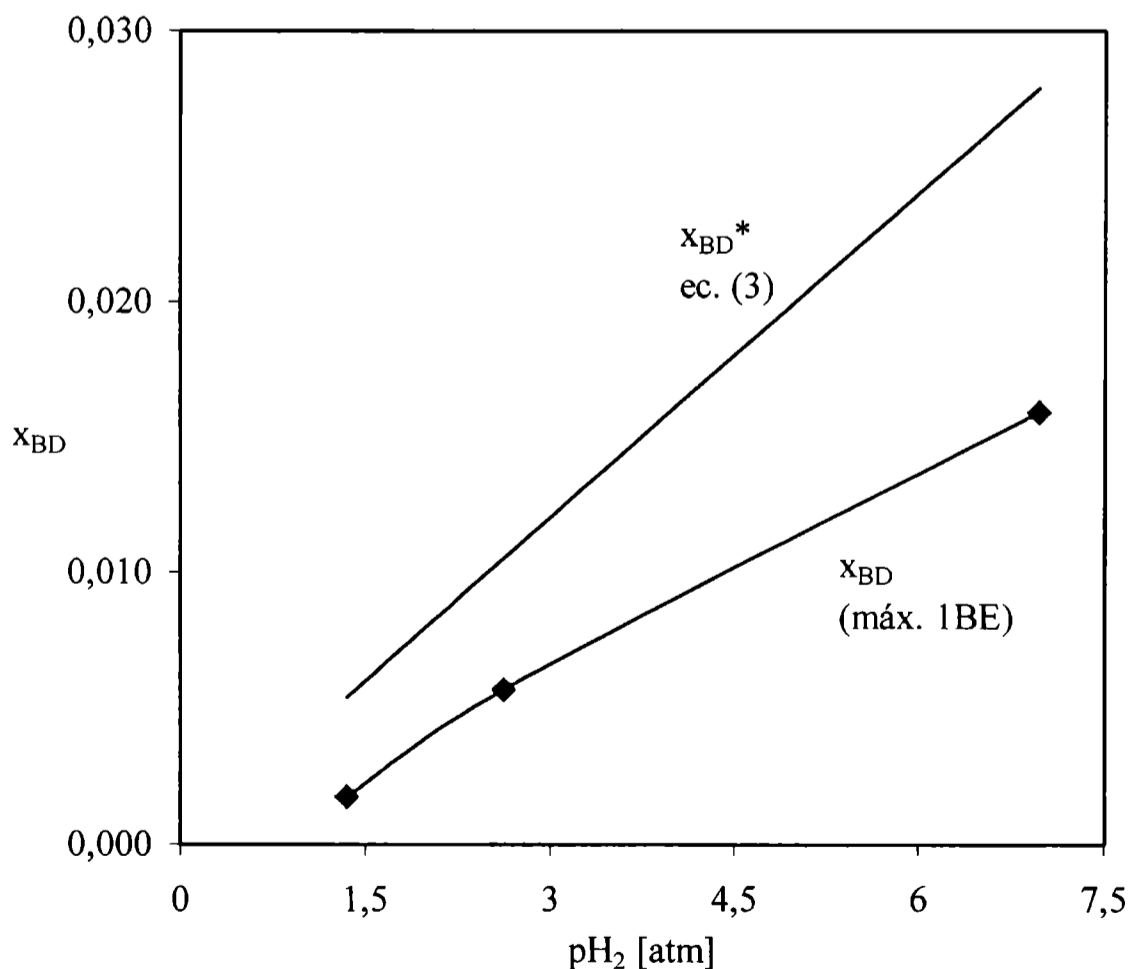


Fig. 12e: Variación de x_{BD} en función de p_{H_2} correspondiente al máximo valor alcanzado de 1BE de cada ensayo y representación de la ec. (5).

experimental en el que las velocidades de generación y consumo del 1BE se equilibran. Se puede apreciar que cuanto más pequeña es p_{H_2} , menor es la concentración de BD que permite inhibir las reacciones de consumo del 1BE. Este comportamiento nos permite confirmar la validez de la ec. (3).

En la Fig. 12f se representa la diferencia $(x_{1BE}^{max} - x_{1BE})$ en función de la concentración de BD, en ppm, para los ensayos de las Figs 12a, b y c. Se puede advertir que el valor cero de ordenadas, correspondiente a la máxima concentración de 1BE alcanzada, x_{1BE}^{max} , se va corriendo a mayores contenidos de BD a medida que se incrementa p_{H_2} . Esto nos indica que las reacciones de consumo de 1BE se inician en valores de concentración de BD cada vez más grandes a medida que se incrementa p_{H_2} . Por otro lado, una vez iniciadas las reacciones de consumo de 1BE, a medida que bajan los contenidos BD, se advierte que al incrementarse p_{H_2} son mayores las pérdidas de 1BE, $(x_{1BE}^{max} - x_{1BE})$, para un dado valor de concentración de BD. Podemos concluir entonces que la presión parcial de H_2 ejerce un marcado efecto sobre la selectividad del sistema.

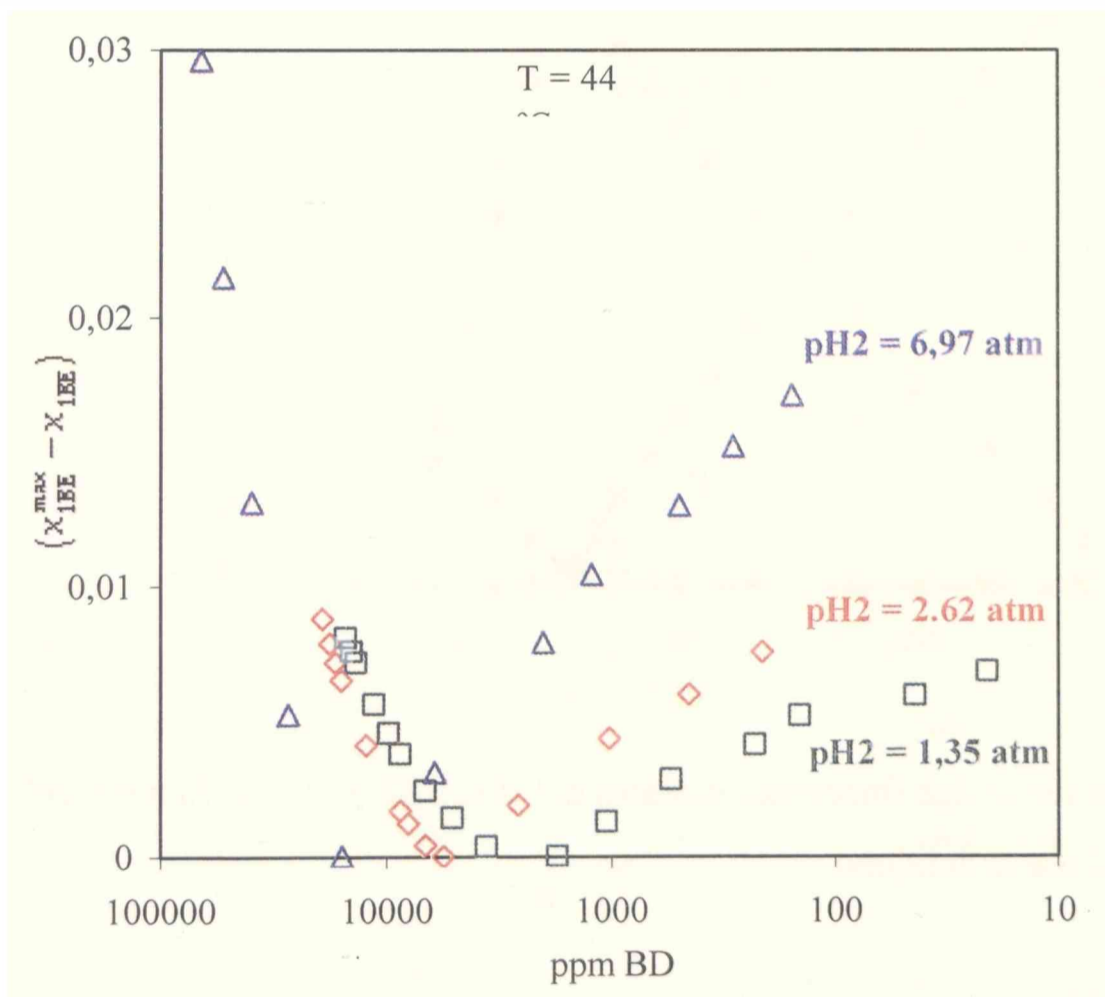


Fig. 12f: Variación de la diferencia $(x_{1BE}^{max} - x_{1BE})$ en función de concentración de BD en ppm.

Un análisis como el expuesto para el BD se puede hacer para el BY. La Fig. 5a, así

como las Figs 13a y b, pertenecen a ensayos realizados a distintas presiones parciales de hidrógeno y con el BY como único reactivo insaturado inicial. En la Fig. 13c se grafica el valor de x_{BY} , que corresponde al máximo valor alcanzado de x_{1BE} , en función de la p_{H_2} expresada en atm. En la misma se puede observar que, cuanto más pequeña es p_{H_2} , al igual que para el caso del BD, menor es la concentración de BY que permite inhibir las reacciones de consumo del 1BE. Adicionalmente aparecen los valores que adquiere x_{BY}^* a partir de la ec. (5).

En la Fig. 13d se grafica $(x_{1BE}^{max} - x_{1BE})$ en función de la concentración de BY en ppm. Se advierten las mismas tendencias que fueran observadas cuando se analizó el BD.

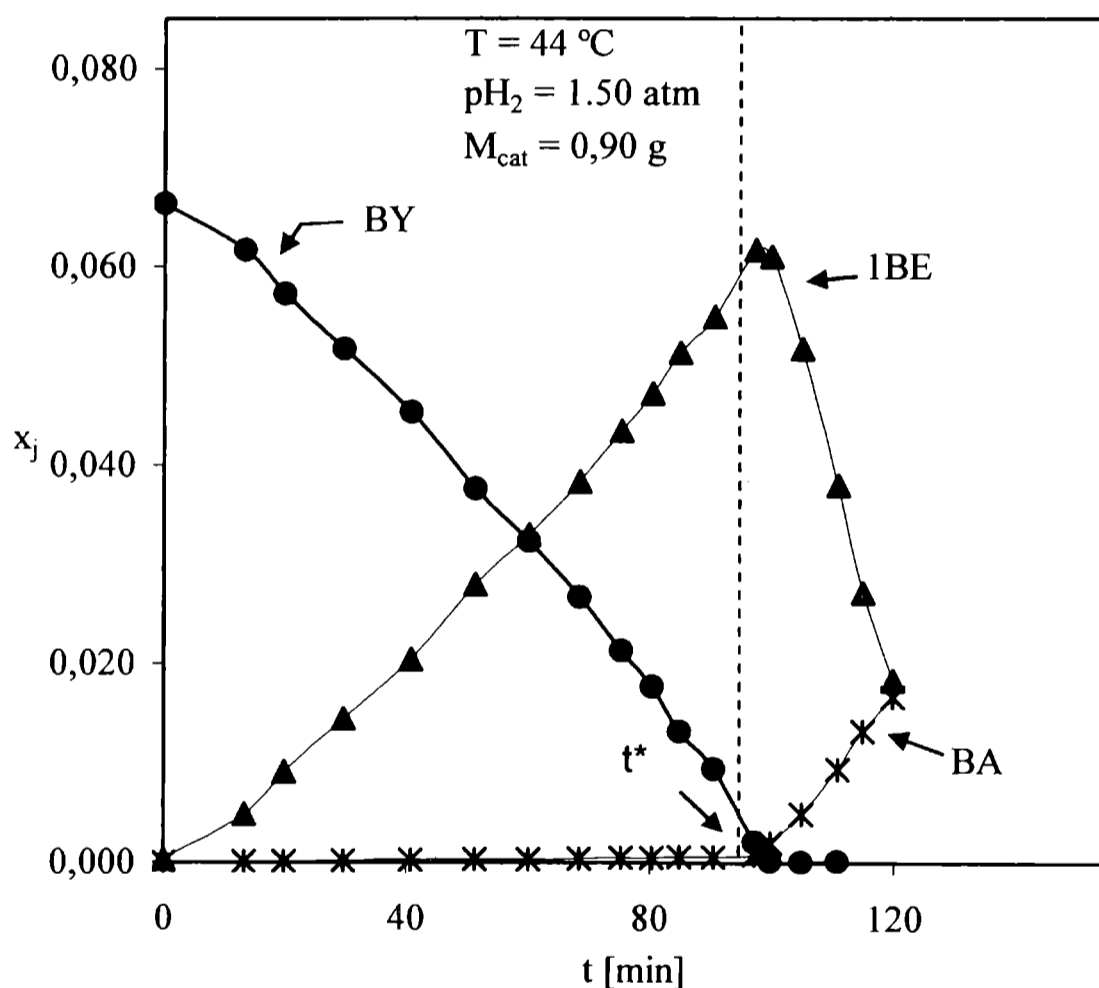


Fig. 13a: Variación de las fracciones molares del BY, 1BE y BA en función del tiempo. BY como único reactivo inicial.

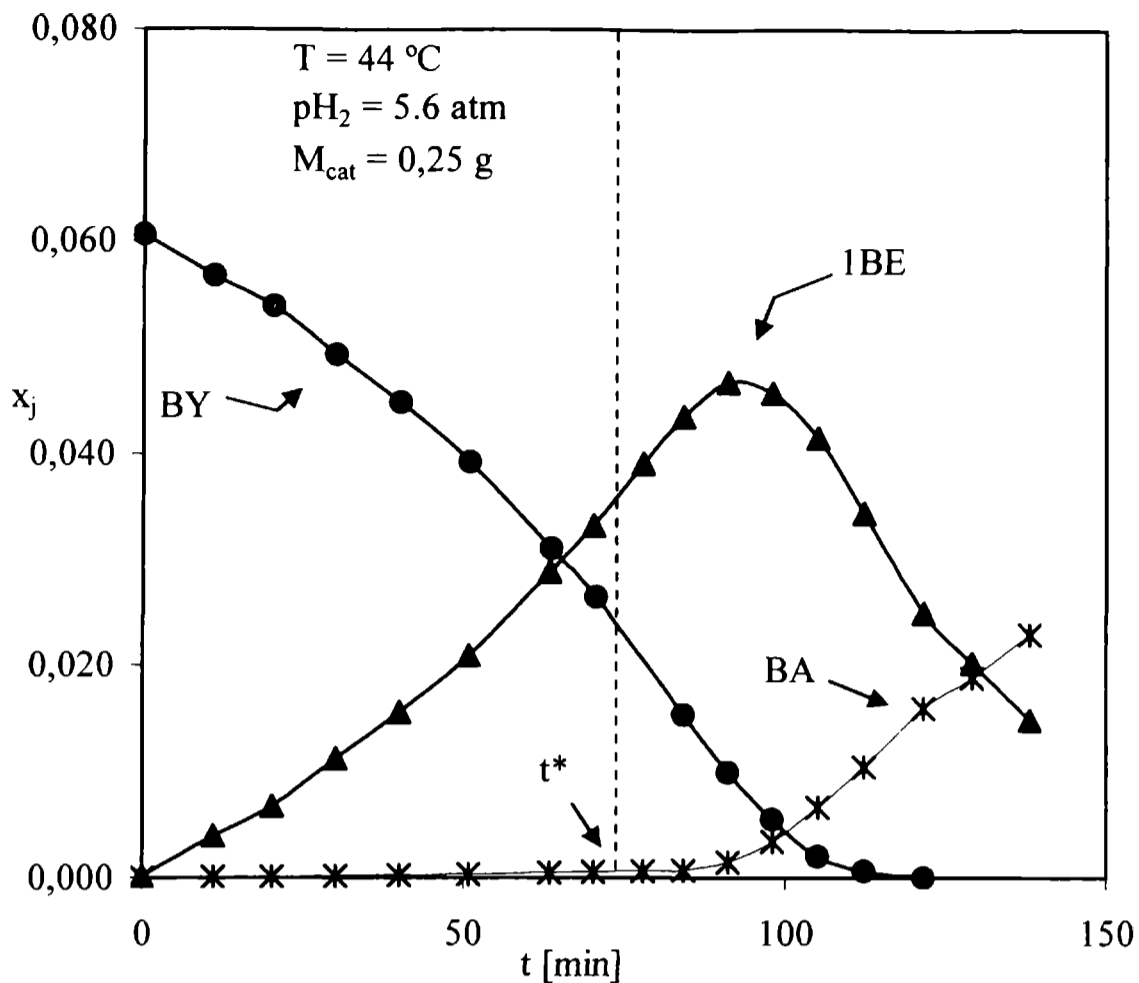


Fig. 13b: Variación de las fracciones molares del BY, 1BE y BA en función del tiempo. BY como único reactivo inicial.

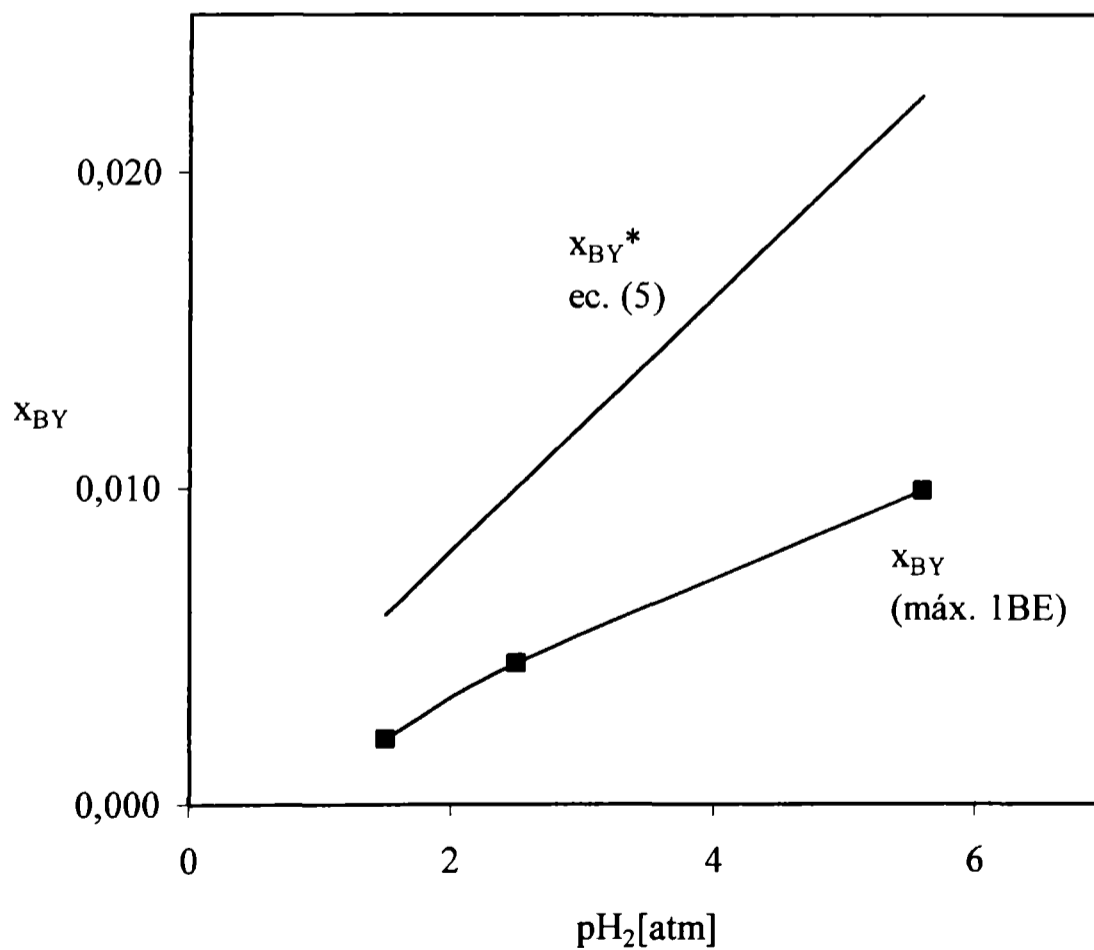


Fig. 13c: Variación de las fracciones molares de BY en función de p_{H2} de cada ensayo correspondiente al máximo valor alcanzado de 1BE.

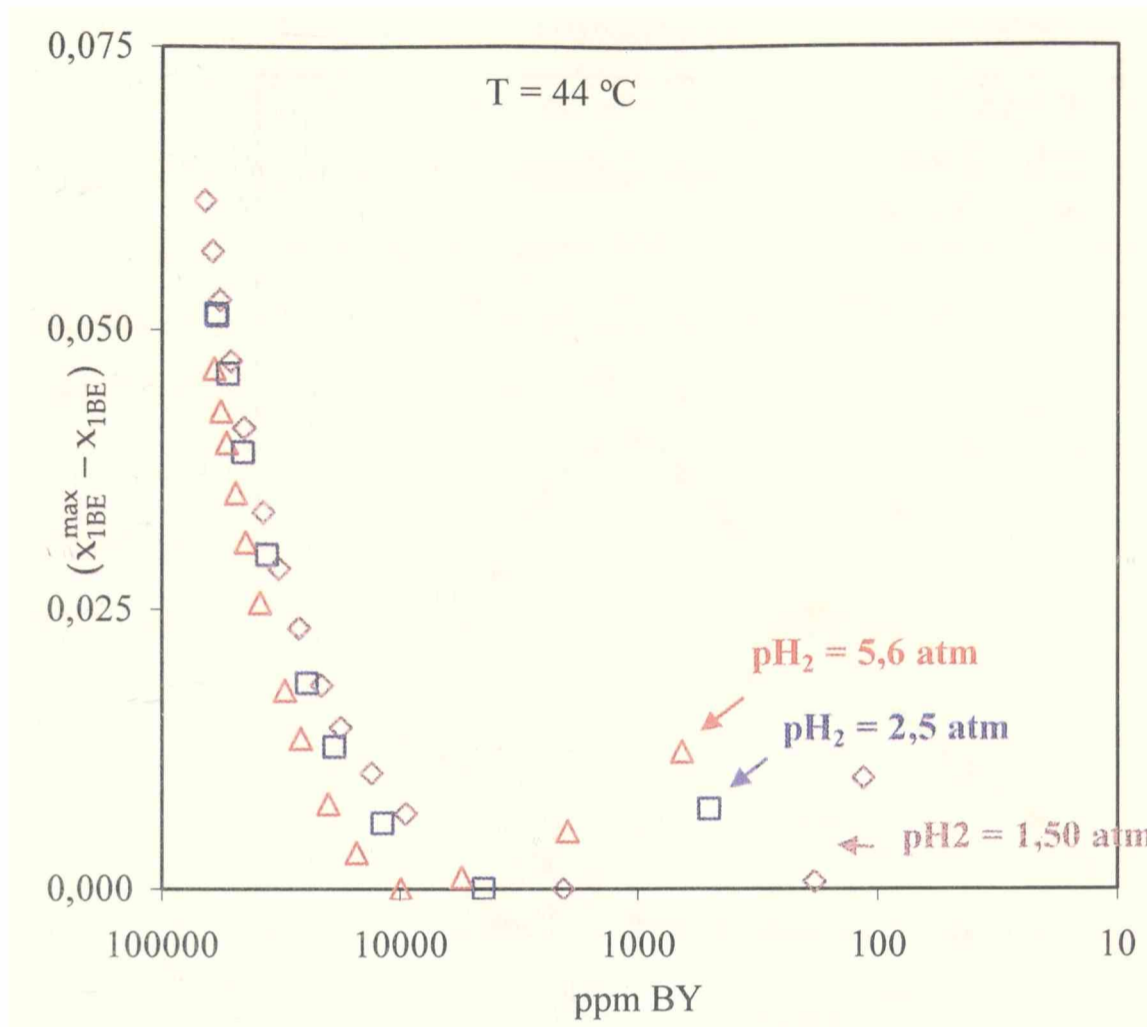


Fig. 13d: Variación de la diferencia $(x_{1BE}^{max} - x_{1BE})$ en función de concentración de BY en ppm.

4.3.6. Incidencia de la temperatura sobre la selectividad.

Para apreciar el efecto de la temperatura se realizaron los ensayos que aparecen en las Figs. 14a, b y c, en los cuales se modificaron los niveles de temperatura en un amplio rango, 26, 44 y 65 °C respectivamente. Dichos ensayos cuentan con el BD como único reactivo insaturado inicial. No aparecen en las figuras los 2-butenos para una mejor visualización.

En la Fig. 14d se representa la pérdida relativa de 1BE, $(x_{1BE}^{max} - x_{1BE})/x_{BD}^0$, en función de la concentración de BD en ppm, para los ensayos de las Figs 14a, b y c. El valor cero de las ordenadas, correspondiente a la concentración máxima de 1BE alcanzada, coincide para los tres ensayos en alrededor de 7000 ppm de BD, hecho que concuerda con que las presiones parciales de hidrógeno son aproximadamente las mismas. Vemos que luego de este punto, cuando se observa un consumo neto del 1BE, el ensayo de menor temperatura, 26°C, presenta las mayores pérdidas de 1BE.

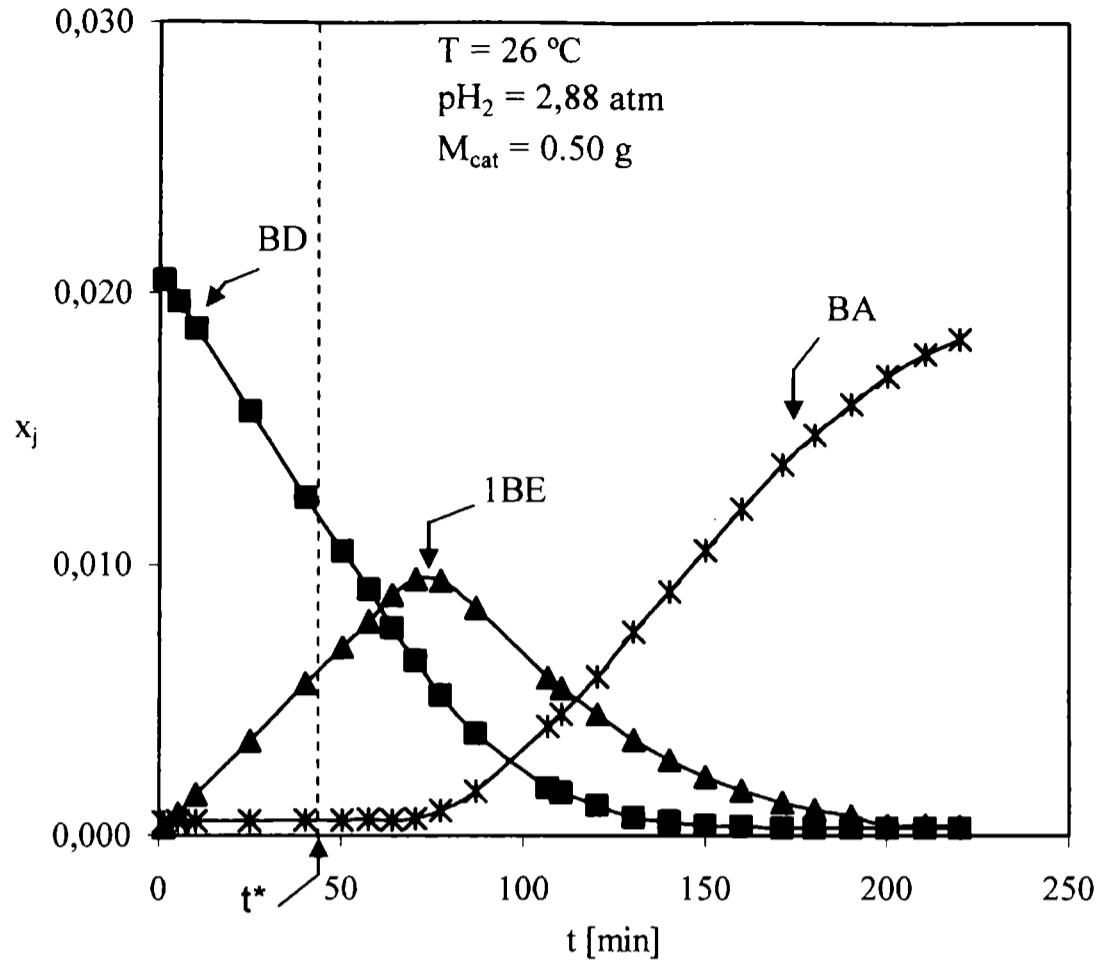


Fig. 14a: Variación de las fracciones molares del BD, 1BE y BA en función del tiempo. BD como único reactivo inicial.

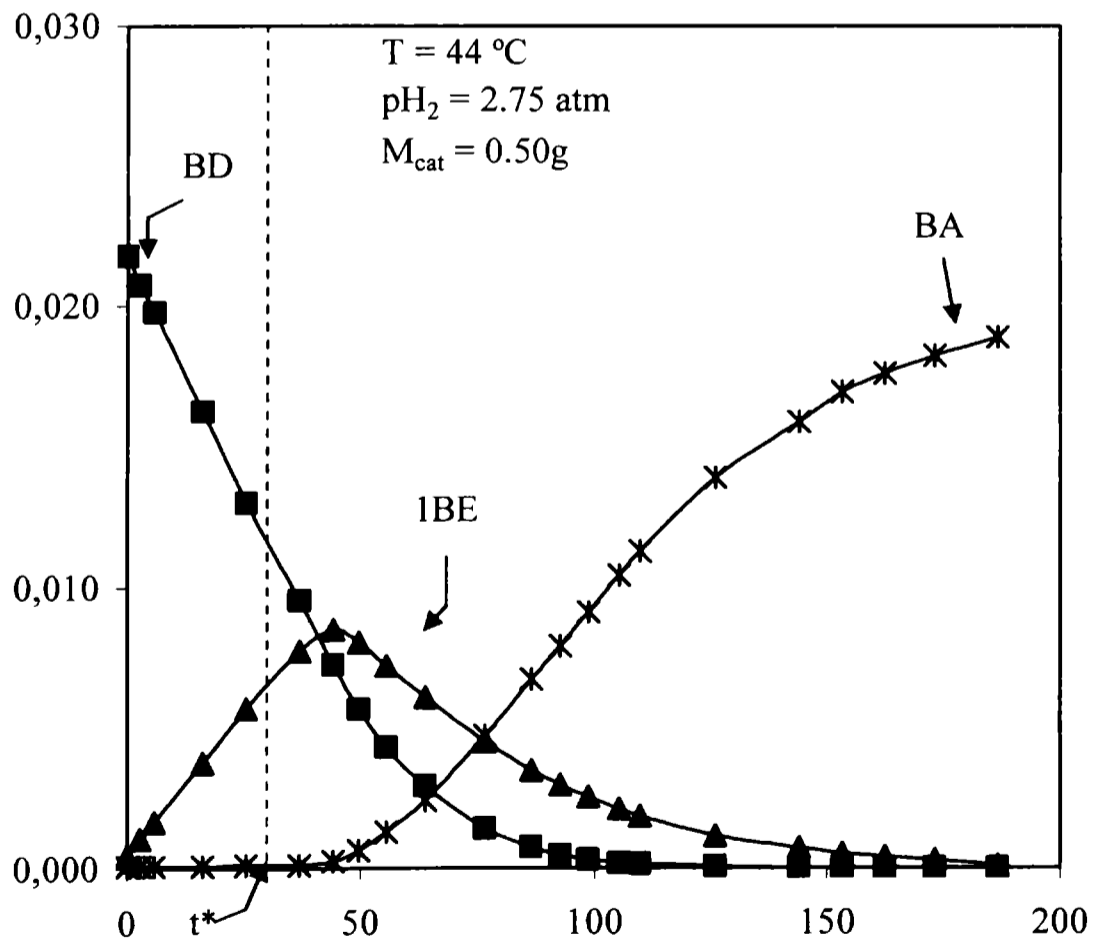


Fig. 14b: Variación de las fracciones molares del BD, 1BE y BA en función del tiempo. BD como único reactivo inicial.

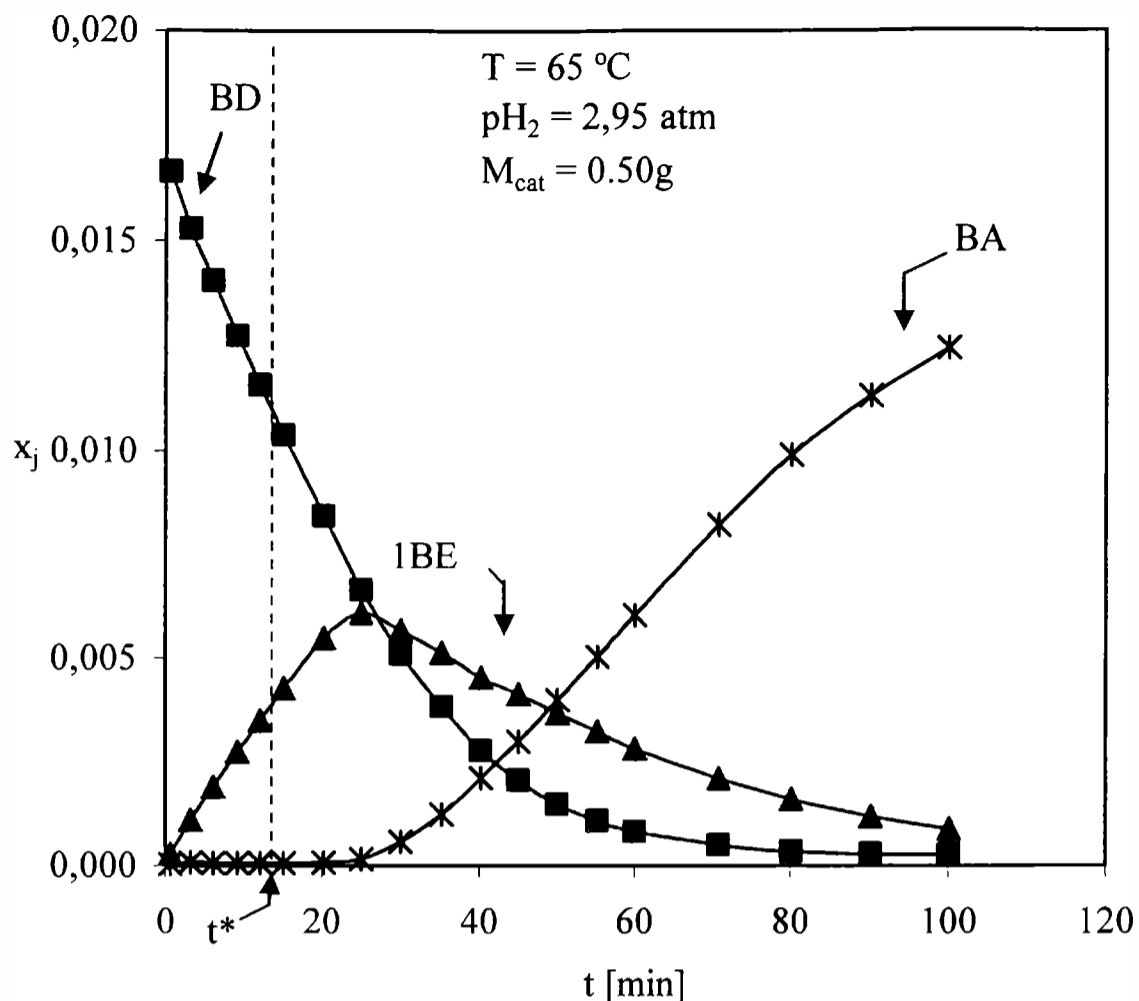


Fig. 14c: Variación de las fracciones molares del BD, 1BE y BA en función del tiempo. BD como único reactivo inicial.

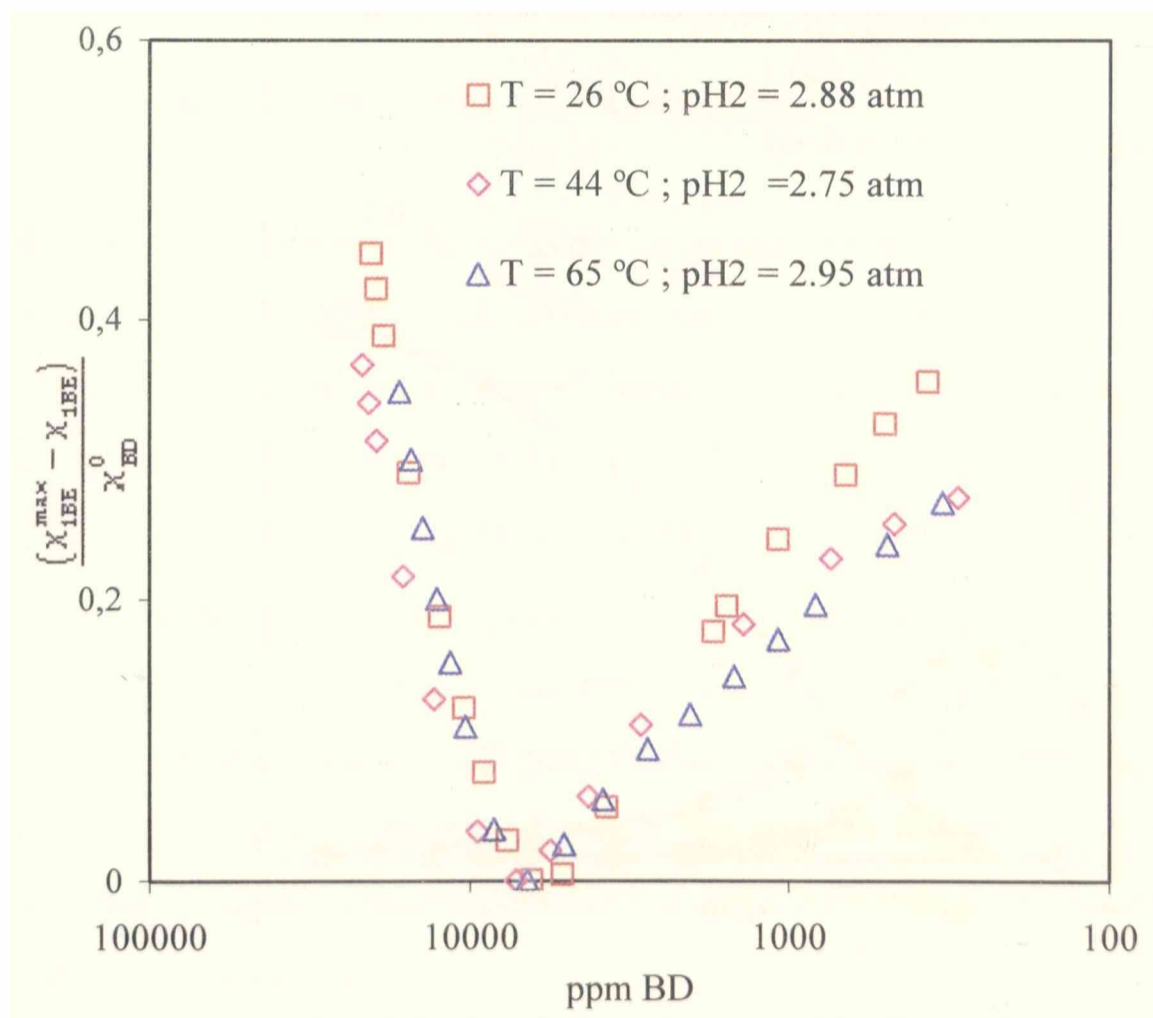


Fig. 14d: Variación de la relación $(x_{1BE}^{max} - x_{1BE}) / x_{BD}^0$ en función de la concentración de BD en ppm.

Un análisis como el expuesto para el BD se puede hacer para el BY. Las Figs. 15a, b, c y d corresponden a ensayos realizados a cuatro niveles de temperatura, siendo el BY el único reactivo insaturado inicial. Al igual que para el BD, se graficaron en la Fig. 15e valores de $(x_{1BE}^{max} - x_{1BE}) / x_{BY}^0$ en función de la concentración de BY en ppm. En este caso, cuando aparecen las pérdidas de 1BE, la temperatura parece no tener ninguna incidencia sobre las mismas.

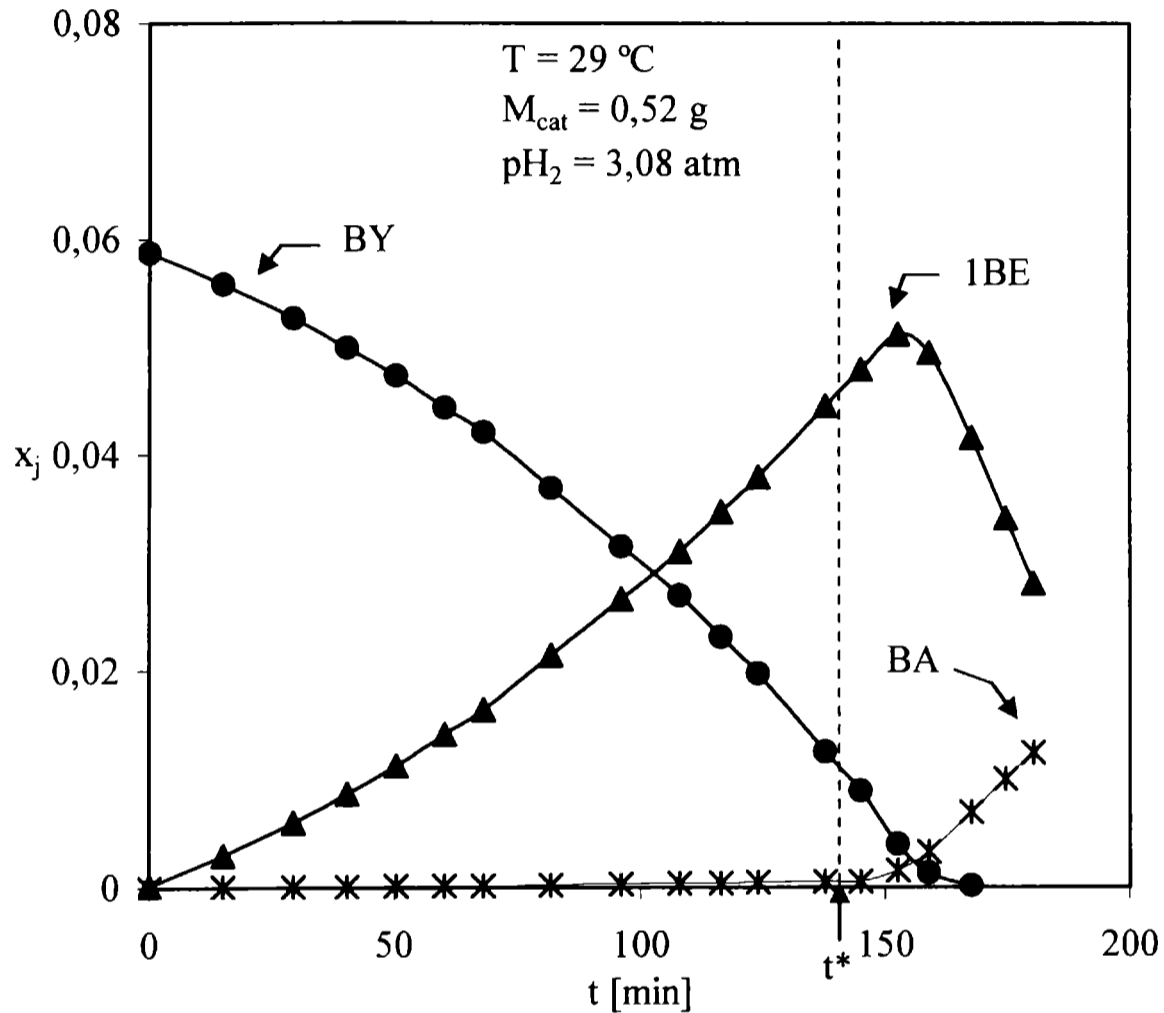


Fig. 15a: Variación de las fracciones molares del BY, 1BE y BA en función del tiempo. BY como único reactivo inicial.

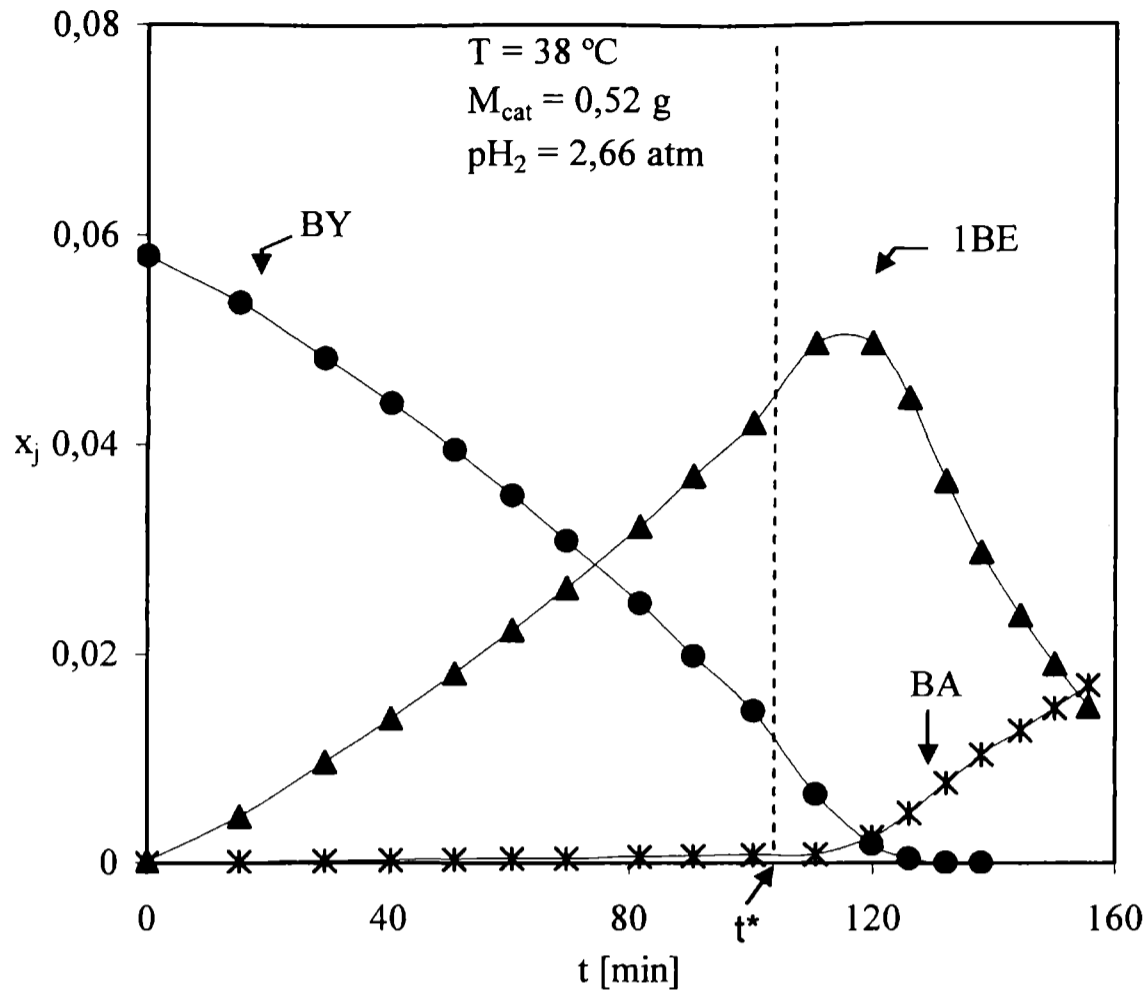


Fig. 15b: Variación de las fracciones molares del BD, 1BE y BA en función del tiempo. BD como único reactivo inicial.

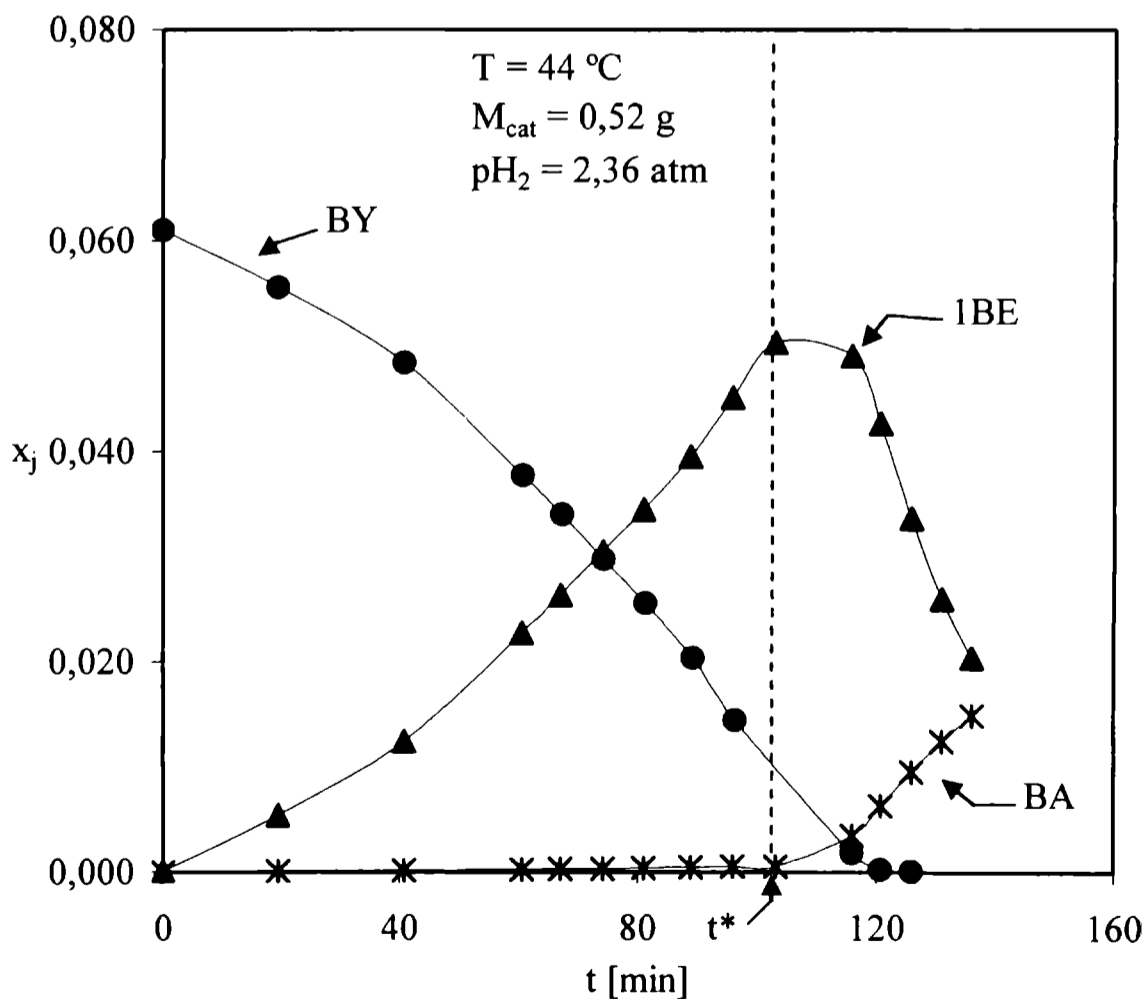


Fig. 15c: Variación de las fracciones molares del BY, 1BE y BA en función del tiempo. BY como único reactivo inicial.

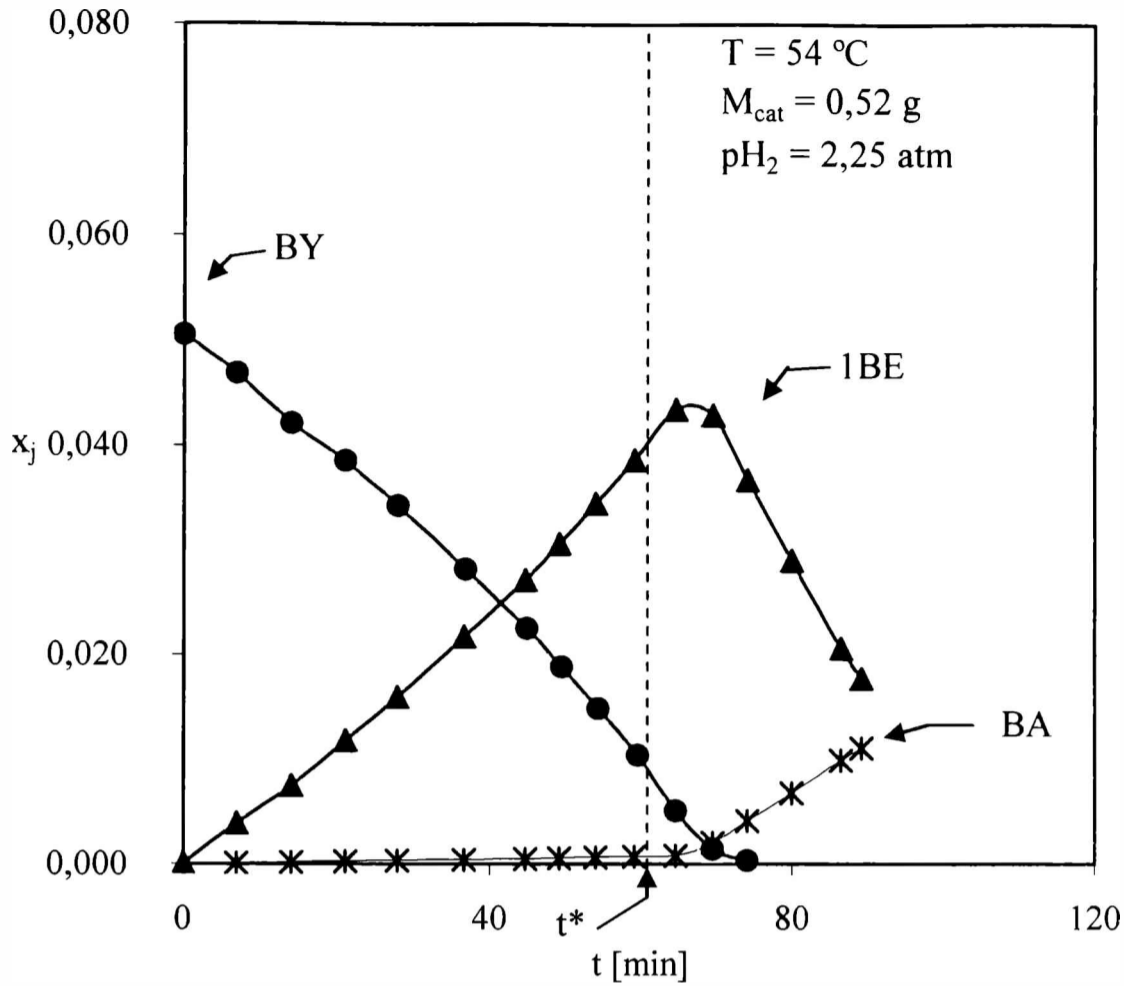


Fig. 15d: Variación de las fracciones molares del BD, 1BE y BA en función del tiempo. BD como único reactivo inicial.

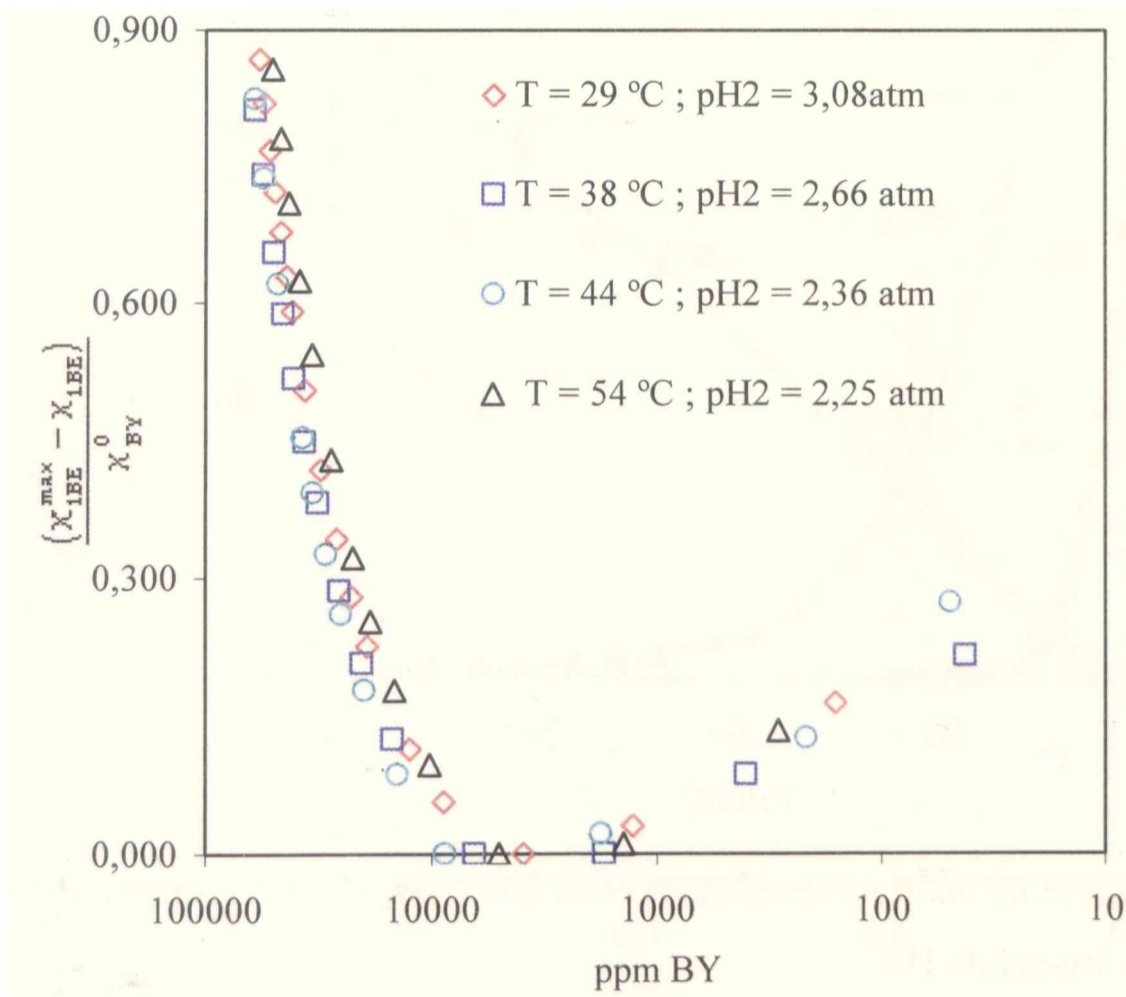


Fig.15e: Variación de la relación $(x_{1BE}^{max} - x_{1BE}^0) / x_{BY}^0$ en función de la concentración de BY en ppm.

Como ya fue expuesto anteriormente en la Tabla 1, los niveles de temperatura con que usualmente se lleva a cabo el proceso de purificación de 1BE por hidrogenación selectiva en forma industrial, oscilan entre temperatura ambiente y alrededor de 60-70 °C. Atendiendo a estos niveles, se llevó a cabo el ensayo que aparece en las Figs. 16a y b. La temperatura de trabajo fue de 64 °C y los reactivos insaturados iniciales fueron el BD y el 1BE. En la sección 4.3.2 fue analizado un ensayo con alto contenido inicial de 1BE, pero a una temperatura de 44 °C, Figs 7a y b. Las fracciones molares de hidrógeno en fase líquida son prácticamente las mismas para ambos ensayos. En la Fig. 16c se grafican la relación $(R_{cBE} + R_{tBE})/R_{BA}$ en función de la conversión de 1BE, χ_{1BE} , para ambos ensayos, en la zona donde el 1BE se consume prácticamente en orden cero respecto de si mismo. Se verifica en esta zona que la relación $(R_{cBE} + R_{tBE})/R_{BA}$ toma valores mayores a 1 para ambos ensayos. Por otro lado dicha relación da mayores valores para el ensayo de 64 °C, lo cual indica que al incrementarse la temperatura se ven favorecidas las reacciones de hidro-isomerización del 1BE respecto de su hidrogenación.

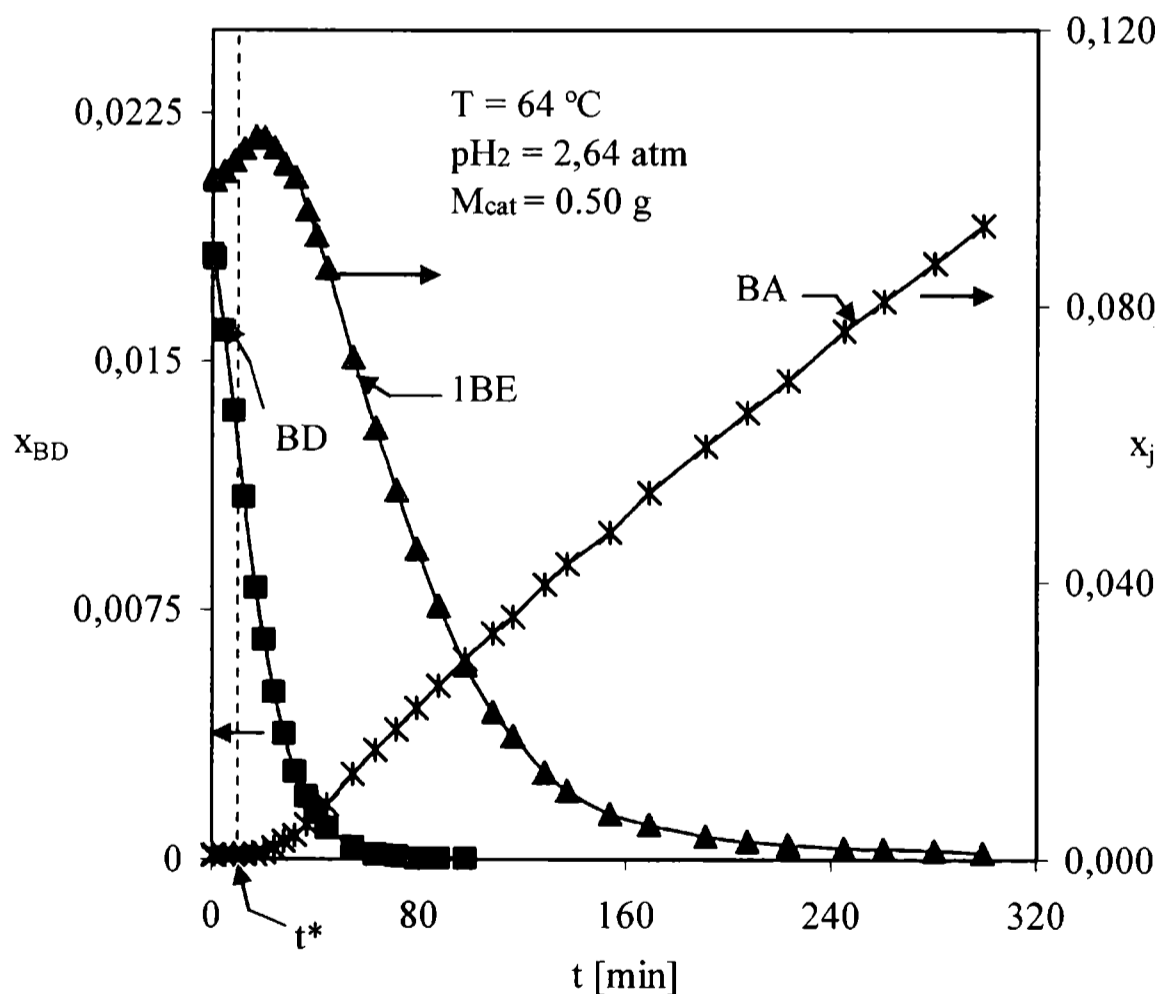


Fig. 16a: Variación de las fracciones molares de BD, 1BE y BA en función del tiempo. Alto contenido inicial de 1BE.

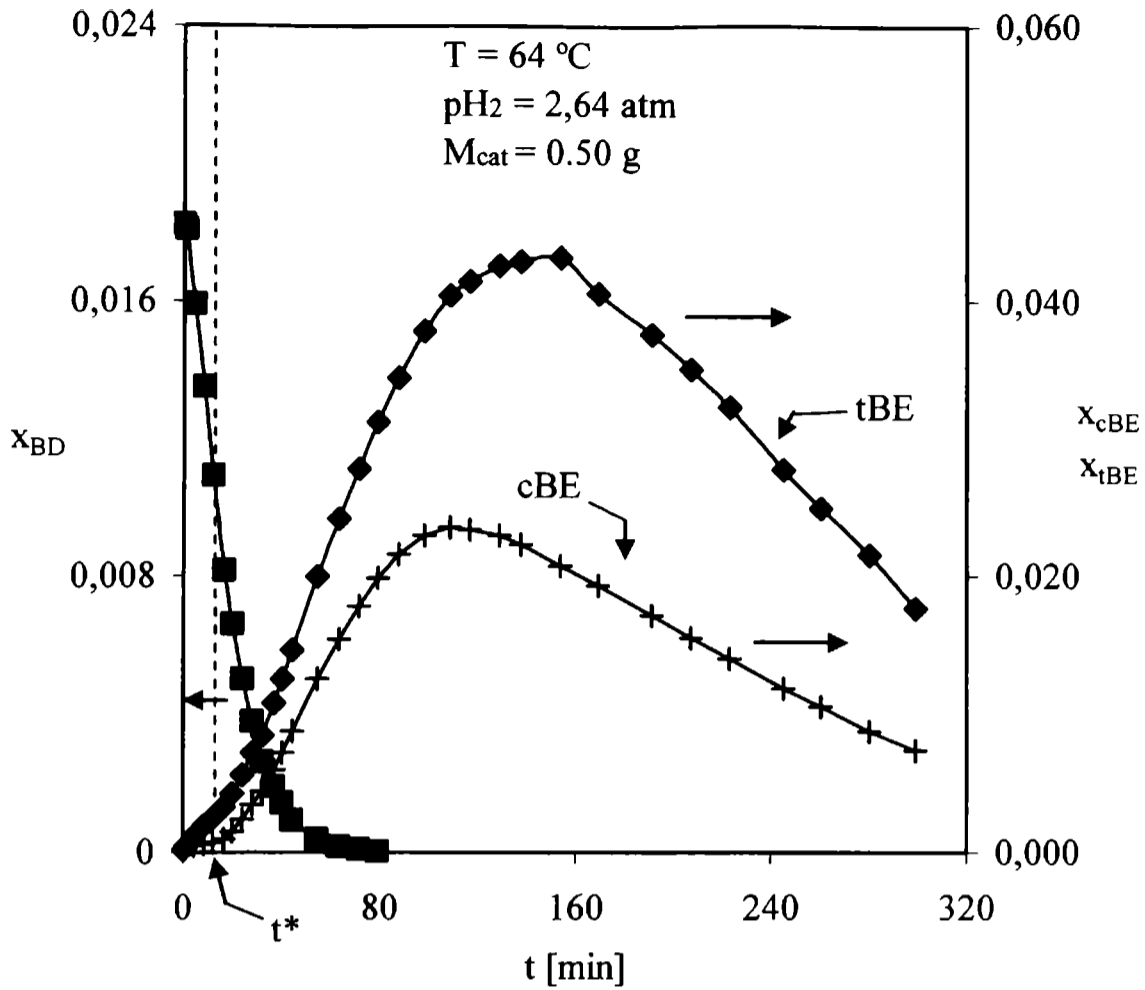


Fig. 16b: Variación de las fracciones molares de cBE, tBE y BA en función del tiempo. Alto contenido inicial de 1BE.

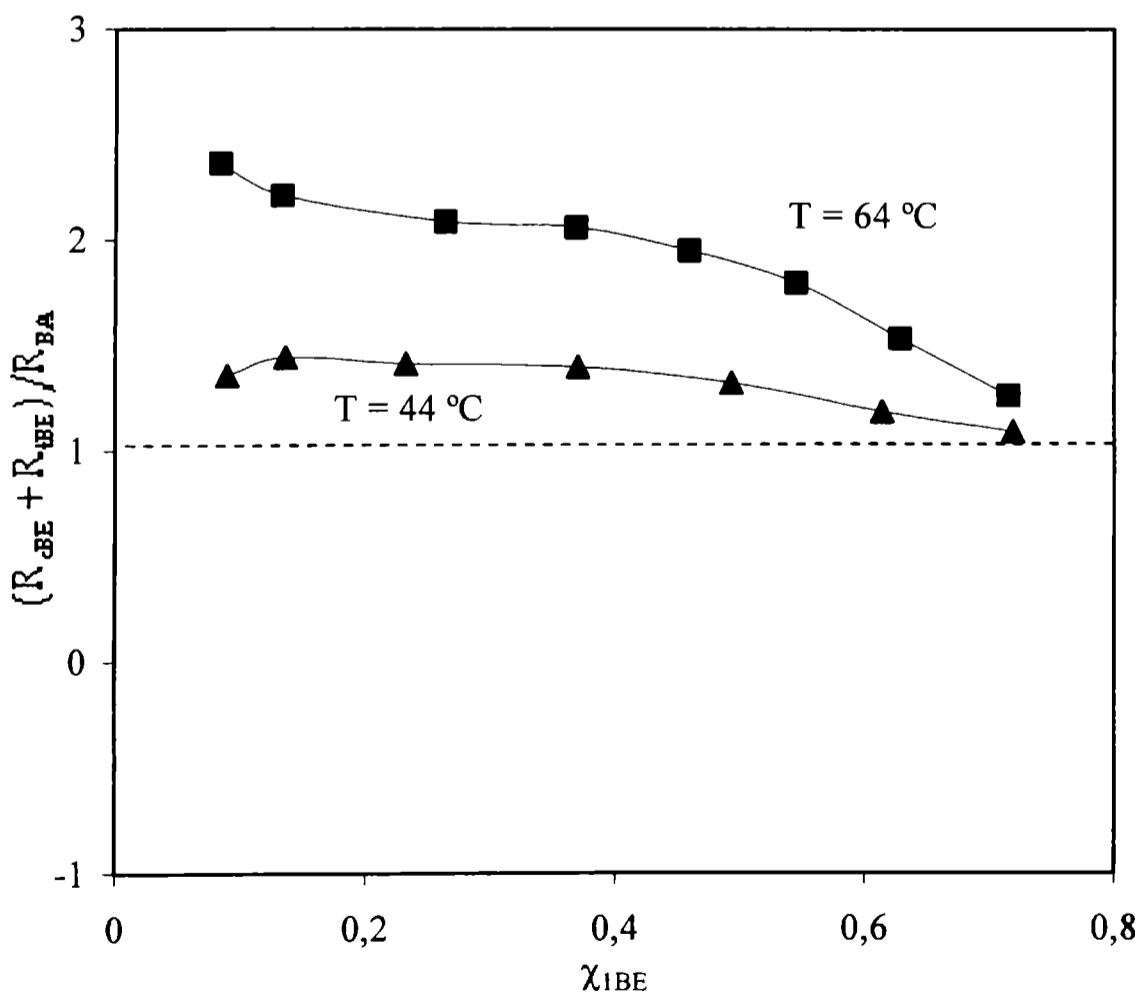


Fig. 16c: Variación de la relación $(R_{\text{cBE}} + R_{\text{tBE}})/R_{\text{BA}}$ en función de la conversión de 1BE, $\chi_{1\text{BE}}$. Zona en donde el 1BE reacciona en orden cero.

4.4. Estimación de energías de activación.

Adicionalmente al ensayo de la Fig. 4b, presentado en la sección 4.1, destinado a la determinación de la energía de activación de la reacción de hidrogenación del BD, se realizaron otros ensayos con el mismo objetivo para las reacciones de las olefinas y el BY que aparecen representadas en la Fig. 1.

En el ensayo de la Fig. 17a, la única especie presente inicialmente es 1BE, a la concentración de 10 %. Podemos analizar que el 1BE empieza a hidrogenarse e hidro-isomerizarse, por lo tanto comienzan a obtenerse los productos de reacción, tBE, cBE, y BA. Dado que la concentración de cBE y tBE es considerablemente menor a la concentración de la especie mayoritaria, 1BE, éste ejerce un efecto inhibitorio sobre las reacciones de consumo de los 2-butenos. Se suma al efecto anterior el hecho de que la formación de los 2-butenos, como fuera tratado en la sección 4.3.3, está termodinámicamente favorecida, por lo que el aporte de las reacciones de consumo de los mismos puede considerarse de menor envergadura. En la figura se indica una disminución de la presión parcial de hidrógeno a medida que aumenta la temperatura, fenómeno atribuible a un incremento de las presiones parciales de los hidrocarburos (sección 4.1).

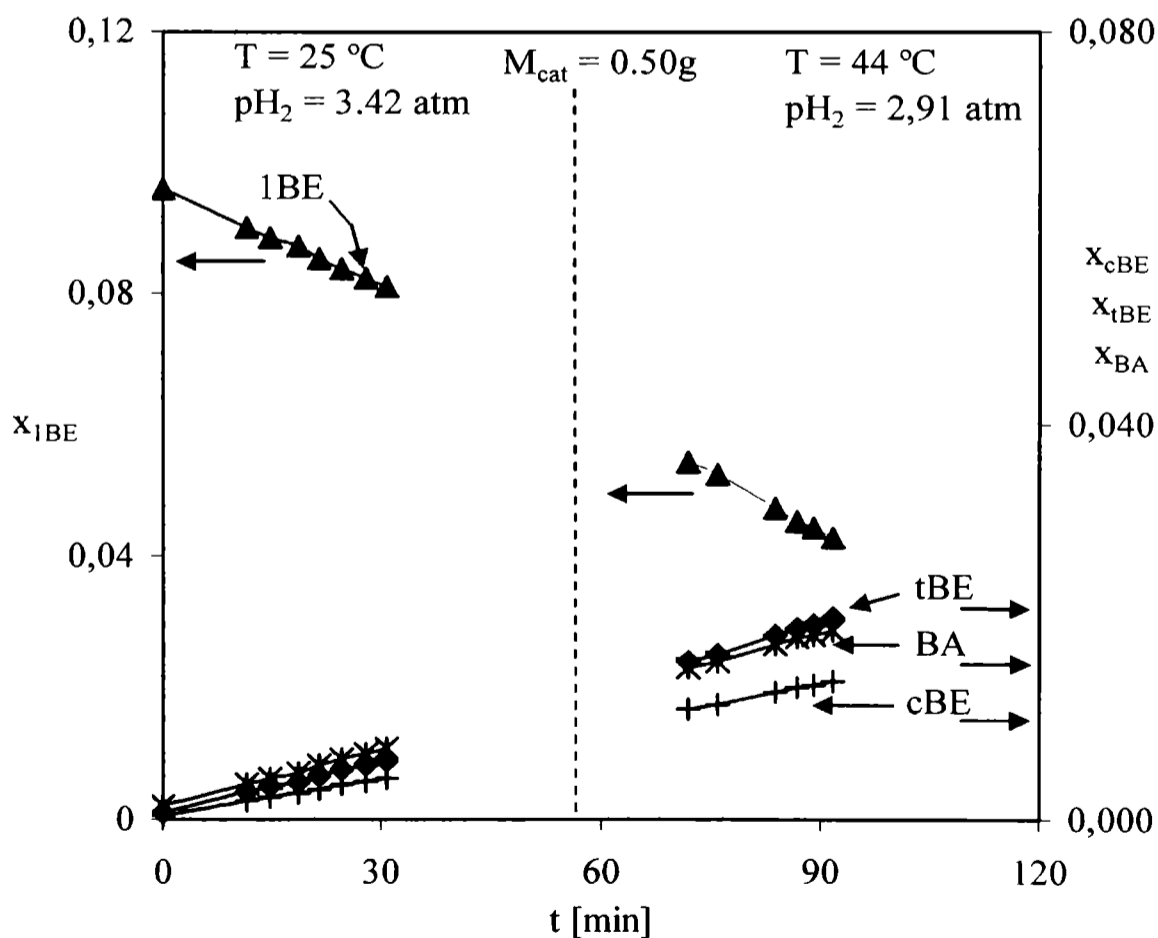


Fig. 17a: Variación de las fracciones molares del 1BE, BA, cBE y tBE en función del tiempo a distintas temperaturas. 1BE como único reactivo insaturado inicial.

En el ensayo de la Fig. 17b se trabajó a dos niveles de temperaturas durante el transcurso de la experiencia y aparece el cBE en una concentración inicial alta, 10%. Como fuera tratado en la sección 4.3.3, el cBE posee una menor capacidad de adsorción respecto del 1BE. Este hecho sumado a que las reacciones de consumo del 1BE están favorecidas termodinámicamente, hacen que en este ensayo, además de la reacciones de consumo del cBE, se produzcan las reacciones de consumo por hidro-isomerización e hidrogenación del 1BE. Este comportamiento difiere respecto al del ensayo de la Fig. 17a, donde las únicas reacciones que se producían eran las de consumo de la especie mayoritaria, 1BE. Se observa en la Fig. 17b que la pendiente con la que se consume el cBE a 65 °C es menor que a 44 °C, circunstancia que se produce debido a la disminución de la presión parcial de H₂ a medida que se incrementa el nivel de temperatura, fenómeno que fuera descrito para el ensayo de la Fig. 4b en la sección 4.1. Se debe aclarar que si bien este ensayo se había realizado iniciando la reacción con una temperatura de 25 °C, las muestras extraídas durante el desarrollo se perdieron accidentalmente para esa temperatura. Por esta razón el tiempo de inicio en la figura es de 66 minutos, que corresponde a la zona en donde se comenzaron a recolectar las muestras correspondientes a la temperatura de 44 °C. Los productos tBE y BA aparecen para ese tiempo de reacción con niveles de concentración altos.

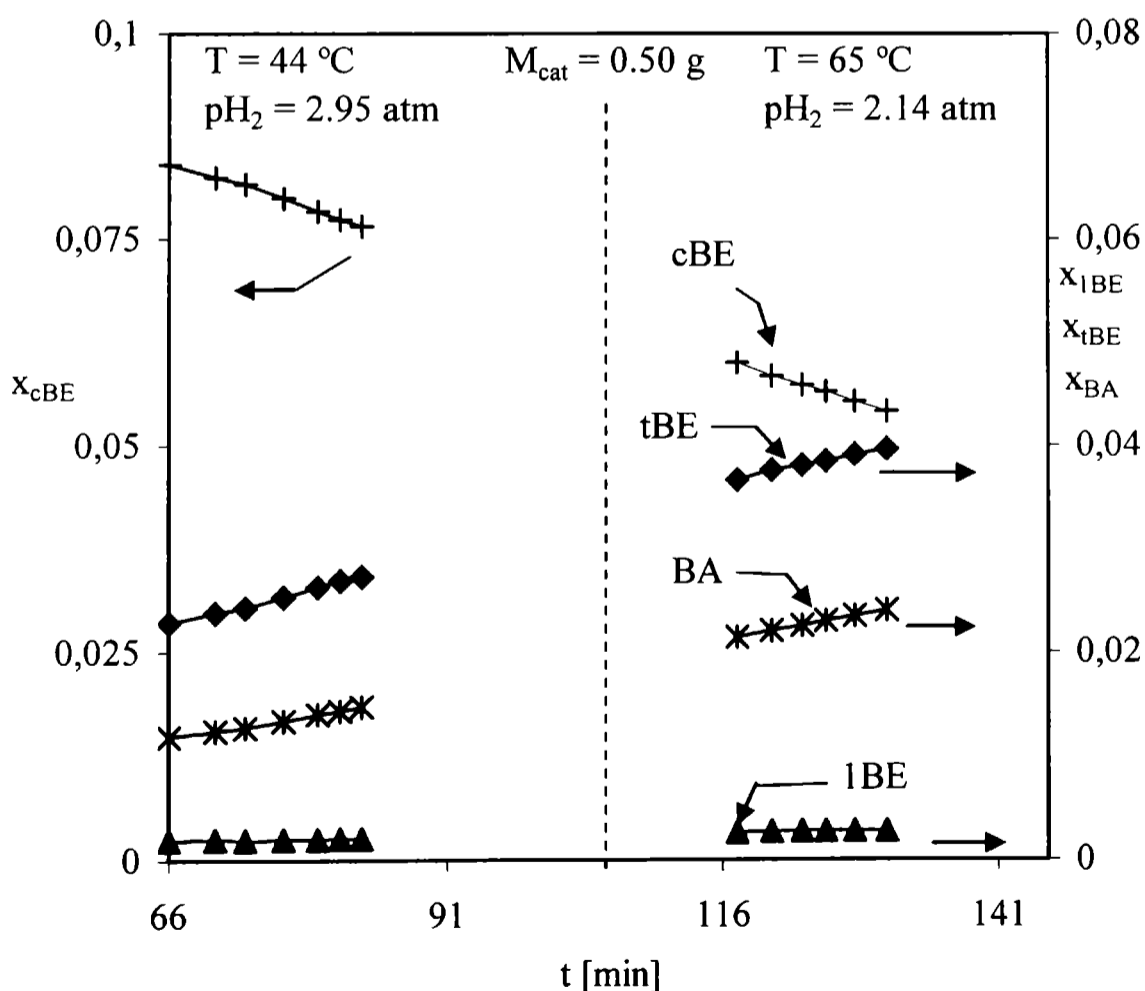


Fig. 17b: Variación de las fracciones molares de cBE, BA, 1BE y tBE en función del tiempo a distintas temperaturas. Concentración inicial alta de cBE.

En el caso del BY en la Fig. 17c se muestra un ensayo en donde se trabajó a tres niveles de temperaturas durante el transcurso del mismo, con el fin de obtener la energía de activación correspondiente a la constante cinética de la reacción de hidrogenación del mismo. Se trabajó con una concentración elevada de BY para que el H₂ esté en defecto y, en consecuencia, la única reacción que se produzca sea su hidrogenación.

En la Fig. 17d, aparecen tres ensayos que fueron llevados adelante con la metodología tradicional, es decir una única temperatura por ensayo. Como fuera explicado, debido a que los ensayos que incluyen al BY no presentan entre sí diferencias de actividad (sección 4.1), es posible incorporar todos estos ensayos a distintas temperaturas en el análisis de regresión. Como se verá más adelante, la velocidad de consumo del BY depende de un orden 1 respecto de la concentración del H₂. Teniendo en cuenta esta dependencia, en la figura aparece representado el cociente x_{BY}/p_{H_2} en función del tiempo. De esta manera sólo se visualiza la incidencia de la temperatura sobre los parámetros cinéticos. No se representa la formación del 1BE para facilitar la interpretación del gráfico.

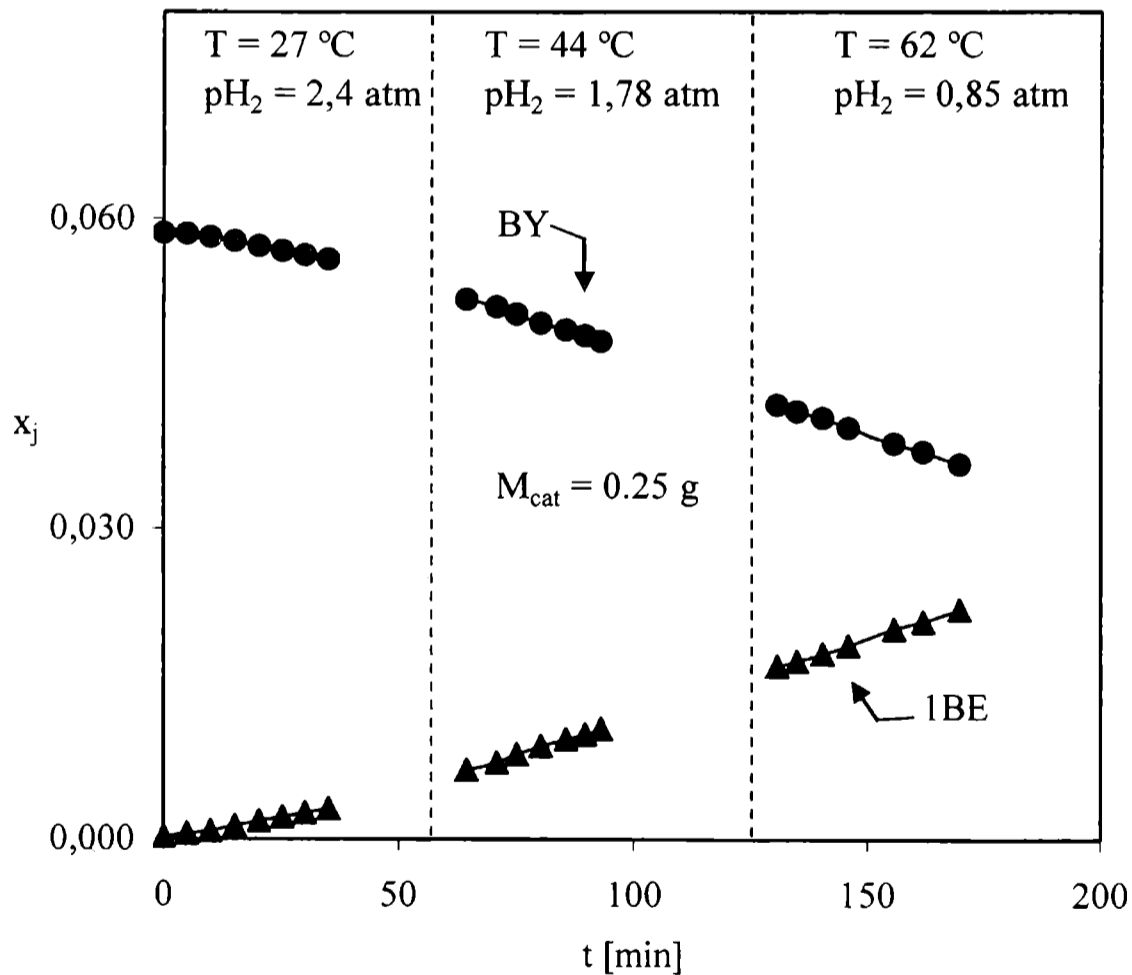


Fig. 17c: Variación de las fracciones molares del BY y 1BE en función del tiempo a distintas temperaturas. BY como único reactivo inicial.

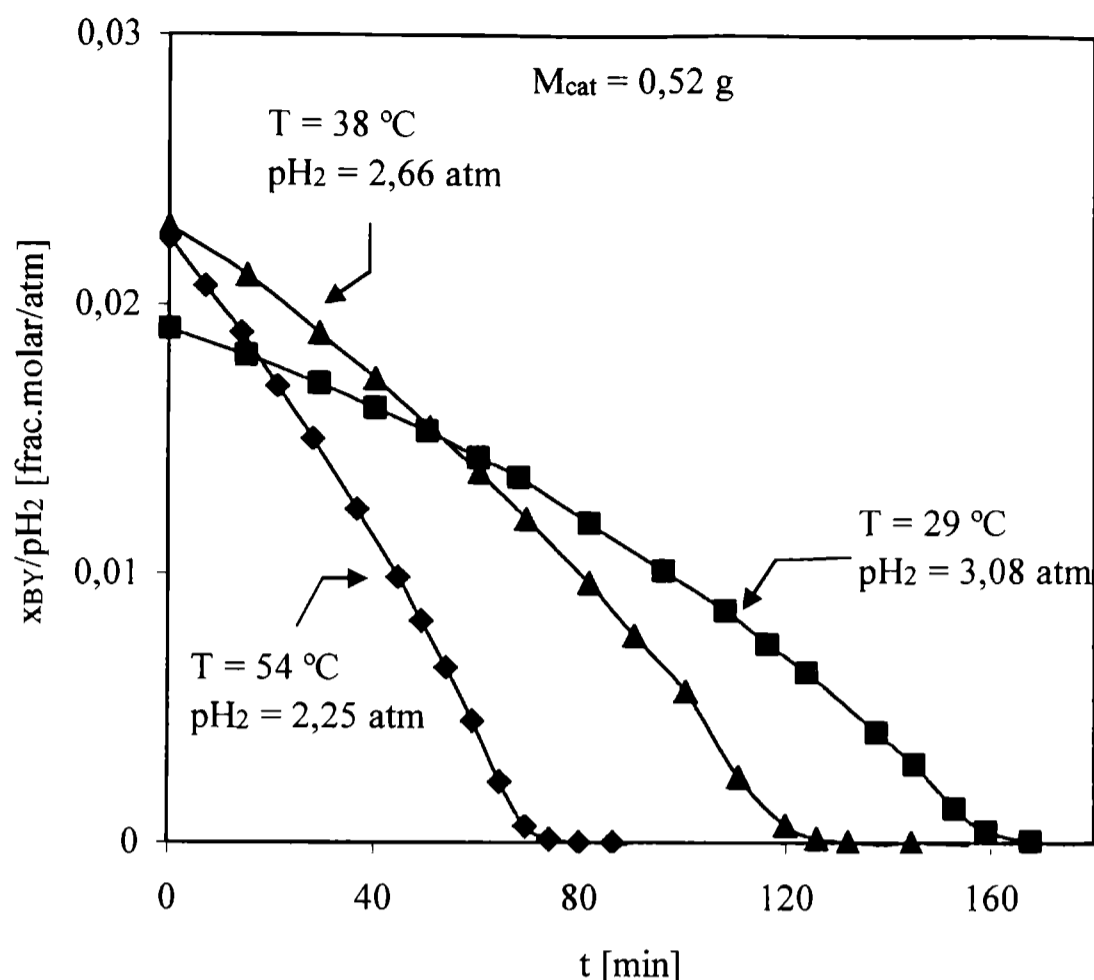


Fig. 17d: Variación de las fracciones molares del BY en función del tiempo a distintas temperaturas en diferentes ensayos. BY como único reactivo inicial.

4.5. Orden de reacción intrínseco del H_2 en la reacción de hidrogenación del BD.

Dada la necesidad de comprobar los mecanismos propuestos en literatura, otro objetivo fue la obtención de valores, a partir de los datos experimentales, del orden intrínseco del H_2 en la reacción de hidrogenación del BD.

Con este objetivo se presenta el ensayo que se representa en las Figs. 18a y 18b. Se empleó BD como único reactivo insaturado en el inicio de la reacción. La concentración inicial de BD en el ensayo es tal que en el transcurso de las reacciones el reactivo limitante fue siempre el H_2 (sección 3. Figs.2) y de esta manera la única reacción producida es la hidrogenación del BD. Consecuentemente no aparece BA como producto de reacción. Para llevar adelante el ensayo se adoptó la metodología de cambiar durante su desarrollo la presión parcial de H_2 . Se trabajó a la temperatura de referencia, 44°C , y tres niveles de presión parcial de H_2 durante el transcurso del ensayo, tal como se detalla en la Fig. 18a. Además, se encuentran delimitadas por rectas verticales en la figura, las tres zonas de trabajo correspondientes cada una de ellas a una determinada presión parcial de H_2 .

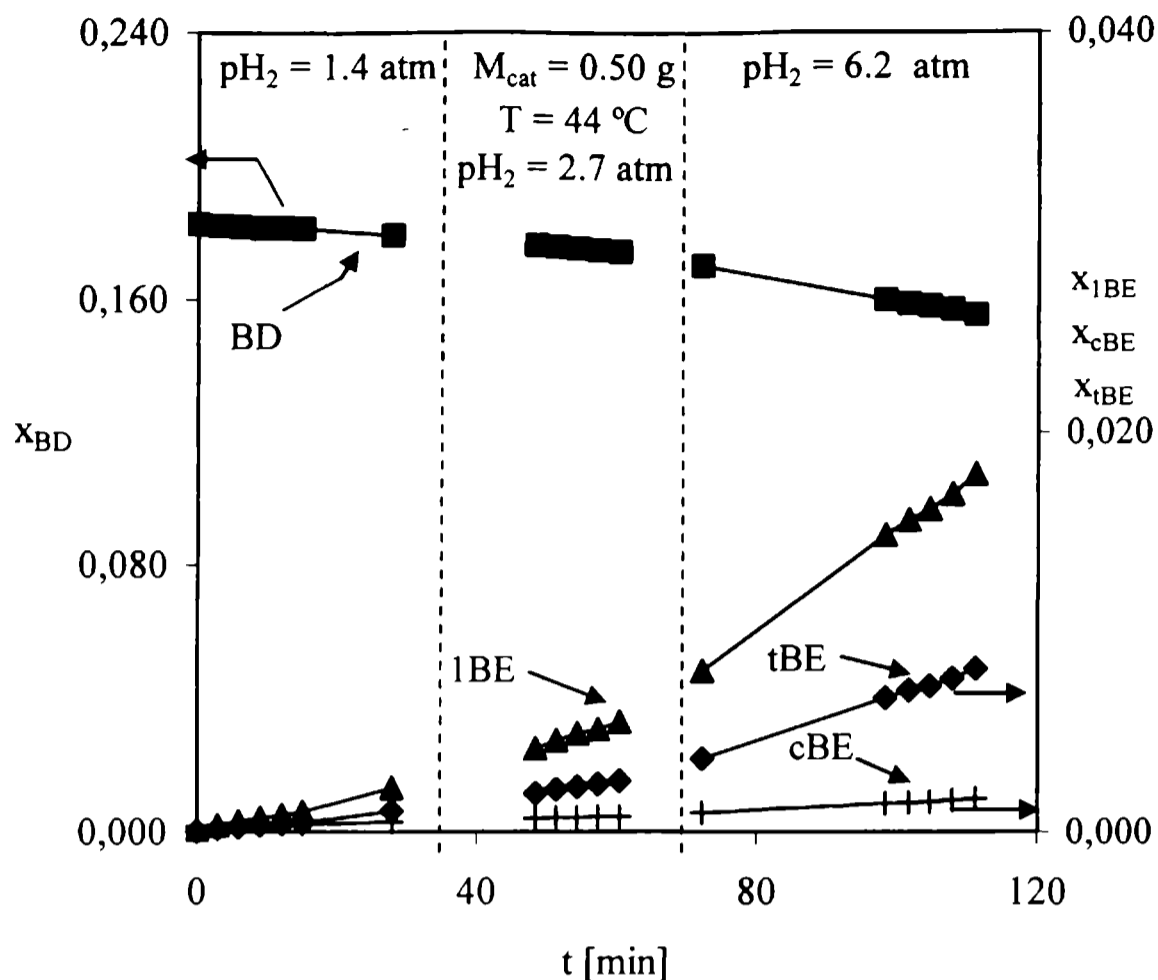


Fig. 18a: Variación de las fracciones molares del BD y los n-butenos en función del tiempo a distintos niveles de presión parcial de H₂.

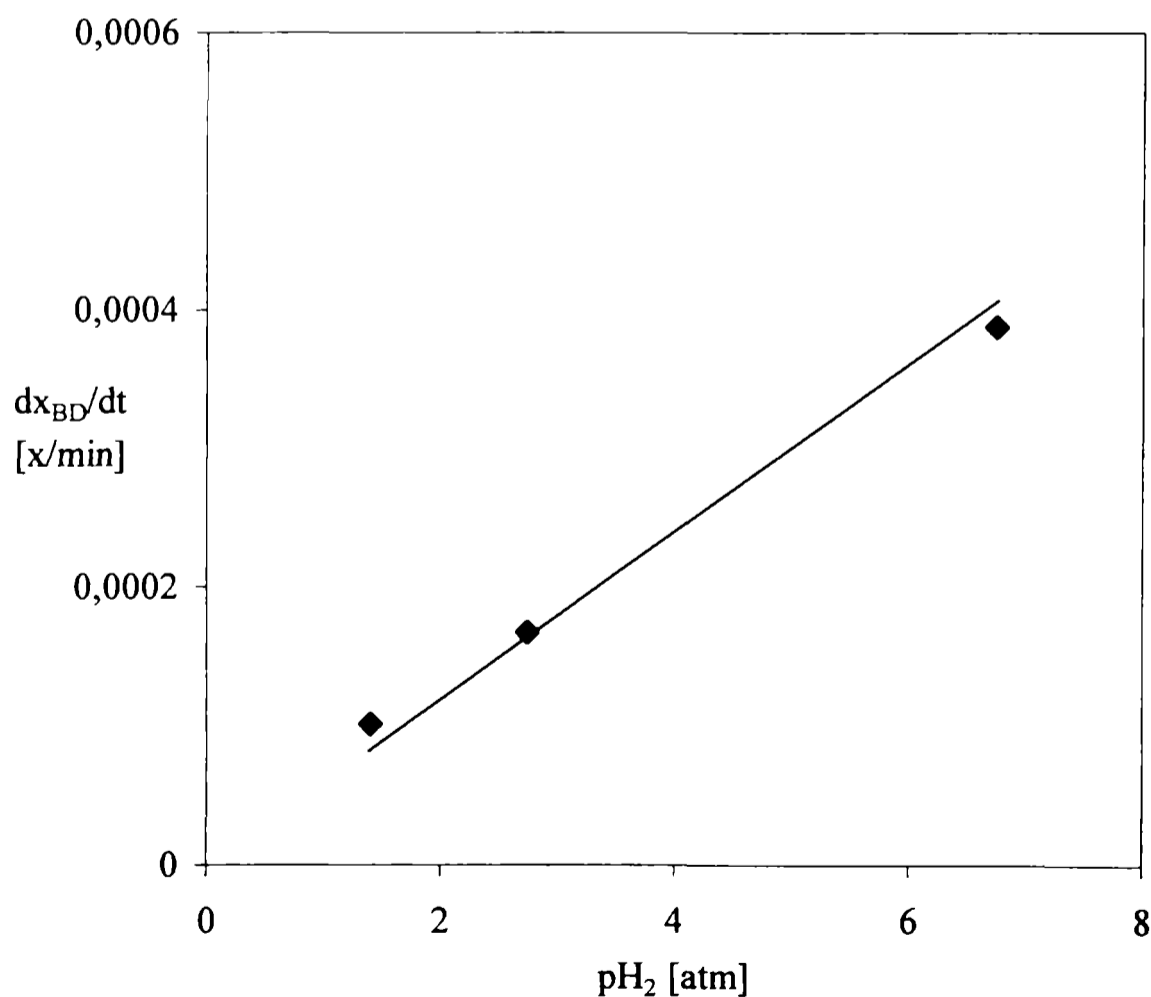


Fig. 18b: Variación de las velocidades de consumo de BD, dx_{BD}/dt , en función de la presión parcial de H₂, p_{H_2} , expresada en atm.

En la Fig. 18b se representa el valor de las velocidades de consumo de BD, dx_{BD}/dt , para cada una de las presiones parciales de H_2 del ensayo, expresadas en atm. Los tres puntos obtenidos fueron ajustados adecuadamente por una línea recta obtenida por minimización de cuadrados. Esto implica un orden 1 observado para el H_2 en la reacción de hidrogenación del BD.

5. CONCLUSIONES

Se ha informado y discutido los resultados experimentales de los ensayos correspondientes al sistema reactivo global presentado en la Fig. 1, exponiéndose las conclusiones de mayor significación alcanzadas. Para los ensayos fue utilizado un catalizador comercial empleado en estudios previos (Bressa, 2001) y (Ardiaca, 2002).

Ardiaca (2002) demostró que existen severas restricciones difusionales en el interior de las pastillas de catalizador. Para el análisis definió un tiempo, t^* , en el cual los reactivos, H_2 y BD, se agotan simultáneamente.

Se discutió las variaciones de actividad demostradas por las muestras de catalizador en el transcurso de sucesivos ensayos. La pérdida de actividad probablemente fue ocasionada por variaciones no controladas en la operación de cada ensayo, o por la presencia del inhibidor de polimerización terc-butilcatecol. Sin embargo, la selectividad entre los ensayos que presentaban distinta actividad resultó inalterada.

Se observó que el BD al hidrogenarse genera como productos los tres n-butenos, siendo favorecido el 1BE, mientras que el cBE es el producto minoritario. La velocidad de hidrogenación del BD es constante para $t < t^*$, lo que indica un orden cero observado para el BD. Por otro lado, la realización de un ensayo, con alto contenido inicial de BD y en el cual se modificó la presión parcial de H_2 durante su desarrollo, permitió comprobar un orden 1 observado para el H_2 para la hidrogenación del BD.

Se demostró que el catalizador empleado posee una alta selectividad intrínseca para la hidrogenación de BD, originadas por su alta capacidad de adsorción que impide el acceso de los n-butenos a los sitios activos cuando $t < t^*$. En estas condiciones, la cantidad de H_2 disuelta, proporcional a su presión parcial, cobra una importancia relevante. Si la capacidad de difusión del H_2 supera a la del BD, fenómeno que ocurre cuando $t > t^*$, el 1BE dispondrá de superficie activa y de H_2 para poder reaccionar, con lo que el consumo observado de 1BE se hace evidente. En definitiva, la selectividad del proceso evaluada por las pérdidas observadas de 1BE hasta que el BD se reduce a una dada concentración, empeora sostenidamente con el incremento de presión parcial de H_2 .

Un análisis similar se pudo hacer para la hidrogenación del BY cuando éste aparece como reactivo insaturado desde el inicio de la reacción en ausencia de BD. Para $t < t^*$ la hidrogenación de BY produce exclusivamente 1BE. A pesar de que el 1BE se encuentra en alta concentración desde el inicio, se aprecia el efecto de inhibición del BY sobre el 1BE. Por

otra parte, la velocidad de hidrogenación del BY aumenta al disminuir su concentración, lo cual indica un orden de reacción negativo.

En tanto las reacciones de hidrogenación del BD o del BY se desarrollaran en la zona $t < t^*$, no se detectó la formación de BA, por lo que el esquema de reacción no contempla la hidrogenación directa de estos insaturados a BA.

Se observó que cuando desde el inicio se encuentran simultáneamente como reactivos insaturados el BD y el BY, para un nivel de concentración lo suficientemente alto de BY, el BD queda en parte inhibido. Luego cuando disminuye la concentración de BY, el BD y el BY reaccionan compitiendo.

Se evidenció que el 1BE presenta mayor capacidad para isomerizar que para hidrogenar y que las hidrogenaciones de cBE y tBE resultan inhibidas mientras el 1BE se encuentre en considerable exceso, pero tienen lugar a velocidades no despreciables cuando los niveles de concentración se equiparan.

Estas conclusiones permiten afirmar que los hidrocarburos compiten entre sí por los mismos sitios activos, observándose el siguiente orden de capacidad de adsorción:



Cuando el 1BE se consume prácticamente en orden cero respecto de si mismo, se verificó que un incremento de la temperatura favorece las reacciones de isomerización del 1BE respecto de su hidrogenación.

Por otro lado, las pérdidas de 1BE cuando se encuentran presentes el BD o el BY no son afectadas de forma significativa en el rango de temperaturas estudiado, entre 26 y 65 °C.

CAPITULO IV

MODELOS CINÉTICOS Y DEL SISTEMA EXPERIMENTAL.

"Remember that all models are wrong; the practical question is how wrong do they have to be to not be useful". Box y Draper (1987)

Agradezco la cita a Sergio Bressa.

1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se presentará el conjunto de expresiones necesarias para el análisis cuantitativo de los datos experimentales. Estas expresiones resultan de los modelos propuestos a nivel del sitio catalítico, del poro del catalizador y del balance global del sistema experimental.

Una parte significativa de este capítulo estará dedicado a presentar mecanismos de reacción que permitan formular expresiones cinéticas intrínsecas. Se derivarán las expresiones cinéticas correspondientes a uno de los dos mecanismos propuestos para la adsorción del BD dado que el otro ya fue analizado en estudios previos (Ardiaca, 2002) y se enfatizarán sus características esenciales cotejándolas con las tendencias observadas en los resultados experimentales.

Se vincularán las reacciones superficiales (a través de su modelo cinético) con los procesos de transporte en el interior de los poros. Se adoptará un modelo para el transporte en el medio poroso y se plantearán las ecuaciones resultantes del acoplamiento reacción/difusión. La resolución de las mismas permitirá relacionar las velocidades observadas de reacción con las velocidades intrínsecas.

Finalmente, se formularán los balances de materia en el sistema de reacción experimental. Éstos permitirán relacionar las velocidades observadas de reacción con los cambios de composición medidos en función del tiempo.

2. MECANISMOS DE REACCIÓN.

En esta sección postularemos mecanismos de reacción de etapas elementales, que conduzcan a expresiones cinéticas intrínsecas en función de la composición de la fase fluida en contacto con la superficie catalítica.

Es extensamente aceptado (Bond y Wells, 1963) que las reacciones de hidrogenación de los hidrocarburos insaturados sobre Pd proceden en las siguientes etapas:

1. adsorción de los reactantes,
2. formación de uno o más radicales semi-hidrogenados, y
3. reacción del radical semi-hidrogenado con especies de H₂ adsorbidas para dar el producto.

Por tal motivo, debemos analizar el estado adsorbido de los hidrocarburos insaturados y del H₂, puesto que la forma de adsorción determina los intermediarios superficiales que intervendrán en las etapas elementales de reacción.

Estados de adsorción y especies donantes de Hidrógeno.

La participación de H₂ proveniente directamente de la fase fluida en la hidrogenación de hidrocarburos insaturados ha sido descartada en la literatura (Kiperman, 1986; Bos y Westerterp, 1993; Hub y Touroude, 1988). Aceptado que la participación del hidrógeno se efectúa mediante la participación de una especie adsorbida del mismo, se discutirá a continuación las características de su adsorción.

En la literatura se han propuesto ecuaciones de velocidad de reacción derivadas a partir de la hipótesis de adsorción competitiva entre el H₂ y los hidrocarburos (Kiperman, 1986; Ouchaib *et al.*, 1989), y no competitiva (Kripylo *et al.*, 1975; Boitiaux *et al.*, 1987 a ; Goetz *et al.*, 1997). Esta última hipótesis fue validada en la hidrogenación del BD para un modelo cinético derivado de suponer la adsorción del BD sobre un único sitio activo (Ardiaca *et al.*; 2001b); por lo tanto será la que se asume para la continuidad del planteo. Adicionalmente, en la próxima sección se demostrará que el empleo de la hipótesis de adsorción competitiva para un mecanismo que contempla la adsorción del BD sobre dos sitios activos conduce a expresiones cinéticas incompatibles con las observaciones experimentales detalladas en el Capítulo III. Se emplearán los símbolos “ \odot ” y “ \times ” para identificar los sitios sobre los

cuales se adsorben de forma no competitiva el H_2 y los hidrocarburos insaturados, respectivamente.

Asimismo se debe definir si la adsorción del H_2 se produce de manera asociativa sobre un sitio activo, de forma que la especie donante es una molécula de H_2 adsorbida, o si se lleva a cabo de manera disociativa, siendo la especie donante un adátomo de hidrógeno, H^\ominus .

Evidencias experimentales obtenidas en ensayos de adsorción de H_2 sobre Pd confirman la coexistencia de H_2 molecular débilmente adsorbido e hidrógeno atómico proveniente de una quimisorción disociativa (Boudart y Hwang, 1975; Decker y Frennet, 1997). No obstante, la aplicación de estos estudios de adsorción estática del H_2 al caso de la adsorción del mismo en condiciones de reacción con los hidrocarburos insaturados resulta criticable (Bond y Wells, 1963). Es decir, que no puede concluirse si la adsorción del H_2 es o no disociativa a partir de resultados obtenidos de la adsorción del H_2 sobre una superficie exenta de hidrocarburos insaturados y vacía.

Esto ha motivado que en bibliografía aparezca el modelado de los datos cinéticos con ambas formas de adsorción: asociativa (Kripylo *et al.*, 1975; Boitiaux *et al.*, 1987 a; Uygur *et al.*, 1998), y disociativa (Ouchaib *et al.*, 1989; Weimer *et al.*, 1993; Bos y Westerterp, 1993; Goetz *et al.*; 1997).

Bressa *et al.* (2003), llevaron adelante un trabajo de discriminación entre dos modelos cinéticos basados en las hipótesis de adsorción asociativa y disociativa del H_2 . Los ensayos sólo incluyeron a los n-butenos como hidrocarburos insaturados. El modelo apoyado en la adsorción disociativa de H_2 provee una mejor estimación de los datos experimentales. De aquí que en todos los mecanismos que se proponen en este Capítulo se supondrá que el H_2 se adsorbe de manera disociativa. Esta se indica como la etapa a) en la Tabla 1. En esta Tabla se presentan todas las etapas que se utilizarán en el planteo de los mecanismos cinéticos (dos mecanismos alternativos para el BD y uno para los otros insaturados).

Especies adsorbidas y reacción del BY.

En la bibliografía se postulan mecanismos de reacción que involucran diferentes especies adsorbidas para el BY. Meyer y Burwell (1963) proponen un intermediario superficial σ -diadsorbido. Bond y Wells (1963) postulan un intermediario π -adsorbido sobre dos sitios activos. Se debe tener en cuenta que la evidencia experimental indica que bajo ciertas condiciones operativas el orden de reacción es negativo para el BY (Capítulo III).

sección 4.3.1). Esto constituye un condicionante al tener que plantear el mecanismo de reacción y por ende las especies adsorbidas, ya que la expresión cinética que se obtenga a partir del mismo debe reflejar este comportamiento. Se ha verificado que sólo el mecanismo planteado por Hub y Touroude (1988) y Boitiaux *et al.* (1987) permite alcanzar expresiones cinéticas que, bajo ciertas condiciones operativas, tiene un orden negativo para el BY. Se forman dos especies superficiales para el BY: una constituida por una única molécula de BY adsorbida sobre un sitio activo de metal (π -adsorbida), tal como se esquematiza en la Fig. 1, y la otra consistente en dos moléculas de BY y un sitio metálico, formando un complejo estable que se esquematiza en la Fig. 2, cuya fórmula química es $\text{Pd}(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)_2$. El subíndice 2 de la fórmula indica que dos moléculas “ligantes” de BY quedan unidas al Pd, en tanto que en el símbolo dihapto, η^2 , la letra griega identifica este tipo de complejo y el supraíndice 2 señala que son dos los átomos de carbono de cada molécula de BY los que intervienen en la unión con el Pd. El intermediario activo es el π -adsorbido, mientras que el complejo estable permanece sin reaccionar. Ambas especies se encuentran en equilibrio, de acuerdo a la etapa elemental g) de la Tabla 1.

Es aceptado en la literatura que la hidrogenación del BY involucra dos etapas elementales. En la primera etapa un adátomo de hidrógeno, es adicionado al BY π -adsorbido formándose un radical semihidrogenado, $\times(\text{C}_4\text{H}_7)^{\text{BY}}$, que reacciona con un segundo adátomo de hidrógeno para formar el 1BE en una segunda etapa, tal como se esquematiza en la Fig. 3.

El intermediario $\times(\text{C}_4\text{H}_7)^{\text{BY}}$, proveniente de la hidrogenación parcial del BY, es ciertamente una especie distinta que el intermediario $\times(\text{C}_4\text{H}_7)$, proveniente de la hidrogenación parcial del BD por el mecanismo I (ver Tabla 1). En la Fig. 4 se esquematizan ambas especies.

Cabe resaltar que no se proponen rutas de hidrogenación directa de BY a BA. Esto se debe a que la reacción conduce exclusivamente a la formación de 1BE, sin observarse formación de BA, hecho respaldado en los ensayos propios y frecuentemente informado en la bibliografía (Bond *et al.*, 1962).

Tabla 1: Mecanismos Catalíticos I y II.

Etapa Elemental	Mecanismo I	Mecanismo II	Descripción
a)	$H_2 + 2\odot \rightleftharpoons 2H\odot$		Adsorción de H ₂
b)	$BD + \times \rightleftharpoons \times BD$	$BD + 2\times \rightleftharpoons \times_2 BD$	Adsorción de BD
c)	$1BE + \times \rightleftharpoons \times 1BE$		Adsorción de los n-butenos
d)	$cBE + \times \rightleftharpoons \times cBE$		
e)	$tBE + \times \rightleftharpoons \times tBE$		
f)	$BY + \times \rightleftharpoons \times BY$		Adsorción de BY
g)	$\times BY + BY \rightleftharpoons \times (BY)_2$		Formación del complejo estable
h)	$\times BD + H\odot \rightleftharpoons \times C_4H_7 + \odot$	$\times_2 BD + H\odot \rightleftharpoons \times_2 C_4H_7 + \odot$	Formación del radical alílico.
i)	$\times C_4H_7 + H\odot \rightarrow \times 1BE + \odot$	$\times_2 C_4H_7 + H\odot \rightarrow \times 1BE + \odot + \times$	Hidrogenación del radical alílico.
j)	$\times C_4H_7 + H\odot \rightarrow \times cBE + \odot$		
k)	$\times C_4H_7 + H\odot \rightarrow \times tBE + \odot$		
l)	$\times BY + H\odot \rightleftharpoons \times (C_4H_7)^{BY} + \odot$		Formación del radical vinilo
m)	$\times (C_4H_7)^{BY} + H\odot \rightarrow \times 1BE + \odot$		Hidrogenación del radical vinilo
n)	$\times 1BE + H\odot \rightleftharpoons \times C_4H_9^1 + \odot$		Formación del radical 1-butílico
o)	$\times 1BE + H\odot \rightleftharpoons \times C_4H_9^2 + \odot$		Formación del radical 2-butílico
p)	$\times cBE + H\odot \rightleftharpoons \times C_4H_9^2 + \odot$		
q)	$\times tBE + H\odot \rightleftharpoons \times C_4H_9^2 + \odot$		
r)	$\times C_4H_9^1 + H\odot \rightarrow BA + \times + \odot$		Hidrogenación del radical 1-butílico
s)	$\times C_4H_9^2 + H\odot \rightarrow BA + \times + \odot$		Hidrogenación del radical 2-butílico

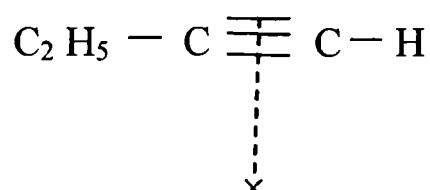


Fig. 1: Molécula de BY adsorbida sobre un sitio activo de metal (π -adsorbida).

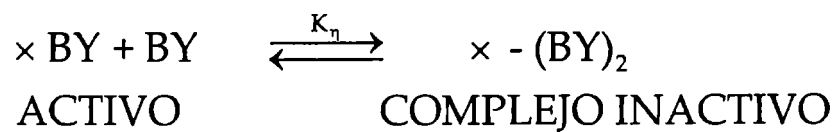


Fig. 2: Formación del complejo inactivo.

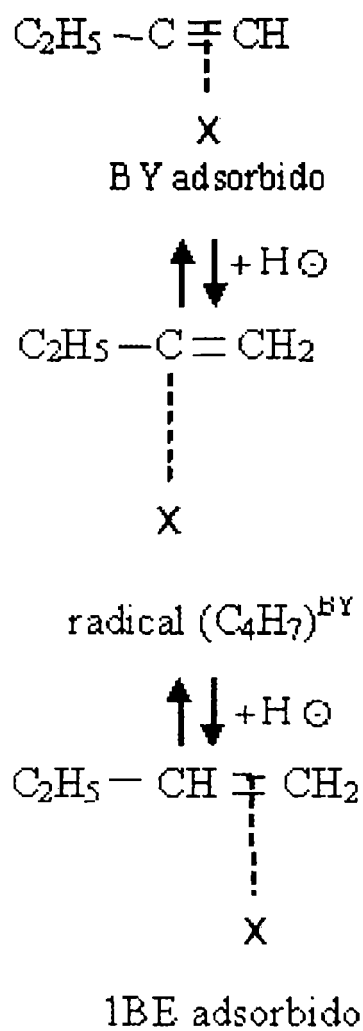


Fig. 3: Especies adsorbidas e intermediarios superficiales de las reacciones del BY.

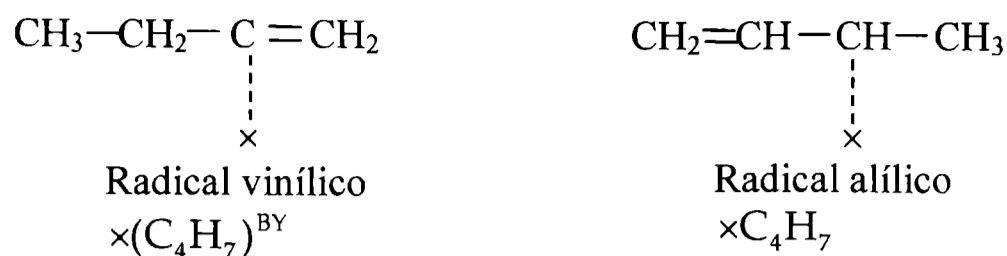


Fig. 4: radicales semihidrogenados $\times\text{C}_4\text{H}_7$ y $\times(\text{C}_4\text{H}_7)^{\text{BY}}$.

Especies adsorbidas y reacciones del BD.

Se ha postulado que el BD puede adsorberse por interacción de cuatro enlaces “ σ ” átomo de carbono-átomo de metal, uno con cada átomo de carbono, los cuales poseen hibridación sp^3 ; o alternatively, por dos enlaces “ π ” entre los electrones olefínicos del BD y sitios apropiados en la superficie del catalizador. No obstante, los mecanismos de reacción han sido generalmente interpretados en términos de la adsorción tipo “ π ” (Bond y Wells, 1963; Goetz *et al.*, 1997), hipótesis que se adopta en esta tesis.

Considerando que el BD se adsorbe formando una especie di- π -adsorbida se pueden formular dos posibles estructuras, las cuales surgen de la interacción con un sitio activo o con dos sitios activos (Dumesic *et al.*, 1993). Estas estructuras se muestran en la Fig. 5. En la estructura I cada doble enlace interacciona con un sitio activo diferente. En la estructura I, ambos dobles enlaces interaccionan con un único sitio activo, con lo cual puede plantearse dos sub-estructuras alternativas.

En la sub-estructura I.b los dobles enlaces conservan su individualidad, en cambio en la sub-estructura I.a los electrones “ π ” se encuentran deslocalizados sobre los cuatro átomos de carbono (Bond y Wells, 1963). La participación de ambos enlaces dobles del BD permite explicar su mayor fuerza de adsorción respecto de los n-butenos, en cuya adsorción sólo participa un enlace olefínico.

Aquí se postularán dos mecanismos de reacción, correspondientes a cada estructura. El mecanismo I considera la adsorción superficial de una molécula de BD sobre un único sitio activo, formando la estructura I de la Fig. 5, sin discriminar entre las subestructuras a y b. El mecanismo II considera que el BD se adsorbe sobre dos sitios activos formando la estructura II de la Fig. 5. En la Tabla 1 se presentan las etapas elementales correspondientes a ambos mecanismos de reacción. Durante el presente desarrollo se privilegiará el mecanismo

II, dado que el mecanismo I ya ha sido analizado en estudios previos (Ardiaca, 2002).

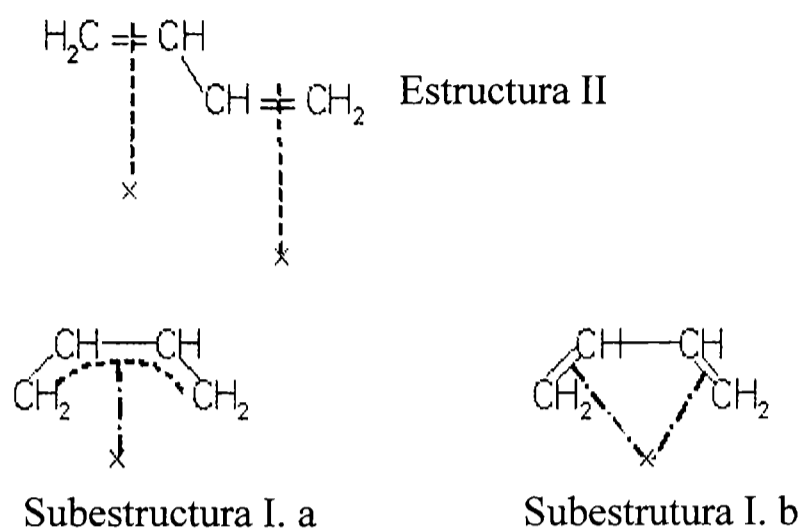


Fig. 5: Distintas especies adsorbidas del BD sobre un sitio o dos sitios activos.

Seguidamente se fundamentarán las etapas elementales de adsorción e hidrogenación de BD que aparecen en la Tabla 1. Es conocido en la literatura (Smith y Massingill, 1961) que el BD presenta en fase homogénea dos posibles conformaciones planares llamadas *s-cisoidea* y *s-transoidea*, tal como se esquematiza en la Fig. 6. Estas no son verdaderas formas *cis* y *trans* puesto que las conformaciones *s-cis* y *s-trans* del 1,3-butadieno pueden interconvertirse por rotación alrededor del enlace central (a temperatura ambiente la conformación predominante es la *s-trans*).

A raíz de la regularidad evidenciada en los valores de la distribución de n-butenos durante la hidrogenación del BD ya sea en los resultados experimentales propios y los reportados en la literatura (Bond *et al.*, 1965; Vasudevan, 1982), se ha asociado dicho fenómeno con la población de sus conformeros (Meyer y Burwell, 1963).

Sobre esta base, se postula en bibliografía que las formas que el BD presenta en fase homogénea estarían también presentes en su estado adsorbido (Bond y Wells, 1963). De tal manera la forma *cisoidea* se adsorbe para formar el intermediario adsorbido *syn- \times_2* BD y la forma *transoidea* el complejo *anti- \times_2* BD (Fig. 6).

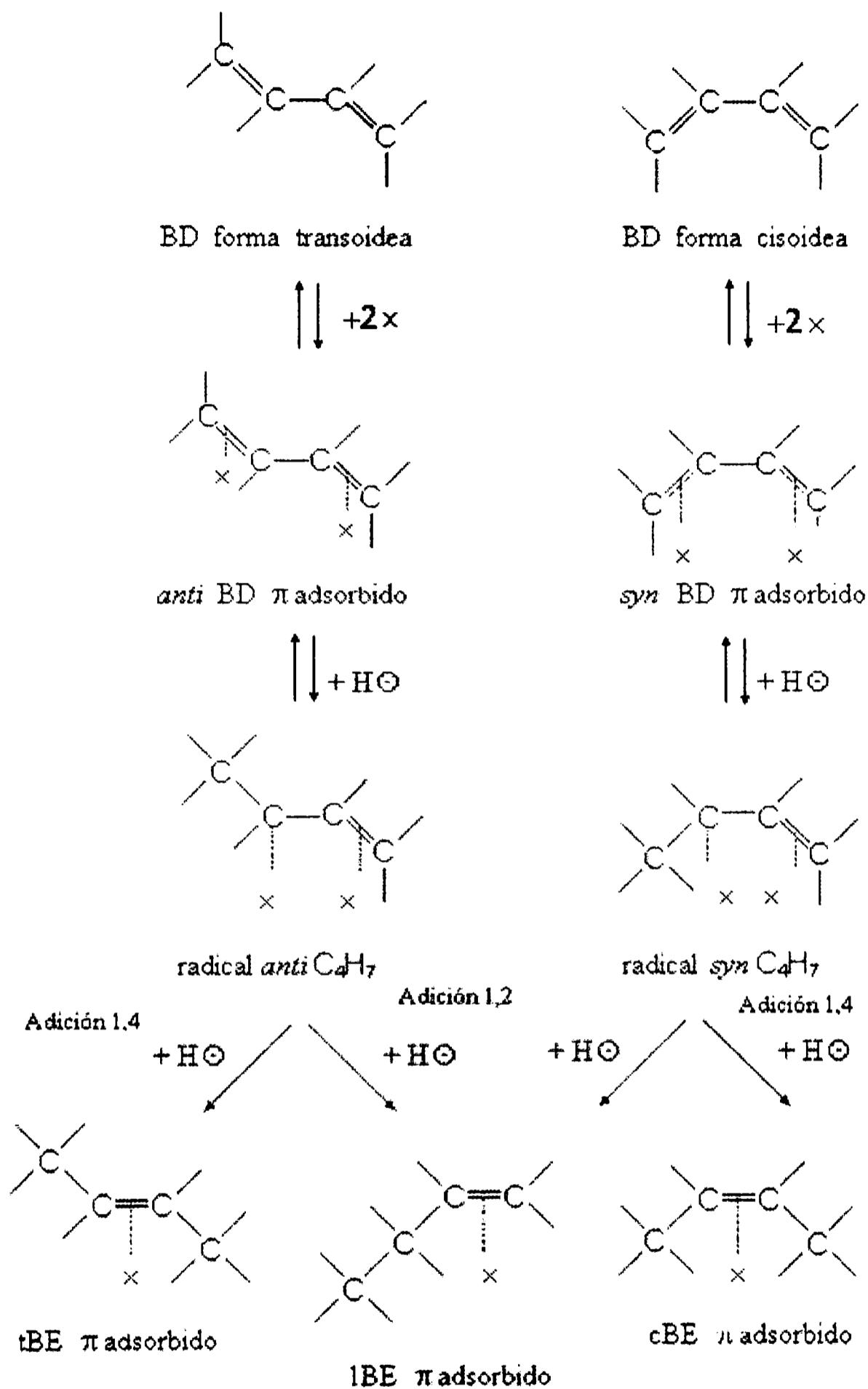


Fig. 6: Especies adsorbidas e intermediarios superficiales de las reacciones del BD para el mecanismo II.

Siguiendo el esquema de la Fig. 6, la adición de un adátomo de hidrógeno a las especies superficiales *syn*- \times_2 BD y *anti*- \times_2 BD da lugar a la formación de los radicales adsorbidos *syn*- \times_2 C₄H₇, y *anti*- \times_2 C₄H₇.

La producción de cBE, tBE y 1BE adsorbidos involucra la adición de un segundo adátomo de hidrógeno a cada uno de los intermediarios \times_2 C₄H₇.

Independientemente de las conformaciones del BD adsorbido, la especie 1BE es formada por adición 1,2 de dos átomos de hidrógeno, mientras que los 2-butenos se forman por adición 1,4 de dos átomos de hidrógeno (Fig. 6).

En la adición 1,4 la conformación del radical \times_2 C₄H₇-adsorbido determina la configuración del 2-buteno producido. En la Fig. 6 se muestra que el \times cBE solo puede producirse a través del radical *syn*- \times_2 C₄H₇ y el \times tBE solo a través del radical *anti*- \times_2 C₄H₇, dada la conformación de los radicales.

Luego de abordar el tipo de adsorción del BD, resulta más comprensible la suposición de adsorción no competitiva entre los hidrocarburos insaturados y el H₂. Es posible imaginar que entre dos moléculas de BD adsorbidas adyacentemente puedan quedar sitios activos libres, los cuáles resultan inaccesibles para el resto de los hidrocarburos debido a su tamaño. Sin embargo, las pequeñas moléculas de H₂ pueden acceder a los mismos, adsorbiéndose. Si bien el tipo de sitio activo es equivalente para el H₂ y insaturados, lo que en principio los tornaría competitivos, por el efecto estérico descrito se puede plantear un mecanismo “no competitivo”.

Respecto de las etapas elementales que involucran al BD, cabe resaltar que al igual que para el BY, no se han propuesto rutas de hidrogenación directa de BD a BA.

Si bien el mecanismo de la Fig. 6 resulta muy satisfactorio desde el punto de vista conceptual, a fin de derivar expresiones cinéticas no resulta necesario discriminar entre los complejos adsorbidos *syn*- \times_2 BD y *anti*- \times_2 BD, ni entre los radicales adsorbidos *syn*- \times_2 C₄H₇ y *anti*- \times_2 C₄H₇ si se supone que las velocidades específicas de adsorción de ambos conformeros del BD, las velocidades de adición del primer adátomo de hidrógeno y las de adición del segundo adátomo de hidrógeno, son similares en cada una de las rutas de la Fig. 6. Desde un punto de vista práctico, basta con considerar una única especie adsorbida, \times_2 BD, formada en la etapa (b) del mecanismo II y un único radical, \times_2 C₄H₇, producido según la etapa (h) en la Tabla 1. Las proporciones observadas de 1BE, cBE y tBE resultan de las

velocidades relativas de las etapas (i), (j), (k) que los producen

Por otra parte, resta abordar las características que atañen a la reversibilidad e irreversibilidad de las reacciones (h)-(k). Goetz *et al.* (1997) y Boitiaux *et al.* (1987c) consideraron irreversibles las etapas elementales (h)-(k) de la Tabla 1. Por otra parte, Webb (1980) propuso un mecanismo en el cual la etapa (h) es considerada reversible, mientras que las etapas (i)-(k) son consideradas irreversibles, en coincidencia con los primeros autores.

En esta tesis se ha considerado la reacción superficial de producción del intermediario $\times_2\text{C}_4\text{H}_7$ reversible, etapa (h), mientras que las reacciones de formación de los n-butenos a partir de la hidrogenación del intermediario $\times_2\text{C}_4\text{H}_7$ fueron consideradas irreversibles, etapas (i)-(k). Estas determinaciones se adoptaron conforme el trabajo de Ardiaca (2002). En dicho trabajo se derivaron para el mecanismo I las expresiones cinéticas correspondientes a suponer la etapa (h) alternativamente como reversible o irreversible. Para la alternativa irreversible, se llega a una expresión cinética que resulta inadecuada para representar cuantitativamente los datos experimentales.

Especies adsorbidas y reacciones de los n-butenos

La adsorción de los n-butenos se supone que ocurre por medio de un enlace entre los electrones “ π ” de la olefina y un átomo superficial del metal, formando una especie adsorbida π -butílica (Fig. 7).

Se supone que la hidrogenación de los n-butenos π -adsorbidos ocurre de forma similar a la desarrollada para el BD. Mediante la incorporación de un adátomo de hidrógeno las especies π -butílicas forman los radicales semi-hidrogenados 1-butílico, $\times\text{C}_4\text{H}_9^1$, y 2-butílico, $\times\text{C}_4\text{H}_9^2$, los cuales han sido esquematizados en la Fig. 7.

Como se puede observar el radical 1-butílico, $\times\text{C}_4\text{H}_9^1$, es originado exclusivamente a partir del 1BE adsorbido. En cambio el radical 2-butílico, $\times\text{C}_4\text{H}_9^2$, es originado a partir de los tres n-butenos π -adsorbidos.

La formación del radical $\times\text{C}_4\text{H}_9^2$ a partir de cualquiera de los tres n-butenos π -adsorbidos y la reversibilidad de dichas etapas, otorga la posibilidad de ocurrencia de las reacciones de hidro-isomerización. Se descartan las reacciones de isomerización entre los n-butenos, en ausencia de H_2 , fundado en ensayos realizados por Bressa (2001).

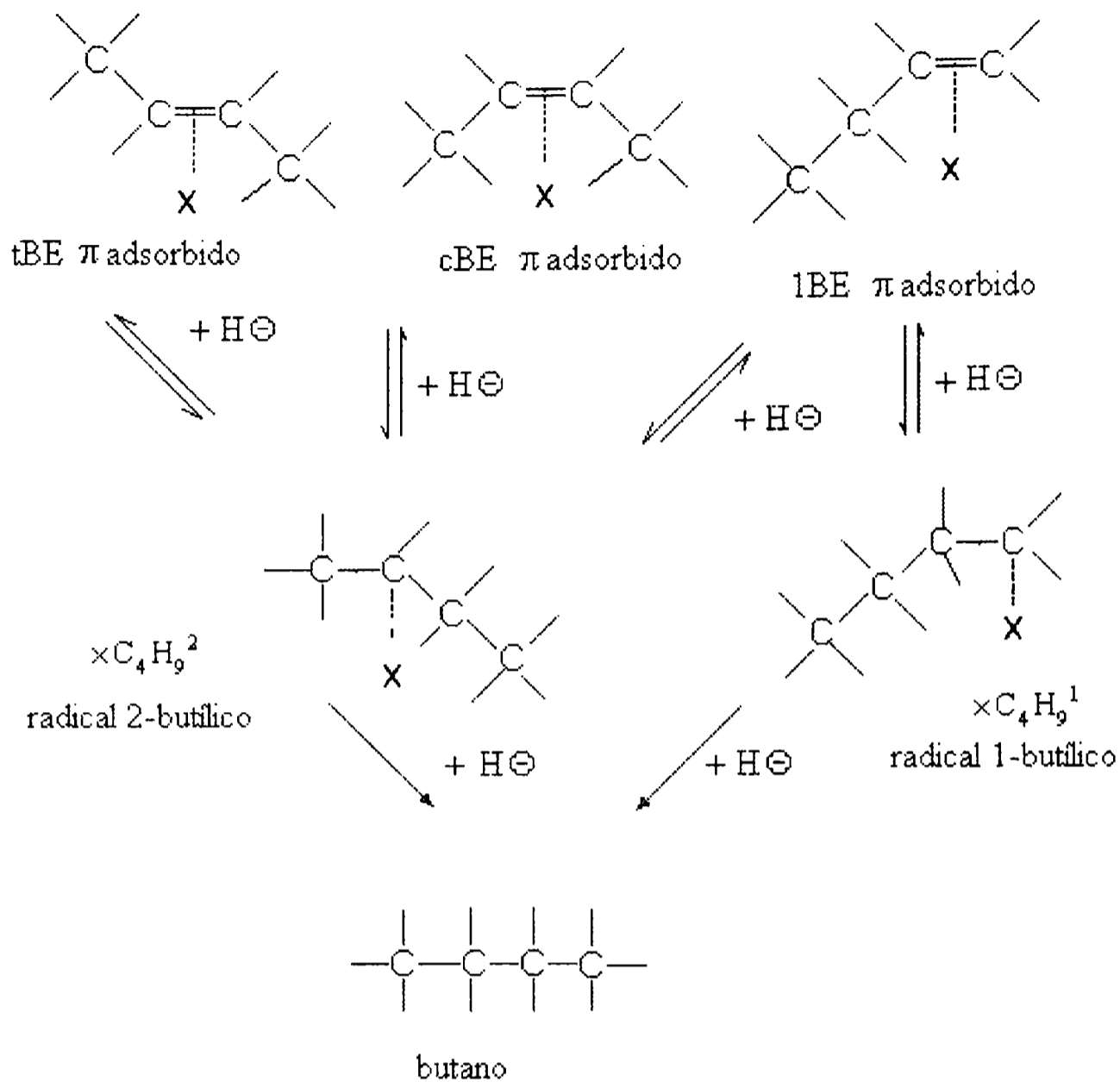


Fig. 7: Especies adsorbidas e intermediarios superficiales de las reacciones de los n-butenos.

La producción de BA ocurre por dos rutas definidas, la hidrogenación de los radicales 1 y 2-butílicos. Las reacciones globales de hidrogenación de los n-butenos a n-butano pueden considerarse termodinámicamente irreversibles para cualquier fin práctico. Este hecho debe reflejarse en el mecanismo de reacción en que alguna de las etapas debe comportarse como irreversible.

Dada la reversibilidad de las reacciones de hidro-isomerización y la existencia de intermediarios superficiales comunes para las reacciones de hidrogenación e isomerización, las únicas etapas que pueden asumirse como irreversibles son las hidrogenaciones de los radicales 1 y 2-butílicos (Ardiaca, 2002). Finalmente, se puntualiza que fue ignorada la posible existencia de una especie adsorbida de BA. Esta suposición resultará válida en la

medida que en el sistema permanezca presente algún compuesto insaturado que desplace a las parafinas de la superficie, en virtud de su mayor capacidad de adsorción (Bond *et al.*, 1965).

Por idéntica razón también se ignorará la adsorción de las restantes especies saturadas presentes en el sistema experimental, n-hexano y propano.

A continuación se listan las similitudes en ambos modelos de la Tabla 1:

- ◆ Poseen 19 etapas elementales de reacción.
- ◆ Adsorción disociativa del hidrógeno.
- ◆ Ambos enlaces del BD participan en la interacción con el metal.
- ◆ La reacción de hidrogenación del BD ocurre en dos etapas elementales. En la primera de ellas se forma el radical $\times_2\text{C}_4\text{H}_7$ o el $\times\text{C}_4\text{H}_7$, siendo dicha etapa reversible (etapa (h) en ambos mecanismos). Luego el radical acepta un adátomo de hidrógeno generando 1BE, cBE, y tBE, etapas irreversibles (h), (i), (k) respectivamente.
- ◆ La especie 1BE se forma por adición 1,2 del BD; mientras que los 2-butenos se forman por adición 1,4.
- ◆ Carecen de etapas de hidrogenación directa el BD o BY a BA.
- ◆ La hidrogenación de los n-butenos ocurren por la formación de los radicales $\times\text{C}_4\text{H}_9^1$ y $\times\text{C}_4\text{H}_9^2$. El radical $\times\text{C}_4\text{H}_9^1$ solo se produce a partir del 1BE, en cambio el radical $\times\text{C}_4\text{H}_9^2$ se produce a partir de los tres n-butenos.
- ◆ Las etapas de formación de los radicales, $\times\text{C}_4\text{H}_9^1$ y $\times\text{C}_4\text{H}_9^2$, son consideradas reversibles; a diferencia de las etapas de hidrogenación de ambos radicales que han sido supuestas irreversibles.
- ◆ La especie BA no se considera adsorbida.

3. EXPRESIONES CINÉTICAS.

Se derivarán las expresiones de las velocidades de reacción intrínsecas correspondientes al esquema de reacciones que se exhibe con fines de facilitar su visualización en la Fig. 8.

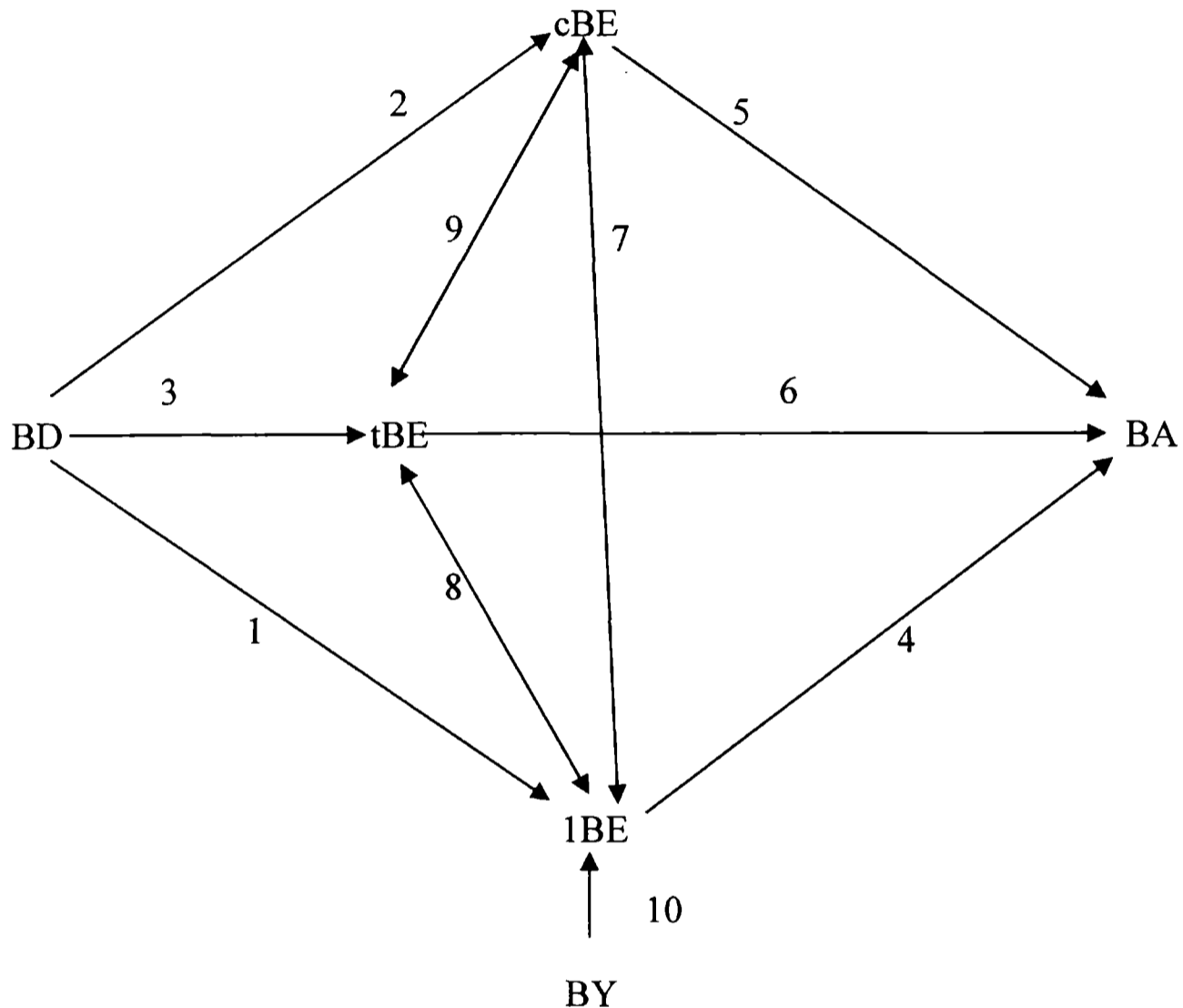


Fig. 8: Esquema del sistema de reacción.

Dado que la superficie del catalizador presenta un número definido de centros activos, el aumento ilimitado de la concentración de las especies en el interior de los poros no podrá ser acompañado indefinidamente por el aumento de la velocidad de reacción. Con lo cual, el tipo de funcionalidad que surge del planteo de los mecanismos tiene la forma:

$$r = (\text{factor cinético}) \frac{(\text{fuerza impulsora directa} - \text{fuerza impulsora inversa})}{(\text{función de inhibición})}$$

donde el factor cinético solo depende de la temperatura y los otros tres términos son funciones

positivas dependientes de la composición. Ambas fuerzas impulsoras son productos de concentraciones, y la función de inhibición es una función dependiente de las concentraciones que permite plasmar la característica mencionada de saturación. Esta función de inhibición depende de coeficientes (cinéticos y termodinámicos) que son funciones de la temperatura.

Las expresiones cinéticas pueden expresarse como velocidades netas de formación de sustancias, como velocidades de rutas catalíticas independientes –siendo una ruta un subconjunto de etapas elementales capaces de conformar una reacción catalítica (Compton, 1991)- o bien es posible derivar las expresiones cinéticas correspondientes a cada una de las reacciones globales de cada sistema.

Se ha dispuesto obtener las expresiones cinéticas correspondientes a las 10 reacciones globales del sistema representado en la Fig.8 a partir del mecanismo elemental de la Tabla 1. De las mismas surge de manera sencilla e inmediata el análisis conceptual de las características cinéticas de cada reacción global, por lo que se podrá ver fácilmente si las expresiones cinéticas representan las tendencias brindadas por los resultados experimentales. Las otras alternativas desembocan en expresiones cinéticas complejas, de varios términos, y de difícil interpretación.

Dado que la adsorción de todas las sustancias participantes precede a sus reacciones, las expresiones cinéticas que se deriven resultarán del tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW).

En el desarrollo se realizarán las siguientes hipótesis:

⊗ Todas las etapas de adsorción, etapas (a)-(g) en la Tabla 1, están equilibradas, es decir que sus velocidades son muy grandes comparadas con las de las etapas limitantes.

⊗ La cantidad de sitios “x” ocupados por los radicales $\times_2\text{C}_4\text{H}_7$, $\times(\text{C}_4\text{H}_7)^{\text{BY}}$, $\times\text{C}_4\text{H}_9^1$ y $\times\text{C}_4\text{H}_9^2$, resultan despreciables frente a $[\times]_{\text{T}}$.

Se describirá brevemente el procedimiento empleado para obtener las expresiones cinéticas correspondientes al mecanismo II. En el Apéndice adjunto a este capítulo puede encontrarse el desarrollo algebraico detallado de dicha metodología. Las ecuaciones cinéticas correspondientes al mecanismo I fueron obtenidas por Ardiaca (2002).

A partir de las velocidades de las etapas elementales no equilibradas se pueden obtener en forma directa las velocidades intrínsecas de consumo neto para cada especie.

La velocidad de consumo neto de BD por unidad de masa de capa activa puede escribirse:

$$r_{\text{BD}} = v_b \quad (1)$$

donde v_b es la velocidad de la etapa elemental (b) de la TABLA 1. Dado que (b) es una etapa equilibrada, no resulta útil en la práctica para formular r_{BD} , por lo que es conveniente re-exresarla en términos de las no equilibradas. Al aplicar la hipótesis de estado pseudo-estacionario para el consumo del intermediario adsorbido $\times_2 BD$, surge que $v_b = v_h$, por lo que alternativamente podemos escribir:

$$r_{BD} = v_h \quad (2)$$

De esta forma ha sido posible expresar r_{BD} en términos de la velocidad una etapa no equilibrada.

De manera análoga para el consumo de BY y de los n-butenos resulta:

$$r_{BY} = v_c + v_d = v_i \quad (3)$$

$$r_{1BE} = v_e = -(v_j + v_m) + v_n + v_o \quad (4)$$

$$r_{cBE} = v_f = -v_k + v_p \quad (5)$$

$$r_{tBE} = v_g = -v_i + v_q \quad (6)$$

A partir de las ecs. (2)–(6), pueden obtenerse las velocidades intrínsecas de producción neta de la especie j , r_j ($j = BD, BY, 1BE, cBE, tBE$). Como ya ha sido explicado, cada velocidad de producción neta resulta en una ecuación de varios términos, lo cual dificulta su interpretación. El esquema de reacciones de la Fig. 8 resulta muy apropiado a los fines de la comprensión de los resultados, razón por la cual resulta deseable encontrar expresiones para las velocidades intrínsecas de reacción, r_i ($i = 1, \dots, 10$), correspondientes a las i reacciones esquematizadas en la Fig. 8. Con este propósito, analizando y comparando los resultados de los segundos miembros de las ecs. (2)–(6), se obtienen las ecs. (A.21), (A.30), (A.40), (A.43), y (A.44) del Apéndice. Es posible asignar a cada una de estas expresiones su correspondencia con las reacciones globales por medio de las fuerzas impulsoras.

Cabe aclarar que para expresar los sitios activos libres, $[\times]$, es necesario resolver una ecuación cuadrática (ec. A.8), lo que conduce a ecuaciones de velocidades de reacción de difícil interpretación. Por lo tanto, a fin de confrontar las principales características que presentan las expresiones cinéticas con las tendencias observadas en los resultados

experimentales, se decidió emplear una aproximación de la solución para $[X]$:

$$[X] = \frac{[X]_T}{(\text{DEN}_{\text{HCTOTAL}})^{1/\sqrt{2}}}$$

El análisis de regresión que se presentará en el Capítulo V fue realizado con la expresión exacta (ec. (A.9.a)) de los sitios activos libres, $[X]$.

Con el fin de simplificar las expresiones cinéticas se agrupan los términos comunes en todas las expresiones, limitándonos a presentar en la Tabla 2 los términos diferentes para cada etapa global. Se utiliza la siguiente nomenclatura:

$$r_i = r_i^* \frac{1}{\text{DEN}_{\text{H}_2}} \frac{1}{\text{DEN}_{\text{HCTOTAL}}^\omega} \quad i = 1, 10 \quad (7)$$

donde:

$$\text{DEN}_{\text{HCTOTAL}} = \left[(\text{DEN}_{\text{HC}}^{\text{II}})^{\sqrt{2}} + (\text{DEN}_{\text{BD}})^{1/\sqrt{2}} \right]$$

$$\omega = \begin{cases} \sqrt{2} & \text{para } r_1 - r_3 \\ 1/\sqrt{2} & \text{para } r_4 - r_{10} \end{cases}$$

$$\text{DEN}_{\text{HC}}^{\text{II}} = 1 + K_{\text{BY}} K_\eta y_{\text{BY}}^2 + \sum_{j=1\text{BE}, \text{cBE}, \text{tBE}, \text{BY}} K_j y_j$$

$$\text{DEN}_{\text{BD}} = K_{\text{BD}} y_{\text{BD}}$$

$$\text{DEN}_{\text{H}_2} = \left(1 + \sqrt{K_{\text{H}_2} y_{\text{H}_2}} \right)$$

Tabla 2 : Expresiones cinéticas derivadas el mecanismo II.

REACCIONES DE HIDROGENACIÓN DE BD	
$r_1^* = k_1 K_{BD} \frac{y_{BD} y_{H2}}{DEN_{H2}^\alpha}$	$r_2^* = k_2 K_{BD} \frac{y_{BD} y_{H2}}{DEN_{H2}^\alpha}$
$r_3^* = k_3 K_{BD} \frac{y_{BD} y_{H2}}{DEN_{H2}^\alpha}$	
REACIONES DE HIDROGENACIÓN DE LOS n-BUTENOS	
$r_4^* = \left(\frac{k_4^I}{DEN_{H2}^\beta} + \frac{k_4^{II}}{DEN_{H2}^\gamma} \right) K_{1BE} y_{1BE} y_{H2}$	
$r_5^* = k_5 K_{cBE} \frac{y_{cBE} y_{H2}}{DEN_{H2}^\gamma}$	$r_6^* = k_6 K_{tBE} \frac{y_{tBE} y_{H2}}{DEN_{H2}^\gamma}$
REACCIONES DE HIDRO-ISOMERIZACIÓN	
$r_7^* = k_7 K_{1BE} \frac{\sqrt{y_{H2}}}{DEN_{H2}^\gamma} \left[y_{1BE} - \frac{y_{cBE}}{K_{1-c}^{eq}} \right]$	
$r_8^* = k_8 K_{1BE} \frac{\sqrt{y_{H2}}}{DEN_{H2}^\gamma} \left[y_{1BE} - \frac{y_{tBE}}{K_{1-t}^{eq}} \right]$	
$r_9^* = k_9 K_{cBE} \frac{\sqrt{y_{H2}}}{DEN_{H2}^\gamma} \left[y_{cBE} - \frac{y_{tBE}}{K_{c-t}^{eq}} \right]$	
REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE BY	
$r_{10}^* = k_{10} K_{BY} \frac{y_{H2} y_{BY}}{DEN_{H2}^\varphi}$	
DEFINICIÓN DE TÉRMINOS	
$DEN_{BD} = K_{BD} y_{BD}$	
$DEN_{HC}^{II} = 1 + K_{BY} K_\eta y_{BY}^2 + \sum_{j=1BE,cBE,tBE,BY} K_j y_j$	
$DEN_{H2}^\alpha = 1 + \alpha \sqrt{K_{H2} y_{H2}}$	$DEN_{H2}^\varphi = 1 + \varphi \sqrt{K_{H2} y_{H2}}$
$DEN_{H2} = 1 + \sqrt{K_{H2} y_{H2}}$	$DEN_{H2}^\beta = 1 + \beta \sqrt{K_{H2} y_{H2}}$
$DEN_{H2}^\gamma = 1 + \gamma \sqrt{y_{H2}}$	

K_{H2} , K_j , K_{BD} y K_η son las constantes de adsorción superficial correspondientes a las etapas elementales (a)-(g) de la Tabla 1. En particular, K_η es la constante de adsorción superficial del complejo inactivo que forman dos moléculas de BY, etapa (g).

En la Tabla 2 figuran las expresiones cinéticas correspondientes a las r_i^* , para cada una de las diez reacciones globales.

Como se puede apreciar, las fuerzas impulsoras de todas las ecuaciones de las velocidades de reacción exhiben un orden uno con respecto a las fracciones molares de los hidrocarburos.

Esta generalidad no se puede aplicar para la fracción molar del H_2 , dado que mientras las fuerzas impulsoras de las velocidades de las reacciones de hidrogenación muestran un orden uno con respecto al H_2 , las velocidades correspondientes a las reacciones de hidroisomerización muestran una dependencia con la raíz cuadrada de la fracción molar del H_2 .

Para todos los coeficientes cinéticos k_i que figuran en la Tabla 2 se pueden escribir relaciones que los vinculan con los coeficientes de las etapas elementales (ver Apéndice). Como se analiza en Bressa (2001), a partir de tales relaciones resulta que no todos ellos son parámetros independientes. Así, se deben considerar el siguiente par de vínculos,

$$k_4^{\text{II}} = \frac{k_5 k_8}{k_9} \quad ; \quad k_6 = \frac{k_5 k_8}{k_7 K_{c,t}^{\text{eq}}} \quad (8)$$

Teniendo en cuenta que el coeficiente k_4^{I} (que surge de las etapas j y n , de formación e hidrogenación del radical $C_4H_9^*$) sí es independiente, la única reacción de la Tabla 2 que no aporta un coeficiente cinético independiente es la (6).

Cinco de los términos de inhibición corresponden al H_2 y dos a los hidrocarburos. Esta división es consistente con la hipótesis de adsorción no competitiva entre los C_4 y el H_2 .

Con respecto a los términos de inhibición dependientes de y_{H_2} , DEN_{H_2} es el factor de inhibición correspondiente a la adsorción equilibrada del H_2 sobre los centros “ \odot ” y figura en todas las expresiones. Los restantes, $DEN_{H_2}^{\alpha}$, $DEN_{H_2}^{\beta}$ y $DEN_{H_2}^{\gamma}$, $DEN_{H_2}^{\varphi}$, están asociados al radical adsorbido específico que interviene en la ruta de cada reacción. Los factores α , β y φ en $DEN_{H_2}^{\alpha}$, $DEN_{H_2}^{\beta}$ y $DEN_{H_2}^{\varphi}$ son parámetros independientes (también relacionados con los coeficientes específicos de las etapas elementales), pero γ en $DEN_{H_2}^{\gamma}$ resulta expresable como una combinación de coeficientes cinéticos k_i ,

$$\gamma = \frac{k_5}{k_9 (1 + k_7/k_8) + k_7/K_{l-c}^{\text{eq}}} \quad (9)$$

Las constantes de equilibrio químico $K_{1,c}^{eq}$, $K_{1,t}^{eq}$ y $K_{c,t}^{eq}$ de las reacciones de hidroisomerización entre los n-butenos deben ser evaluadas termodinámicamente. Los 2-butenos están favorecidos termodinámicamente (Capítulo III, sección 4.3.3).

3.1 Análisis de los rasgos principales de las expresiones cinéticas.

Si se analiza las condiciones para las cuales el BY es la única especie presente en elevada concentración como para saturar los centros activos, se puede suponer a partir de la definición de $DEN_{HCTOTAL}$:

$$DEN_{HCTOTAL}^{1/\sqrt{2}} = \left[(DEN_{HC}^{II})^{\sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{1/\sqrt{2}}$$

$$K_{BY}K_{\eta}y_{BY}^2 + K_{BY}y_{BY} \gg 1 + \sum_{k=1BE,cBE,tBE} K_k y_k$$

$$K_{BY}K_{\eta}y_{BY}^2 + K_{BY}y_{BY} \gg (DEN_{BD})^{1/2}$$

por lo que:

$$DEN_{HCTOTAL}^{1/\sqrt{2}} = K_{BY}K_{\eta}y_{BY}^2 + K_{BY}y_{BY}$$

Con lo cual la velocidad de hidrogenación del BY, r_{10} , resulta:

$$r_{10} = k_{10} \frac{\varphi(y_{H_2})}{1 + K_{\eta}y_{BY}} \tag{10}$$

donde:
$$\varphi(y_{H_2}) = \frac{y_{H_2}}{DEN_{H_2}DEN_{H_2}^{\varphi}}$$

La ec. (10), de acuerdo a los valores que tomen y_{BY} y K_{η} , cubre órdenes de reacción entre -1 y 0 para el BY, lo cual concuerda con la evidencia experimental presentada (Capítulo

III, sección 4.3.1).

En las ecuaciones de hidrogenación del BD podemos apreciar que cuando el BD es la única especie presente en altos contenidos como para saturar los sitios activos, el término DEN_{HC}^I resulta despreciable frente a DEN_{BD} , por lo cual la función de inhibición es proporcional a la fracción molar del BD, de la misma manera que la fuerza impulsora. Por lo tanto las expresiones de las velocidades de reacción resultan independientes de la concentración de BD, es decir exhiben un orden intrínseco cero. El consumo de BD neto, reacciones globales 1, 2, 3, en la Fig. 8, resulta en estas condiciones:

$$r_{BD} = (k_1 + k_2 + k_3) \alpha(y_{H_2}) \quad (11)$$

donde:

$$\alpha(y_{H_2}) = \frac{y_{H_2}}{DEN_{H_2} DEN_{H_2}^\alpha}$$

Esta expresión esta de acuerdo con los resultados experimentales, donde como ya se hiciera notar, fue observado un orden cero de reacción.

En estas condiciones, las velocidades de reacción de las restantes especies pierden importancia. Por ejemplo la velocidad de consumo por hidrogenación e hidro-isomerización de 1BE, resulta:

$$r_{1BE} = r_4 + r_7 + r_8 = \Psi(y_{H_2}) \left[\frac{K_{1BE} y_{1BE}}{\sqrt{K_{BD} y_{BD}}} \right] \quad (12)$$

donde:

$$\Psi(y_{H_2}) = \left(\frac{k_4^I y_{H_2}}{DEN_{H_2}^\beta} + \frac{k_4^{II} y_{H_2} + (k_7 + k_8) \sqrt{y_{H_2}}}{DEN_{H_2}^\gamma} \right) \frac{1}{DEN_{H_2}}$$

Dado que suponemos que el BD cubre la mayor parte de los sitios activos, el término entre corchetes en la ec. (12) resulta inferior a la unidad, representando la acción de inhibición del BD sobre el 1BE. Si la relación $K_{1BE} / \sqrt{K_{BD}} \ll 1$, el BD será capaz de inhibir al 1BE aun en muy pequeñas concentraciones.

Cuando el 1BE se encuentra en elevada concentración, pudiendo considerarse que es la única especie presente, DEN_{BD} resulta despreciable, mientras que $DEN_{HC}^{II} \cong K_{1BE} y_{1BE}$,

obteniendo:

$$r_{1BE} = \Psi(y_{H_2}) \quad (13)$$

donde se manifiesta un orden cero para el 1BE, lo cual está en concordancia con los resultados experimentales.

Se puede hacer una breve observación en relación a las características que presentarían las expresiones cinéticas si se hubiera supuesto adsorción competitiva del H₂. Si se hubiese supuesto un único tipo de centros activos, la única diferencia funcional en las expresiones de velocidad radicaría en el término de inhibición DEN_{HC}^{II}, el cual resultaría:

$$DEN_{HC}^{comp} = 1 + K_{BY} K_{\eta} y_{BY}^2 + \sqrt{K_{H_2} y_{H_2}} + \sum_{j=1BE, cBE, tBE, BY} K_j y_j.$$

Por ejemplo, para la hidrogenación del BD:

$$r_{BD} = (k_1 + k_2 + k_3) K_{BD} y_{BD} \alpha(y_{H_2}) \frac{1}{\left[\left(DEN_{HC}^{comp} \right)^{\sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{3/\sqrt{2}}} \quad (14)$$

Si bajo esta hipótesis ahora consideramos la situación cuando el BD se encuentra casi saturando los centros activos, en vez de la ec. (11) obtendríamos:

$$r_{BD} = (k_1 + k_2 + k_3) \alpha(y_{H_2}) \frac{1}{[K_{BD} y_{BD}]^{1/2}} \quad (15)$$

donde se observa orden de reacción negativo con respecto al BD, hecho que no se verifica en la práctica.

3.2 Comparación con las expresiones cinéticas del mecanismo I.

Ardiaca (2002) derivó las expresiones cinéticas del mecanismo catalítico I. En dicho estudio no se incluyó la hidrogenación del BY. En la Tabla 3 se exhiben las expresiones obtenidas, con la incorporación de la reacción del BY.

Tabla 3: Expresiones cinéticas derivadas del mecanismo I.

$r_1 = \frac{k_1 K_{BD} y_{BD} y_{H_2}}{DEN_{HC}^I DEN_{H_2} DEN_{H_2}^\alpha}$	$r_2 = \frac{k_2 K_{BD} y_{BD} y_{H_2}}{DEN_{HC}^I DEN_{H_2} DEN_{H_2}^\alpha}$	$r_3 = \frac{k_3 K_{BD} y_{BD} y_{H_2}}{DEN_{HC}^I DEN_{H_2} DEN_{H_2}^\alpha}$
$r_4 = \left(\frac{k_4^I}{DEN_{H_2}^\beta} + \frac{k_4^\Pi}{DEN_{H_2}^\gamma} \right) \frac{K_{1BE} y_{1BE} y_{H_2}}{DEN_{HC}^I DEN_{H_2}}$	$r_7 = \frac{k_7 K_{1BE} \sqrt{y_{H_2}}}{DEN_{HC}^I DEN_{H_2} DEN_{H_2}^\gamma} \left[y_{1BE} - \frac{y_{cBE}}{K_{l-c}^{eq}} \right]$	
$r_5 = \frac{k_5 K_{cBE} y_{cBE} y_{H_2}}{DEN_{HC}^I DEN_{H_2} DEN_{H_2}^\gamma}$	$r_8 = \frac{k_8 K_{1BE} \sqrt{y_{H_2}}}{DEN_{HC}^I DEN_{H_2} DEN_{H_2}^\gamma} \left[y_{1BE} - \frac{y_{tBE}}{K_{l-t}^{eq}} \right]$	
$r_6 = \frac{k_6 K_{tBE} y_{tBE} y_{H_2}}{DEN_{HC}^I DEN_{H_2} DEN_{H_2}^\gamma}$	$r_9 = \frac{k_9 K_{cBE} \sqrt{y_{H_2}}}{DEN_{HC}^I DEN_{H_2} DEN_{H_2}^\gamma} \left[y_{cBE} - \frac{y_{tBE}}{K_{c-t}^{eq}} \right]$	
$r_{10} = k_{10} K_{BY} \frac{y_{H_2} y_{BY}}{DEN_{H_2}^\phi} \frac{1}{DEN_{H_2}} \frac{1}{DEN_{HC}^I}$		
$DEN_{HC}^I = 1 + K_{BY} K_\eta y_{BY}^2 + \sum_{j=1BE, cBE, tBE, BY, BD} K_j y_j$ $DEN_{H_2} = 1 + \sqrt{K_{H_2} y_{H_2}} \quad DEN_{H_2}^\alpha = 1 + \alpha \sqrt{K_{H_2} y_{H_2}} \quad DEN_{H_2}^\phi = 1 + \phi \sqrt{K_{H_2} y_{H_2}}$ $DEN_{H_2}^\beta = 1 + \beta \sqrt{K_{H_2} y_{H_2}} \quad DEN_{H_2}^\gamma = 1 + \gamma \sqrt{y_{H_2}}$		

Para una determinada reacción global, la diferencia en las velocidades de reacción obtenidas para ambos mecanismos radica en la función de inhibición correspondiente a los hidrocarburos. Esto es, en las expresiones derivadas a partir del mecanismo I la función de inhibición de los hidrocarburos (Tabla 3) resulta:

$$DEN_{HC}^I = 1 + K_{BY} K_\eta y_{BY}^2 + \sum_{j=1BE, cBE, tBE, BD, BY} K_j y_j$$

Este término, se encuentra presente en todas las expresiones de las velocidades de reacción elevado a la primera potencia.

Por otra parte, las expresiones cinéticas derivadas del mecanismo II poseen una función de inhibición definida de distinta manera (Tabla 2):

$$DEN_{HCTOTAL} = DEN_{HC}^{II} \sqrt{2} + DEN_{BD}^{1/\sqrt{2}}$$

A su vez, esta función se encuentra elevado a la $\sqrt{2}$ para las reacciones correspondientes a la hidrogenación del BD, mientras que las reacciones correspondientes a los n-butenos, hidrogenación e hidro-isomerización, se encuentran elevadas a $1/\sqrt{2}$.

Cabe señalar que las expresiones cinéticas derivadas de ambos mecanismos se equiparan para las reacciones del BD cuando éste cubre todos los sitios activos, y para el resto de las reacciones cuando el BD está en cantidades despreciables. Así por ejemplo, cuando la concentración del BD es suficientemente alta, los términos de inhibición de ambos mecanismos se igualan para las reacciones 1-3 de la Fig. 8, es decir:

$$DEN_{HCTOTAL}^{\sqrt{2}} = DEN_{HC}^I = K_{BD} y_{BD} \quad (16)$$

siendo cero el orden respecto del BD para ambos mecanismos.

Cuando el BD está en cantidades despreciables, en las reacciones 4-10 de la Fig. 8, los términos de inhibición de ambos mecanismos se igualan, de forma tal que:

$$DEN_{HCTOTAL}^{1/\sqrt{2}} = DEN_{HC}^I = 1 + K_{BY} K_{\eta} y_{BY}^2 + \sum_{j=1BE,cBE,tBE,BY} K_j y_j \quad (17)$$

Los términos de inhibición de los mecanismos se diferencian para las reacciones 4-10 cuando el BD se encuentra saturando la superficie catalítica. Así, para el mecanismo II, el término de inhibición resulta simplificado:

$$DEN_{HCTOTAL}^{1/\sqrt{2}} = \sqrt{K_{BD} y_{BD}} \quad (18a)$$

En tanto que para el mecanismo I se obtiene:

$$\text{DEN}_{\text{HC}}^{\text{I}} = K_{\text{BD}} y_{\text{BD}} \quad (18\text{b})$$

Cuando el BD se encuentra en cantidades despreciables y el 1BE se encuentra saturando la superficie catalítica, en las reacciones 1-3 el término de inhibición para el mecanismo II resulta:

$$\text{DEN}_{\text{HCTOTAL}}^{\sqrt{2}} = (K_{1\text{BE}} y_{1\text{BE}})^2 \quad (19\text{a})$$

en tanto que para el mecanismo I se obtiene:

$$\text{DEN}_{\text{HC}}^{\text{I}} = K_{1\text{BE}} y_{1\text{BE}} \quad (19\text{b})$$

4. BALANCES DE MATERIA EN EL INTERIOR DE LA PASTILLA DE CATALIZADOR.

Como fuera explicado en el Capítulo III, Ardiaca (2002) demostró que existen importantes limitaciones difusionales en el interior de las pastillas del catalizador, por lo que deben plantearse las ecuaciones de conservación en el interior de la capa activa para poder relacionar las velocidades de reacción observadas con el modelo cinético intrínseco propuesto.

A este fin, se deben establecer en primer lugar los mecanismos de transporte prevalecientes en el sistema en estudio. En general, se contemplan los siguientes mecanismos en un medio poroso (Krishna y Wesselingh, 1997):

- a) difusión Knudsen
- b) difusión molecular
- c) convección
- d) difusión superficial

En gran medida, la importancia de los distintos mecanismos viene determinada por el tamaño de poros. Para el catalizador en estudio, el diámetro medio de poros estimado a partir de adsorción de N_2 es de 74 nm (Capítulo II. TABLA 1), un valor correspondiente al rango inferior de los macroporos, según la definición de Anderson y Pratt (1985).

El término difusión Knudsen es empleado normalmente para la fricción ofrecida por la matriz al transporte de gases a través de medios porosos. Para líquidos, como en nuestro caso, tal fricción también existe, pero resulta totalmente despreciable frente a la resistencia que ejercen las moléculas entre sí (difusión ordinaria o molecular) para un tamaño de poros como el del catalizador empleado. La resistencia ofrecida por las paredes puede generar dentro de las partículas de catalizadores gradientes de presión y por ende un transporte convectivo, contribución que resulta despreciable si la magnitud de la resistencia ofrecida por las paredes es pequeña (Krishna y Wesselingh, 1997). Por lo tanto, y sin desmedro de la precisión, los mecanismos a) y c) pueden ignorarse en nuestro caso.

La difusión superficial se refiere a la movilidad que tienen las sustancias adsorbidas sobre la superficie y actúa en paralelo con los tres primeros mecanismos. Esta contribución está determinada por la naturaleza específica de los componentes de la mezcla y del soporte, puesto que tiene que verificarse la adsorción, y por la temperatura, que afecta a la propia adsorción y a los coeficientes de difusión superficiales, por tratarse de un fenómeno activado con energías de activación importantes (Keil, 1999; Krishna y Wesselingh, 1997). Con respecto a su importancia relativa con los otros tres mecanismos, el tamaño de poros resulta fundamental, porque establece la relación entre la superficie de poros (cantidad de moléculas

que pueden ser adsorbidas) y el volumen de los mismos (cantidad de moléculas existentes en la fase fluida). Así, altas temperaturas (por la mayor movilidad superficial) y pequeños diámetros de poros (micro o a lo sumo mesoporos) favorecen la importancia relativa de la difusión superficial. Las condiciones en el tipo de catalizador en estudio, por lo tanto, no resultan favorables para la difusión superficial.

No obstante, el hecho de que algunos componentes, en particular el BD, tengan una capacidad de adsorción tan elevada y selectiva sobre la fase activa constituye, en principio, un aspecto incierto sobre la incidencia de la difusión superficial, dado que la misma puede manifestarse como selectivamente significativa para tales componentes. Sin embargo, la superficie metálica en la capa activa resulta muy inferior a la superficie de poros global (Capítulo II, Tabla I), por lo que la contribución del transporte sobre la superficie metálica no puede resultar significativa en la práctica. Sobre la base de estas consideraciones, se ignoró el aporte de la difusión superficial en el modelamiento del sistema.

Resta, solamente, considerar el mecanismo b) de difusión molecular. El mismo se ve simplificado debido a que las especies reaccionantes se encuentran en baja concentración y existe un exceso de n-hexano en la mezcla. Como consecuencia, la resistencia controlante del transporte resulta el choque de cada reactivo con el n-hexano en la solución que llena los poros y puede cuantificarse a través de los coeficientes de difusión moleculares binarios entre cada reactivo y n-hexano, \mathcal{D}_j . En otras palabras, el transporte a nivel de los poros podrá plantearse como,

$$\mathcal{N}_{j \text{ poro}} = - \mathcal{D}_j C_T dy_j / d\rho_p$$

donde $\mathcal{N}_{j \text{ poro}}$ es el flujo molar de j en la dirección ρ_p del eje del poro. Puesto que $\mathcal{N}_{j \text{ poro}}$ no depende del tamaño del poro, cualquiera sea la estructura porosa (Kcil, 1999) y la distribución de tamaños de poros, el flujo observado podrá expresarse como

$$\mathcal{N}_j = - D_j C_T dy_j / dz' \quad (20a)$$

con \mathcal{N}_j el flujo de materia por unidad de área geométrica transversal a la dirección z' de transferencia, C_T es la concentración molar total de la fase líquida y D_j es el coeficiente de difusión efectivo, expresable como:

$$D_j = \mathcal{D}_j (\varepsilon / \tau) \quad (20b)$$

siendo ε la porosidad del catalizador y τ el coeficiente de tortuosidad, dependiente de la estructura porosa. Para el catalizador en estudio se considerarán los valores $\varepsilon=0.397$, determinado por adsorción de N_2 y porosimetría de Hg, y el coeficiente $\tau=1.52$, estimado por Bressa (2001). Los insaturados C_4 tienen coeficientes de difusión muy similares, por lo que se supone que para los mismos $\mathcal{D}_j = \mathcal{D}_{HC}$. Las difusividades de los insaturados y del H_2 fueron evaluadas aplicando las ecuaciones propuestas por Reid *et al.* (1987) y Akgerman y Gainer (1972) respectivamente. Los valores hallados resultan,

$$\mathcal{D}_{HC} = 5.55 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s},$$

$$\mathcal{D}_{H_2} = 20.8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}.$$

Merece comentarse que una comprobación indirecta de la discriminación de mecanismos de transporte realizadas, que condujo a las expresiones (20), la proporciona los resultados analizados (Capítulo III, sección 4), para los cuales la relación $D_{H_2}/D_{HC} = \mathcal{D}_{H_2} / \mathcal{D}_{HC}$ resultó cuantitativamente apropiada para interpretar el comportamiento observado del sistema.

Teniendo en cuenta la expresión (20a), los balances de conservación en el interior de la capa activa del catalizador se pueden escribir,

$$D_j C_T d^2 y_j / dz^2 = L_{ac}^2 \rho_c r_j \quad (21)$$

donde se ha despreciado el efecto de curvatura en consideración al pequeño espesor de la capa activa, L_{ac} . La variable adimensional $z = z'/L_{ac}$ tiene su origen $z = 0$ en el interior del catalizador, donde termina la capa activa, y por lo tanto en la superficie externa del catalizador $z = 1$. ρ_c es la densidad del catalizador.

Retomando el análisis, las velocidades intrínsecas netas de consumo r_j para cada especie del sistema se expresan a partir de las velocidades de reacción r_i ($i = 1, \dots, 10$) definidas en la sección anterior, teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos de las 10 reacciones globales bajo estudio. Por ejemplo, $r_{1BE} = r_4 - r_{10} + r_7 + r_8 - r_1$.

Las condiciones de contorno para las ecs. (21) son

$$D_j dy_j / dz = L_{ac} \kappa_j (x_j - y_j); \quad \text{en } z = 1 \quad (22a)$$

$$dy_j / dz = 0; \quad \text{en } z = 0 \quad (22b)$$

donde κ_j son los coeficientes de transferencia de materia entre la corriente de líquido en el lecho y la superficie del catalizador, que se evalúan empleando la correlación de Gunn (1978) (Capítulo II, sección 4).

Definida la composición en el seno del líquido, x_j , y suponiendo un conjunto de valores de los parámetros cinéticos (para el procedimiento de regresión corresponderá a valores de prueba), las ecuaciones (21) y (22) pueden ser resueltas numéricamente para obtener la variación de las fracciones molares y_j en el interior de la capa activa. Con estos resultados se puede calcular la velocidad observada neta de consumo para cada especie j , R_j :

$$R_j = \left(\int_0^1 r_j dz \right) f_v \quad (23a)$$

siendo f_v la fracción volumétrica de capa activa, que se calcula como $f_v = L_{ac} A_p / V_p$, donde A_p y V_p son el área externa y volumen total de la pastilla catalítica. Obsérvese que R_j se expresa por unidad total de masa de catalizador y no de capa activa.

Alternativamente, se puede evaluar la velocidad observada R_i para cada reacción de la Fig. 8:

$$R_i = \left(\int_0^1 r_i dz \right) f_v ; \quad i = 1, \dots, 10 \quad (23b)$$

El procedimiento para la resolución de las ecs. 21-22 se discute en el Capítulo V. Para la reacción de hidrogenación del BY se emplea una formulación particular que será explicada en el Capítulo VI.

5. BALANCES GLOBALES EN EL SISTEMA REACTIVO

Para la sucesión de tiempos de muestreo $\{t_k\}$, $k = 1, \dots, K$, se dispone del conjunto de valores $\{x_j^{\text{obs}}(t_k)\}$. A fin de la evaluación del modelo cinético y la determinación de sus parámetros, tal información debe compararse con los correspondientes valores predichos a partir del modelo cinético.

Para un conjunto de valores supuestos de los parámetros cinéticos es necesario resolver los balances en el interior de la pastilla (sección 4) lo cual conduce a la obtención de los valores de las denominadas velocidades observadas de reacción. Luego, estas velocidades se deben emplear en el planteo y resolución de balances globales en el sistema reactivo, cuya descripción constituye el objeto de la presente sección. La resolución arrojará la composición predicha por el modelo, $\{x_j(t_k)\}$, para los tiempos de muestreo t_k .

La comparación entre los valores $x_j^{\text{obs}}(t_k)$ y $x_j(t_k)$ servirá para redefinir los valores de los parámetros, de acuerdo al procedimiento de regresión que se delinearé en el Capítulo V.

Para plantear los balances de conservación en el sistema se debe considerar que el contenido de hidrocarburos en la fase vapor es muy bajo, nunca superando el 1 %, por lo que puede despreciarse. A su vez, como se discutiera (Capítulo II, sección 4), el lecho catalítico puede suponerse que opera bajo composición uniforme. Por lo tanto, para un hidrocarburo genérico j podemos escribir

$$\frac{d(N_T x_j)}{dt} = -M_c R_j - q x_j \quad (24)$$

donde R_j depende instantáneamente de la composición $R_j = R_j(\underline{x})$ y se evalúa como se discutiera en la sección anterior, q representa el caudal extraído para el muestreo de la fase líquida, que será cero salvo en los tiempos de extracción de muestra, t_k , $k \geq 1$, para los cuales q se comportará como una función pulso perfecto si se desprecia el pequeño intervalo que demanda la extracción.

El balance de moles totales resulta

$$\frac{dN_T}{dt} = -q \quad (25)$$

Combinando las expresiones (24) y (25),

$$N_T \frac{dx_j}{dt} = -M_c R_j \quad (26)$$

El valor de N_T como función del tiempo resulta de (25),

$$N_T = N_T^o - k \Delta N_T, \text{ para } t_k \leq t \leq t_{k+1} \quad (27)$$

donde N_T^o es la cantidad de moles totales iniciales y ΔN_T es la cantidad de moles que se extrae en cada muestra.

El sistema (26) de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden (EDO) puede integrarse por tramos (intervalos entre muestras sucesivas) en los que N_T permanece constante. Al alcanzar el tiempo de muestreo genérico t_k , se habrá determinado el conjunto de fracciones molares $x_j(t_k)$. Luego se reiniciará la integración con el nuevo valor N_T calculado de (27).

Sin embargo, este procedimiento reiniciando la integración no resulta eficiente para un método de integración de *niveles múltiples* como el que se ha empleado para la resolución del sistema EDO. Resulta preferible re-escribir el sistema (26) en la forma,

$$N_T^o \frac{dx_j}{d\theta} = -M_c R_j \quad (28)$$

donde

$$d\theta = \frac{N_T^o}{N_T} dt \quad (29)$$

El cambio de variables t por θ en el sistema (28) tiene por objeto evitar la reinicialización del procedimiento de integración luego de alcanzar cada tiempo de muestreo, lo cual es posible porque se eliminó la variable discontinua N_T . La ecuación (29), junto con (27) y la definición $\theta = \theta_o = 0$ cuando $t = 0$, permite calcular el conjunto $\{ \theta_k \}$ correspondiente a $\{ t_k \}$,

$$\theta_k = \theta_{k-1} + \frac{t_k - t_{k-1}}{1 - (k-1)(\Delta N_T / N_T^o)}, \quad k \geq 1 \quad (30)$$

La cantidad extraída en cada muestra líquida siempre fue aproximadamente constante, correspondiendo a un valor de $\Delta V = 0.45 \text{ ml}$, de donde $\Delta N_T = \Delta V C_T$.

Las expresiones (28) no son aplicables al H_2 , ya que la fracción molar del mismo es constante en cada ensayo, pero es necesario conocer su valor ya que aparece en las reacciones de hidrogenación. La fracción molar de H_2 fue evaluada a partir del valor conocido de la presión parcial de H_2 , asumiendo equilibrio de fases. Con este fin se emplearon ecuaciones de estado de Soave-Redlich-Kwong con reglas de mezclado MHSV (Dahl *et al.*, 1991) y parámetros UNIFAC modificados (Larsen *et al.*, 1987).

En definitiva, se emplea el sistema de ecuaciones (28) para evaluar por integración numérica los valores $x_j(\theta_k)$ correspondientes a los tiempos ajustados θ_k resultantes de la ecuación (30).

El sistema (28) fue resuelto con la subrutina DDASAC del paquete de subrutinas GREGPAK (Stewart *et al.*, 1992). El procedimiento numérico es del tipo *niveles múltiples*, que consiste en utilizar la información de varios pasos de integración previos para avanzar en cada nuevo paso. Está basado en el algoritmo de Gear (1971), apto para la resolución de sistemas *stiff*.

6. CONCLUSIONES

A partir del análisis bibliográfico se logró especificar la forma de adsorción de las diferentes sustancias intervinientes en el proceso. Esta información permitió proponer dos mecanismos de reacción para las diez reacciones globales del sistema reactivo. En uno de los mismos, denominado mecanismo I, se asume que la adsorción del BD se produce sobre un sitio activo. Las expresiones cinéticas derivadas del mismo en ausencia de 1BY fueron obtenidas en un estudio previo (Ardiaca 2002). En el mecanismo II, se consideró que la adsorción se produce sobre dos sitios activos, derivándose entonces las expresiones cinéticas correspondientes a dicho mecanismo.

Se postuló que el BY se adsorbe formando dos especies superficiales: una constituida por una única molécula de BY adsorbida sobre un sitio activo de metal, siendo ésta la especie reactiva, y la otra consistente en dos moléculas de BY y un sitio metálico, formando un complejo inactivo.

Un análisis preliminar reveló que las expresiones de velocidad propuestas resultan capaces de reflejar cualitativamente las principales características cinéticas que fueron observadas experimentalmente, como se analizó en el Capítulo III.

A fin de plantear los balances de conservación en el interior de la capa activa de catalizador se analizaron los mecanismos de transporte de materia en medios porosos. En función del relativamente elevado diámetro medio de poros y de la dilución de los reactivos en la mezcla líquida se llegó a la conclusión de que el mecanismo controlante resulta la difusión ordinaria de cada especie en el n-hexano presente en exceso. De aquí surge que una expresión simple del tipo ley de Fick puede interpretar adecuadamente el transporte en la capa activa. Se formularon los balances de materia en la capa activa (cuya mecánica de resolución será discutida en el siguiente capítulo) que permiten relacionar las velocidades observadas de reacción con los parámetros del modelo cinético. Por otro lado, se formalizaron los balances de materia globales en el sistema discontinuo que constituyen el último eslabón para relacionar los parámetros cinéticos con la evolución de la composición analizada experimentalmente.

APÉNDICE

Expresiones Cinéticas para el mecanismo II.

El presente Apéndice se ha desarrollado para brindar un seguimiento más fácil en la derivación de las expresiones cinéticas a partir de los mecanismos propuestos.

Se re-escribe a continuación el esquema de reacciones globales, Fig. A.1. En este apéndice se trabaja con todas las reacciones globales presentes en el sistema en estudio; las correspondientes al BD, reacciones 1-3, los n-butenos, reacciones 4-9, y al BY, reacción 10.

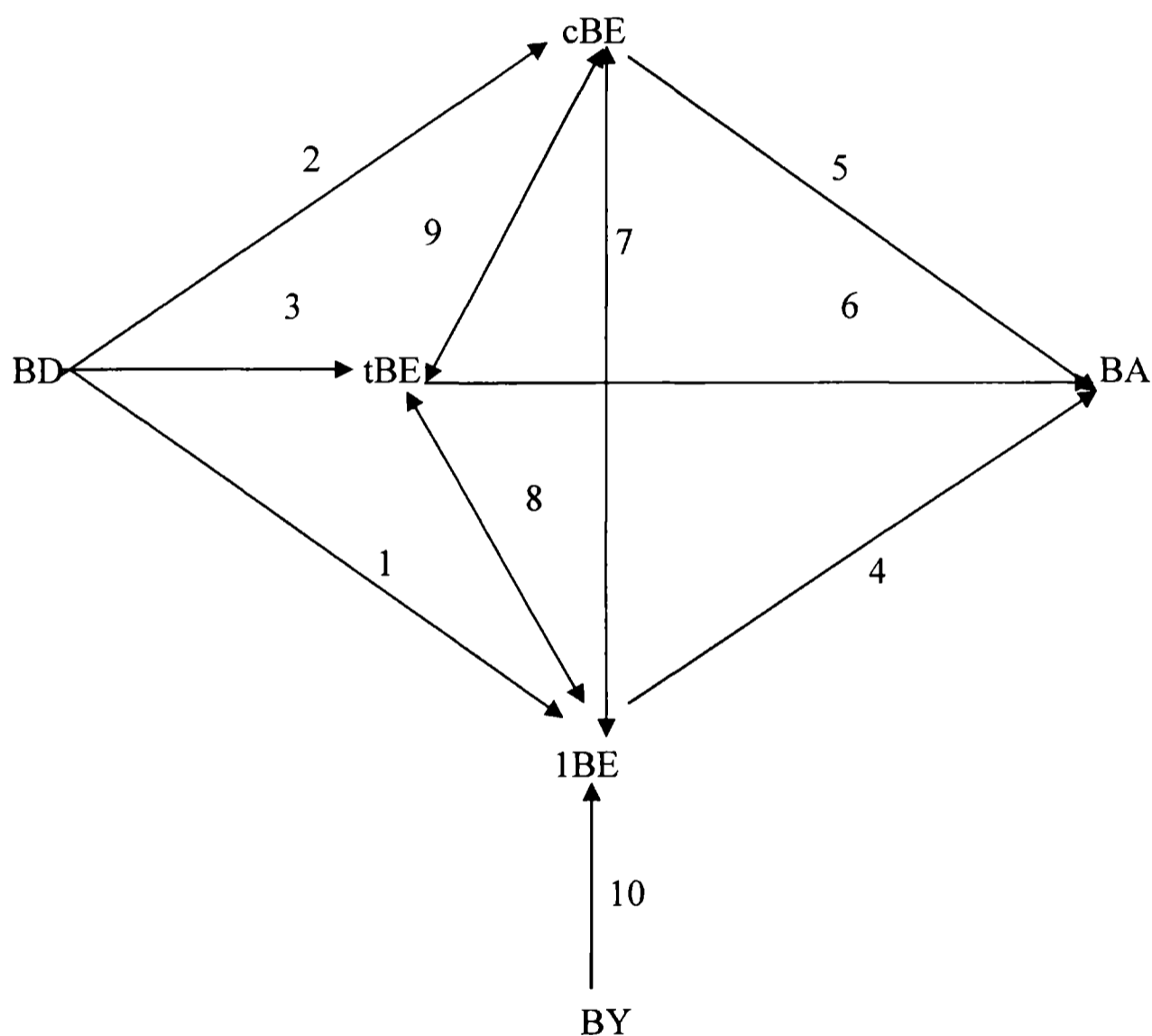


Fig. A.1. Esquema del sistema de reacción.

Se derivan aquí las expresiones cinéticas únicamente del mecanismo II, que posee 19 etapas elementales, las cuales se nombran a partir de la letra (a) hasta la (s) en la Tabla A.1 junto con las expresiones de velocidad derivadas.

Tabla A.1: Mecanismo Catalítico II y velocidades de las etapas elementales.

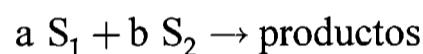
Mecanismo II	Expresión cinética de las etapas elementales.
(a) $H_2 + 2\odot \rightleftharpoons 2H\odot$	$v_a = k_{ad} y_{H_2} \frac{[\odot]^2}{[\odot]_T} - k_{ai} \frac{[H\odot]^2}{[\odot]_T}$
(b) $BD + 2x \rightleftharpoons x_2 BD$	$v_b = k_{bd} y_{BD} \frac{[x]^2}{[x]_T} - k_{bi} [x_2 BD]$
(c) $BY + x \rightleftharpoons xBY$	$v_c = k_{cd} y_{BY} [x] - k_{ci} [xBY]$
(d) $xBY + BY \rightleftharpoons x(BY)_2$	$v_d = k_{cd} y_{BY} [xBY] - k_{ci} [xBY]$
(e) $1BE + x \rightleftharpoons x1BE$	$v_e = k_{ed} y_{1BE} [x] - k_{ei} [x1BE]$
(f) $cBE + x \rightleftharpoons xcBE$	$v_f = k_{fd} y_{cBE} [x] - k_{fi} [xcBE]$
(g) $tBE + x \rightleftharpoons xtBE$	$v_g = k_{gd} y_{tBE} [x] - k_{gi} [xtBE]$
(h) $x_2 BD + H\odot \rightleftharpoons x_2 C_4H_7 + \odot$	$v_h = \frac{1}{[x]_T + [\odot]_T} (k_{hd} [x_2 BD][H\odot] - k_{hi} [x_2 C_4H_7][\odot])$
(i) $xBY + H\odot \rightleftharpoons x(C_4H_7)^{BY} + \odot$	$v_i = \frac{1}{[x]_T + [\odot]_T} (k_{id} [xBY][H\odot] - k_{ii} [x(C_4H_7)^{BY}][\odot])$
(j) $x_2 C_4H_7 + H\odot \rightarrow x1BE + \odot + x$	$v_j = \frac{1}{[x]_T + [\odot]_T} k_j [x_2 C_4H_7][H\odot]$
(k) $x_2 C_4H_7 + H\odot \rightarrow xcBE + \odot + x$	$v_k = \frac{1}{[x]_T + [\odot]_T} k_k [x_2 C_4H_7][H\odot]$
(l) $x_2 C_4H_7 + H\odot \rightarrow xtBE + \odot + x$	$v_l = \frac{1}{[x]_T + [\odot]_T} k_l [x_2 C_4H_7][H\odot]$
(m) $x(C_4H_7)^{BY} + H\odot \rightarrow x1BE + \odot$	$v_m = \frac{1}{[x]_T + [\odot]_T} k_m [x(C_4H_7)^{BY}][H\odot]$
(n) $x1BE + H\odot \rightleftharpoons xC_4H_9^1 + \odot$	$v_n = \frac{1}{[x]_T + [\odot]_T} (k_{nd} [x1BE][H\odot] - k_{ni} [xC_4H_9^1][\odot])$
(o) $x1BE + H\odot \rightleftharpoons xC_4H_9^2 + \odot$	$v_o = \frac{1}{[x]_T + [\odot]_T} (k_{od} [x1BE][H\odot] - k_{oi} [xC_4H_9^2][\odot])$
(p) $xcBE + H\odot \rightleftharpoons xC_4H_9^2 + \odot$	$v_p = \frac{1}{[x]_T + [\odot]_T} (k_{pd} [xcBE][H\odot] - k_{pi} [xC_4H_9^2][\odot])$
(q) $xtBE + H\odot \rightleftharpoons xC_4H_9^2 + \odot$	$v_q = \frac{1}{[x]_T + [\odot]_T} (k_{qd} [xtBE][H\odot] - k_{qi} [xC_4H_9^2][\odot])$
(r) $xC_4H_9^1 + H\odot \rightarrow BA + x + \odot$	$v_r = \frac{1}{[x]_T + [\odot]_T} k_r [xC_4H_9^1][H\odot]$
(s) $xC_4H_9^2 + H\odot \rightarrow BA + x + \odot$	$v_s = \frac{1}{[x]_T + [\odot]_T} k_s [xC_4H_9^2][H\odot]$

Las ecuaciones cinéticas correspondientes al mecanismo I, sin incluir al BY, fueron obtenidas por Ardiaca (2002).

Se denotará con $[\odot]_T$ y $[\times]_T$ la concentración total de sitios activos para la adsorción del H_2 y de los hidrocarburos, respectivamente. La concentración de especies superficiales o sitios activos libres se expresa entre corchetes, k_{ed} y k_{ei} representan los coeficientes cinéticos de las reacciones directa e inversa, respectivamente, de la e-ésima etapa elemental ($e = a, \dots, s$).

Asumiendo que la concentración de las especies superficiales se expresa en moles por unidad de masa de capa activa, y considerando que las velocidades de las etapas elementales, v_e , se expresa en moles por unidad de masa de capa activa y tiempo, los coeficientes cinéticos k poseen unidades de frecuencia.

La velocidad de las etapas elementales que involucren especies superficiales resultará proporcional al número de centros efectivamente disponibles, el cual dependerá de la concentración total de sitios activos y la fracción de sitios activos libres. Por ejemplo para la siguiente reacción:



donde S_1 y S_2 representan dos especies superficiales que se encuentran adsorbidas a los dos tipos de centros activos, $[\odot]$ y $[\times]$. Siguiendo el tipo de expresiones empleado por Boudart y Djéga-Mariadassou (1984), la velocidad de reacción resulta:

$$v_d = k_d \left([\odot]_T + [\times]_T \right)^{1-a-b} [S_1]^a [S_2]^b \quad (\text{A.1})$$

con esta modalidad están formuladas las expresiones de velocidad de cada una de las etapas elementales que aparecen en la Tabla A.1.

Cuando se trabaja con etapas en las cuales interviene un único tipo de centro activo, la suma $([\odot]_T + [\times]_T)$ se reemplaza por la concentración total del tipo de sitio involucrado.

La expresión (A.1) también será formalmente válida para expresar las velocidades inversas (Barreto, 1996).

En el desarrollo se realizarán las siguientes hipótesis:

H1) Todas las etapas de adsorción, etapas (a)-(g) en la Tabla A.1, están equilibradas, es decir que sus velocidades son muy grandes comparadas con las de las etapas limitantes.

H2) La cantidad de sitios “×” ocupados por los radicales $\times_2\text{C}_4\text{H}_7$, $\times(\text{C}_4\text{H}_7)^{\text{BY}}$, $\times\text{C}_4\text{H}_9^1$ y $\times\text{C}_4\text{H}_9^2$, resultan despreciables frente a $[\times]_{\text{T}}$.

A partir de plantear la velocidad de adsorción del BD, etapa (b) en la Tabla A.1, por medio de la ec. (A.1), se obtiene:

$$v_b = k_{\text{bd}}y_{\text{BD}} \frac{[\times]^2}{[\times]_{\text{T}}} - k_{\text{bi}}[\times_2\text{BD}] \quad (\text{A.2})$$

Considerando la hipótesis H1, de adsorción equilibrada de las especies, se obtiene:

$$[\times_2\text{BD}] = K_{\text{BD}}y_{\text{BD}} \frac{[\times]^2}{[\times]_{\text{T}}} \quad (\text{A.3})$$

siendo $K_{\text{BD}} = \frac{k_{\text{bd}}}{k_{\text{bi}}}$ la constante de adsorción del BD.

De manera análoga, se expresa la velocidad de reacción a partir de la ec. (A.1) para las etapas de adsorción del BY en un sitio activo libre, etapa (c), de adsorción del BY en un sitio activo ocupado por una molécula de BY adsorbida, etapa (d), y de adsorción de los n-butenos, etapas (e)-(g) respectivamente, en la Tabla A.1. Luego, considerando la hipótesis H1, se obtiene:

$$[\times\text{BY}] = K_{\text{BY}}[\times]y_{\text{BY}} \quad (\text{A.4})$$

$$[\times\text{BY}_2] = K_{\eta}[\times\text{BY}]y_{\text{BY}} \quad (\text{A.5})$$

$$[\times\text{1BE}] = [\times]K_{\text{1BE}}y_{\text{1BE}} \quad (\text{A.6 a})$$

$$[\times\text{cBE}] = [\times]K_{\text{cBE}}y_{\text{cBE}} \quad (\text{A.6 b})$$

$$[\times\text{tBE}] = [\times]K_{\text{tBE}}y_{\text{tBE}} \quad (\text{A.6 c})$$

donde K_{BY} y K_{η} son las constantes de adsorción del BY correspondientes a las etapas (c) y (d) respectivamente. K_{1BE} , K_{cBE} y K_{tBE} son las constantes de adsorción de los n-butenos.

Realizando un balance para los sitios activos del tipo ×, resulta:

$$[X]_T = [X] + [X_2BD] + [XBY] + [X(BY)_2] + [X1BE] + [XcBE] + [XtBE] \quad (A.7)$$

donde se ha considerado la hipótesis H₂ para los radicales.

Luego, reemplazando las expresiones obtenidas para las concentraciones de los hidrocarburos insaturados adsorbidos, ecuaciones (A.3), (A.4), (A.5) y (A.6), en la ec. (A.7), resulta:

$$[X]_T = [X] + K_{BD}y_{BD} \frac{[X]^2}{[X]_T} + K_{BY}y_{BY} [X] + K_{BY}K_{\eta}y_{BY}^2 [X] + K_{1BE}y_{1BE} [X] + K_{cBE}y_{cBE} [X] + K_{tBE}y_{tBE} [X] \quad (A.8)$$

Debemos resolver la ecuación cuadrática para obtener la expresión de la concentración de sitios activos vacantes:

$$[X] = [X]_T \frac{-DEN_{HC}^{II} \pm \sqrt{(DEN_{HC}^{II})^2 + DEN_{BD}}}{2DEN_{BD}} \quad (A.9.a)$$

donde:

$$DEN_{HC}^{II} = 1 + K_{BY}K_{\eta}y_{BY}^2 + \sum_{j=1BE,cBE,tBE,BY} K_j y_j$$

$$DEN_{BD} = K_{BD}y_{BD}$$

Dado que la forma de la ec. (A.IV.9.a) no resulta adecuada para alcanzar una interpretación cualitativa directa de los resultados experimentales, se decidió emplear una aproximación de la misma,

$$[X] = \frac{[X]_T}{\left[DEN_{HC}^{II \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{1/\sqrt{2}}} \quad (A.9.b)$$

Esta aproximación posee el mismo comportamiento que la ec. (A.9.a) en los extremos de las condiciones tratadas, cuando los términos de inhibición DEN_{HC}^I y DEN_{BD} toman

valores tales que uno de ellos se hace despreciable frente al otro. La aproximación resulta aceptable para valores intermedios de las condiciones tratadas.

La ec. (A.9.b) es empleada sólo a los fines de alcanzar una interpretación cualitativa de los datos experimentales. En el análisis de regresión que se presentará en el Capítulo V, se utilizará la expresión exacta, es decir la ec. (A.9.a)

De la Tabla A.1, resulta para la adsorción del H₂:

$$v_a = \left(k_{ad} y_{H_2} \frac{[\odot]^2}{[\odot]_T} - k_{ai} \frac{[H\odot]^2}{[\odot]_T} \right) \quad (\text{A.10})$$

Al considerar que la etapa de adsorción se encuentra equilibrada, se obtiene:

$$[H\odot] = [\odot] \sqrt{K_{H_2} y_{H_2}} \quad (\text{A.11})$$

donde $K_{H_2} = \frac{k_{ad}}{k_{ai}}$ es la constante de adsorción del hidrógeno.

Realizando un balance de sitios activos del tipo $[\odot]$:

$$[\odot]_T = [\odot] + [H\odot] \quad (\text{A.12})$$

Reemplazando la ec. (A.11) en la ec. (A.12), y despejando obtenemos:

$$[\odot] = \frac{[\odot]_T}{\text{DEN}_{H_2}}, \quad (\text{A.13})$$

y

$$[H\odot] = \frac{[\odot]_T \sqrt{K_{H_2} y_{H_2}}}{\text{DEN}_{H_2}}. \quad (\text{A.14})$$

donde:

$$\text{DEN}_{H_2} = 1 + \sqrt{K_{H_2} y_{H_2}}$$

Reacciones del BD

De acuerdo a la hipótesis de estado estacionario para el intermediario $\times_2\text{C}_4\text{H}_7$, su velocidad de consumo neta debe ser nula:

$$r_{\times_2\text{C}_4\text{H}_7} = v_h - (v_j + v_k + v_l) = 0 \quad (\text{A.15})$$

Expresando en términos de las especies involucradas en las etapas h, j, k y l:

$$r_{\times_2\text{C}_4\text{H}_7} = \frac{1}{[\odot]_T + [\times]_T} \left([k_{hd} [\text{H}\odot][\times_2\text{BD}] - k_{hi} [\odot][\times_2\text{C}_4\text{H}_7]] \right. \\ \left. - k_j [\text{H}\odot][\times_2\text{C}_4\text{H}_7] - k_k [\times_2\text{C}_4\text{H}_7][\text{H}\odot] - k_l [\times_2\text{C}_4\text{H}_7][\text{H}\odot] \right) = 0 \quad (\text{A.16})$$

Despejando la concentración de $\times_2\text{C}_4\text{H}_7$, y reemplazando la concentración de las especies superficiales $[\times_2\text{BD}]$, $[\odot]$ y $[\text{H}\odot]$, ecuaciones (A.3), (A.13), (A.14), respectivamente, resulta:

$$[\times_2\text{C}_4\text{H}_7] = \frac{k_{hd} K_{BD} \sqrt{K_{H_2} y_{H_2} y_{BD}} [\times]_T^2}{k_{hi} \left(1 + \frac{(k_j + k_k + k_l)}{k_{hi}} \sqrt{K_{H_2} y_{H_2}} \right) [\times]_T} \quad (\text{A.17})$$

La velocidad de consumo neto de BD por unidad de masa de capa activa puede escribirse:

$$r_{BD} = v_b \quad (\text{A.18})$$

Dado que (b) es una etapa equilibrada, no resulta útil en la práctica para formular r_{BD} , por lo que es conveniente re-expresarla en términos de las no equilibradas. Al aplicar la hipótesis de estado pseudo-estacionario para el consumo del intermediario adsorbido $\times_2\text{BD}$, surge:

$$r_{BD} = v_b = v_h \quad (\text{A.19})$$

$$r_{BD} = \frac{1}{[\odot]_T + [x]_T} [k_{hd} [x_2 BD][H\odot] - k_{hi} [x_2 C_4H_7][\odot]] \quad (A.20)$$

Reemplazando en la ecuación (A.20) las expresiones obtenidas para $[x]$, $[\odot]$, $[H\odot]$, $[x_2 BD]$, y $[x_2 C_4H_7]$, ecs. (A.9.b), (A.13), (A.14), (A.3) y (A.17), respectivamente, resulta la velocidad de consumo del BD en función de la composición en la fase fluida,

$$r_{BD} = \left(\frac{[\odot]_T [x]_T}{[\odot]_T + [x]_T} \right) \frac{y_{BD} y_{H_2}}{DEN_{H_2} DEN_{H_2}^\alpha} \frac{1}{\left[DEN_{HC}^{\Pi \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}} \left[\left(\frac{k_{hd} k_j}{k_{hi}} K_{BD} K_{H_2} \right) + \left(\frac{k_{hd} k_k}{k_{hi}} K_{BD} K_{H_2} \right) + \left(\frac{k_{hd} k_l}{k_{hi}} K_{BD} K_{H_2} \right) \right] \quad (A.21)$$

donde:

$$DEN_{H_2}^\alpha = \left(1 + \frac{(k_j + k_k + k_l)}{k_{hi}} \sqrt{K_{H_2} y_{H_2}} \right)$$

En cada uno de los sumandos de la ec (A.21), k_j , k_k , k_l , corresponden a las etapas de hidrogenación del radical $[x_2 C_4H_7]$ para dar 1BE, cBE y tBE, etapas (j), (k), (l), en la Tabla (A.1). Por lo tanto, dichos términos expresan las velocidades para las reacciones globales (1), (2), y (3), respectivamente.

De esta manera, las expresiones para tales reacciones globales resultan:

$$r_1 = \left(\frac{[\odot]_T [x]_T}{[\odot]_T + [x]_T} \right) \left(\frac{k_{hd} k_j}{k_{hi}} K_{BD} K_{H_2} \right) \frac{y_{BD} y_{H_2}}{DEN_{H_2} DEN_{H_2}^\alpha} \frac{1}{\left[DEN_{HC}^{\Pi \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}} \quad (A.22)$$

$$r_2 = \left(\frac{[\odot]_T [x]_T}{[\odot]_T + [x]_T} \right) \left(\frac{k_{hd} k_k}{k_{hi}} K_{BD} K_{H_2} \right) \frac{y_{BD} y_{H_2}}{DEN_{H_2} DEN_{H_2}^\alpha} \frac{1}{\left[DEN_{HC}^{\Pi \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}} \quad (A.23)$$

$$r_3 = \left(\frac{[\odot]_T [x]_T}{[\odot]_T + [x]_T} \right) \left(\frac{k_{hd} k_l}{k_{hi}} K_{BD} K_{H2} \right) \frac{y_{BD} y_{H2}}{DEN_{H2} DEN_{H2}^{\alpha}} \frac{1}{\left[DEN_{HC}^{\beta \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}} \quad (A.24)$$

Reacción del BY

De acuerdo a la hipótesis de estado estacionario para el intermediario

$\times(C_4H_7)^{BY}$, la velocidad de formación debe ser igual a su velocidad de consumo:

$$r_{\times(C_4H_7)^{BY}} = v_i - v_m = 0 \quad (A.25)$$

Expresando en términos de las especies superficiales, de la Tabla (A.1):

$$r_{\times(C_4H_7)^{BY}} = \frac{1}{[x]_T + [\odot]_T} \left([k_{id} [\times BY] [H\odot] - k_{ii} [\times(C_4H_7)^{BY}] [\odot]] - k_m [\times(C_4H_7)^{BY}] [H\odot] \right) = 0 \quad (A.26)$$

Despejando $\times(C_4H_7)^{BY}$, y reemplazando $[\times BY]$, $[\odot]$ y $[H\odot]$, por las ec. (A.4), (A.13), y (A.14) respectivamente:

$$[\times(C_4H_7)^{BY}] = \frac{k_{id} K_{BY} y_{BY} \sqrt{K_{H2} y_{H2}} [x]}{k_{ii} DEN_{H2}^{\varphi}} \quad (A.27)$$

donde:

$$DEN_{H2}^{\varphi} = 1 + \frac{k_m}{k_{ii}} \sqrt{K_{H2} y_{H2}}$$

La velocidad de consumo neto de BY por unidad de masa de capa activa puede escribirse como:

$$r_{BY} = v_c + v_d = v_i \quad (A.28)$$

en la cual se aplicó la hipótesis de estado estacionario a la especie $\times\text{BY}$ para obtener la segunda igualdad.

A partir de la ec. (A.1), para v_i obtenemos:

$$r_{\text{BY}} = \frac{1}{[\odot]_{\text{T}} + [\times]_{\text{T}}} \left[k_{\text{id}} [\times\text{BY}] [\text{H}\odot] - k_{\text{ii}} [\times(\text{C}_4\text{H}_7)^{\text{BY}}] [\odot] \right] \quad (\text{A.29})$$

Reemplazando $[\odot]$, $[\text{H}\odot]$, $[\times\text{BY}]$, y $[\times(\text{C}_4\text{H}_7)^{\text{BY}}]$ por las ecs. (A.13), (A.14), (A.4), y (A.27), sustituyendo $[\times]$, que aparece en los reemplazos anteriores, de la ec. (A.9.b) y reagrupando términos, resulta:

$$r_{\text{BY}} = \left(\frac{[\odot]_{\text{T}} [\times]_{\text{T}}}{[\odot]_{\text{T}} + [\times]_{\text{T}}} \right) \frac{k_{\text{id}} k_{\text{m}} K_{\text{H}_2} K_{\text{BY}} y_{\text{H}_2} y_{\text{BY}}}{k_{\text{ii}} \text{DEN}_{\text{H}_2} \text{DEN}_{\text{H}_2}^{\varphi}} \frac{1}{\left[\text{DEN}_{\text{HC}}^{\text{II} \sqrt{2}} + (\text{DEN}_{\text{BD}})^{1/\sqrt{2}} \right]^{1/\sqrt{2}}} \quad (\text{A.30})$$

Dado que el BY participa solo en la reacción global 10, $r_{\text{BY}}=r_{10}$,

$$r_{10} = \left(\frac{[\odot]_{\text{T}} [\times]_{\text{T}}}{[\odot]_{\text{T}} + [\times]_{\text{T}}} \right) \frac{k_{\text{id}} k_{\text{m}} K_{\text{H}_2} K_{\text{BY}} y_{\text{H}_2} y_{\text{BY}}}{k_{\text{ii}} \text{DEN}_{\text{H}_2} \text{DEN}_{\text{H}_2}^{\varphi}} \frac{1}{\left[\text{DEN}_{\text{HC}}^{\text{II} \sqrt{2}} + (\text{DEN}_{\text{BD}})^{1/\sqrt{2}} \right]^{1/\sqrt{2}}} \quad (\text{A.31})$$

Reacciones de los n-butenos

Respetando la hipótesis de estado estacionario para los intermediarios obtenemos para el radical $\times\text{C}_4\text{H}_9^{\cdot}$:

$$r_{\times\text{C}_4\text{H}_9^{\cdot}} = v_{\text{n}} - v_{\text{r}} = 0 \quad (\text{A.32})$$

Por lo tanto, a partir de la Tabla (A.1):

$$r_{\times C_4H_9^1} = [k_{nd} [\times 1BE][H \odot] - k_{ni} [\times C_4H_9^1][\odot]] - [k_r [\times C_4H_9^1][H \odot]] = 0 \quad (A.33)$$

Reemplazando $[\times 1BE]$, $[\odot]$, y $[H \odot]$, ecuaciones (A.6), (A.13) y (A.14), respectivamente, y despejando $[\times C_4H_9^1]$, obtenemos:

$$[\times C_4H_9^1] = \frac{k_{nd} K_{1BE} \sqrt{K_{H_2} y_{H_2}} y_{1BE} [\times]}{k_{ni} DEN_{H_2}^\beta} \quad (A.34)$$

donde:

$$DEN_{H_2}^\beta = \left(1 + \frac{k_r}{k_{ni}} \sqrt{K_{H_2} y_{H_2}} \right)$$

Realizando igual procedimiento para el radical $\times C_4H_9^2$, surge la siguiente igualdad:

$$v_s - v_o - v_p - v_q = 0 \quad (A.35)$$

y por consiguiente:

$$\begin{aligned} r_{\times C_4H_9^2} = & \frac{1}{[\odot]_T + [\times]_T} [k_{od} [\times 1BE][H \odot] - k_{oi} [\times C_4H_9^2][\odot]] \\ & + [k_{pd} [\times cBE][H \odot] - k_{pi} [\times C_4H_9^2][\odot]] \\ & + [k_{qd} [\times tBE][H \odot] - k_{qi} [\times C_4H_9^2][\odot]] \\ & - [k_s [\times C_4H_9^2][H \odot]] = 0 \end{aligned} \quad (A.36)$$

Reemplazando $[\times 1BE]$, $[\times cBE]$, $[\times tBE]$, $[\odot]$ y $[H \odot]$, ecuaciones (A.6), (A.13) y (A.14), respectivamente, y despejando $[\times C_4H_9^2]$, obtenemos:

$$[\times C_4H_9^2] = \frac{(k_{od} K_{1BE} y_{1BE} + k_{pd} K_{cBE} y_{cBE} + k_{qd} K_{tBE} y_{tBE}) \sqrt{K_{H_2} y_{H_2}} [\times]}{DEN_{H_2}^\gamma (k_{oi} + k_{pi} + k_{qi})} \quad (A.37)$$

donde:

$$DEN_{H_2}^\gamma = \left(1 + \frac{k_s \sqrt{y_{H_2}}}{(k_{oi} + k_{pi} + k_{qi})} \right)$$

La velocidad de consumo neto de 1BE por unidad de masa de capa activa puede escribirse como:

$$r_{1BE} = v_e = -(v_j + v_m) + v_n + v_o \quad (A.38)$$

en la cual se aplicó la hipótesis de estado estacionario sobre $[\times 1BE]$ para obtener la segunda igualdad, luego (ver Tabla A.1):

$$\begin{aligned} r_{1BE} = & -\frac{1}{[\odot]_T + [\times]_T} \left(k_m [\times (C_4H_7)^{BY}] [\odot] + k_j [H\odot] [\times_2 C_4H_7] \right) \\ & + \frac{1}{[\odot]_T + [\times]_T} \left[k_{nd} [\times 1BE] [H\odot] - k_{ni} [\times C_4H_9^1] [\odot] \right] \\ & + \frac{1}{[\odot]_T + [\times]_T} \left[k_{od} [\times 1BE] [H\odot] - k_{oi} [\times C_4H_9^2] [\odot] \right] \end{aligned} \quad (A.39)$$

Reemplazando $[\times 1BE]$, $[\odot]$, $[H\odot]$, $[\times_2 C_4H_7]$, $[\times (C_4H_7)^{BY}]$, $[\times C_4H_9^1]$, y $[\times C_4H_9^2]$ por las ecs. (A.6), (A.13), (A.14), (A.17), (A.27), (A.34), (A.37), respectivamente; y reagrupando términos, resulta:

$$\begin{aligned} r_{1BE} = & \left(\frac{[\odot]_T [\times]_T}{[\odot]_T + [\times]_T} \right) \frac{1}{DEN_{H2}} \left[- \left(\frac{k_{hd} k_j}{k_{hi}} K_{BD} K_{H2} \right) \frac{y_{BD} y_{H2}}{DEN_{H2}^\alpha} \frac{1}{\left[DEN_{HC}^{II \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}} \right. \\ & - \frac{k_{id} k_m K_{H2} K_{BY} y_{H2} y_{BY}}{k_{ii} DEN_{H2}^\varphi} \frac{1}{\left[DEN_{HC}^{II \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}} \\ & + \left(\frac{k_{nd} k_r}{k_{ni} DEN_{H2}^\beta} + \frac{k_{od} k_s}{(k_{oi} + k_{pi} + k_{qi}) DEN_{H2}^\gamma} \right) \frac{K_{H2} K_{1BE} y_{1BE} y_{H2}}{\left[DEN_{HC}^{II \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}} \\ & + \left(\frac{k_{od} k_{pi} \sqrt{K_{H2} K_{1BE}}}{(k_{oi} + k_{pi} + k_{qi})} \frac{\sqrt{y_{H2}}}{DEN_{H2}^\gamma} \left[y_{1BE} - \frac{y_{cBE}}{K_{1-c}^{eq.}} \right] \frac{1}{\left[DEN_{HC}^{II \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}} \right. \\ & \left. + \left(\frac{k_{od} k_{qi} \sqrt{K_{H2} K_{1BE}}}{(k_{oi} + k_{pi} + k_{qi})} \frac{\sqrt{y_{H2}}}{DEN_{H2}^\gamma} \left[y_{1BE} - \frac{y_{tBE}}{K_{1-t}^{eq.}} \right] \frac{1}{\left[DEN_{HC}^{II \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}} \right) \right] \end{aligned} \quad (A.40)$$

siendo:

$$K_{1-c}^{eq} = \frac{K_o^{eq} K_{1BE}}{K_p^{eq} K_{cBE}} \quad K_{1-t}^{eq} = \frac{K_o^{eq} K_{1BE}}{K_q^{eq} K_{tBE}}, \quad \text{y } K_{e-esima}^{eq} = \frac{k_{ed}}{k_{ei}}$$

Realizando un procedimiento análogo para las velocidades de consumo neto de cBE y tBE:

$$r_{cBE} = v_f = -v_k + v_p, \quad (A.41)$$

$$\text{y } r_{tBE} = v_g = -v_i + v_q, \quad (A.42)$$

resulta:

$$\begin{aligned} r_{cBE} = & \left(\frac{[\odot]_T [\times]_T}{[\odot]_T + [\times]_T} \right) \frac{1}{DEN_{H2}} \left[- \left(\frac{k_{hd} k_k}{k_{hi}} K_{BD} K_{H2} \right) \frac{y_{BD} y_{H2}}{DEN_{H2} DEN_{H2}^\alpha} \frac{1}{\left[DEN_{HC}^{II \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}} \right. \\ & + \left. \left(\frac{k_{pd} k_s}{(k_{oi} + k_{pi} + k_{qi})} \frac{K_{H2} K_{cBE}}{DEN_{H2}^\gamma DEN_{H2}} \right) \frac{y_{cBE} y_{H2}}{\left[DEN_{HC}^{II \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}} \right. \\ & + \left. \left(\frac{k_{pd} k_{oi} \sqrt{K_{H2} K_{cBE}}}{(k_{oi} + k_{pi} + k_{qi})} \right) \frac{\sqrt{y_{H2}}}{DEN_{H2}^\gamma DEN_{H2}} \left[y_{cBE} - K_{1-c}^{eq} y_{1BE} \right] \frac{1}{\left[DEN_{HC}^{II \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}} \right. \\ & + \left. \left(\frac{k_{pd} k_{qi} \sqrt{K_{H2} K_{cBE}}}{(k_{oi} + k_{pi} + k_{qi})} \right) \frac{\sqrt{y_{H2}}}{DEN_{H2}^\gamma DEN_{H2}} \left[y_{cBE} - \frac{y_{tBE}}{K_{c-t}^{eq}} \right] \frac{1}{\left[DEN_{HC}^{II \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}} \right] \end{aligned} \quad (A.43)$$

donde:

$$K_{c-t}^{eq} = \frac{K_p^{eq} K_{cBE}}{K_q^{eq} K_{tBE}}$$

$$\begin{aligned}
 r_{tBE} = & \left(\frac{[\odot]_T [\times]_T}{[\odot]_T + [\times]_T} \right) \frac{1}{DEN_{H_2}} \left(- \left(\frac{k_{hd} k_1}{k_{hi}} K_{BD} K_{H_2} \right) \frac{y_{BD} y_{H_2}}{DEN_{H_2} DEN_{H_2}^\alpha} \frac{1}{\left[DEN_{HC}^{II \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}} \right. \\
 & + \left. \left(\frac{k_{md} k_s}{(k_{oi} + k_{pi} + k_{qi})} \frac{K_{H_2} K_{tBE}}{DEN_{H_2}^\gamma DEN_{H_2}} \right) \frac{y_{tBE} y_{H_2}}{\left[DEN_{HC}^{II \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}} \right. \\
 & + \left. \left(\frac{k_{qd} k_{oi} \sqrt{K_{H_2}} K_{tBE}}{(k_{oi} + k_{pi} + k_{qi})} \right) \frac{\sqrt{y_{H_2}}}{DEN_{H_2}^\gamma DEN_{H_2}} \left[y_{tBE} - K_{1-t}^{eq} y_{1BE} \right] \frac{1}{\left[DEN_{HC}^{II \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}} \right. \\
 & \left. + \left(\frac{k_{qd} k_{pi} \sqrt{K_{H_2}} K_{tBE}}{(k_{oi} + k_{pi} + k_{qi})} \right) \frac{\sqrt{y_{H_2}}}{DEN_{H_2}^\gamma DEN_{H_2}} \left[y_{tBE} - K_{c-t}^{eq} y_{cBE} \right] \frac{1}{\left[DEN_{HC}^{II \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}} \right)
 \end{aligned}
 \tag{A.44}$$

Al analizar las tres velocidades netas de consumo, ecs. (A.40), (A.43) y (A.44), se observa que los dos primeros términos en la expresión correspondiente al 1BE se deben a la producción del mismo a través de la hidrogenación de BD y BY, respectivamente, como ya fue analizado. Por otra parte, los primeros términos de las expresiones del cBE y tBE, corresponden a la producción de los mismos a partir de la hidrogenación de BD.

Al comparar las ecs. (A.43) y (A.44) entre sí, se observa que el último término en las mismas resulta idéntico y de signo opuesto, siendo la fuerza impulsora la correspondiente a las isomerizaciones cis-trans. Por ende, dicho término corresponde a la reacción global de isomerización, reacción 9 de la Fig. A.1.

De manera análoga, al comparar las ecs. (A.43) y (A.44) con la ec. (A.40) los últimos dos términos de esta última, fueron asignados a las reacciones de hidro-isomerización 1BE-cis, y 1BE-trans, 7 y 8, respectivamente.

Finalmente, los segundos términos en las ec. (A.43) y (A.44) corresponden a las reacciones de hidrogenación de cBE, y tBE, reacciones 5 y 6, respectivamente.

El segundo término en la ec. (A.40) posee dos sumandos y a partir de sus coeficientes cinéticos se puede inferir que corresponden a la hidrogenación vía el radical 1-butílico (el primero de ellos) y a la hidrogenación vía el radical 2-butílico (el segundo). Dado que ambas vías involucran la misma reacción global, fue asignado el término completo a la hidrogenación del 1BE, reacción 4.

A modo de resumen, en la Tabla A.2 se han escrito las expresiones cinéticas correspondientes a cada reacción global.

Tabla A.2: Expresiones Cinéticas de las 10 reacciones globales

$r_1 = k_1 K_{BD} \frac{y_{BD} y_{H2}}{DEN_{H2} DEN_{H2}^{\alpha}} \frac{1}{\left[DEN_{HC}^{II \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}}$
$r_2 = k_2 K_{BD} \frac{y_{BD} y_{H2}}{DEN_{H2} DEN_{H2}^{\alpha}} \frac{1}{\left[DEN_{HC}^{II \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}}$
$r_3 = k_3 K_{BD} \frac{y_{BD} y_{H2}}{DEN_{H2} DEN_{H2}^{\alpha}} \frac{1}{\left[DEN_{HC}^{II \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}}$
$r_4 = \left(\frac{k_4^I}{DEN_{H2}^{\beta}} + \frac{k_4^{II}}{DEN_{H2}^{\gamma}} \right) K_{1BE} \frac{y_{1BE} y_{H2}}{DEN_{H2}} \frac{1}{\left[DEN_{HC}^{II \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}}$
$r_5 = k_5 K_{cBE} \frac{y_{cBE} y_{H2}}{DEN_{H2}^{\gamma} DEN_{H2}} \frac{1}{\left[DEN_{HC}^{II \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}}$
$r_6 = k_6 K_{tBE} \frac{y_{tBE} y_{H2}}{DEN_{H2}^{\gamma} DEN_{H2}} \frac{1}{\left[DEN_{HC}^{II \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}}$
$r_7 = k_7 K_{1BE} \frac{\sqrt{y_{H2}}}{DEN_{H2}^{\gamma} DEN_{H2}} \left[y_{1BE} - \frac{y_{cBE}}{K_{1-c}^{eq}} \right] \frac{1}{\left[DEN_{HC}^{II \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}}$
$r_8 = k_8 K_{1BE} \frac{\sqrt{y_{H2}}}{DEN_{H2}^{\gamma} DEN_{H2}} \left[y_{1BE} - \frac{y_{tBE}}{K_{1-t}^{eq}} \right] \frac{1}{\left[DEN_{HC}^{II \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}}$
$r_9 = k_9 K_{cBE} \frac{\sqrt{y_{H2}}}{DEN_{H2}^{\gamma} DEN_{H2}} \left[y_{cBE} - \frac{y_{tBE}}{K_{c-t}^{eq}} \right] \frac{1}{\left[DEN_{HC}^{II \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}}$
$r_{10} = k_{10} K_{BY} \frac{y_{H2} y_{BY}}{DEN_{H2} DEN_{H2}^{\varphi}} \frac{1}{\left[DEN_{HC}^{II \sqrt{2}} + (DEN_{BD})^{1/\sqrt{2}} \right]^{\sqrt{2}}}$

$$\text{DEN}_{\text{HC}}^{\text{II}} = K_{\text{BY}} K_{\eta} y_{\text{BY}}^2 + \sum_{j=1\text{BE},\text{cBE},\text{tBE},\text{BY}} K_j y_j + 1 \qquad \text{DEN}_{\text{BD}} = K_{\text{BD}} y_{\text{BD}}$$

$$\text{DEN}_{\text{H2}}^{\beta} = \left(1 + \beta \sqrt{K_{\text{H2}} y_{\text{H2}}}\right)$$

$$\text{DEN}_{\text{H2}}^{\varphi} = 1 + \varphi \sqrt{K_{\text{H2}} y_{\text{H2}}}$$

$$\text{DEN}_{\text{H2}} = \left(1 + \sqrt{K_{\text{H2}} y_{\text{H2}}}\right)$$

$$\text{DEN}_{\text{H2}}^{\alpha} = \left(1 + \alpha \sqrt{K_{\text{H2}} y_{\text{H2}}}\right)$$

$$\text{DEN}_{\text{H2}}^{\gamma} = \left(1 + \gamma \sqrt{y_{\text{H2}}}\right)$$

$$\beta = \frac{k_q}{k_{\text{ni}}},$$

$$\varphi = \frac{k_m}{k_{\text{ii}}},$$

$$\alpha = \frac{(k_j + k_k + k_l)}{k_{\text{hi}}},$$

$$\gamma = \frac{k_s}{(k_{\text{oi}} + k_{\text{pi}} + k_{\text{qi}})}$$

$$K_{1-\text{c}}^{\text{eq.}} = \frac{K_{\text{k}}^{\text{eq.}} K_{1\text{BE}}}{K_{\text{l}}^{\text{eq.}} K_{\text{cBE}}}$$

$$K_{1-\text{t}}^{\text{eq.}} = \frac{K_{\text{k}}^{\text{eq.}} K_{1\text{BE}}}{K_{\text{m}}^{\text{eq.}} K_{\text{tBE}}}$$

$$K_{\text{c-t}}^{\text{eq.}} = \frac{K_{\text{l}}^{\text{eq.}} K_{\text{cBE}}}{K_{\text{m}}^{\text{eq.}} K_{\text{tBE}}}$$

$$k_1 = \left(\frac{[\odot]_{\text{T}} [\times]_{\text{T}}}{[\odot]_{\text{T}} + [\times]_{\text{T}}} \right) \left(\frac{k_{\text{hd}} k_j}{k_{\text{hi}}} K_{\text{H2}} \right)$$

$$k_5 = \left(\frac{[\odot]_{\text{T}} [\times]_{\text{T}}}{[\odot]_{\text{T}} + [\times]_{\text{T}}} \right) \left(\frac{k_{\text{pd}} k_s}{(k_{\text{oi}} + k_{\text{pi}} + k_{\text{qi}})} K_{\text{H2}} \right)$$

$$k_2 = \left(\frac{[\odot]_{\text{T}} [\times]_{\text{T}}}{[\odot]_{\text{T}} + [\times]_{\text{T}}} \right) \left(\frac{k_{\text{hd}} k_k}{k_{\text{hi}}} K_{\text{H2}} \right)$$

$$k_6 = \left(\frac{[\odot]_{\text{T}} [\times]_{\text{T}}}{[\odot]_{\text{T}} + [\times]_{\text{T}}} \right) \left(\frac{k_{\text{md}} k_s}{(k_{\text{oi}} + k_{\text{pi}} + k_{\text{qi}})} K_{\text{H2}} \right)$$

$$k_3 = \left(\frac{[\odot]_{\text{T}} [\times]_{\text{T}}}{[\odot]_{\text{T}} + [\times]_{\text{T}}} \right) \left(\frac{k_{\text{hd}} k_l}{k_{\text{hi}}} K_{\text{H2}} \right)$$

$$k_7 = \left(\frac{[\odot]_{\text{T}} [\times]_{\text{T}}}{[\odot]_{\text{T}} + [\times]_{\text{T}}} \right) \left(\frac{k_{\text{od}} k_{\text{pi}}}{(k_{\text{oi}} + k_{\text{pi}} + k_{\text{qi}})} \sqrt{K_{\text{H2}}} \right)$$

$$k_4^{\text{I}} = \left(\frac{[\odot]_{\text{T}} [\times]_{\text{T}}}{[\odot]_{\text{T}} + [\times]_{\text{T}}} \right) \left(\frac{k_{\text{nd}} k_r}{k_{\text{ni}}} K_{\text{H2}} \right)$$

$$k_8 = \left(\frac{[\odot]_{\text{T}} [\times]_{\text{T}}}{[\odot]_{\text{T}} + [\times]_{\text{T}}} \right) \left(\frac{k_{\text{od}} k_{\text{qi}}}{(k_{\text{oi}} + k_{\text{pi}} + k_{\text{qi}})} \sqrt{K_{\text{H2}}} \right)$$

$$k_4^{\text{II}} = \left(\frac{[\odot]_{\text{T}} [\times]_{\text{T}}}{[\odot]_{\text{T}} + [\times]_{\text{T}}} \right) \left(\frac{k_{\text{od}} k_s}{(k_{\text{oi}} + k_{\text{pi}} + k_{\text{qi}})} K_{\text{H2}} \right)$$

$$k_9 = \left(\frac{[\odot]_{\text{T}} [\times]_{\text{T}}}{[\odot]_{\text{T}} + [\times]_{\text{T}}} \right) \left(\frac{k_{\text{pd}} k_{\text{qi}}}{(k_{\text{oi}} + k_{\text{pi}} + k_{\text{qi}})} \sqrt{K_{\text{H2}}} \right)$$

$$k_{10} = \left(\frac{[\odot]_{\text{T}} [\times]_{\text{T}}}{[\odot]_{\text{T}} + [\times]_{\text{T}}} \right) \left(\frac{k_{\text{id}} k_m}{k_{\text{ii}}} K_{\text{H2}} \right)$$

CAPÍTULO V

ANÁLISIS DE REGRESIÓN DEL SISTEMA REACTIVO "B".

1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se presentará el análisis cuantitativo del sistema reactivo "B" el cual está formado por las reacciones del BD y n-butenos, quedando excluida la reacción de hidrogenación del BY, sistema reactivo "A", que será tratada en el Capítulo VI. Esto permitirá llevar adelante la discriminación entre los dos modelos cinéticos planteados en el Capítulo IV. Ambos modelos cinéticos fueron derivados a partir de sendos mecanismos catalíticos, uno que supone la adsorción superficial de una molécula de BD sobre dos sitios activos, mientras que el otro considera que el BD se adsorbe sobre un único sitio activo. La base experimental sobre la cual se realizará el trabajo de discriminación consiste en un conjunto de ensayos cinéticos realizados a 44 °C. Éstos fueron diseñados específicamente para obtener un conjunto de datos que permitan poner en evidencia los parámetros cinéticos del sistema reactivo "B". Se seleccionaron para este efecto diez ensayos a una única temperatura, 44 °C, variando la composición inicial de los hidrocarburos insaturados y la presión parcial de H₂. Las experiencias fueron conducidas como se describió en el Capítulo II. Cabe adelantar que las características cualitativas que presentan los mismos se enmarcan totalmente en los lineamientos discutidos en el Capítulo III.

Los datos obtenidos en los ensayos realizados entre 25-65 °C serán analizados posteriormente con la finalidad de estimar las energías de activación del sistema reactivo y así determinar la incidencia de la temperatura sobre el comportamiento del sistema. Se trata de tres ensayos que se desarrollaron de acuerdo a la metodología descrita en el Capítulo III, sección 5.4.

Aún cuando es ampliamente reconocido (ver, por ejemplo, Froment y Hosten, 1981) que la caracterización cinética de un catalizador requiere usualmente de un proceso alternante de realización de ensayos y análisis de los mismos, no fue éste el caso. La causa fue los prolongados tiempos de procesamiento en PC que insumía el análisis. Esto hizo que se avanzara en la ejecución del programa de experiencias hasta su conclusión, sin haber contado durante su desarrollo con los resultados parciales del análisis de regresión.

En el grupo de trabajo se contaba con un importante grado de conocimiento sobre las características del sistema lo que permitió una elección razonable para las condiciones de los ensayos y generó la expectativa de alcanzar en esta etapa un importante avance sobre la caracterización cinética del sistema y, simultáneamente, comprobar la validez de los procedimientos.

Dada la complejidad del sistema experimental y de reacciones estudiadas (reactivos alimentados en fase gaseosa y líquida, 10 reacciones acopladas cuya velocidad se representa mediante expresiones cinéticas no lineales, significativa influencia del transporte de materia dentro del catalizador), la regresión de los datos experimentales requirió un exigente esfuerzo en el análisis, desarrollo, codificación de programas y estrategia de regresión.

Se comenzará con una breve presentación de los criterios y herramientas de regresión empleados para ajustar los parámetros cinéticos del modelo. Como se describiera en el Capítulo IV, la modelización del sistema experimental no solo incluye el modelo cinético, sino también el comportamiento del transporte en el interior del catalizador y el planteo de balances en el reactor experimental. Por lo tanto, también se presenta un esquema del ensamble entre los componentes de la modelización entre sí y con el procedimiento de regresión.

A continuación se presenta el desarrollo para la estimación de valores iniciales de los parámetros y seguidamente se describe el procedimiento para llevar a cabo la regresión.

Se continúa con la presentación de los resultados del análisis de discriminación de modelos y la significación de los mismos.

Posteriormente, se exhiben los valores de las energías de activación obtenidos del análisis de regresión realizado a ensayos a distintas temperaturas, verificando seguidamente la validez de dicho análisis.

Finalmente, se resumen las principales conclusiones alcanzadas.

2. HERRAMIENTAS DEL ANALISIS DE REGRESION.

El cálculo de los parámetros óptimos consiste en hallar los valores de los mismos que permitan minimizar una función objetivo definida como la desviación entre los valores predichos por el modelo y los resultados experimentales disponibles.

El problema a afrontar en nuestro caso es de *múltiples respuestas*, constituido por el conjunto de fracciones molares de los hidrocarburos que participan en el sistema de reacción. En este caso, el punto de partida para definir la medida de la desviación es aceptar una distribución gaussiana, de tipo multi-dimensional, para el conjunto de las diferencias (o errores) entre cada respuesta experimental y el valor correspondiente del modelo. Dicha distribución está regida por una matriz de covarianzas de los errores experimentales. De acuerdo al grado de conocimiento de dicha matriz de covarianzas, resultan diferentes criterios para definir la función objetivo, maximizando la probabilidad conjunta de las observaciones. Una clara exposición de estas alternativas es dada por Bard y Lapidus (1968).

Cuando no se posee ninguna información sobre la matriz de covarianza, los elementos de la misma se incluyen como parámetros extras a optimizar respecto de la probabilidad conjunta, lo que permite generar una función objetivo exclusivamente para los parámetros del modelo. Tal función es el determinante de la matriz de errores Σ (o desviaciones) observados, cuyos elementos Σ_{ij} se definen, particularizando para nuestro caso, por

$$\Sigma_{ij}(\underline{\mathcal{P}}) = \sum_{e,k} \left((x_{i,e}^{\text{obs}}(t_k) - x_{i,e}(t_k, \underline{\mathcal{P}})) \left((x_{j,e}^{\text{obs}}(t_k) - x_{j,e}(t_k, \underline{\mathcal{P}})) \right) \right) \quad (1)$$

donde i,j define uno de los pares de reactantes, BD, 1BE, cBE, tBE y BA, “e” es el índice de cada ensayo, t_k corresponde a los tiempos de cada ensayo para los que se analizó experimentalmente la composición del sistema, x_j^{obs} representa al valor observado, x_j corresponde al valor resultante de aplicar el modelo y $\underline{\mathcal{P}}$ es el vector de parámetros cinéticos.

Por lo tanto, la función objetivo es $\det[\Sigma(\underline{\mathcal{P}})]$, que debe minimizarse respecto a los parámetros del modelo, agrupados en el vector $\underline{\mathcal{P}}$. El procedimiento se conoce como *método del determinante*. El mismo es comúnmente usado para problemas de múltiples respuestas, dado que usualmente no se dispone de información cuantitativa apropiada sobre la matriz de covarianzas de los errores y, como analizan Stewart *et al.* (1992), resulta de cualquier manera apropiada dado que el procedimiento implica una valoración óptima de los elementos de la

matriz de covarianzas.

Una vez hallado los valores óptimos de los parámetros, resulta deseable juzgar el grado de confianza que los mismos merecen. Desde un punto de vista estadístico un indicador apropiado a tal efecto lo constituyen los límites de confianza de los parámetros ajustados. Tales límites de confianza surgen de establecer una distribución estadística para los valores de los parámetros, considerando ahora que los mismos constituyen una variable aleatoria. La teoría de probabilidad Bayesiana (Sivia, 1996) proporciona los medios para construir tal distribución *a posteriori* del ajuste óptimo. Los límites de confianza que se reportarán aquí corresponden a estimaciones “linealizadas”, que surgen de ajustar la distribución de los parámetros a una distribución gaussiana (Stewart *et al.*, 1992).

Para procesar los datos de acuerdo al método del determinante, se utilizó el paquete de subrutinas GREG (Stewart *et al.*, 1992). El mismo permite encontrar el mínimo de la función objetivo planteada, en nuestro caso $\det[\Sigma(\underline{\mathcal{P}})]$, a partir de un método de búsqueda basado en la programación cuadrática (Edgar y Himmelblau, 1988), que resulta particularmente apropiada para la búsqueda de óptimos con restricciones (para nuestro caso restricciones a los valores de los parámetros cinéticos). Los límites de confianza de los parámetros también son evaluados por GREG.

Para la evaluación de la Σ_{ij} (ec. 1), los valores x_j^{obs} son los resultados de los ensayos que se describirán en la próxima sección y las predicciones del modelo x_j se calculan como fuera expuesto en el Capítulo IV, sección 5.

A modo de síntesis del procedimiento numérico de ajuste de los parámetros, se presenta en la Fig. 1 un diagrama simplificado de la secuencia de cálculo. El bloque GREG, como fuera expuesto, es el que realiza la búsqueda de los valores óptimos, $\underline{\mathcal{P}}_{opt}$.

A tal fin, para cada conjunto propuesto de valores de los parámetros, $\underline{\mathcal{P}}$, y para cada experiencia “e” (caracterizada por la composición inicial), se le debe proveer de los valores $x_j(t_k)$ predichos por el modelo. Esta función la cumple el bloque identificado por DDASAC, que ya fuera referido en el Capítulo IV, que ejecuta el procedimiento numérico de integración de los balances de materia que modelan el comportamiento del sistema experimental,

ec.(28) del Capítulo IV: $N_T^o \frac{dx_j}{d\theta} = -M_c R_j$. A tal fin, DDASAC requiere de un bloque VEL,

que provea los valores de las velocidades R_j , dada la composición instantánea $x_j(\theta)$ y los valores $\underline{\mathcal{P}}$.

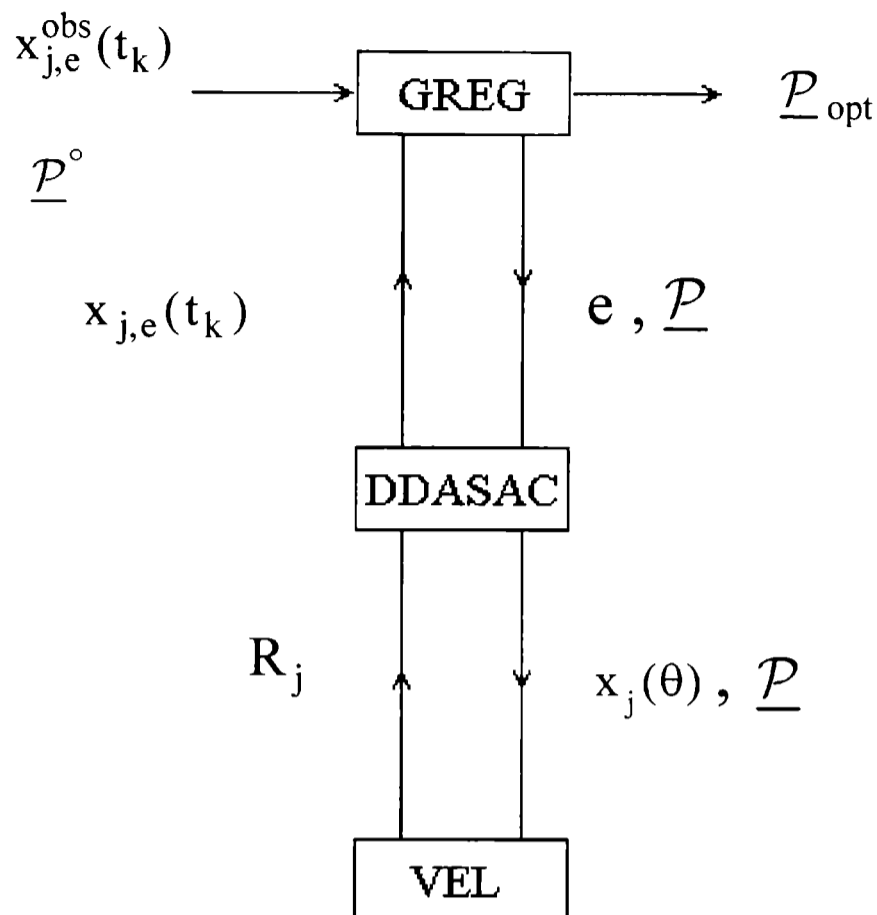


Fig. 1: Esquema de cálculo para la evaluación de los parámetros cinéticos óptimos.

El bloque VEL está construido en base a un algoritmo (Bressa *et al.*, 2001) que resuelve los problemas de reacción-difusión dentro de la pastilla de catalizador empleando un procedimiento adaptable automático para la grilla de nodos sobre la cual las velocidades de reacción son evaluadas. Dicho algoritmo fue concebido para sistemas de múltiples reacciones y fuertes limitaciones difusionales, particularmente cuando la localización de las zonas de altas velocidades de reacción no puede ser fácilmente detectada.

El procedimiento automático de ajuste de la grilla de nodos, resulta del tipo *h-adaptable*, es decir, el espaciado entre los nodos es modificable.

Los criterios están basados en la estimación del error local de las velocidades de reacción de forma que, por adición o remoción de nodos, los errores pueden eventualmente acotarse dentro de ciertos valores límites prefijados.

Cabe aclarar que cada bloque en la Fig. 1 está, en la práctica, constituido por varias subrutinas. Existen subrutinas de enlace entre los bloques que no fueron especificadas. Tampoco se detallaron otras funciones requeridas en el procedimiento, tales como la evaluación de coeficientes de sensibilidad (requeridos por GREG) de los valores $x_j(t_k)$

respecto a los parámetros \underline{P} . Todo el programa computacional se halla escrito en lenguaje FORTRAN 90.

3. DISCRIMINACIÓN DE MODELOS.

El conjunto de parámetros cinéticos a estimar surge de las expresiones cinéticas derivadas de los mecanismos propuestos. Dichas expresiones de velocidad fueron presentadas en las Tablas 2 y 3 del Capítulo IV. Los parámetros son:

- ✓ coeficientes de velocidad: k_i ($i=1-3, 5, 7-10$), k_4^I
- ✓ constantes de adsorción de hidrocarburos e H_2 : $K_{BY}, K_{\eta}, K_{BD}, K_{IBE}, K_{cBE}, K_{tBE}$ y K_{H_2}
- ✓ coeficientes en los términos de inhibición del H_2 : α , β , y φ .

siendo así diecinueve los parámetros independientes factibles de ser ajustados mediante ensayos cinéticos. Adicionalmente, como se tratará posteriormente, se ajustará un factor de actividad por cada ensayo. Las constantes de equilibrio K_{l-t}^{eq} , K_{l-c}^{eq} y K_{c-t}^{eq} de las reacciones de isomerización entre los n-butenos deben ser evaluadas termodinámicamente.

Durante la presente exposición se enfatizará el análisis del modelo "II", dado que el modelo "I" ya ha sido analizado en estudios previos (Ardiaca, 2002).

3.1. Estimación de valores iniciales de los parámetros cinéticos.

Para comenzar el análisis de regresión es necesario calcular un conjunto de valores iniciales de los parámetros cinéticos. El cálculo de un vector de parámetros iniciales, cuyos valores sean cercanos a sus estimaciones óptimas, es una tarea de importancia crucial para minimizar exitosamente la función objetivo del método de regresión (Bard y Lapidus, 1968) y, por otra parte, ayudará a evitar problemas de convergencia en las rutinas numéricas para la integración de las ecuaciones de conservación en la mezcla líquida y en el interior de las pastillas catalíticas.

El enfoque para generar un conjunto coherente de valores iniciales consiste en identificar intervalos de composición que permitan realizar simplificaciones en el modelo cinético y obtener expresiones analíticas de las velocidades observadas de reacción. De esta manera fue posible evaluar un conjunto de valores de parámetros iniciales para cada uno de los intervalos de composición anteriormente mencionados.

El desarrollo que sigue conducirá entonces a la obtención de las expresiones analíticas

de las velocidades observadas de reacción, para lo cual comenzaremos por analizar el efecto de la existencia de las limitaciones difusionales.

La situación límite impuesta por las restricciones difusionales corresponde al caso en que las reacciones tengan solamente lugar hasta una distancia desde la superficie del catalizador (distancia de penetración) suficientemente menor que el espesor de capa activa disponible, L_{ac} , (*régimen límite*). Más allá de la distancia de penetración, todas las velocidades de reacción se hacen nulas. Analizaremos este régimen límite porque los datos experimentales que se tratarán cuantitativamente en el Capítulo presente demuestran que el sistema opera en el mismo.

Para el sistema en estudio, el conjunto de velocidades de reacción se podrá reducir a cero porque el H_2 se agotó o bien, si existe exceso de H_2 , porque todos los insaturados se han hidrogenado hasta el nivel de n-butano. En cualquier caso, en estas condiciones el sistema puede asimilarse a un medio semi-infinito, a partir de la superficie externa de la pastilla. En vez de plantear el sistema de ecs. (21) y (22) del Capítulo IV podemos escribir, ignorando las resistencias externas,

$$D_j C_T d^2 y_j / du^2 = \rho_c r_j \quad (2)$$

$$x_j = y_j ; \quad \text{en } u = 0 \quad (3a)$$

$$dy_j / du = 0 ; \quad \text{en } u \rightarrow \infty \quad (3b)$$

donde u es la coordenada dimensional con origen en la superficie externa de la pastilla.

La expresión de la velocidad observada neta de consumo R_j (Capítulo IV. ec. 23a), al emplear la variable u resulta:

$$R_j = \left(\int_0^\infty r_j du \right) f_v \quad (4)$$

Para llevar a cabo la estimación de los valores iniciales de los parámetros habrá que identificar en los ensayos zonas de tiempos de reacción donde las condiciones de operación hacen posible la obtención de expresiones analíticas simplificadas de la velocidad observada de consumo. En las Figs. 2 se esquematizan dichas zonas, para un ensayo donde están presentes desde el inicio el BD y el 1BE.

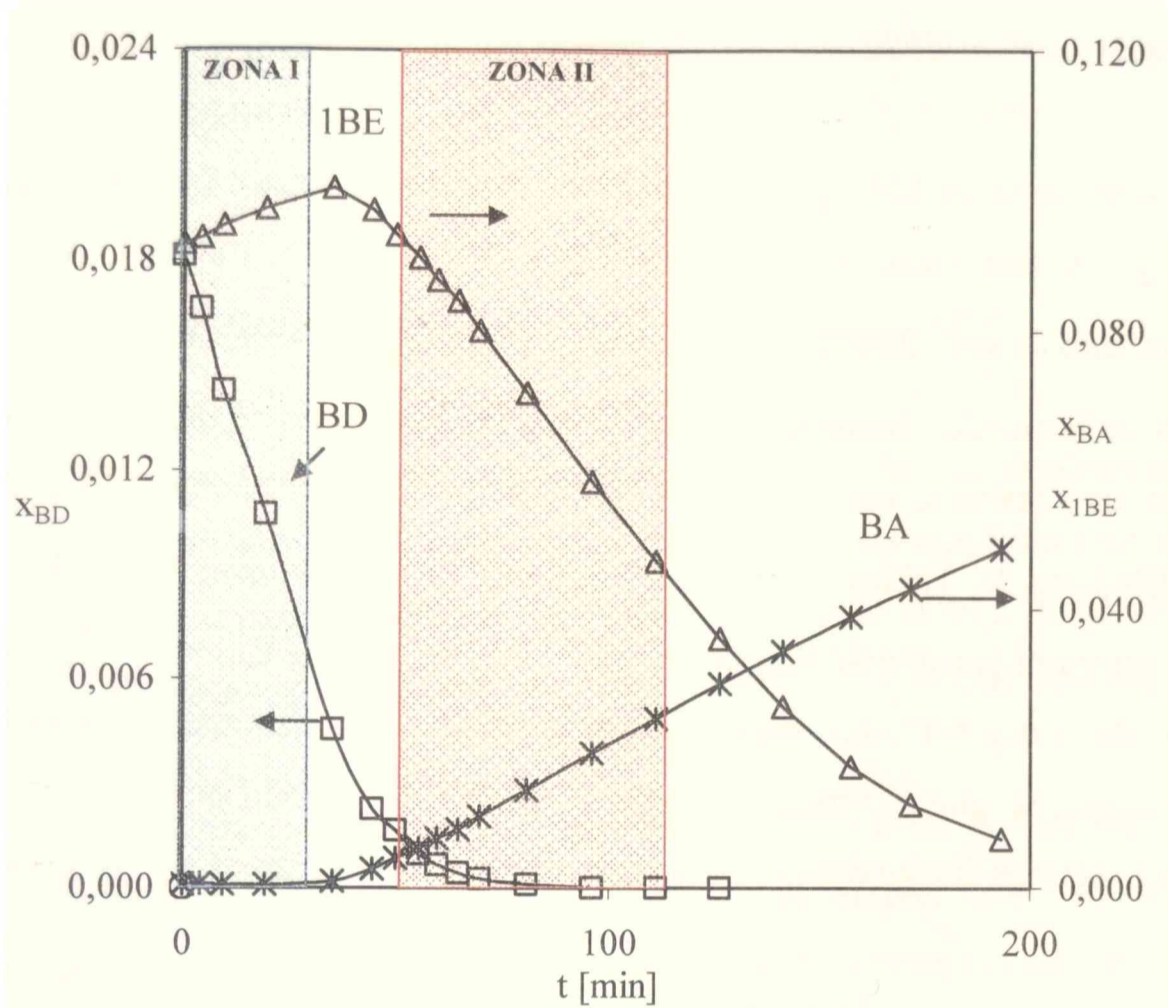


Fig. 2a: Identificación de zonas en donde es factible la obtención de expresiones analíticas para las velocidades observadas de consumo del BD y 1BE.

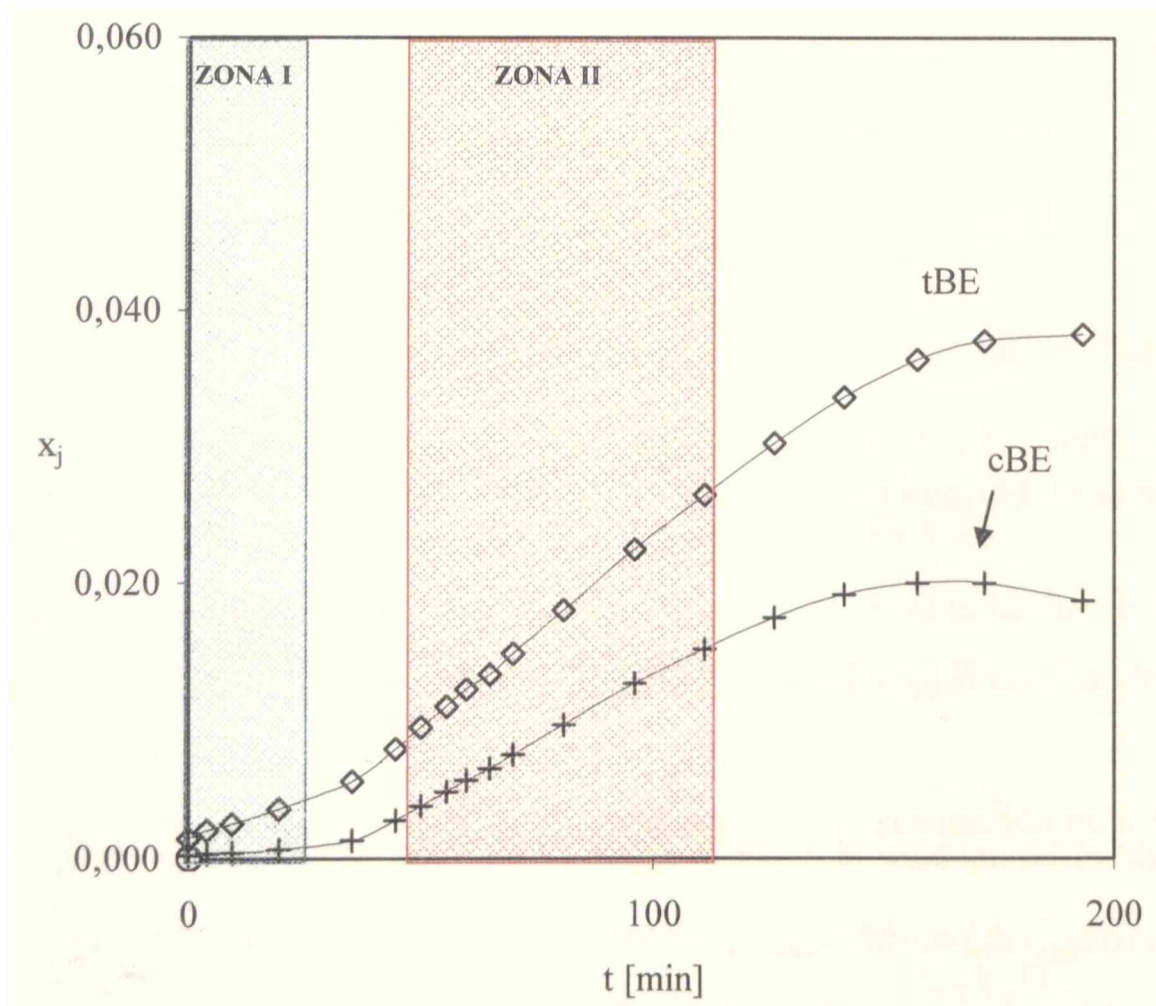


Fig. 2b: Identificación de zonas en donde es factible la obtención de expresiones analíticas para las velocidades observadas de consumo del BD y 1BE.

Coefficientes cinéticos de la reacción de hidrogenación del BD.

Durante la reacción de hidrogenación del BD, para tiempos $t < t^*$ correspondiente a la zona I de la Fig. 2a, éste reacciona, tal como fuera visto en el Capítulo III. en orden cero respecto de sí mismo (o sea, $DEN_{HC} = DEN_{HCTOTAL} \cong K_{BD} y_{BD}$, Tablas 2 y 3, Capítulo IV) y el H_2 es el reactivo limitante. También se verificó que las reacciones de hidrogenación del BD siguen un orden uno respecto del H_2 , lo que implica que los términos de inhibición del H_2 (DEN_{H_2} y $DEN_{H_2}^\alpha$ en la Tablas 2 y 3 del Capítulo IV) se asumen unitarios. En estas condiciones se cumplirá aproximadamente que $r_{BD} = k_{BD} y_{H_2}$, donde $k_{BD} = k_1 + k_2 + k_3$.

A su vez, dado que $t < t^*$, las reacciones de consumo de los n-butenos están altamente inhibidas, por lo que se puede suponer que $r_{H_2} = r_{BD}$. Considerando que las reacciones se producen bajo el régimen límite definido previamente, aplicando para el H_2 las ecuaciones (2) y (3),

$$D_j C_T d^2 y_{H_2} / du^2 = \rho_c k_{BD} y_{H_2}$$

$$x_{H_2} = y_{H_2} ; \quad \text{en } u = 0$$

$$dy_{H_2} / du = 0 ; \quad \text{en } u \rightarrow \infty$$

resolviendo,

$$y_{H_2} = x_{H_2} \exp\left(-\sqrt{\frac{\rho_c k_j}{C_T D_{H_2}}} u\right) \tag{6}$$

donde en este caso $j = BD$

Aplicando la ec. (4) para calcular la velocidad de consumo neto de BD,

$$R_{BD} = \left(k_{BD} \int_0^\infty y_{H_2} du\right) f_v = x_{H_2} \sqrt{\frac{C_T k_{BD} D_{H_2}}{\rho_c}} f_v \tag{7}$$

Empleando el balance en el sistema experimental discontinuo (ec. 26 del Capítulo IV) para el BD, $N_T (dx_{BD} / dt) = -M_c R_{BD}$, podemos determinar R_{BD} midiendo la pendiente de los datos experimentales de x_{BD} en la región $t < t^*$ (suponiendo que $N_T \cong N_T^0$). Luego, a partir de la ec. (7) se estima k_{BD} .

También se pueden evaluar gráficamente las relaciones entre las pendientes de los productos de la hidrogenación del BD (1BE, cBE, tBE), a partir de lo cual se estiman individualmente los coeficientes k_1 , k_2 y k_3 .

Coefficientes cinéticos de las reacciones de consumo del 1BE.

Experiencias realizadas con alto valor inicial de 1BE se emplearon a los fines de estimar valores iniciales de los coeficientes cinéticos de las reacciones de consumo del 1BE (véase el ensayo correspondiente a las Figs. 7 del Capítulo III). A tal fin, se realizan las siguientes suposiciones, algunas de ellas asistidas cualitativamente por los datos experimentales.

a- se considera el intervalo de tiempos de reacción entre el momento que el BD se ha casi extinguido y el momento en que el cBE y el tBE empiezan a reaccionar, hecho que se pone de manifiesto cuando las pendientes de cBE y tBE comienzan a disminuir. Este intervalo de tiempo corresponde a la zona II de la Fig 2b. Se puede suponer que en este intervalo las únicas reacciones que ocurren son la hidrogenación de 1BE (reacción 4) y sus isomerizaciones (reacciones 7 y 8), que se considerarán irreversibles en esta instancia.

b- en dicho intervalo el 1BE reacciona aproximadamente bajo orden cero, por lo que se considera que $DEN_{HC} = DEN_{HCTOTAL} \cong K_{1BE} y_{1BE}$, Tablas 2 y 3, Capítulo IV.

c- se ignoran los términos de inhibición del H_2 ($DEN_{H_2} = DEN_{H_2}^{\beta} = DEN_{H_2}^{\gamma} = 1$).

d- se supone la existencia del régimen límite.

Bajo las anteriores suposiciones las expresiones de r_4 , r_7 y r_8 (Tablas 2 y 3 del Capítulo IV) resultan: $r_4 = k_4 y_{H_2}$ ($k_4 = k_4^I + k_4^{II}$), $r_7 = k_7 y_{H_2}^{0.5}$, $r_8 = k_8 y_{H_2}^{0.5}$.

También se verifica que $r_{H_2} = r_4$. Puesto que el H_2 resulta limitante frente al 1BE en el intervalo considerado, la resolución de las ecs. (2-3) con $r_j = r_4$ resulta idéntica a la ec. (6), reemplazando k_j por k_4 .

Dado que $r_{H_2} = -r_{BA} = r_4$, aplicando la ec. (4) para la producción neta de BA, resulta

$$-R_{BA} = \left(k_4 \int_0^{\infty} y_{H_2} du \right) f_v = x_{H_2} \sqrt{\frac{C_T k_4 D_{H_2}}{\rho_C}} f_v$$

El empleo de esta ecuación permite estimar k_4 . El valor de $-R_{BA}$ se obtiene a partir la ec. (26) del Capítulo IV para el BA, $N_T(dx_{BA}/dt) = -M_c R_{BA}$, donde dx_{BA}/dt se evalúa gráficamente.

Para estimar k_7 (isomerización 1BE a cBE), aplicamos de nuevo la ec. (4), con y_{H_2} expresado por la ec. (6), reemplazando k_j por k_4 ,

$$-R_{cBE} = R_7 = \left(k_7 \int_0^\infty y_{H_2}^{0.5} du \right) f_v = 2x_{H_2}^{0.5} k_7 \sqrt{\frac{C_T D_{H_2}}{k_4 \rho_C}} f_v \quad (8)$$

La ec. (8) permite estimar el valor k_7 a partir de la evaluación gráfica de dx_{cBE}/dt . De manera enteramente análoga se estima k_8 (isomerización 1BE a tBE).

Coefficientes cinéticos de las reacciones de consumo del cBE y tBE.

Las constantes k_5 , k_6 y k_9 no pueden evaluarse mediante el procedimiento anterior. Esto se debe a que los ensayos que tienen como reactivos iniciales al cBE o al tBE con un elevado nivel de concentración (Figs. 8 y 9, Capítulo III), no fueron útiles a los fines de realizar estimaciones iniciales de los coeficientes cinéticos de sus reacciones de hidrogenación, reacciones 5 y 6, y la reacción reversible de hidroisomerización entre ellos, reacción 9. La razón es que las reacciones de hidroisomerización del 1BE están termodinámicamente favorecidas. Esto supone que además de las reacciones de consumo de cBE o tBE, sea factible el aporte de las reacciones de hidroisomerización del 1BE. Para su estimación se procedió entonces con un mayor nivel de especulación.

Para k_9 se supuso $k_9 = k_7$, ya que ambos coeficientes corresponden a reacciones de isomerización. Con respecto a las reacciones de hidrogenación, una inspección del ensayo correspondiente a la Figs. 7 del Capítulo III revela que la velocidad de producción de BA se conserva aproximadamente constante para todo el rango de tiempos en que se consumen los n-butenos. Esto indica que la producción de BA originado a partir del cBE y del tBE, considerados en conjunto, tiene que ser del mismo orden de magnitud que el originado a partir del 1BE. Se asumió que $k_5 = 0.5 k_4$ (hidrogenación de cBE).

Para k_6 se empleó la relación de dependencia dada en el Capítulo IV, ec. (8) y lo propio se hizo para k_4^{II} (en este último caso, el conocimiento de k_4 permite evaluar k_4^{I}). De

esta forma, se completa la estimación de todos los valores iniciales de los coeficientes cinéticos.

Términos de inhibición.

La obtención de estimaciones iniciales de los valores individuales de las constantes de adsorción que definen los términos de inhibición de los hidrocarburos insaturados y del hidrógeno no es factible. A continuación se exponen las razones.

Una inspección a las expresiones cinéticas (Capítulo IV. Tabla 2), revela que las condiciones apropiadas para generar estimaciones de los valores de las constantes de adsorción de los hidrocarburos insaturados serían aquellas en que $DEN_{HCTOTAL} \approx 1$, correspondiente a una superficie catalítica prácticamente libre de especies adsorbidas, y un régimen cinético de primer orden con respecto a los hidrocarburos insaturados.

Sin embargo, la capacidad de adsorción de cualquiera de los hidrocarburos insaturados es tal que aún a muy bajas concentraciones (tentativamente, fracciones molares menores que 10^{-4} o 10^{-5}) el grado de cubrimiento resulta elevado. Los niveles de concentración empleados en este trabajo son, para la mayor cantidad de puntos experimentales, definitivamente superiores a los mencionados niveles. Debe recordarse también que para el desarrollo de las expresiones cinéticas se ignoró la adsorción de los hidrocarburos saturados, por lo que de operar en condiciones de muy baja concentración de insaturados habría que considerar también su adsorción.

Por lo tanto, para las composiciones empleadas en este trabajo, la condición $DEN_{HCTOTAL} \approx 1$ no solo no se verifica, sino que por el contrario resulta válido,

$$DEN_{HC}^{II} = K_{I_{BE}} Y_{I_{BE}} + K_{C_{BE}} Y_{C_{BE}} + K_{t_{BE}} Y_{t_{BE}}$$

es decir, se puede despreciar el "1". Si tenemos en cuenta la estructura de los numeradores en las expresiones de velocidad, vemos que sólo se podrán evaluar relaciones entre las constantes de adsorción, y no los valores absolutos. En consecuencia, en estas condiciones y no considerando al BY, se denomina a DEN_{HC}^{II} como $DEN_{I_{BE}}^{II}$. Por ejemplo, la expresión de r_1 de la Tabla 2 del Capítulo IV resultará,

$$r_1 = \frac{k_1(K_{BD} / K_{1BE}^2) y_{BD} y_{H2}}{(DEN_{1BE}^{II})^\omega DEN_{H2} DEN_{H2}^\alpha} ;$$

con

$$DEN_{1BE}^{II} = \left[\left(\frac{DEN_{HC}^{II}}{K_{1BE}} \right)^{\sqrt{2}} + \left(\frac{DEN_{BD}}{K_{1BE}^2} \right)^{1/\sqrt{2}} \right] \tag{9}$$

$$\omega = \sqrt{2}$$

$$\frac{DEN_{HC}^{II}}{K_{1BE}} = y_{1BE} + \frac{K_{cBE}}{K_{1BE}} y_{cBE} + \frac{K_{tBE}}{K_{1BE}} y_{tBE}$$

$$\frac{DEN_{BD}}{K_{1BE}^2} = \frac{K_{BD}}{K_{1BE}^2} y_{BD}$$

donde se ha empleado a K_{1BE} como valor de referencia.

De esta manera, el objetivo se modifica a determinar valores iniciales para la relación de las constantes de adsorción. Por ejemplo, para estimar la relación (K_{BD} / K_{1BE}^2) , una condición de trabajo apropiada sería cuando el 1BE se encuentre en alta relación de concentración respecto a los restantes insaturados, para que la superficie se encuentre saturada con 1BE solamente, es decir $(DEN_{1BE}^{II})^{\sqrt{2}} = y_{1BE}^2$. En particular, deberá satisfacerse $(y_{1BE}^2 / y_{BD}) \gg (K_{BD} / K_{1BE}^2)$. Resultaría, por ejemplo, para r_1

$$r_1 = \frac{k_1(K_{BD} / K_{1BE}^2) y_{BD} y_{H2}}{y_{1BE}^2 DEN_{H2} DEN_{H2}^\alpha}$$

a partir de la cual sería factible evaluar (K_{BD} / K_{1BE}^2) . Sin embargo, dado que como resultado del análisis cualitativo realizado en el Capítulo III (sección 4) se puede inferir que

$(K_{BD} / K_{1BE}^2) \gg 1$, la condición $(y_{1BE}^2 / y_{BD}) \gg (K_{BD} / K_{1BE}^2)$ podría satisfacerse solo cuando el BD ha casi desaparecido. Además, r_1 (y también las restantes velocidades de hidrogenación de BD, r_2 y r_3) presentan en estas condiciones un coeficiente cinético efectivo, el producto $[k_1(K_{BD} / K_{1BE}^2)]$, muy elevado, por lo que el BD rápidamente alcanza valores por debajo del umbral de detección del sistema analítico empleado. Esto resulta evidente en todos los ensayos realizados cuando el BD aparece como reactivo inicial, donde es baja la cantidad de puntos experimentales en la zona que permitiría la evaluación de (K_{BD} / K_{1BE}^2) (Figs. 7, Capítulo III).

También puede analizarse la situación inversa, cuando el BD cubre la mayoría de los centros activos, o sea cuando $(DEN_{1BE}^{\Pi})^{1/\sqrt{2}} = (K_{BD} / K_{1BE}^2) y_{BD}$. Por ejemplo, la expresión para la velocidad de hidrogenación del 1BE resultaría

$$r_4 = \left(\frac{k_4^I}{DEN_{H_2}^{\beta}} + \frac{k_4^{II}}{DEN_{H_2}^{\gamma}} \right) \frac{y_{1BE} y_{H_2}}{(K_{BD} / K_{1BE}^2) y_{BD} DEN_{H_2}}$$

Estas son las condiciones ya aludidas de inhibición del 1BE por parte de BD ($t < t^*$), que también permitirían poner de manifiesto a la relación (K_{BD} / K_{1BE}^2) . Sin embargo r_4 resulta tan pequeña que la hidrogenación de 1BE no puede apreciarse a partir de las observaciones experimentales.

Tampoco resulta factible a partir de los datos experimentales aislar condiciones adecuadas para la estimación de las restantes relaciones, (K_{cBE} / K_{1BE}) y (K_{1BE} / K_{1BE}) ya que, como fuera mencionado, las reacciones de hidroisomerización del 1BE se encuentran termodinámicamente favorecidas.

Por los motivos que se acaban de exponer, los valores iniciales de las relaciones de constantes de adsorción fueron asignados a partir de valores sugeridos en la literatura: para el modelo "I" $(K_{BD} / K_{1BE}^2) = 100$ y $(K_{cBE} / K_{1BE}) = (K_{1BE} / K_{1BE}) = 1$ (Kripylo *et al.*, 1975; Hub *et al.*, 1988). Para el modelo "II", no contando con información bibliográfica, se asumió un valor inicial de $(K_{BD} / K_{1BE}^2) = 100$.

Con respecto a los parámetros que definen los términos de inhibición del H_2 , $(\alpha, \beta, \gamma; \phi, K_{H_2})$, se procedió a fijar inicialmente $DEN_{H_2} = DEN_{H_2}^{\alpha} = DEN_{H_2}^{\beta} = DEN_{H_2}^{\gamma} = DEN_{H_2}^{\phi} = 1$,

ya que en principio estas relaciones se verán afectadas sólo para presiones parciales de hidrógeno altas.

Factores de actividad de cada ensayo

El criterio adoptado para la cuantificación del fenómeno de desactivación del catalizador durante el análisis de regresión, fenómeno que fuera tratado en el Capítulo III, sección 4.1, fue la de asignar factores de actividad a cada experiencia. Para lograrlo, las actividades de los ensayos que se utilizaron fueron relativas a la actividad de uno de ellos, el cual fue escogido como referencia. Éste corresponde al ensayo de mayor actividad de la Fig. 3a del Capítulo III. A este ensayo de referencia se le asigna un factor de actividad, f_e , igual a 1. Las estimaciones de los valores iniciales de los factores de actividad del resto de los ensayos se obtienen a partir de identificar las zonas de tiempos de reacción donde el BD, que se encuentra presente en todos los ensayos de la base de datos a 44 °C, se consume en orden cero, por lo que la pendiente de la variación de la composición del BD en función del tiempo es constante. Esta condición de operación hace posible la obtención de una expresión analítica simplificada de su velocidad observada de consumo, ec. (7), de modo que evaluando dx_{BD}/dt para cada ensayo se obtiene un valor de k_{BD} . Luego, el cociente entre el valor de k_{BD} de cada ensayo respecto del k_{BD} del ensayo al que se le asignó $f_e=1$, dará el factor de actividad, f_e , propio de cada ensayo. Este valor inicial del factor de actividad es introducido durante el análisis de regresión en las expresiones cinéticas para su ajuste final.

3.2. Procedimiento de regresión.

Se intentó comenzar por optimizar simultáneamente la totalidad de los parámetros cinéticos empleando la base de datos íntegra y el conjunto de valores iniciales de los parámetros obtenidos como se describió previamente. A pesar del esfuerzo aquí reseñado para obtener estimaciones iniciales coherentes, se evidenció una convergencia inadecuada sobre los límites de variación impuestos a los parámetros o una falta de convergencia en determinados tiempos de reacción de diferentes ensayos. Esta circunstancia, aunada al elevado número de parámetros puede justificar que el programa no haya encontrado una correcta dirección de búsqueda, lo cual hacía el trabajo dificultoso debido a los enormes tiempos que insumía el procesamiento de los datos.

Se optó entonces por proceder de otra forma. Como se mencionara se arrancó la regresión con el conjunto de valores iniciales de los parámetros, pero esta vez incorporando los ensayos de a uno a la vez. Cuando el ajuste del modelo era satisfactorio, se incorporaba un nuevo ensayo a la base de datos. Se arrancó con el ensayo al que se le asignó $f_e = 1$, ya que el único reactivo insaturado inicial es el BD y de esta forma se puede evaluar claramente la distribución de productos de la hidrogenación de BD. A partir de los valores iniciales de los coeficientes del BD, k_1 , k_2 y k_3 que se mantuvieron fijos en un principio, se procedió a ajustar el resto de los coeficientes cinéticos, desde k_4 hasta k_8 . Luego, finalmente, se procedió a liberar la totalidad de los coeficientes k_i . En esta instancia se mantuvieron fijas las relaciones de constantes de adsorción, con los valores informados en la sección 3.1.

Una vez optimizados los k_i del primer ensayo, se incorporó a la base de datos un segundo ensayo. Los valores finales de los k_i resultantes de la optimización del primer ensayo, fueron empleados como valores iniciales en el inicio de la regresión de la base de datos que incluye a los dos ensayos. De esta manera se repitió el procedimiento hasta terminar incorporando diez ensayos a 44 °C. Llegada a esta instancia, se procedió a incorporar al vector de parámetros a optimizar los coeficientes de actividad f_e propios de cada ensayo, que operan como un factor para todas las expresiones de velocidad intrínsecas, y las relaciones de constantes de adsorción, (K_{BD}/K_{1BE}^2) , (K_{cBE}/K_{1BE}) y (K_{iBE}/K_{1BE}) . Un esquema simplificado del procedimiento descrito se presenta en la Fig. 3.

A modo de refinamiento, se llevaron a cabo algunos estudios de regresión adicionales. Se reconsideraron los términos de inhibición del H_2 . Así, se incorporó el factor $DEN_{H_2}^Y$ en el análisis, teniendo en cuenta que el parámetro γ depende de un conjunto de coeficientes cinéticos, como lo expresa la ec. (9) del Capítulo IV, y se volvió a regresionar el conjunto de parámetros. Para el intervalo de x_{H_2} empleados, los valores extremos que adquiere $DEN_{H_2}^Y$ para el modelo **II** son, aproximadamente, 1.15 y 1.50. El modelo **I** da valores similares. Se realizaron ensayos de sensibilidad considerando diferentes juegos de valores de los parámetros α , β , ϕ , K_{H_2} , concluyéndose que la mejor opción resulta mantener la suposición inicial $DEN_{H_2} = DEN_{H_2}^\alpha = DEN_{H_2}^\beta = DEN_{H_2}^\phi = 1$.

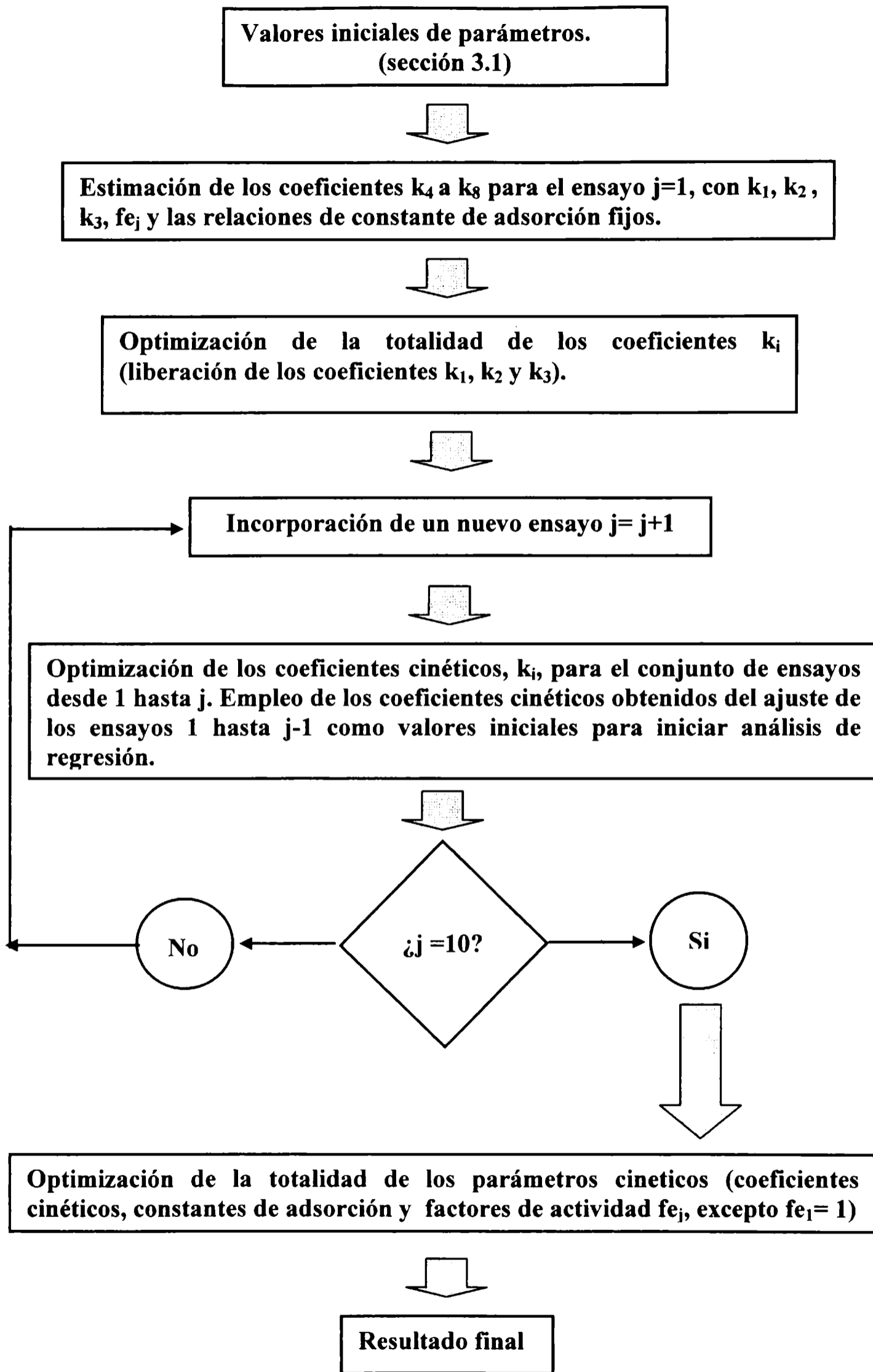


Fig. 3: Esquema simplificado del procedimiento llevado adelante durante el análisis de regresión.

Un último detalle en el procedimiento de regresión concierne al término de inhibición de los hidrocarburos definido en la ec. (9). Como fuera discutido, esta es la forma efectiva que asume el término de inhibición, aún al nivel más bajo de concentración de insaturados resultante en las mezclas reactivas. Sin embargo, a altos tiempos de reacción, cuando solamente quedan cantidades muy bajas de insaturados, la cantidad de H₂ disuelto resulta suficiente para hidrogenar a todos los insaturados en el interior del catalizador. Cuantitativamente esto ocurre cuando $x_{H_2} > x_{in} (D_{HC}/D_{H_2})$, con x_{in} representando la totalidad de dobles ligaduras. En estas condiciones el existente régimen límite permite reducir esencialmente a cero la concentración de todos los insaturados, lo que hace que DEN_{1BE}^{II} también asuma valores tan bajos como para inestabilizar el procedimiento numérico empleado en el interior del catalizador (Capítulo V, sección 2).

Para evitar este problema, se redefinió DEN_{1BE}^{II} , ec. (9), de forma que:

$$\frac{DEN_{HC}^{II}}{K_{1BE}} = v + y_{1BE} + \frac{K_{cBE}}{K_{1BE}} + \frac{K_{tBE}}{K_{1BE}} \quad (10)$$

donde se fijó $v = 1 \cdot 10^{-3}$. Valores significativamente más elevados de v (por ejemplo, 10^{-2}) ocasionaron un deterioro en el ajuste del modelo, dado que modifican el sentido físico de DEN_{1BE}^{II} . Valores menores (por ejemplo, 10^{-4}) no introducen ninguna variación sobre los resultados. Haciendo las mismas consideraciones para el modelo I, DEN_{HC}^I se denominará DEN_{1BE}^I .

3.3. Análisis de discriminación de modelos.

Conforme a las conclusiones descriptas en la sección anterior, los modelos cinéticos desarrollados en el Capítulo IV resultan modificados según se detalla en la Tabla 1 para el modelo "I", donde el BD se adsorbe sobre un único sitio activo, en la Tabla 2 para el modelo "II", donde el BD se adsorbe sobre dos sitios activos.

Tabla 1: Expresiones cinéticas modificadas, MODELO "I".

$r_1 = \frac{k_1 f_e (K_{BD} / K_{1BE}) y_{BD} y_{H2}}{DEN_{1BE}^I}$	$r_2 = \frac{k_2 f_e (K_{BD} / K_{1BE}) y_{BD} y_{H2}}{DEN_{1BE}^I}$	$r_3 = \frac{k_3 f_e (K_{BD} / K_{1BE}) y_{BD} y_{H2}}{DEN_{1BE}^I}$
$r_4 = \left(k_4^I + \frac{k_4^{II}}{DEN_{H2}^Y} \right) f_e \frac{y_{1BE} y_{H2}}{DEN_{1BE}^I}$	$r_7 = \frac{k_7 f_e \sqrt{y_{H2}}}{DEN_{1BE}^I DEN_{H2}^Y} \left[y_{1BE} - \frac{y_{cBE}}{K_{1-c}^{eq}} \right]$	
$r_5 = \frac{k_5 f_e (K_{cBE} / K_{1BE}) y_{cBE} y_{H2}}{DEN_{1BE}^I DEN_{H2}^Y}$	$r_8 = \frac{k_8 f_e (K_{tBE} / K_{1BE}) \sqrt{y_{H2}}}{DEN_{1BE}^I DEN_{H2}^Y} \left[y_{1BE} - \frac{y_{tBE}}{K_{1-t}^{eq}} \right]$	
$r_6 = \frac{k_6 f_e (K_{tBE} / K_{1BE}) y_{tBE} y_{H2}}{DEN_{1BE}^I DEN_{H2}^Y}$	$r_9 = \frac{k_9 f_e (K_{cBE} / K_{1BE}) \sqrt{y_{H2}}}{DEN_{1BE}^I DEN_{H2}^Y} \left[y_{cBE} - \frac{y_{tBE}}{K_{c-t}^{eq}} \right]$	
$DEN_{1BE}^I = v + y_{1BE} + \frac{K_{1BE}}{K_{1BE}} y_{BD} + \frac{K_{cBE}}{K_{1BE}} y_{cBE} + \frac{K_{tBE}}{K_{1BE}} y_{tBE} ;$		$DEN_{H2}^Y = 1 + \gamma \sqrt{y_{H2}}$

Tabla 2: Expresiones cinéticas modificadas, MODELO "II".

$r_1 = \frac{k_1 f_e (K_{BD} / K_{1BE}^2) y_{BD} y_{H2}}{(DEN_{1BE}^{II})^\omega}$	$r_2 = \frac{k_2 f_e (K_{BD} / K_{1BE}^2) y_{BD} y_{H2}}{(DEN_{1BE}^{II})^\omega}$	$r_3 = \frac{k_3 f_e (K_{BD} / K_{1BE}^2) y_{BD} y_{H2}}{(DEN_{1BE}^{II})^\omega}$
$r_4 = \left(k_4^I + \frac{k_4^{II}}{DEN_{H2}^Y} \right) f_e \frac{y_{1BE} y_{H2}}{(DEN_{1BE}^{II})^\omega}$	$r_7 = \frac{k_7 f_e \sqrt{y_{H2}}}{(DEN_{1BE}^{II})^\omega DEN_{H2}^Y} \left[y_{1BE} - \frac{y_{cBE}}{K_{1-c}^{eq}} \right]$	
$r_5 = \frac{k_5 f_e (K_{cBE} / K_{1BE}) y_{cBE} y_{H2}}{(DEN_{1BE}^{II})^\omega DEN_{H2}^Y}$	$r_8 = \frac{k_8 f_e (K_{tBE} / K_{1BE}) \sqrt{y_{H2}}}{(DEN_{1BE}^{II})^\omega DEN_{H2}^Y} \left[y_{1BE} - \frac{y_{tBE}}{K_{1-t}^{eq}} \right]$	
$r_6 = \frac{k_6 f_e (K_{tBE} / K_{1BE}) y_{tBE} y_{H2}}{(DEN_{1BE}^{II})^\omega DEN_{H2}^Y}$	$r_9 = \frac{k_9 f_e (K_{cBE} / K_{1BE}) \sqrt{y_{H2}}}{(DEN_{1BE}^{II})^\omega DEN_{H2}^Y} \left[y_{cBE} - \frac{y_{tBE}}{K_{c-t}^{eq}} \right]$	
$DEN_{H2}^Y = 1 + \gamma \sqrt{y_{H2}} \quad ; \quad DEN_{1BE}^{II} = \left[\left(\frac{DEN_{HC}^{II}}{K_{1BE}} \right)^{\sqrt{2}} + \left(\frac{DEN_{BD}}{K_{1BE}^2} \right)^{1/\sqrt{2}} \right]$		
$\omega = \begin{cases} \sqrt{2} & \text{para } r_1 - r_3 \\ 1/\sqrt{2} & \text{para } r_4 - r_{10} \end{cases}$		
$\frac{DEN_{HC}^{II}}{K_{1BE}} = v + y_{1BE} + \frac{K_{cBE}}{K_{1BE}} + \frac{K_{tBE}}{K_{1BE}} \quad ;$		$\frac{DEN_{BD}}{K_{1BE}} = \frac{K_{BD}}{K_{1BE}^2}$

Se reiteran las relaciones de dependencia entre los parámetros,

$$\gamma = \frac{k_5}{k_9 (1+k_7/k_8) + k_7/K_{1-c}^{eq}} ; \quad k_4^{II} = \frac{k_5 k_8}{k_9} ; \quad k_6 = \frac{k_5 k_8}{k_7 K_{c-t}^{eq}} \quad (11)$$

Además, como se describiera precedentemente, se fijó $\nu = 10^{-3}$. En las expresiones cinéticas aparecen los factores de actividad f_e propios de cada ensayo.

3.3.1. Resultados del ajuste de los modelos cinéticos.

Para la discriminación de los modelos se estudió, como se mencionara, el sistema reactivo “B” a una única temperatura, 44 °C. La base experimental consistió en el análisis de regresión de 202 condiciones experimentales pertenecientes a un conjunto de diez ensayos diferenciados por la composición inicial de la mezcla líquida y la presión parcial de H₂, tal como se resume en la Tabla 3. Cada condición experimental es el conjunto de composiciones y temperaturas correspondientes a un determinado tiempo de reacción.

Tabla 3: Condiciones experimentales para los ensayos utilizadas en la discriminación de los modelos.

Ensayo No.	pH ₂ [atm]	T [°C]	x _{BD,o} [%]	x _{1BE,o} [%]	x _{cBE,o} [%]	x _{tBE,o} [%]	M _c [g]	V _{liq} [ml]
1	1.35	44	1.58	0	0	0	0.5058	124.3
2	3.08	44	1.92	0	0	0	0.5007	116.8
3	1.35	44	1.58	0	0	0	0.5021	124.3
4	2.04	44	2.18	5.45	0	0	0.4184	117.4
5	3.19	44	1.81	9.25	0	0	0.5000	126.9
6	3.23	44	1.72	0	9.73	0	0.5050	121.4
7	3.21	44	1.56	0	0	9.05	0.5042	121.2
8	7.63-6.48	44	6.24	0	0	0	0.5186	117.8
9	8.25	44	1.14	0	0	0	0.2546	111.5
10	1.4; 2.7; 6.4	44	18.3	0	0	0	0.5003	117

En las Figs. 4 se representa para el ensayo 5 de la Tabla 3 la evolución de la composición experimental, con símbolos, y la estimación provista por el modelo "I", con curvas continuas. En las Figs. 5 aparece el ajuste para el mismo ensayo del modelo "II". La inspección de las figuras nos revela que a través de una comparación visual no surgen diferencias significativas entre las estimaciones predichas por los modelos. Es por esta razón que en el Apéndice de este Capítulo se exhiben únicamente las figuras correspondientes a los diez ensayos con las estimaciones predichas por el modelo "I", dado que las estimaciones predichas por el modelo "II" son similares.

En las Figs. 6 y 7 se presentan los *parity-plot* para ambos modelos correspondientes al conjunto de los 10 ensayos analizados. No se aprecian desviaciones sistemáticas entre las concentraciones experimentales y las predichas por ambos modelos.

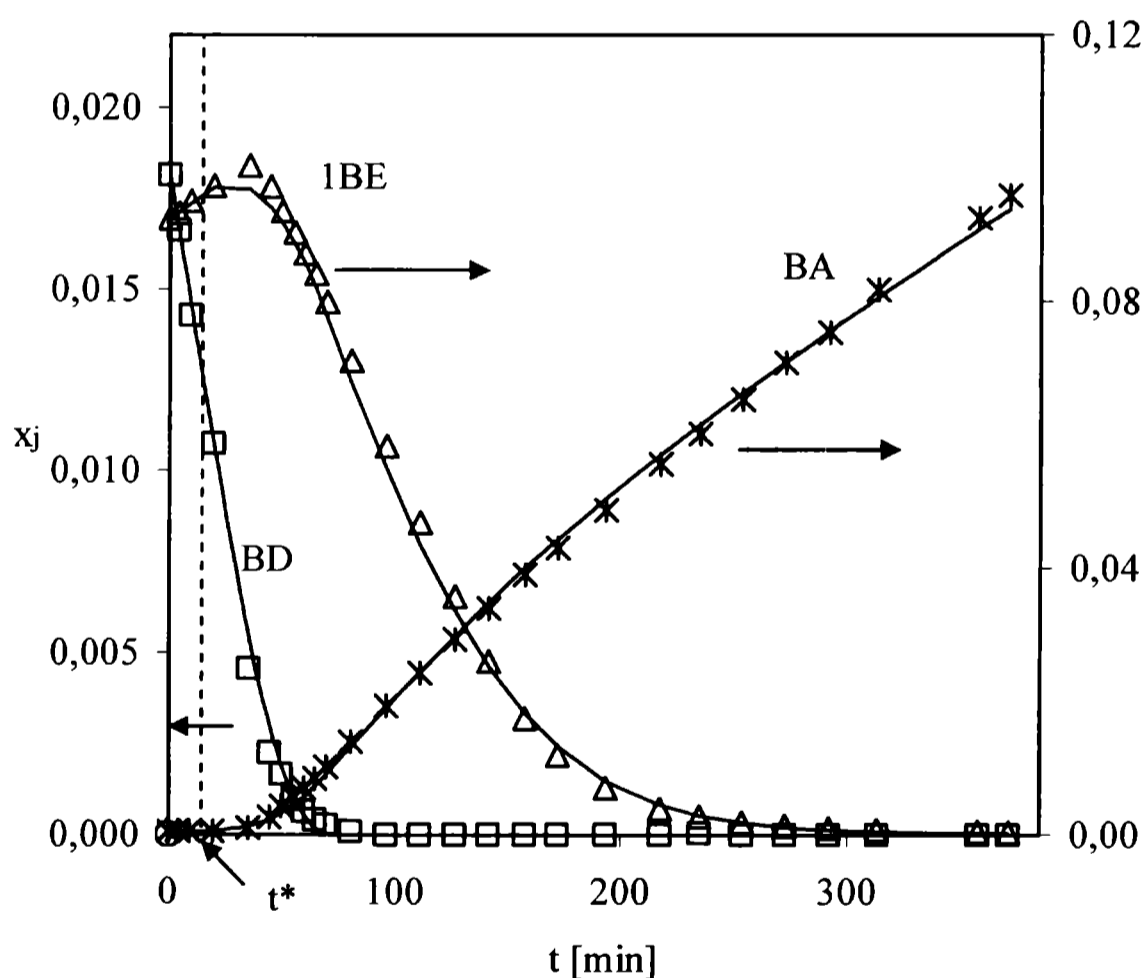


Fig. 4a: Valores experimentales y predichos del modelo "I", para el BD, 1BE y BA. Ensayo 5 de la Tabla 3.

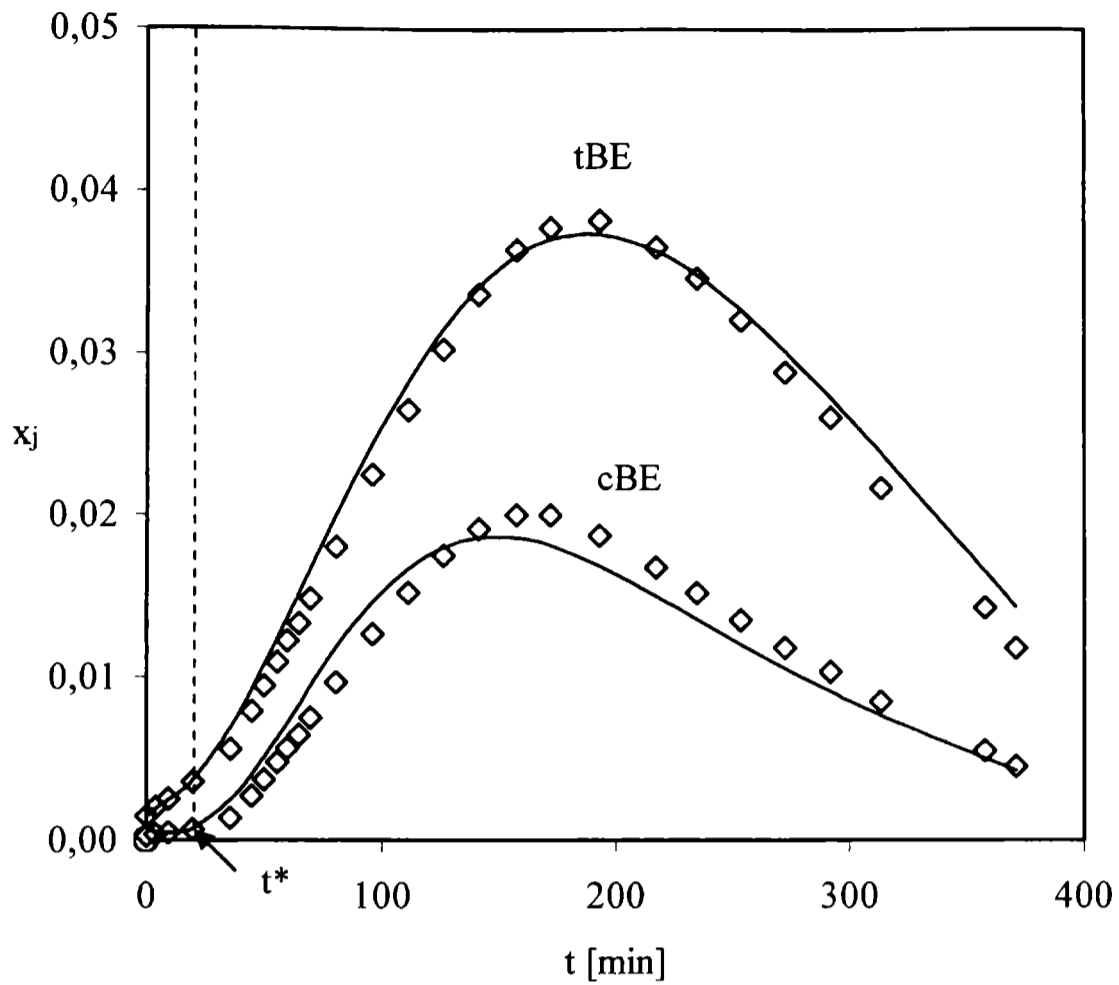


Fig. 4b: Valores experimentales y predichos del modelo "I", para el cBE y tBE. Ensayo 5 de la Tabla 3.

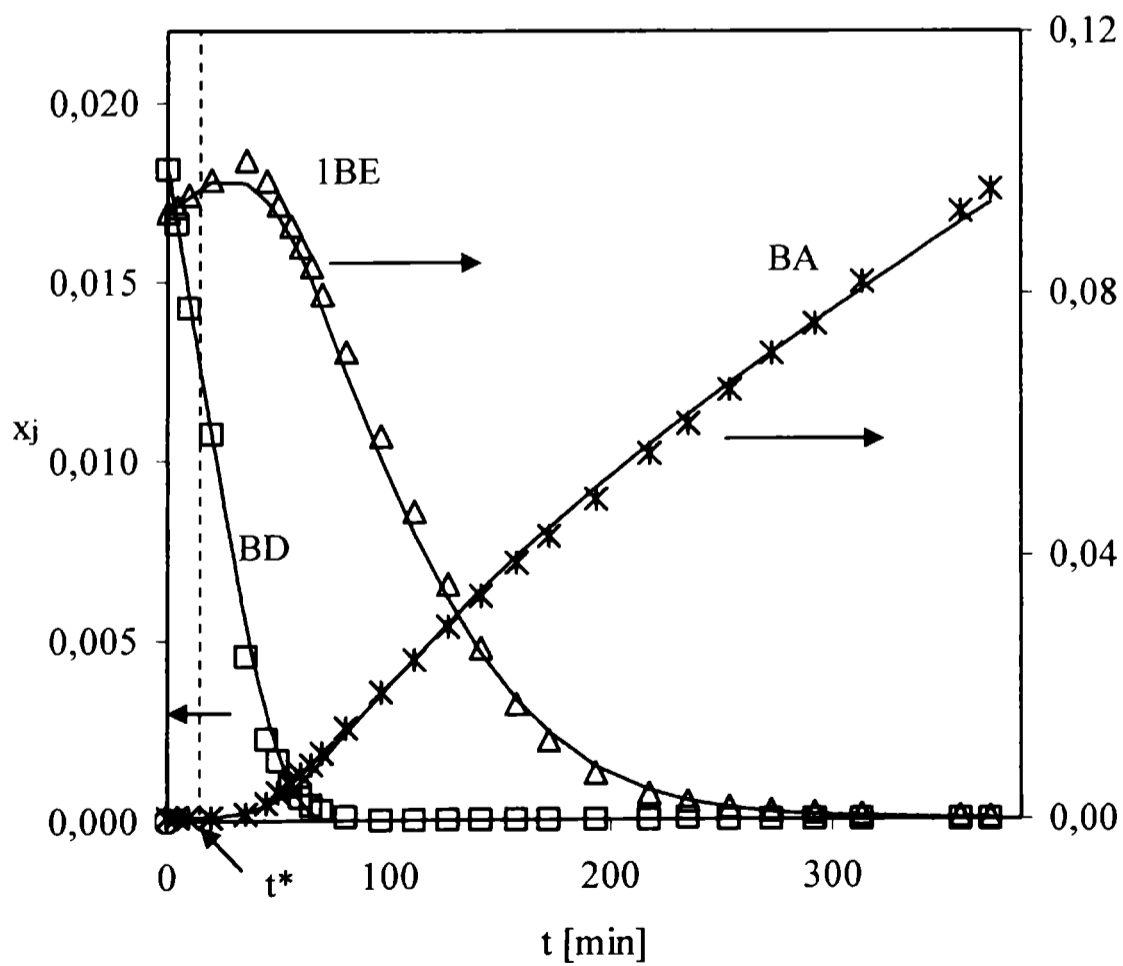


Fig. 5a: Valores experimentales y predichos del modelo "II", para el BD, 1BE y BA. Ensayo 5 de la Tabla 3.

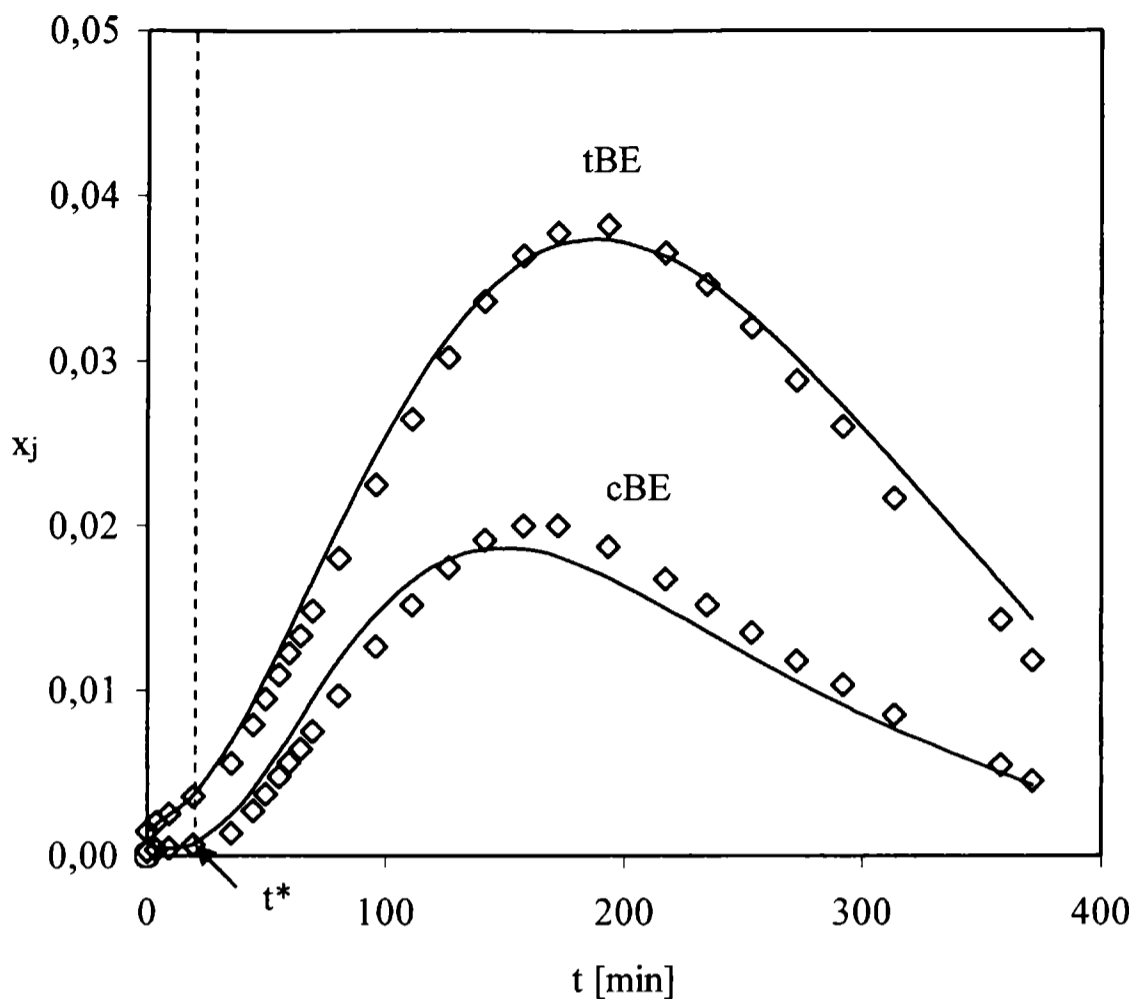


Fig. 5b: Valores experimentales y predichos del modelo "II", para el cBE y tBE. Ensayo 5 de la Tabla 3.

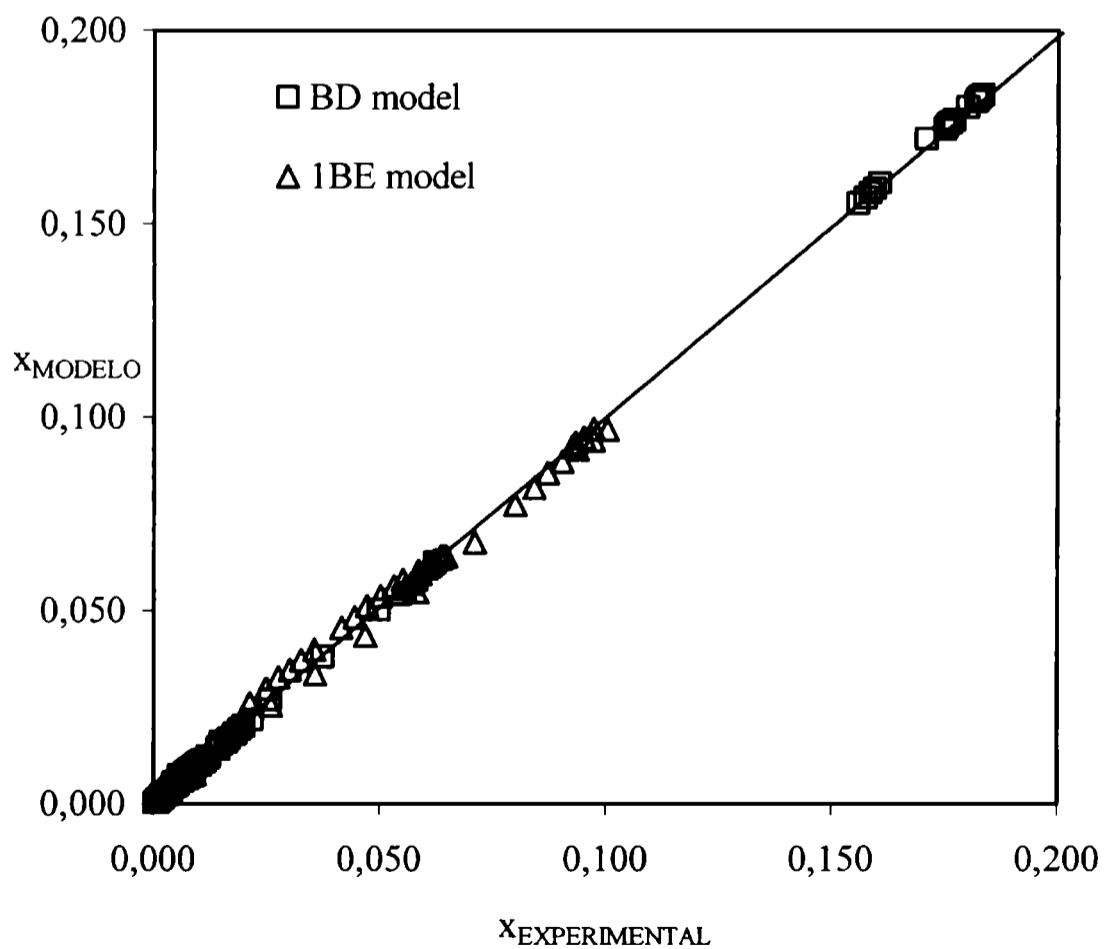


Fig. 6: Valores de concentración del BD y 1BE predichos vs. experimentales para el modelo "I". Ensayos 1 al 13.

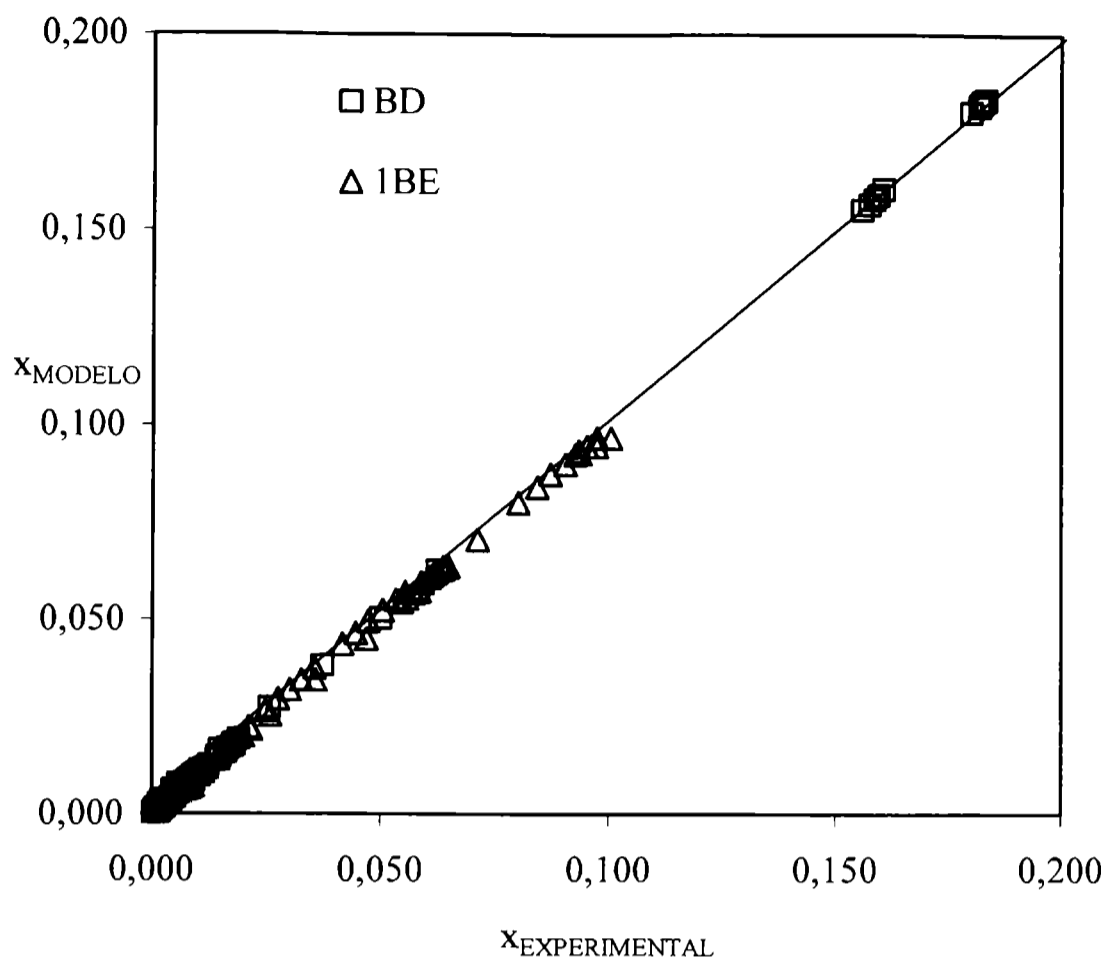


Fig. 7: Valores de concentración del BD y 1BE predichos vs. experimentales para el modelo "II". Ensayos 1 al 13.

Los diez ensayos incluidos en el análisis de regresión corresponden a diez series distintas. Presentamos en la Tabla 4 los valores obtenidos del análisis de regresión para los factores de actividad f_e de cada ensayo para ambos modelos.

Tabla 4. Valores de los factores de actividad correspondiente a los distintos ensayos

Ensayos ⇒ Modelos ↓	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
"I"	1.0	1.0	0.4	0.6	0.8	0.2	0.7	1.3	0.4	0.2
"II"	1.0	1.0	0.4	0.6	0.7	0.2	0.6	1.3	0.4	0.2

A pesar de la distintos valores que se aprecian en los factores de actividad de los ensayos, surge del ajuste que la selectividad no se ve alterada, pudiendo de esta forma generalizar a la totalidad de la base experimental la apreciación realizada sobre las Figs 3a y 3b del Capítulo III sección 4.1.

Dado que no se perciben visualmente diferencias entre las estimaciones provistas por los modelos, la selección del "mejor" modelo cinético es un proceso de análisis cuya decisión final se fundamentará en los siguientes criterios:

- valores óptimos de los parámetros cinéticos y sus intervalos de confianza,
- comparación de medidas de la dispersión entre los datos experimentales y sus estimaciones.

3.3.2. Comparación de las Estimaciones Óptimas de los Parámetros Cinéticos.

En la Tabla 5 se reportan los valores modales de los parámetros de cada modelo y sus intervalos de confianza, correspondientes a una probabilidad del 95 % de la distribución normal.

Tabla 5. Valores óptimos de los parámetros, $k = [\text{mol}/(\text{kg}_{\text{catalizador}} \text{ s})]$

MODELO "I "	MODELO " II "
$k_1 = 47.63 \pm 1.73$	$k_1 = 43.14 \pm 1.44$
$k_3 = 21.62 \pm 1.37$	$k_3 = 23.51 \pm 0.83$
$k_4^1 = 64.25 \pm 8.88$	$k_4^1 = 73.98 \pm 8.59$
$k_5 = 30.17 \pm 5.95$	$k_5 = 28.94 \pm 6.16$
$k_7 = 1.94 \pm 0.38$	$k_7 = 1.91 \pm 0.27$
$k_8 = 1.91 \pm 0.31$	$k_8 = 1.95 \pm 0.24$
$k_9 = 2.50 \pm 0.46$	$k_9 = 2.86 \pm 0.53$
$K_{BD} / K_{1BE} = 1738.85 \pm 1094.79$	$K_{BD} / K_{1BE}^2 = 47617.44 \pm 20958.27$
$K_{cBE} / K_{1BE} = 0.64 \pm 0.30$	$K_{cBE} / K_{1BE} = 0.45 \pm 0.15$
$K_{tBE} / K_{1BE} = 0.27 \pm 0.16$	$K_{tBE} / K_{1BE} = 0.11 \pm 0.08$

VALORES CALCULADOS DE LOS PARÁMETROS DEPENDIENTES	
MODELO "I "	MODELO "II"
$k_4^{\text{II}} = 23.09; k_6 = 10.89; \gamma = 5.78$	$k_4^{\text{II}} = 19.71; k_6 = 10.77; \gamma = 4.94$

Los parámetros derivados de los mecanismos catalíticos postulados, ya sea los coeficientes cinéticos o las constantes de equilibrio de adsorción, poseen un significado fisicoquímico que los limita a valores positivos. En consecuencia, la inspección de los valores óptimos de los parámetros es una instancia valiosa de aproximación a la tarea de discriminación (Froment y Hosten, 1981). En adición, los intervalos de confianza de los parámetros deben ser considerados como elementos de juicio en la comparación (Bos *et al.*, 1993).

Puede observarse en la Tabla 5 que ninguno de los valores de los parámetros estimados para las formulaciones "I" y "II" resultan negativos en un sentido estadístico. En consecuencia, mediante este criterio no es posible rechazar alguno de los dos modelos propuestos.

Por otro lado, los intervalos de confianza de los coeficientes cinéticos en ambos modelos son similares y están entre 3% y 20% de los valores de las mismas, lo cual no nos aporta elementos como para hacer una distinción entre los mismos. Al coeficiente k_2 (hidrogenación de BD a cBE) se le asignó finalmente un valor fijo, puesto que durante la regresión el programa no encontraba una correcta dirección de búsqueda, quizás debido al hecho de que el cBE es el producto minoritario de hidrogenación del BD (con una participación de alrededor del 5 %). Con referencia al proceso de purificación de lBE, desde el punto de vista práctico, no resulta mayormente importante alcanzar una mejor precisión para este parámetro.

En síntesis, de los ocho coeficientes cinéticos, siete de ellos presentan límites de confianza menores al 20%. Este nivel de precisión resulta totalmente satisfactorio y sugiere que los ensayos experimentales resultaron coherentes y con errores experimentales aceptables. Esto además pone de manifiesto que las reacciones correspondientes a tales coeficientes cinéticos no son superfluas y que cualquiera de los dos modelos cinéticos planteados es adecuado para representar al sistema reactivo.

Resulta meritorio destacar que a pesar del efecto adverso que las limitaciones difusionales ejercen sobre la calidad de las estimaciones de los parámetros cinéticos, los ensayos experimentales realizados resultan aptos para alcanzar un buen nivel de precisión en las estimaciones. Sin duda, esto es posible debido al abundante volumen de información que se logra en cada ensayo con el sistema discontinuo empleado en este trabajo.

Las relaciones K_{cBE}/K_{1BE} y K_{tBE}/K_{1BE} en ambos modelos ofrecen una incertidumbre más significativa que la que presentan los coeficientes cinéticos. El valor modal reportado en la Tabla 5 indica que el 1BE se adsorbe más fuertemente que los 2-butenos, pero la diferencia no es tal como para excluirlos de la superficie catalítica. La capacidad de hidrogenación del cBE y del tBE pueden compararse directamente con la del 1BE analizando, de acuerdo a la Tabla 2, los valores de los productos $k_5 \left(\frac{K_{cBE}/K_{1BE}}{DEN_{H_2}^Y} \right)$ y $k_6 \left(\frac{K_{tBE}/K_{1BE}}{DEN_{H_2}^Y} \right)$ con los de k_4 definido como:

$$k_4 = k_4^I + \frac{k_4^{II}}{DEN_{H_2}^Y} \quad (12)$$

Evaluando k_4 para el máximo valor en los ensayos de x_{H_2} , resulta para el modelo "II", $k_4 = 149.86 + 39.93 / (1 + 4.94 (x_{H_2})^{0.5}) \text{ mol / kg s} = 177.92 \text{ mol/(kg s)}$. Aún para este mínimo valor la velocidad específica de hidrogenación del 1BE resulta aproximadamente siete veces la del cBE y setenta veces la del tBE. Estos resultados son compatibles con información de bibliografía (Derrien, 1986).

La relación de constantes de adsorción (K_{BD}/K_{1BE}^2) para el modelo "II" o (K_{BD}/K_{1BE}) para el modelo "I" resultan de singular importancia para el proceso de hidrogenación selectiva de BD. Los elevados valores obtenidos (Tabla 5) indican que esta relación es lo suficientemente alta como para impedir las reacciones de los n-butenos en presencia de cantidades apreciables de BD, supuesto que no exista H_2 en exceso (debido a las resistencias difusionales), tal como revela la evidencia experimental.

Sin embargo, la amplia región de confianza de dicha relación verificada para ambos modelos sugiere que los ensayos no permitieron precisar su valor. Esto se debe a que en la zona que permitiría la evaluación de (K_{BD}/K_{1BE}^2) o (K_{BD}/K_{1BE}) se cuenta con poca cantidad de puntos experimentales. Además, probablemente exista un mayor error relativo en el análisis experimental en dicha zona, es decir concentraciones de BD menores que el 0.1 %.

También es cierto que dichos puntos experimentales resultan con poco peso en la función objetivo, circunstancia que resulta desfavorable para alcanzar un ajuste apropiado del modelo.

Se recuerda que el proceso de regresión (sección 4) permitió asignar $DEN_{H_2} = DEN_{H_2}^{\alpha} = DEN_{H_2}^{\beta} = DEN_{H_2}^{\phi} = 1$ y reducir el modelo cinético conforme a la Tabla 2. Ello implica que los niveles de saturación del H_2 en los ensayos no fueron altos como para poner de manifiesto el valor de los parámetros α , β , ϕ y K_{H_2} . Ensayos con mayores presiones parciales de hidrógeno serían necesarios para posibilitar su evaluación. Los mismos resultarían de significación para completar la caracterización cinética, aunque de menor importancia desde un punto de vista práctico por el deterioro de la selectividad cuando se incrementan los valores de presión parcial de H_2 .

Finalmente, podemos concluir que no se verifican diferencias significativas entre los valores óptimos de los parámetros cinéticos y sus intervalos de confianza que permitan una discriminación entre los modelos propuestos.

3.3.3. Comparación de medidas de dispersión entre los datos experimentales y sus estimaciones.

La apreciación visual de las figuras revela que el ajuste obtenido es, en general, altamente satisfactorio para ambos modelos.

El error relativo global se obtiene de promediar los valores absolutos de los errores relativos individuales entre las estimaciones del modelo y los resultados experimentales, $\mathcal{E}_{j,e} = \left| x_{j,e}^{obs}(t_k) - x_{j,e}(t_k) \right| / x_{j,e}^{obs}(t_k)$, sobre todas las especies (j), tiempos de reacción (t_k) y ensayos (e) resulta $\mathcal{E} = 17.1\%$ y 18.8% para el modelo "I" y modelo "II" respectivamente.

Los valores de \mathcal{E} de ambas alternativas resultan satisfactorios. El indicador \mathcal{E} tiene la virtud de ilustrar de manera inmediata la discrepancia entre los datos experimentales y las estimaciones provistas por los modelos; y podría haber sido concluyente para la discriminación entre los modelos propuestos si las diferencias obtenidas hubieran sido notablemente amplias. Dada la proximidad entre los valores calculados de \mathcal{E} se considera necesario llevar a cabo un análisis ulterior.

Será apropiado llevar a cabo dicho análisis comparando los valores de la función objetivo $\det[\Sigma(\underline{\mathcal{P}})]$, que el método de regresión minimizó (Bard y Lapidus, 1968; Burke *et al.*, 1994; Stewart *et al.*, 1998a).

El valor de $\det[\Sigma(\underline{\mathcal{P}})]$ calculado para el modelo "I" resultó mayor que para el modelo "II". A los fines de evaluar si estas diferencias son estadísticamente relevantes es necesario recurrir a un análisis de significación.

El análisis de significación puede expresarse en términos probabilísticos de una manera precisa mediante la metodología propuesta por Bard y Lapidus (1968). En primer lugar debe calcularse

$$\Pi = \frac{N R}{2} \ln \left[\frac{\frac{1}{\det[\Sigma(\underline{\mathcal{P}})]_{II}}}{\frac{1}{\det[\Sigma(\underline{\mathcal{P}})]_I}} \right], \quad (13)$$

siendo N el número de condiciones experimentales y R el número de respuestas.

Se adopta el siguiente procedimiento:

$$\text{Si } \Pi \leq \ln \frac{1-p}{p}, \text{ se acepta el modelo I con una confianza } p. \quad (14)$$

$$\text{Si } \Pi \geq \ln \frac{p}{1-p}, \text{ se acepta el modelo II con una confianza } p. \quad (15)$$

$$\text{Si } \ln \frac{1-p}{p} < \Pi < \ln \frac{p}{1-p}, \text{ no hay ningún modelo que sea el mejor.} \quad (16)$$

El valor calculado resulta $\Pi = 1.07$, y asignando $p = 0.95$ se verifica la restricción (16). En consecuencia, la diferencia entre los valores óptimos de la función objetivo para los modelos propuestos es estadísticamente irrelevante.

Se concluye finalmente del análisis de discriminación desarrollado, que no es posible seleccionar a uno de los modelos como el "mejor" cualquiera sea el criterio empleado. Sin embargo, ambas formulaciones propuestas, "II" y "I", proveen una estimación adecuada de los datos experimentales y de los parámetros cinéticos.

4. EFECTOS DIFUSIONALES

Como ya fuera comentado (Capítulo III, sección 3) se demostró que existen severas restricciones difusionales en el interior de las pastillas de catalizador (Ardiaca, 2002), resultando de menor importancia la resistencia a la transferencia de materia entre la fase líquida y la superficie del catalizador para las reacciones del sistema reactivo "B". Para tomar conocimiento de la dimensión del efecto de las restricciones difusionales internas, tomaremos como ejemplo el ensayo 1 en la región donde aún se cumple que $t < t^*$. Dicho ensayo fue realizado a 44°C y $p_{\text{H}_2} = 1.35 \text{ atm}$. En la Fig. 8 se grafican para dicho ensayo los perfiles obtenidos para un tiempo de reacción de 20 minutos, en el cual el H_2 es el reactivo limitante. Las únicas reacciones que tienen lugar son las del BD, en una región muy próxima a la superficie, por lo que los n-butenos actúan sólo como productos de reacción, al resultar su adsorción inhibida por el BD.

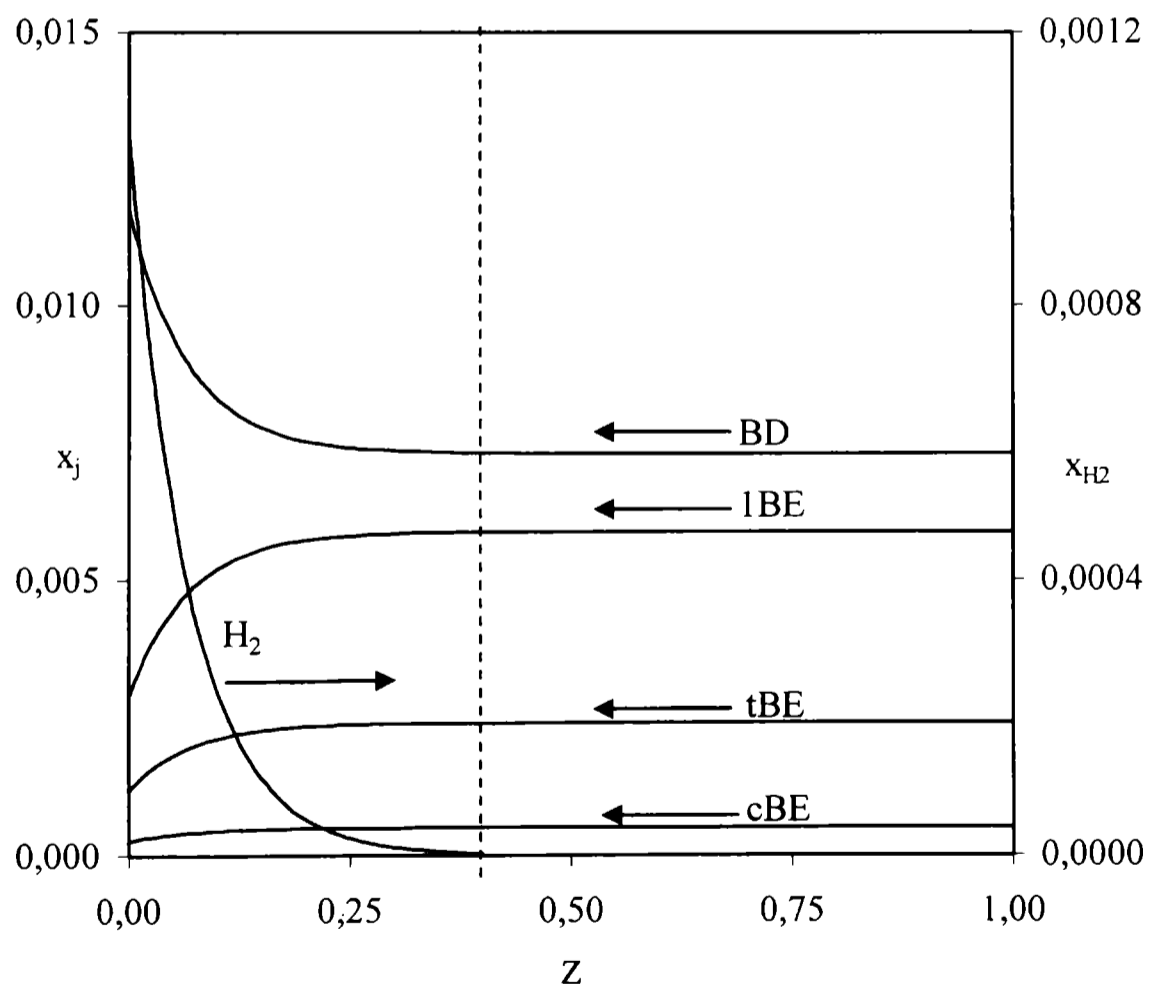


Fig. 8: Perfiles de concentración en el interior de la capa activa. Instancia del ensayo 1 cuando $t = 20 \text{ min}$.

El valor obtenido del factor de efectividad interno para el consumo de BD, evaluado respecto de las condiciones del seno de la corriente, resulta $\eta_i = 0.0667$.

En cuanto a la magnitud del efecto de las resistencias a la transferencia de materia en la película de líquido externa para el ensayo 1 en la región $t < t^*$, el cálculo de la caída relativa de concentración de BD a los 20 min de reacción, resulta $(x_{BD} - y_{BD}^s) / x_{BD} = 0.03$. Dicho valor resulta bajo, confirmando estudios previos de Ardiaca (2002).

5. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.

A los fines de estimar las energías de activación de los coeficientes de las Tablas 1 y 2, se realizó la regresión de los datos recabados de un conjunto de 47 condiciones experimentales examinadas, de acuerdo a la planificación detallada en la Tabla 6.

Tabla 6. Condiciones experimentales

Ensayo No.	T [°C]	p _{H2} [atm]	x _{BD,o} [%]	x _{1BE,o} [%]	x _{cBE,o} [%]	M _c [g]
11	44	2.95	0	0	8.40	0.50
	65	2.14				
12	25	3.42	0	9.59	0	0.50
	44	2.91				
13	27	3.71	9.62	0	0	0.50
	44	3.27				
	65	2.63				

Como fuera detallado en el Capítulo III, sección 4.4, las distintas actividades entre los ensayos enmascaran la incidencia de la temperatura sobre los parámetros cinéticos. Para impedir este efecto, se modificó el nivel de temperatura durante el desarrollo de cada ensayo. De esta forma es posible determinar las energías de activación independientemente de las actividades propias de los ensayos. Por otro lado, en cada uno de los ensayos se encuentra un hidrocarburo insaturado con una concentración inicial alta, saturando la superficie catalítica y consumiéndose en orden cero. En estas condiciones los parámetros que se ponen de manifiesto son sólo los coeficientes cinéticos k_i . Cabe aclarar que estos ensayos son todos terceros de una serie. Este diseño de los ensayos, aprovechando los terceros de cada serie, permite evitar los tiempos que insumiría la carga y descarga del catalizador nuevo, la reducción del catalizador, y la realización del primer ensayo de la nueva serie, del cual no se obtiene ningún tipo de información cinética (Capítulo 3, sección 4.1).

La funcionalidad de los coeficientes cinéticos con la temperatura se expresó de la siguiente manera:

$$k(T) = k(T_{ref}) \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (17)$$

en las cuales E_a simboliza la energía de activación, T indica el nivel de temperatura, y R es la constante universal del estado gaseoso. En los ensayos, $k(T_{ref})$ es el coeficiente cinético propio de cada ensayo que corresponde al intervalo de tiempos de reacción durante el cual la temperatura se mantuvo constante en $44\text{ }^\circ\text{C}$, es decir $T_{ref} = 44\text{ }^\circ\text{C}$.

El uso de la expresión (17), evita los inconvenientes derivados de la fuerte correlación entre los factores pre-exponenciales y E_a en expresiones de la forma de la Ley de Arrhenius (Box, 1960).

5.1. Resultados de la regresión.

En las condiciones en las se llevaron adelante los ensayos de la Tabla 6, un hidrocarburo insaturado, se consume en orden cero. En esta situación los modelos **I** y **II** no se diferencian, por lo que los valores de E_a son los mismos en ambos modelos.

Los valores óptimos de las energías de activación se informan en la Tabla 7.

Tabla 7. Valores óptimos de las energías de activación de los coeficientes cinéticos k_i .

E_{a1}	$(9.51 \pm 0.33) 10^3 \text{ cal/mol}$
E_{a2}	$(11.29 \pm 0.98) 10^3 \text{ cal/mol}$
E_{a3}	$(9.47 \pm 0.38) 10^3 \text{ cal/mol}$
E_{a4}	$(6.70 \pm 0.82) 10^3 \text{ cal/mol}$
E_{a5}	$(9.36 \pm 1.10) 10^3 \text{ cal/mol}$
E_{a7}	$(11.07 \pm 0.60) 10^3 \text{ cal/mol}$
E_{a8}	$(10.80 \pm 0.63) 10^3 \text{ cal/mol}$
E_{a9}	$(4.13 \pm 1.44) 10^3 \text{ cal/mol}$

Las energías de activación E_{a4}^{II} , E_{a6} y E_{a4}^I pueden obtenerse a partir de sus

relaciones de dependencia, ecs. 11 y 12. Puede observarse que los valores modales de las energías de activación presentan, en general, una buena confiabilidad estadística. De todas formas, hay que remarcar que las energías de activación fueron obtenidas a partir de 3 niveles de temperatura en el ensayo donde el BD se encuentra en concentración alta, y sólo 2 niveles de temperaturas en los ensayos donde el 1BE o el cBE son los hidrocarburos insaturados mayoritarios. El intervalo de confianza relativamente más alto en la estimación de E_{a9} puede asignarse a su mismo bajo valor, cuyo efecto es una escasa influencia de la temperatura sobre la velocidad de la reacción en cuestión. Por lo tanto, se requeriría una ampliación del intervalo de temperatura para obtener una estimación más precisa de E_{a9} .

En las Figs 9a-11d se presenta una comparación visual entre los datos experimentales de los ensayos de la Tabla 6 y las estimaciones predichas por el modelo. En las figuras, durante el desarrollo del ensayo, se asigna tiempo cero cada vez que se cambia por una nueva temperatura de trabajo. La estimación de los datos experimentales es satisfactoriamente precisa en el amplio intervalo de condiciones experimentales investigado.

El error relativo global computado para las cinco respuestas, resultó $\mathcal{E} = 2.71 \%$; verificándose la ausencia de grandes desviaciones sistemáticas.

Las energías de activación para las reacciones de hidrogenación e isomerización resultan en valores en el orden de 9000 a 11000 cal/mol a excepción de los obtenidos para la hidrogenación del 1BE y la isomerización cBE-tBE que resultan ser menores. Estos son valores comparables a los indicados por Boitiaux *et al.*, (1985b), quienes señalan que en el proceso de hidrogenación selectiva, empleando un catalizador con Pd como material activo, todas las reacciones tienen energías de activación similares y en el orden de 9000 a 10000 cal/mol. En el caso de la isomerización cBE-tBE estos autores, al estudiar hidrogenación selectiva, no analizan la isomerización entre los 2-butenos, por lo que no se encuentran disponibles en nuestro conocimiento en bibliografía valores que permitan una comparación.

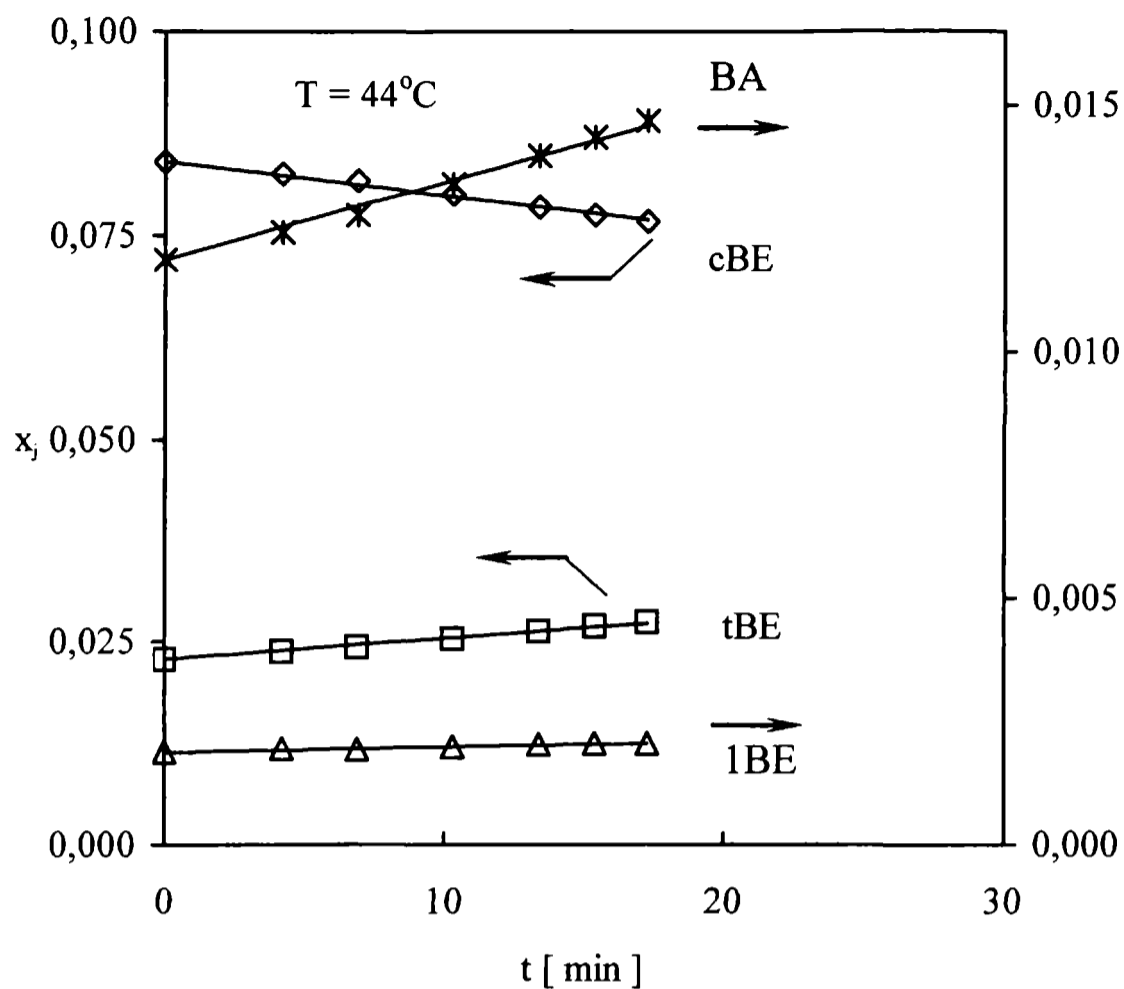


Fig. 9a: Variación de la fracción molar de 1BE, cBE, tBE y BA en función del tiempo a una única temperatura. Concentración inicial alta de cBE. Ensayo 11.

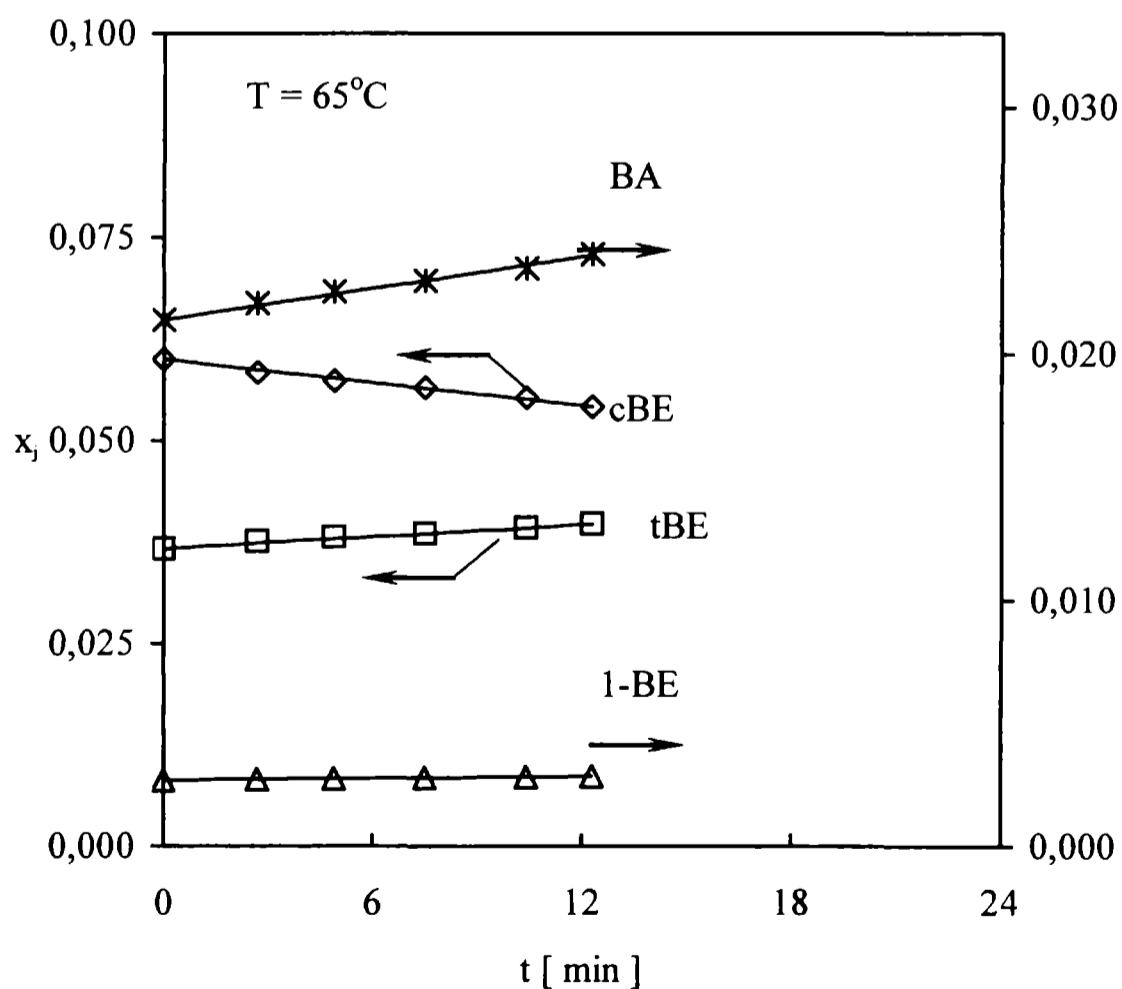


Fig. 9b: Variación de la fracción molar de 1BE, cBE, tBE y BA en función del tiempo a una única temperatura. Concentración inicial alta de cBE. Ensayo 11.

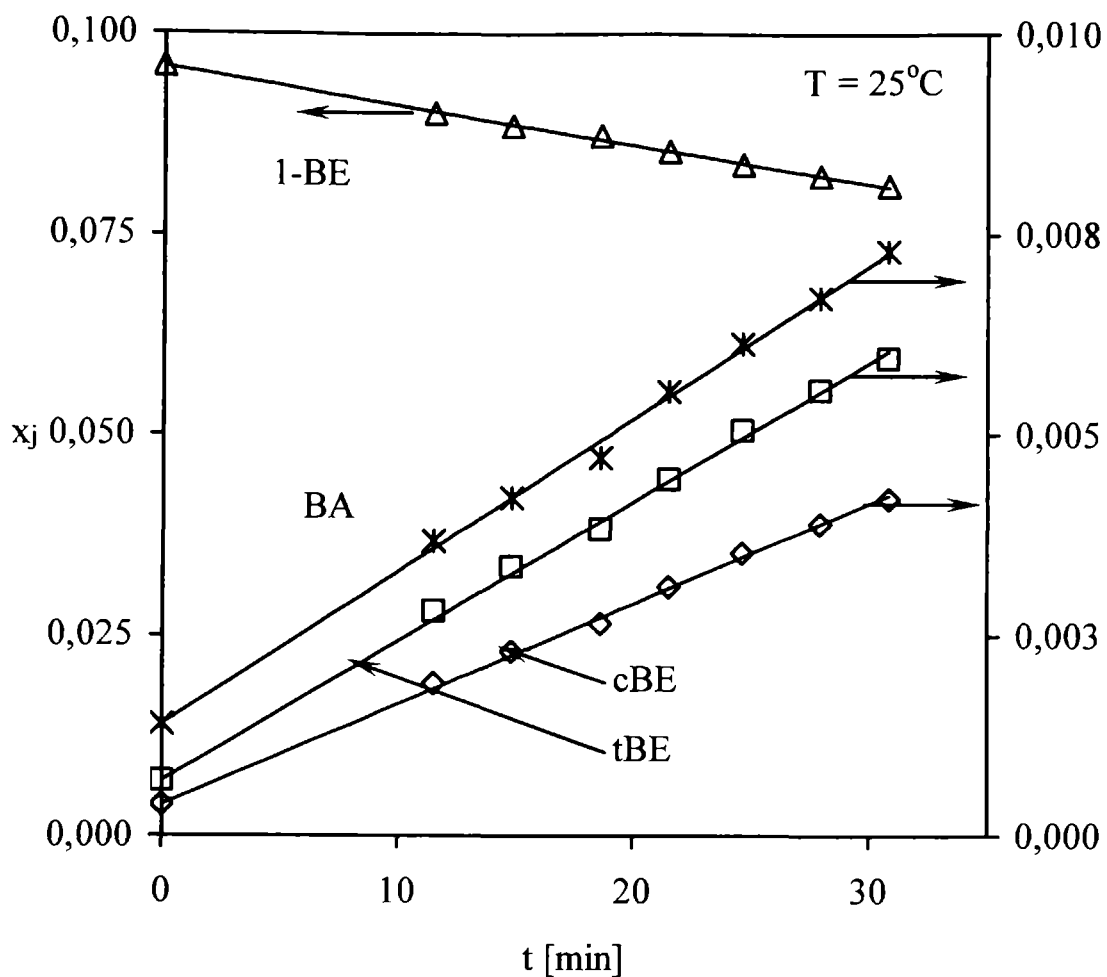


Fig. 10a: Variación de la fracción molar de 1BE, cBE, tBE y BA en función del tiempo a una única temperatura. Concentración inicial alta de 1BE. Ensayo 12.

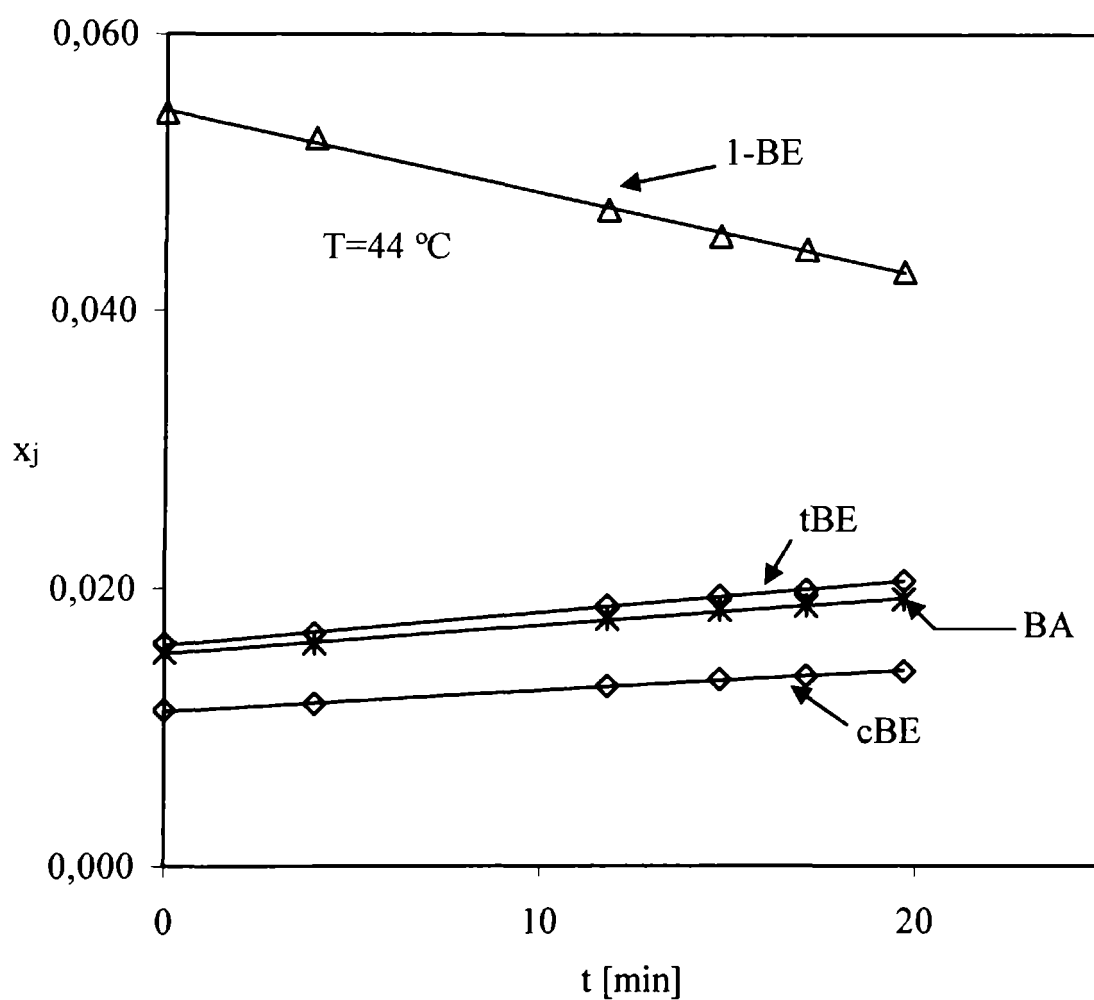


Fig. 10b: Variación de la fracción molar de 1BE, cBE, tBE y BA en función del tiempo a una única temperatura. Concentración inicial alta de 1BE. Ensayo 12.

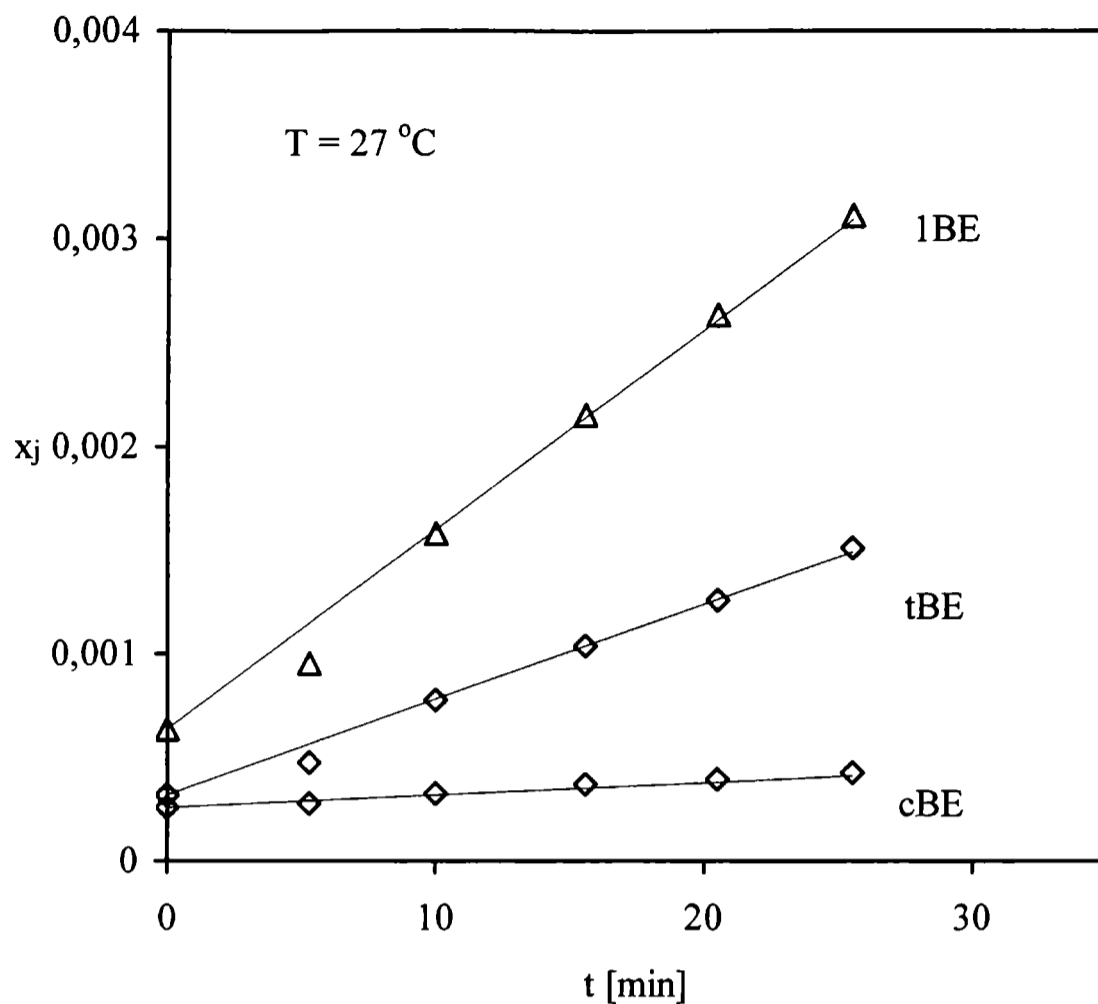


Fig. 11a: Variación de la fracción molar de 1BE, cBE, y tBE en función del tiempo a una única temperatura. Concentración inicial alta de BD. Ensayo 13.

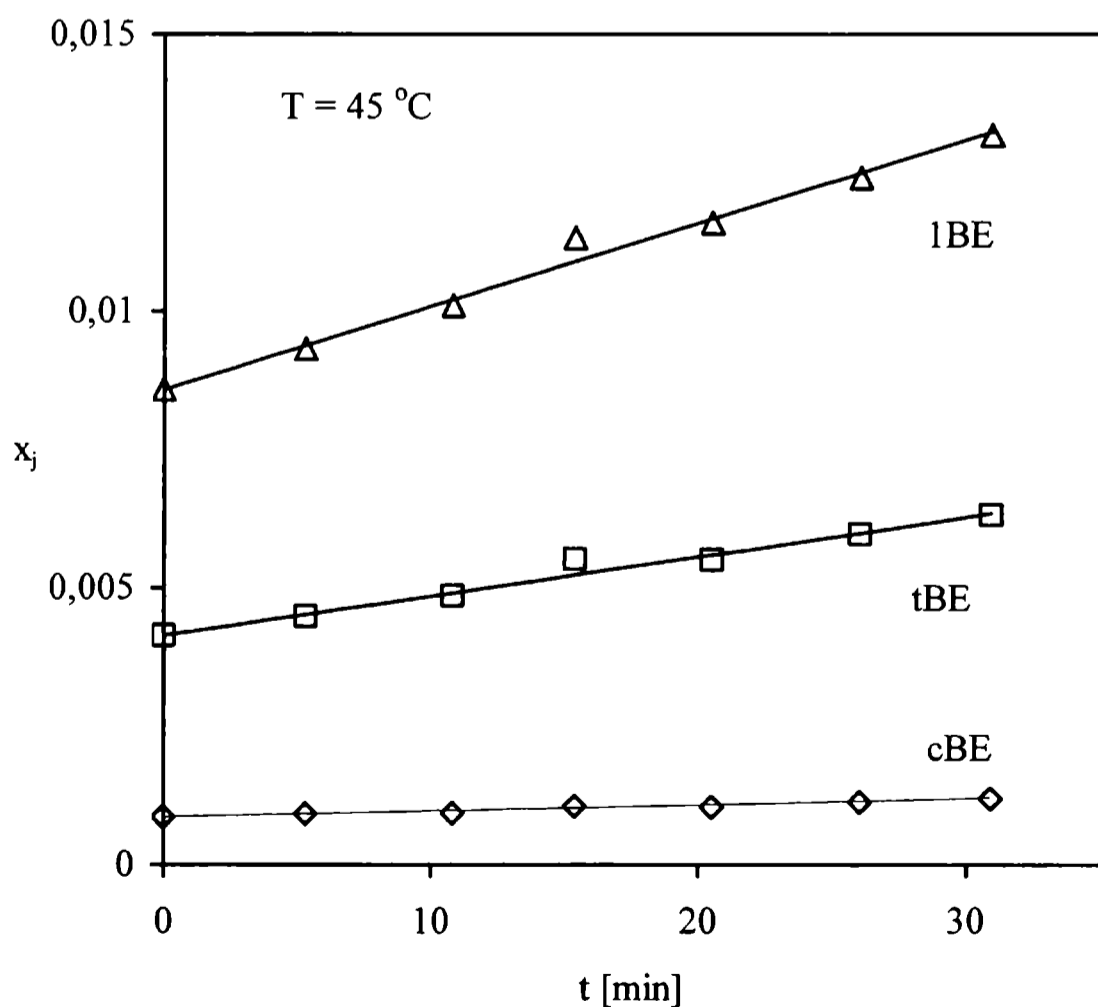


Fig. 11b: Variación de la fracción molar de 1BE, cBE, y tBE en función del tiempo a una única temperatura. Concentración inicial alta de BD. Ensayo 13.

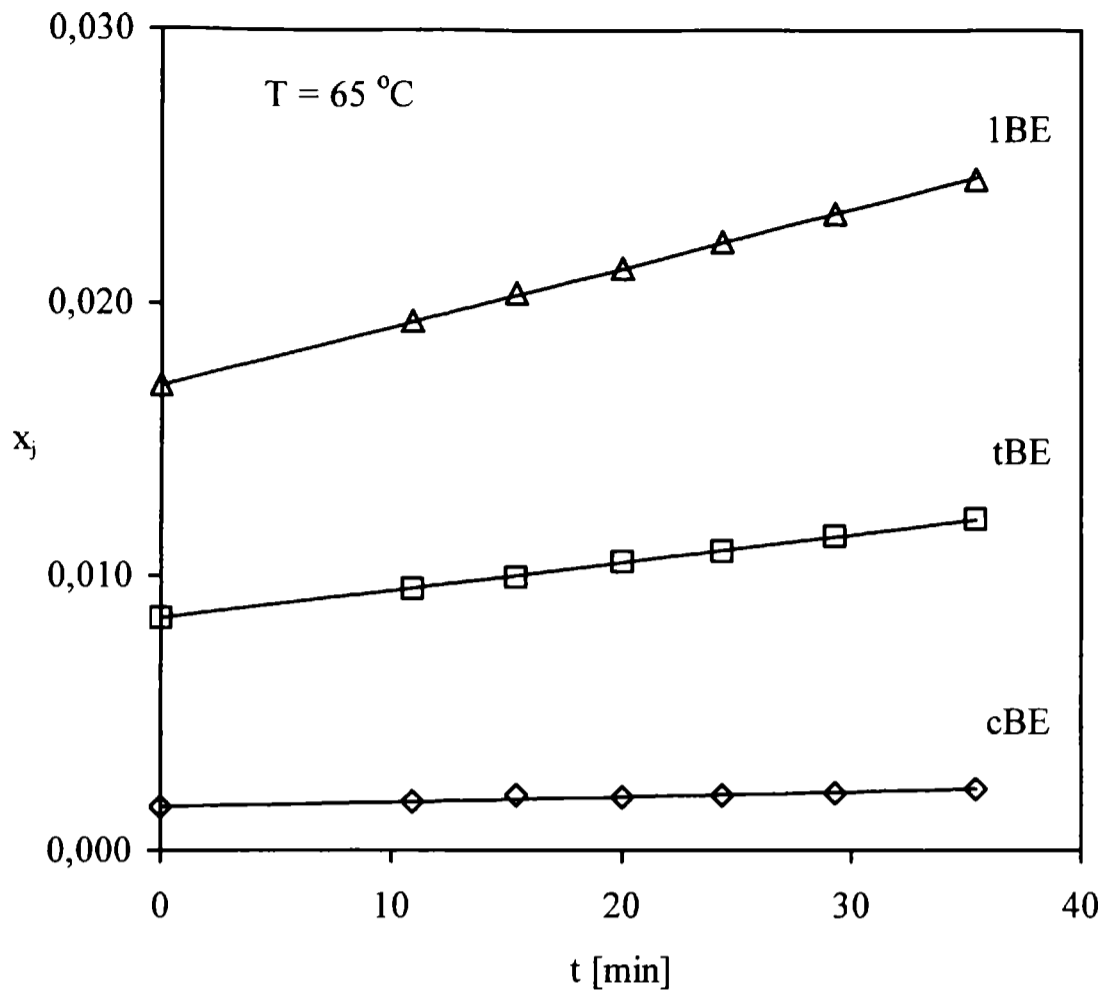


Fig. 11c: Variación de la fracción molar de 1BE, cBE, y tBE en función del tiempo a una única temperatura. Concentración inicial alta de BD. Ensayo 13.

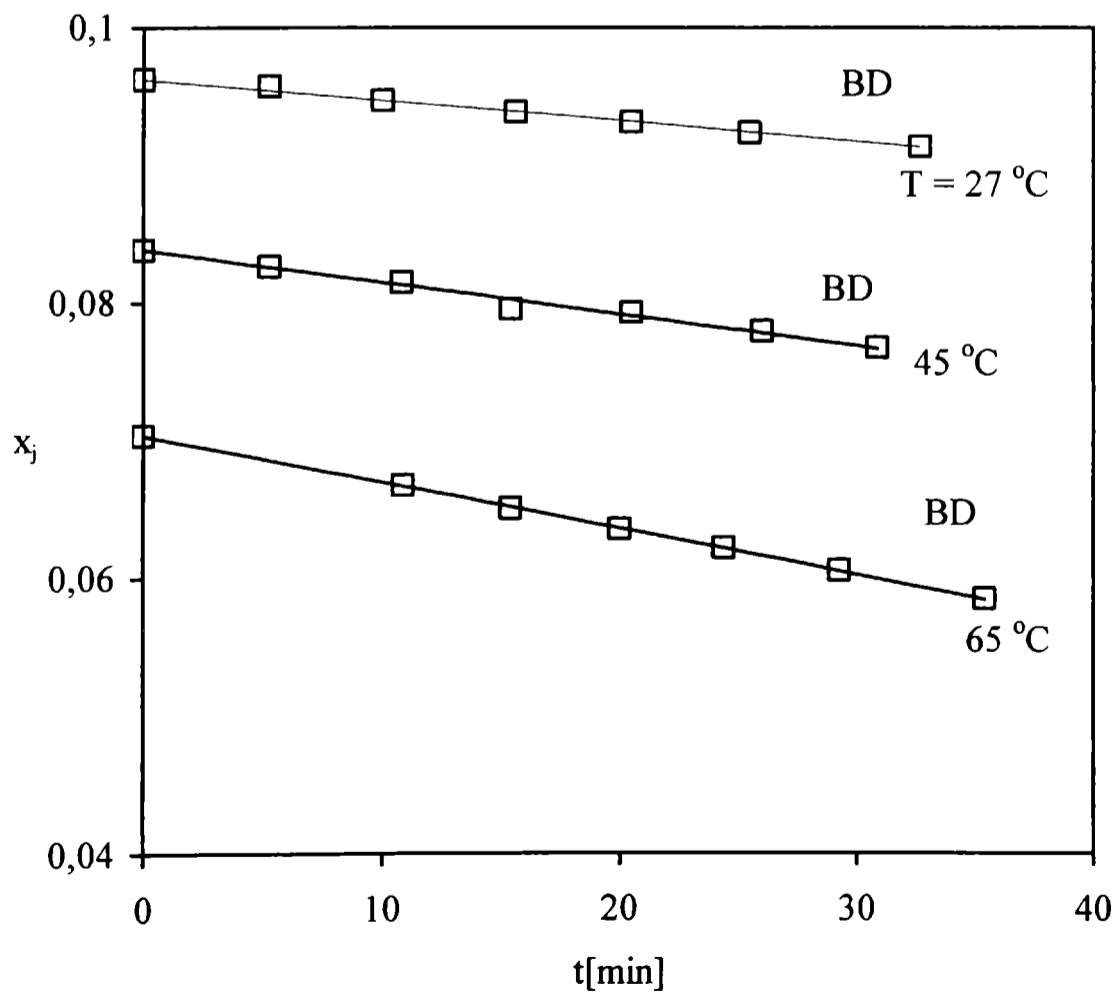


Fig. 11d: Variación de la fracción molar de BD en función del tiempo a distintas temperaturas. Concentración inicial alta de BD. Ensayo 13.

5.2. Verificación de la validez de los valores de energía de activación obtenidos.

Dentro del conjunto de ensayos realizados y discutidos en el Capítulo III, se encuentra un ensayo con BD y 1BE en alta concentración, a 64 °C y otro con BD como único reactivo insaturado inicial, a 26 °C. Estos ensayos no se emplearon para el ajuste de los parámetros cinéticos en ninguna instancia, en consecuencia constituyen dos ensayos independientes, que permitirían verificar si los modelos planteados, y los parámetros obtenidos para los mismos, son capaces de representar los datos no empleados en la regresión. La simulación de estos ensayos y su comparación con los datos experimentales se presentan en la Figs. 12 y 13.

Se procedió a emplear los valores obtenidos de los coeficientes cinéticos y las relaciones de constantes de adsorción para el modelo "I" a 44 °C (Tabla 5), y los de las E_a de los coeficientes cinéticos (Tabla 7). El empleo de los valores de las relaciones de constantes de adsorción obtenidas a 44 °C está justificado en el hecho de que es posible suponer que las entalpías de adsorción de los distintos insaturados son similares. De esta forma los valores de las relaciones de constantes de adsorción no variarán significativamente por efecto de la temperatura.

Estos ensayos presentaron un factor de actividad de $f_e = 0.64$ para el ensayo de la Fig. 12 y $f_e = 0.75$ para el ensayo de la Fig. 13, tomando de referencia el ensayo al que se le había asignado el valor de $f_e = 1.00$ en la base experimental a 44 °C. Estos valores del factor de actividad se obtienen, como fuera explicado en la sección 3.1, a partir de la expresión analítica para la velocidad de consumo del BD en la zona de orden de reacción cero. Se estima k_{BD} evaluando dx_{BD}/dt .

El error relativo global del ajuste de los ensayos de las Figs. 12 y 13 computado para las cinco respuestas, resultó $\mathcal{E} = 16.78\%$; valor éste que permite verificar la validez de las estimaciones de las energías de activación.

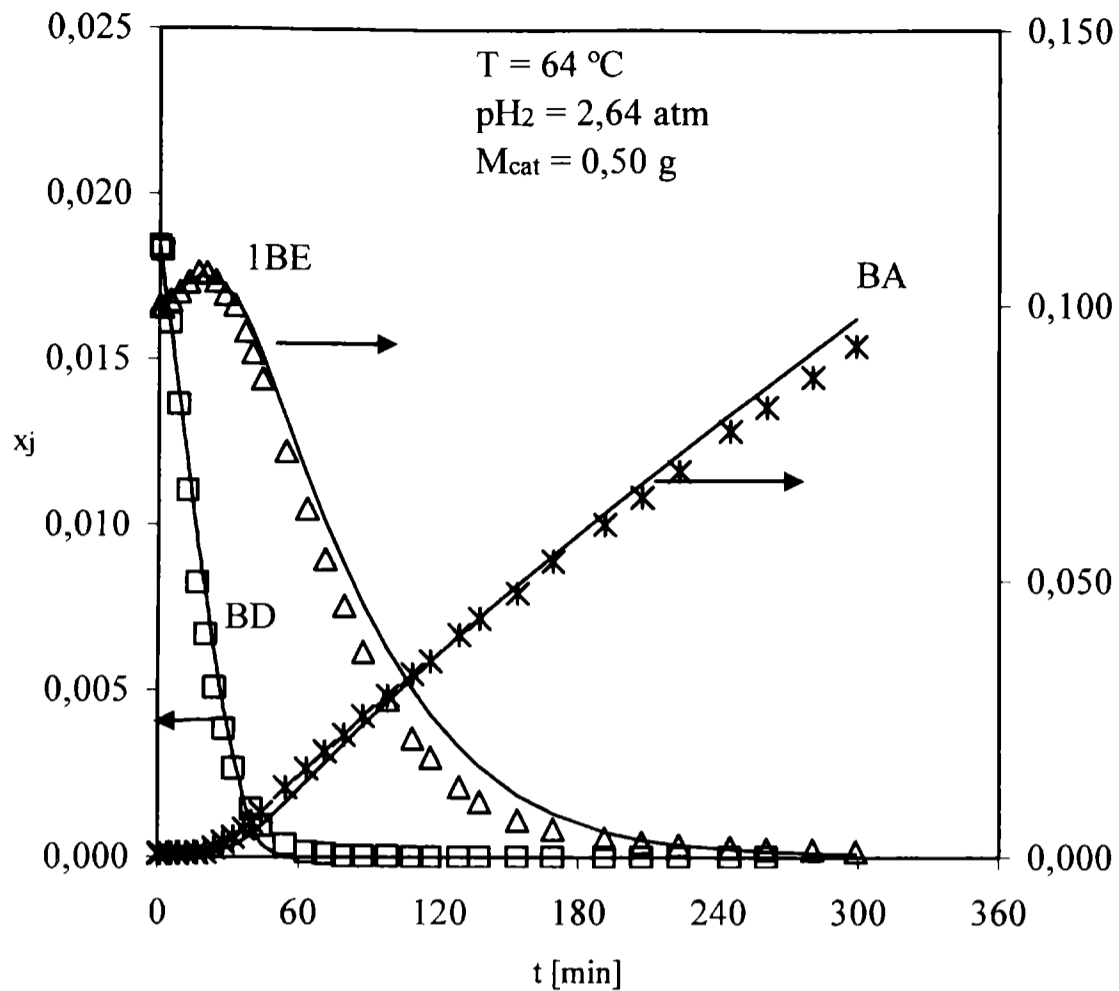


Fig. 12a: Variación de la fracción molar de BD, 1BE, y BA en función del tiempo a una única temperatura de 64 °C.

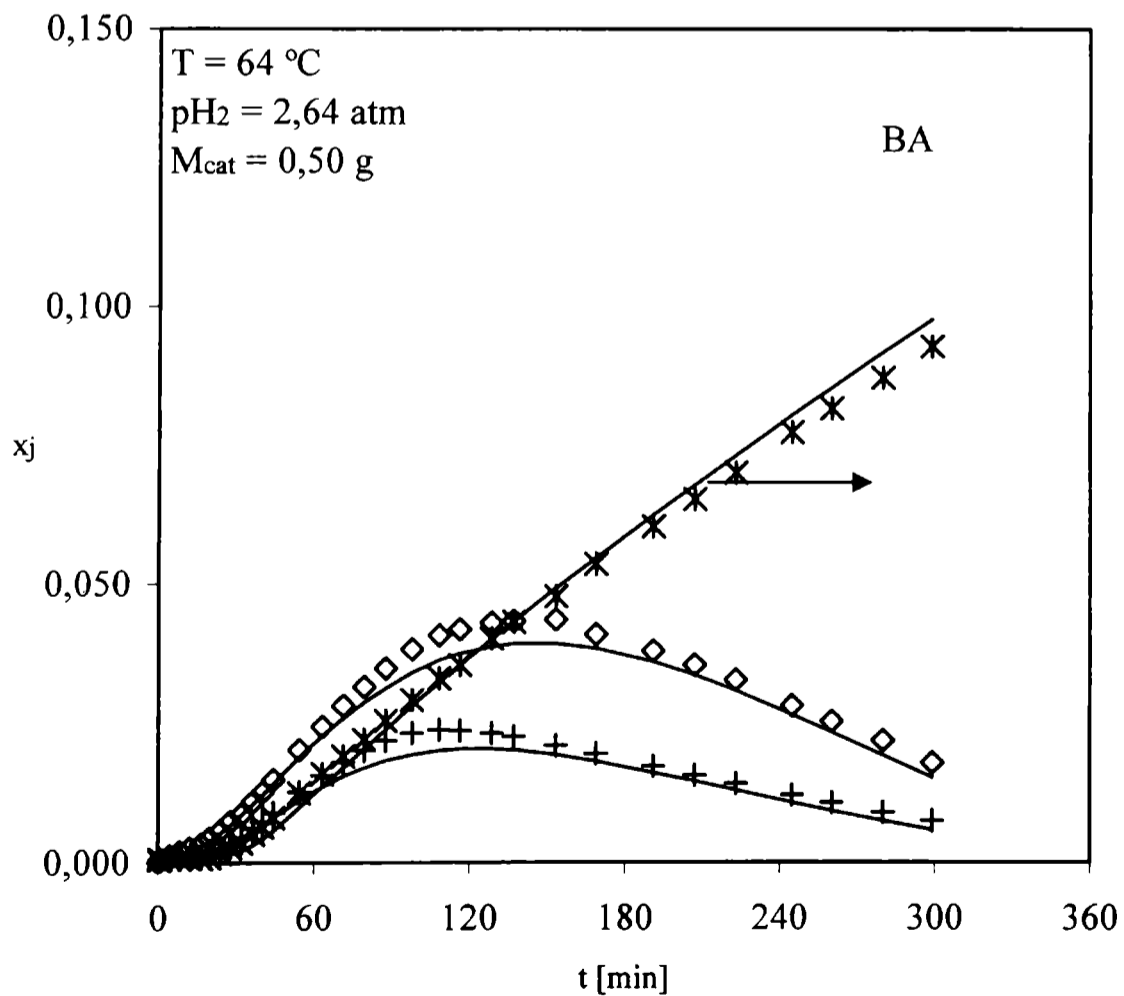


Fig. 12b: Variación de la fracción molar de cBE, tBE y BA en función del tiempo a una única temperatura de 64 °C.

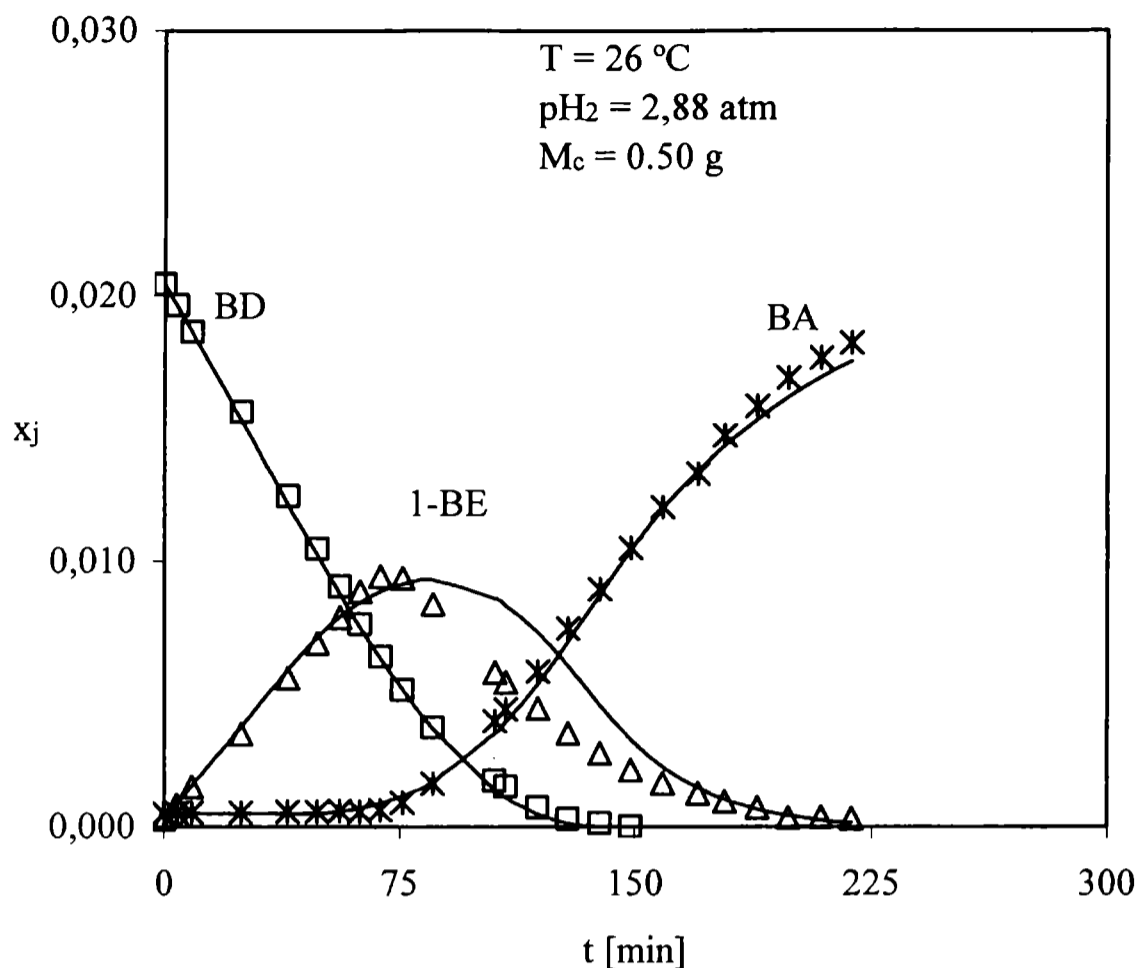


Fig. 13a: Variación de la fracción molar de BD, 1BE, y BA en función del tiempo a una única temperatura de 26 °C

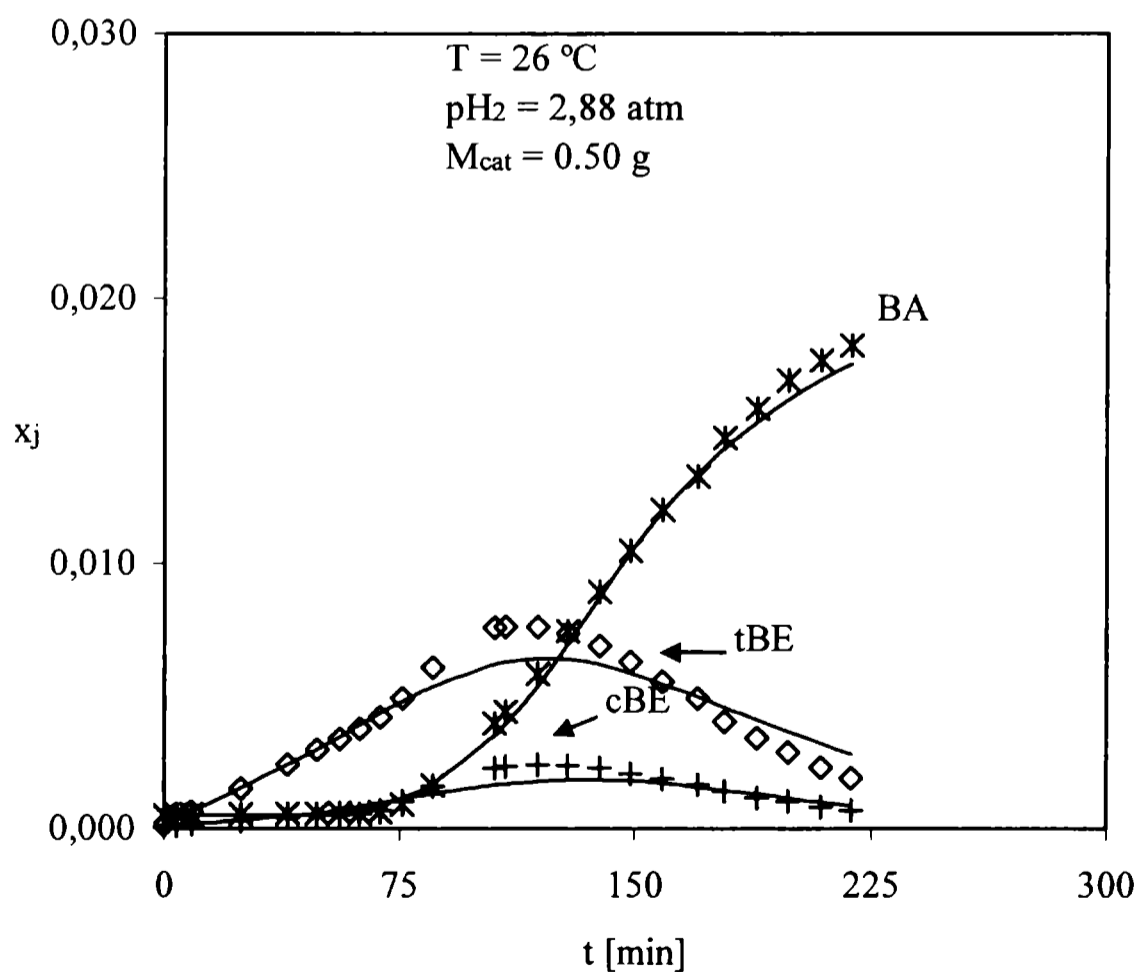


Fig. 13b: Variación de la fracción molar de cBE, tBE y BA en función del tiempo a una única temperatura de 26 °C.

6. CONCLUSIONES.

Se emplearon dos modelos cinéticos para interpretar los resultados de los ensayos del sistema reactivo "B". Uno de ellos postula la adsorción del BD sobre un único sitio activo, modelo "I", y el otro, identificado con "II", se basa en suponer la adsorción sobre dos sitios activos del BD.

Se destaca que mediante sendas formulaciones se obtuvo una representación adecuada de los datos experimentales y que mediante un análisis estadístico de discriminación no fue posible seleccionar a ninguno de los modelos como "la mejor alternativa". A tal fin se compararon los valores modales de los parámetros optimizados y sus intervalos de confianza y los errores entre los datos experimentales y las estimaciones predichas por los modelos.

Ambos modelos permiten una representación satisfactoriamente precisa del conjunto integral de observaciones experimentales, resultando un error relativo de estimación para el conjunto de las respuestas del 17.1 y 18.8 % para las formulaciones "I" y "II" respectivamente.

Mediante las experiencias realizadas a 44 °C fue factible estimar con razonable confiabilidad estadística 7 de los 8 coeficientes cinéticos de ambos modelos. En particular, al coeficiente cinético de la hidrogenación de BD a cBE se le asignó finalmente un valor fijo, puesto que durante la regresión el programa no encontraba una correcta dirección de búsqueda, cuestión atribuible al hecho de que el cBE es el producto minoritario de hidrogenación del BD.

La relación de constantes de adsorción (K_{BD}/K_{IBE}^2) para el modelo "II" o (K_{BD}/K_{IBE}) para el modelo "I" resultan de singular importancia para el proceso de hidrogenación selectiva de BD. Sin embargo, la amplia región de confianza de dicha relación verificada para ambos modelos sugiere que los ensayos no permitieron precisar su valor.

Sobre la base experimental recabada en el intervalo 25 – 65 °C se estimaron los valores óptimos de las energías de activación. La energía de activación correspondiente a la reacción de isomerización cis-trans resultó con un intervalo de confianza relativamente más alto que para el resto de las reacciones quizás debido a su propio valor bajo.

Cabe destacar que el ajuste satisfactorio del conjunto de datos experimentales obtenidos entre 25-65 °C, es un indicio de la validez de los mecanismos postulados en todo el rango de temperaturas estudiadas en este trabajo.

A los fines de computar los valores intrínsecos de los parámetros cinéticos se incluyó, en el modelo empleado en la regresión, la resolución numérica de los balances de materia en el interior de la pastilla catalítica. Los gradientes internos de concentración computados confirmaron la existencia de importantes limitaciones difusionales internas en todo el intervalo de condiciones experimentales estudiado.

Se realizó una comparación de los valores propios de energías de activación con los informados en la bibliografía disponible. Los valores obtenidos en este estudio cinético y los reportados en las fuentes consultadas son similares, a pesar de la variedad de condiciones experimentales investigadas y la diversidad de catalizadores de Pd.

APÉNDICE

Valores experimentales y estimaciones provistas por el modelo "I".

En las Figuras 1a–10d se representa la evolución de la composición experimental, con símbolos, y la estimación provista por el modelo "I", con curvas continuas, para todos los hidrocarburos que participan en el sistema reactivo "B". No se muestra el ajuste obtenido para el modelo "II" ya que la apreciación visual de dichas figuras revela que no existen diferencias significativas respecto a la estimación provista por el modelo "I". Se indican en las figuras los valores t^* (definidos en el Capítulo III). Se aprecia en las figuras que solo a valores de $t > t^*$ el consumo de 1BE se hace notorio, cuestión que fuera analizada en el Capítulo III. Para el caso del ensayo No. 9, se cumple que $x_{BD,0} < x_{BD}^*$, por lo que el reactivo limitante desde el inicio de la reacción es el H_2 . Como consecuencia, la producción de BA se evidencia desde el inicio del ensayo (Fig. A.9b). El análisis cualitativo detallado de estos ensayos fue llevado a cabo en el Capítulo III.

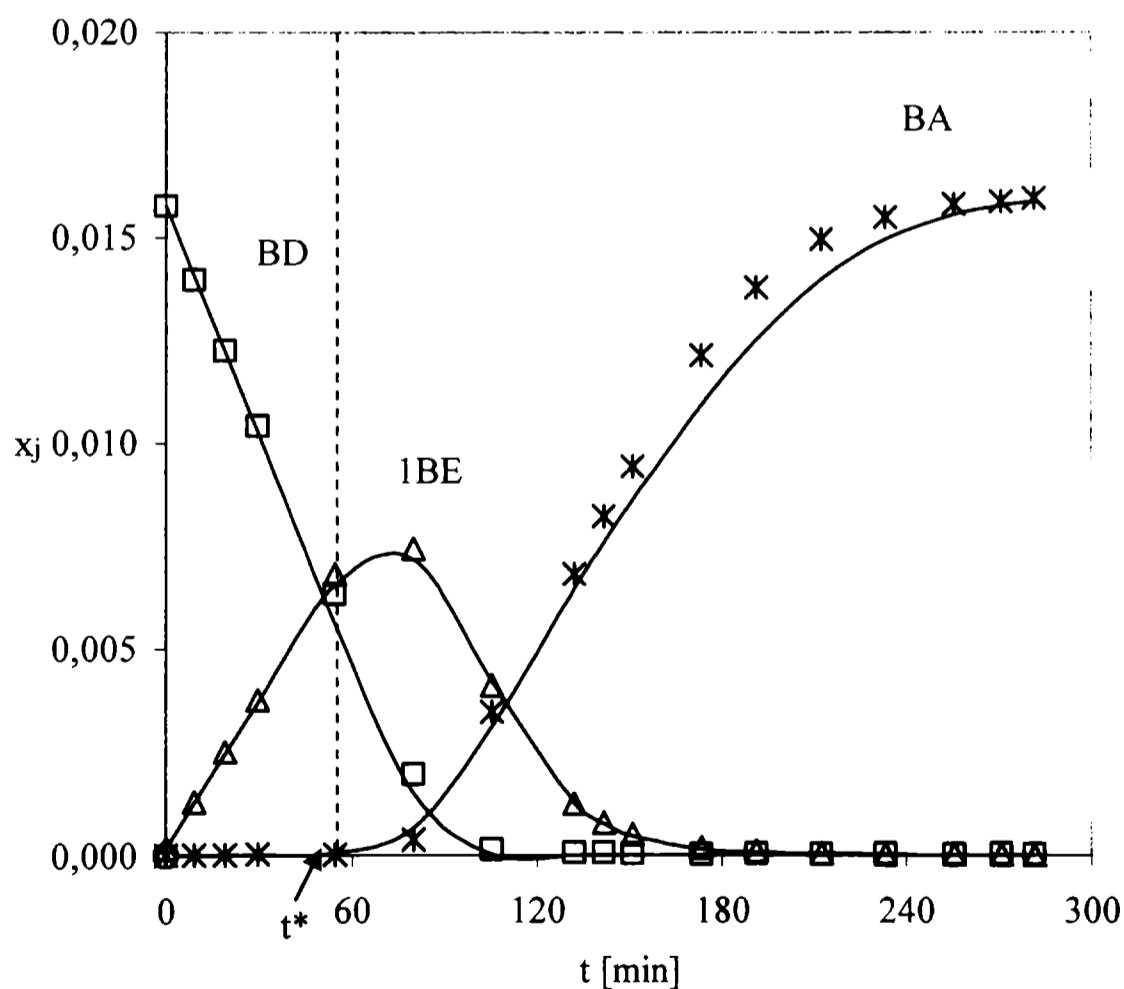


Fig. A.1a: Variación de la fracción molar de BD, 1BE y BA en función del tiempo. BD como único reactivo inicial. Ensayo 1, Tabla 3.

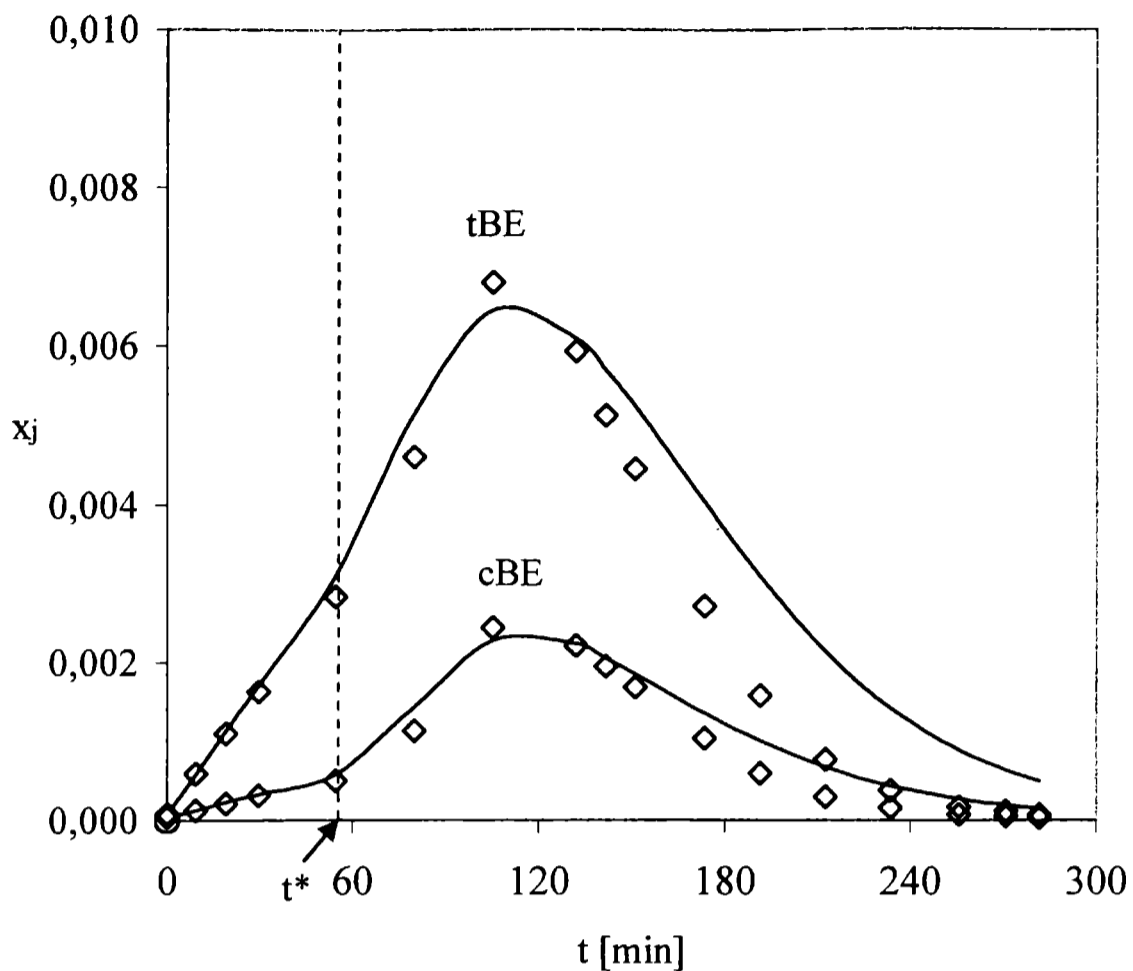


Fig. A.1b: Variación de la fracción molar de cBE y tBE en función del tiempo. BD como único reactivo inicial. Ensayo 1, Tabla 3.

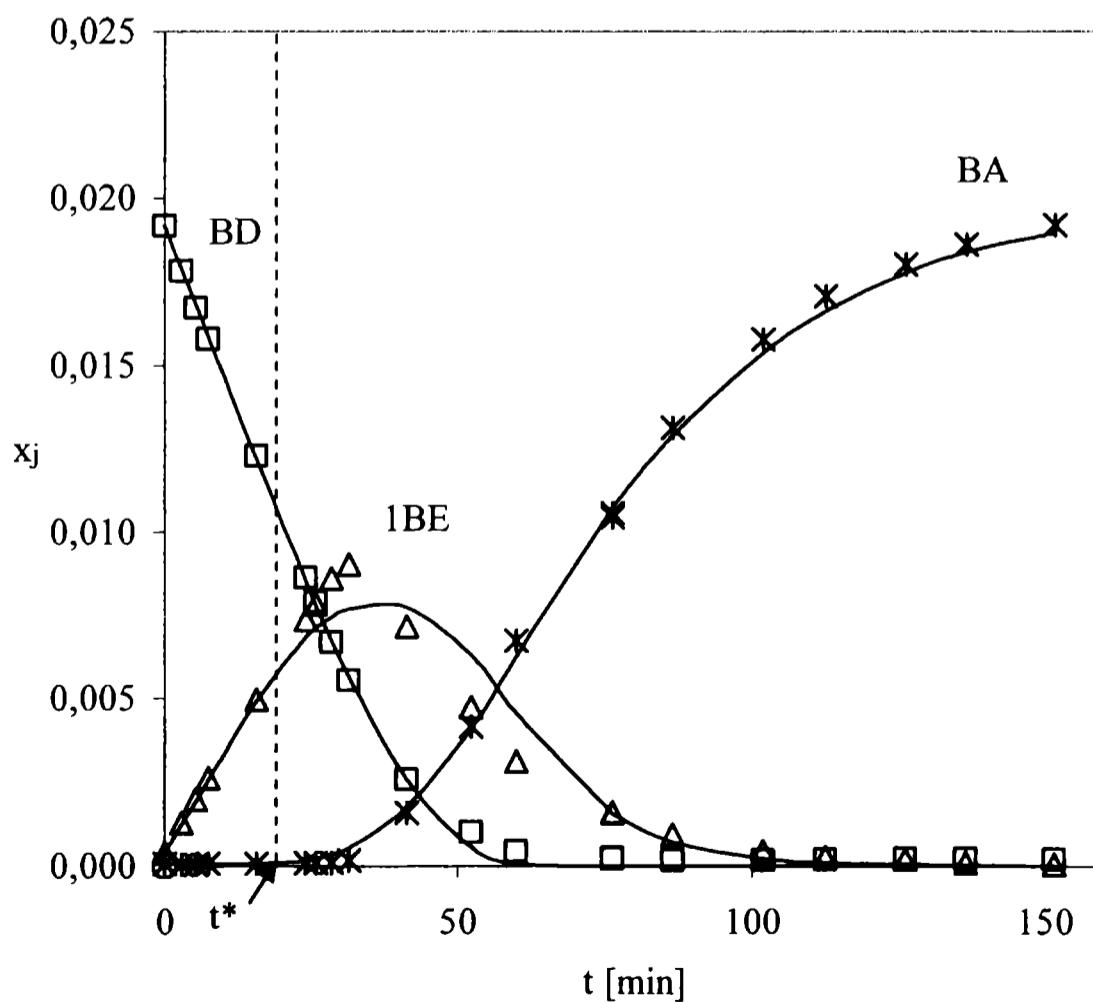


Fig. A.2a: Variación de la fracción molar de BD, 1BE y BA en función del tiempo. BD como único reactivo inicial. Ensayo 2, Tabla 3.

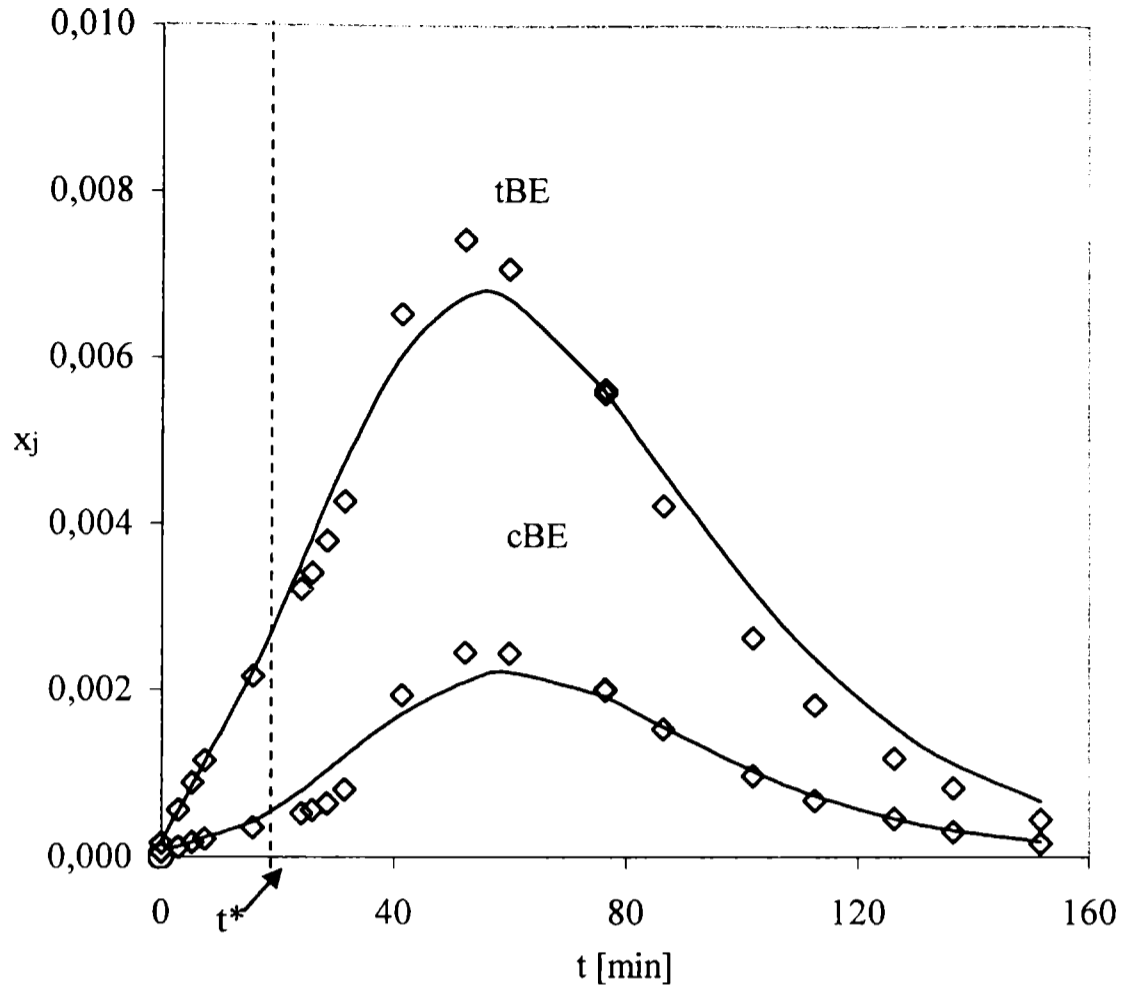


Fig. A.2b: Variación de la fracción molar de cBE y tBE en función del tiempo. BD como único reactivo inicial. Ensayo 2, Tabla 3.

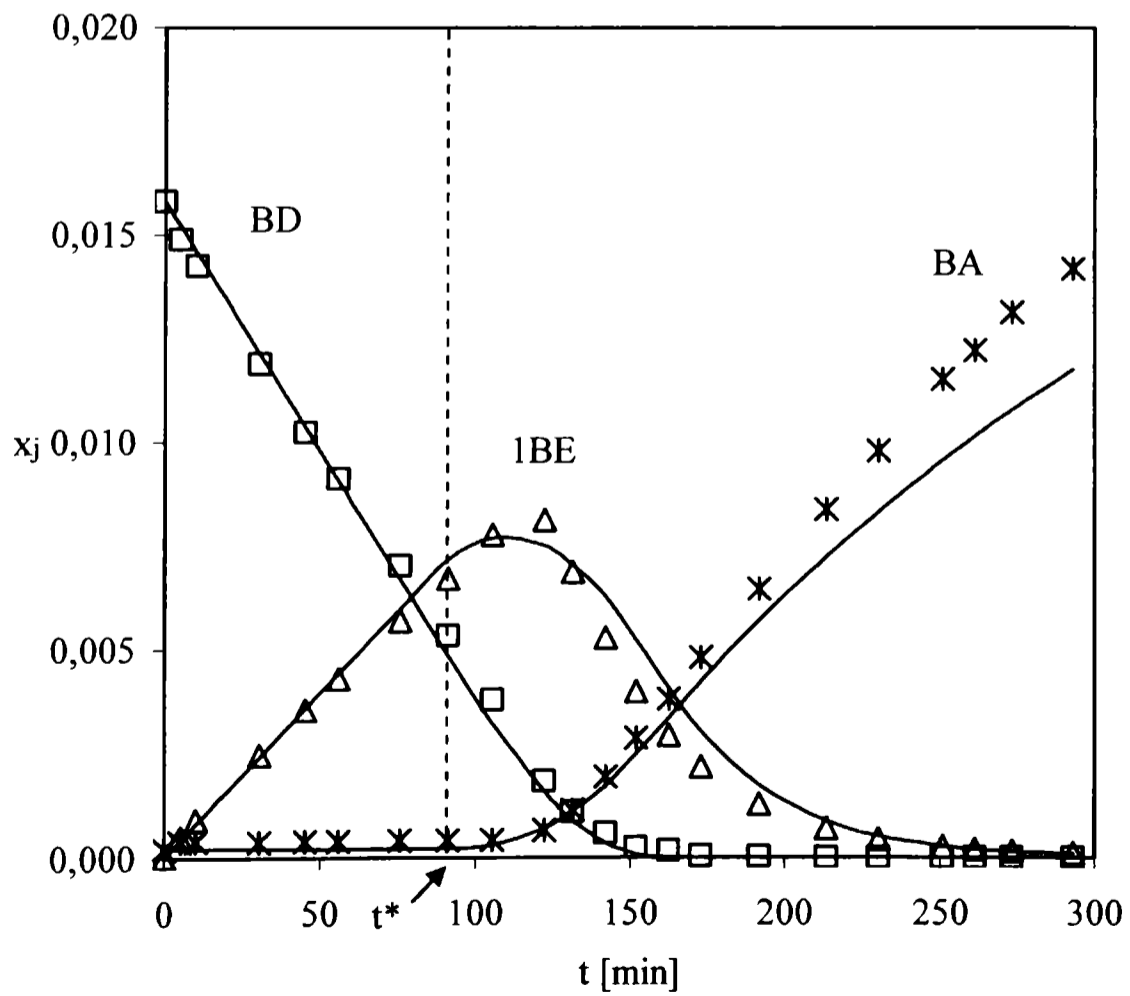


Fig. A.3a: Variación de la fracción molar de BD, 1BE y BA en función del tiempo. BD como único reactivo inicial. Ensayo 3, Tabla 3.

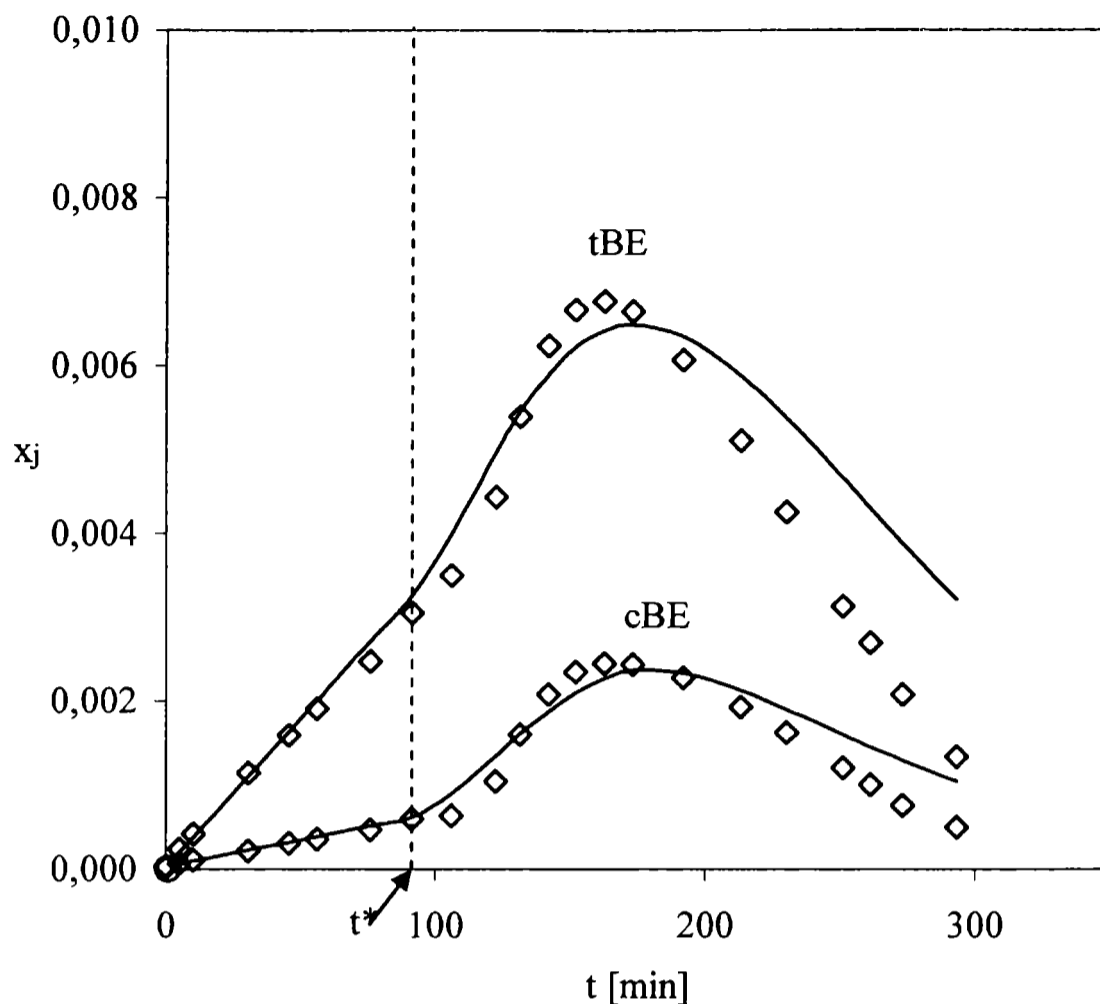


Fig. A.3b: Variación de la fracción molar de cBE y tBE en función del tiempo. BD como único reactivo inicial. Ensayo 3, Tabla 3.

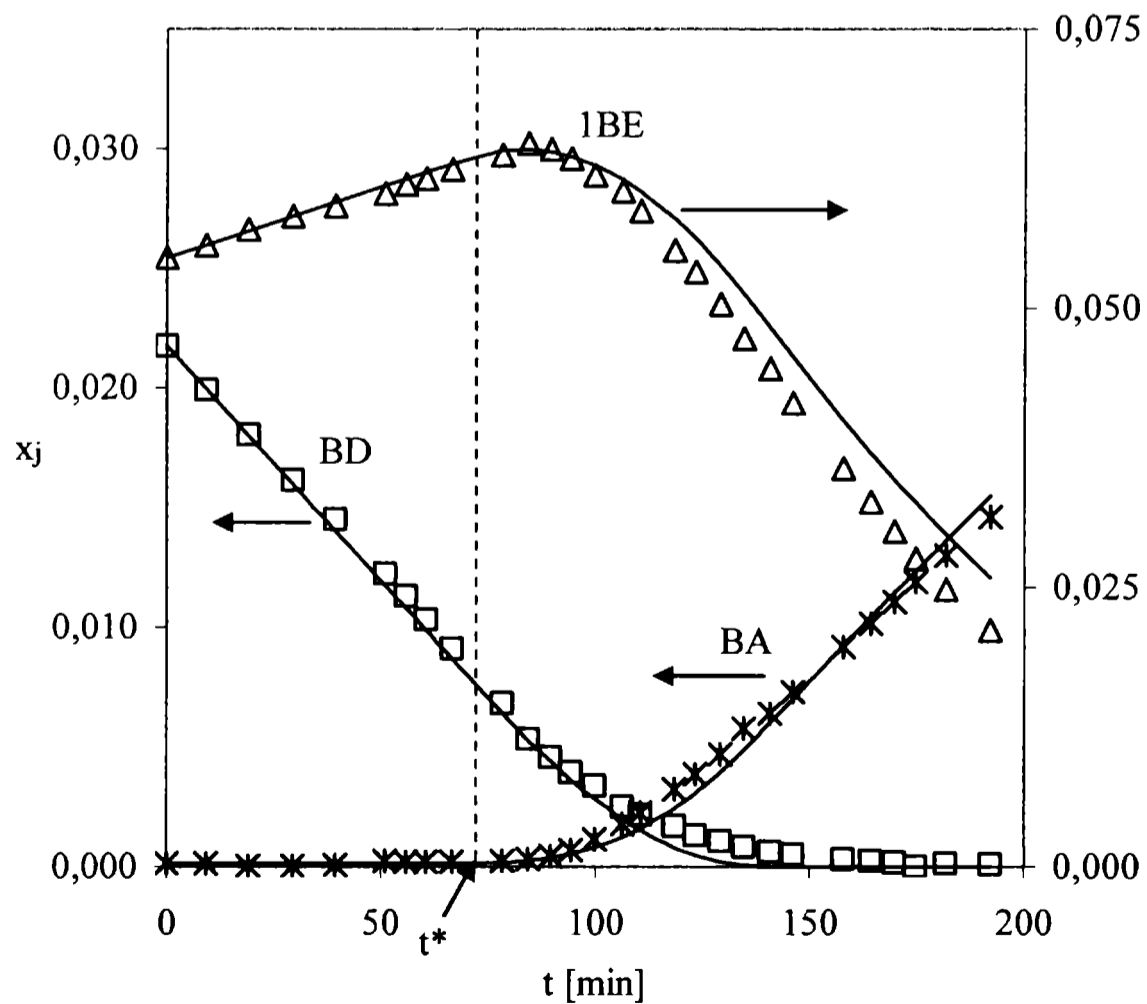


Fig. A.4a: Variación de la fracción molar de BD, 1BE y BA en función del tiempo. BD y 1BE como reactivos iniciales. Ensayo 4, Tabla 3.

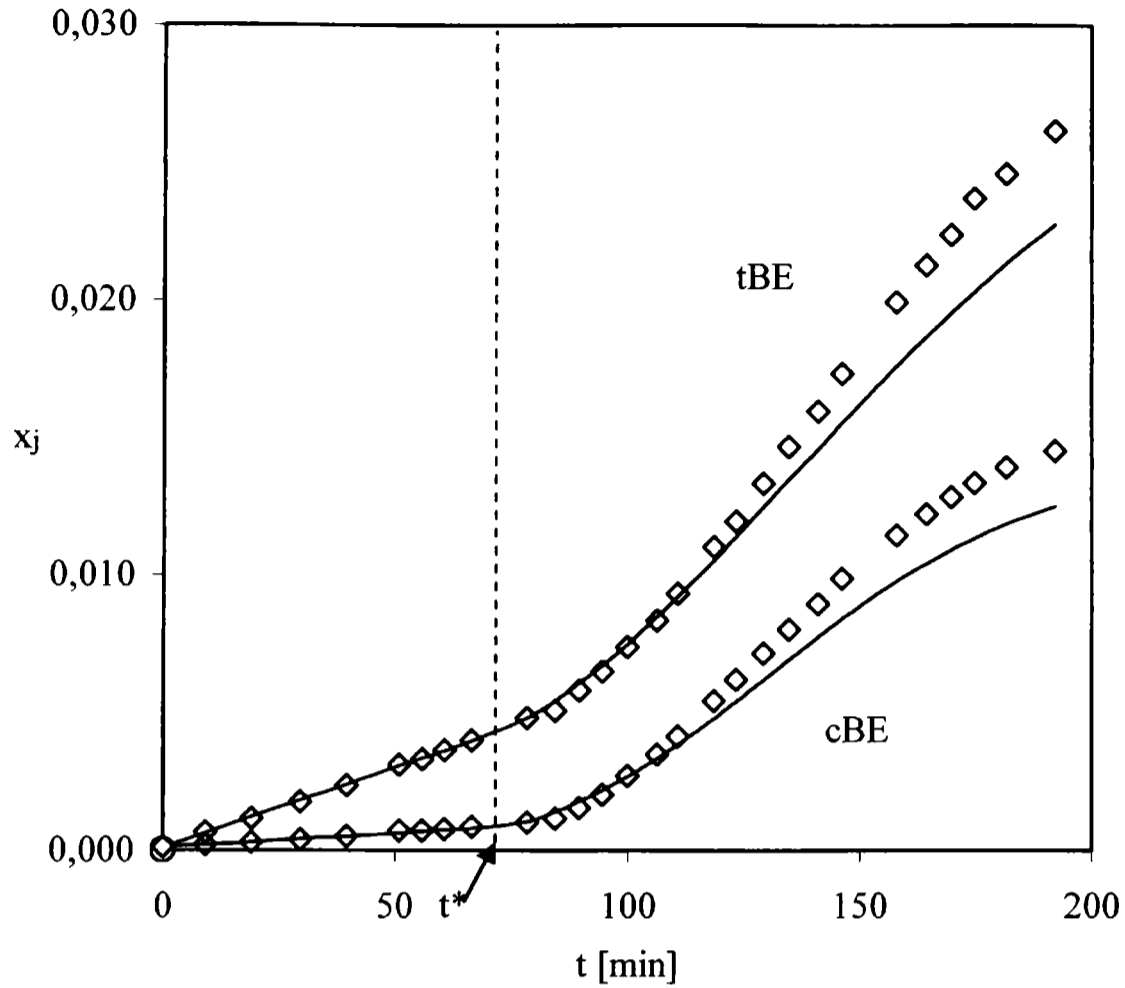


Fig. A.4b: Variación de la fracción molar de cBE y tBE en función del tiempo. BD y 1BE como reactivos iniciales. Ensayo 4, Tabla 3.

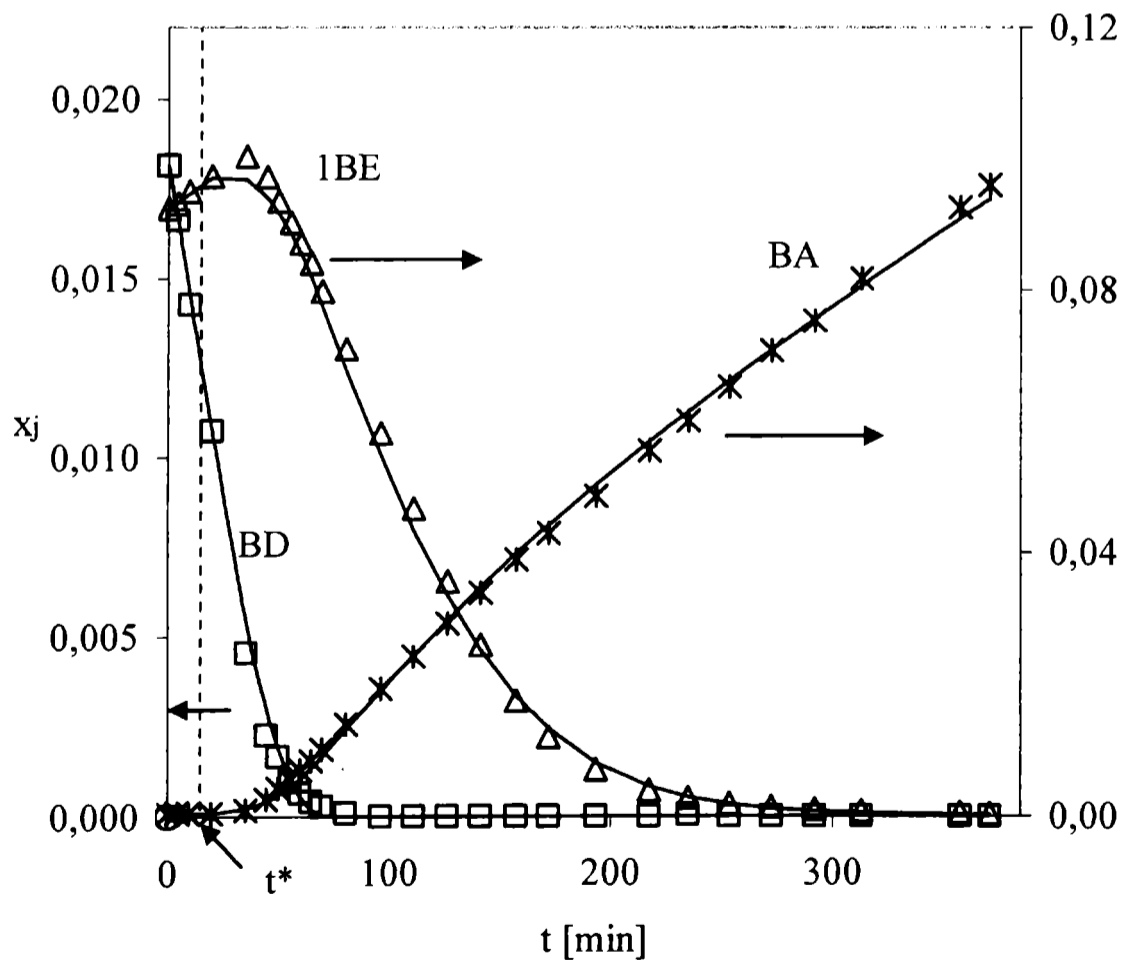


Fig. A.5a: Variación de la fracción molar de BD, 1BE y BA en función del tiempo. BD y 1BE como reactivos iniciales. Ensayo 5, Tabla 3.

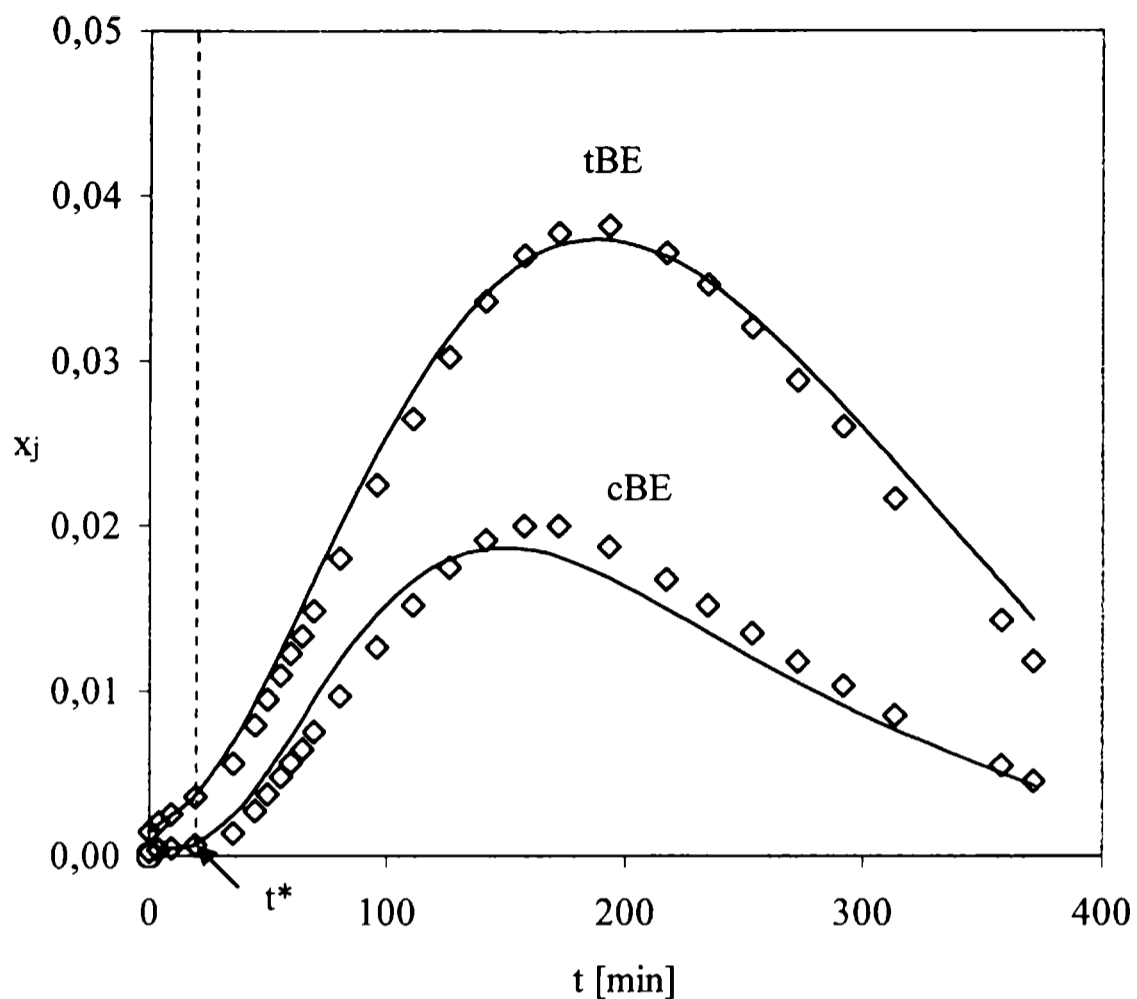


Fig. A.5b: Variación de la fracción molar de cBE y tBE en función del tiempo. BD y 1BE como reactivos iniciales. Ensayo 5, Tabla 3.

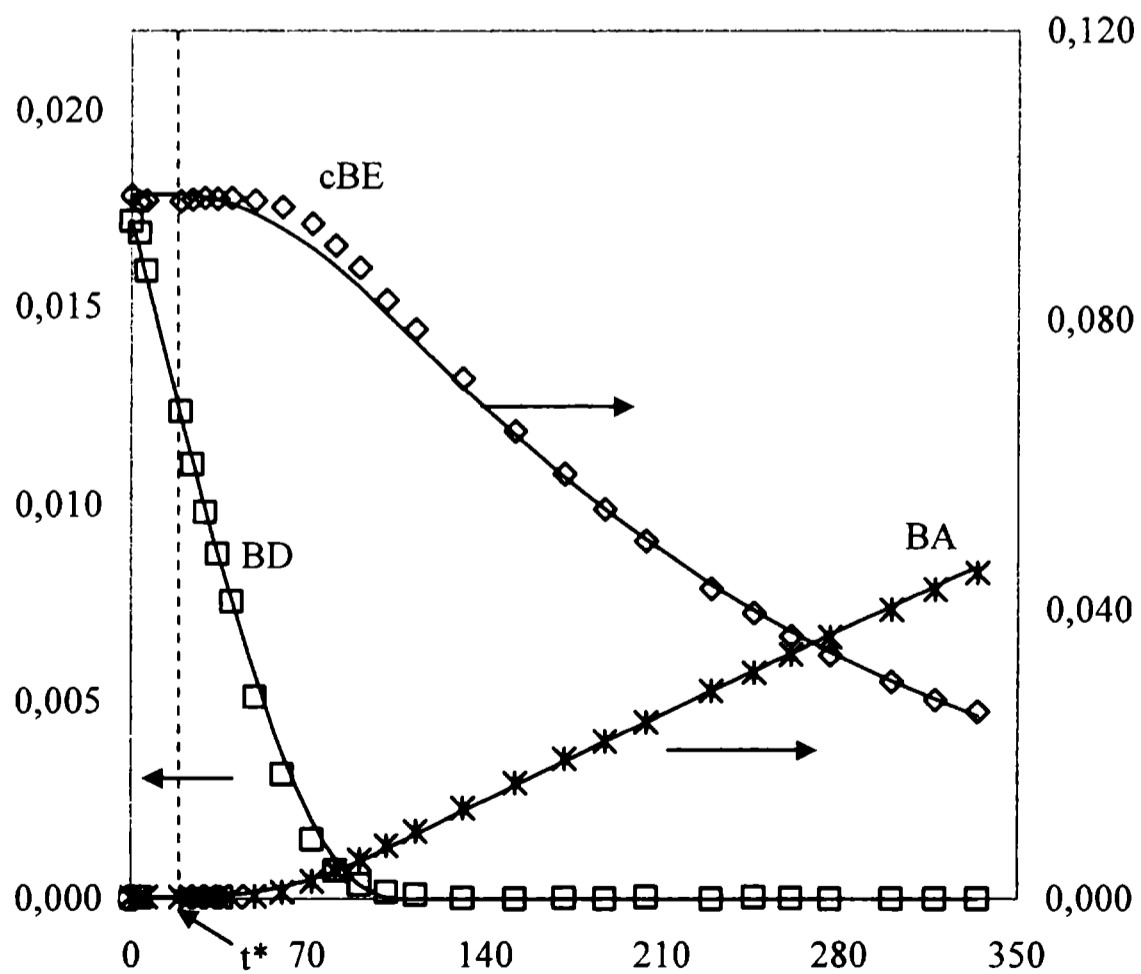


Fig. A.6a: Variación de la fracción molar de BD, cBE y BA en función del tiempo. BD y cBE como reactivos iniciales. Ensayo 6, Tabla 3.

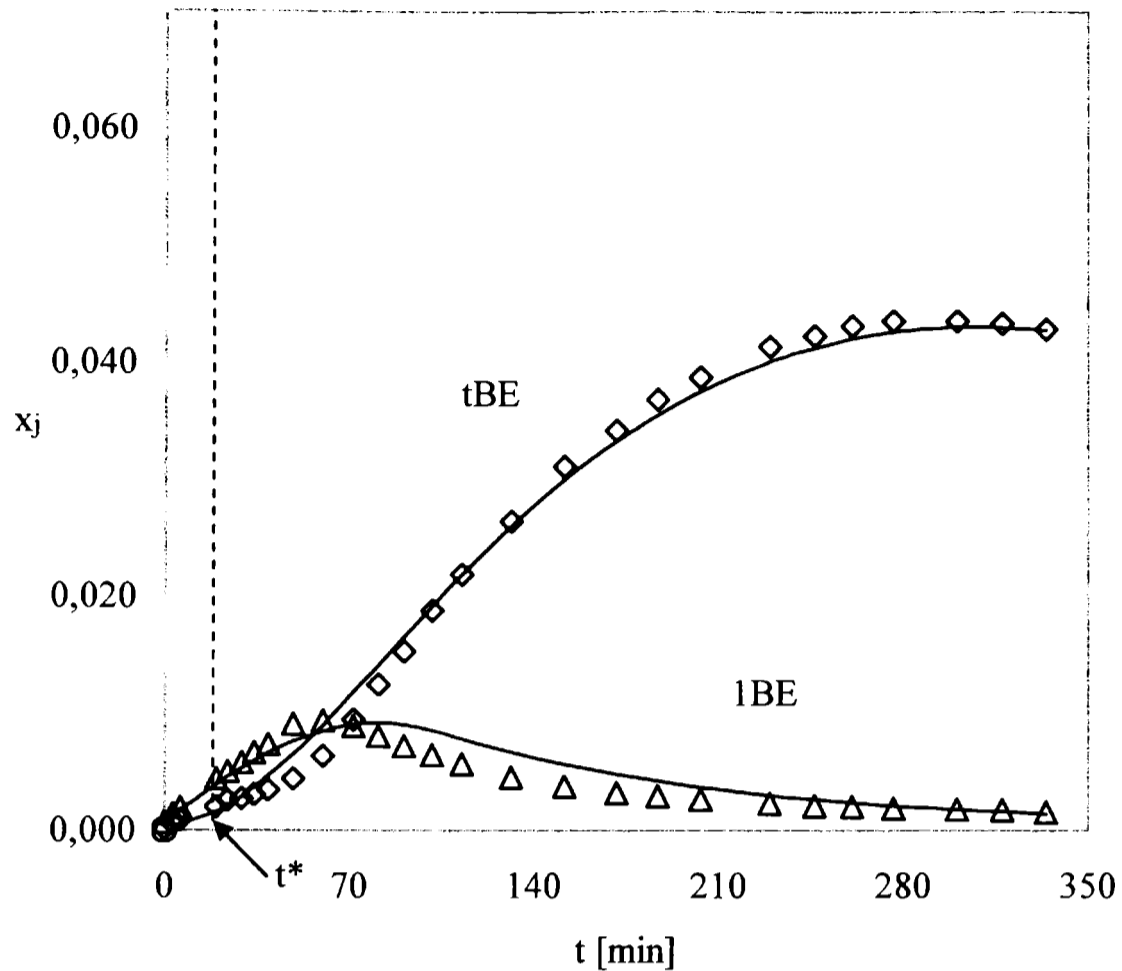


Fig. A.6b: Variación de la fracción molar de 1BE y tBE en función del tiempo. BD y cBE como reactivos iniciales. Ensayo 6, Tabla 3.

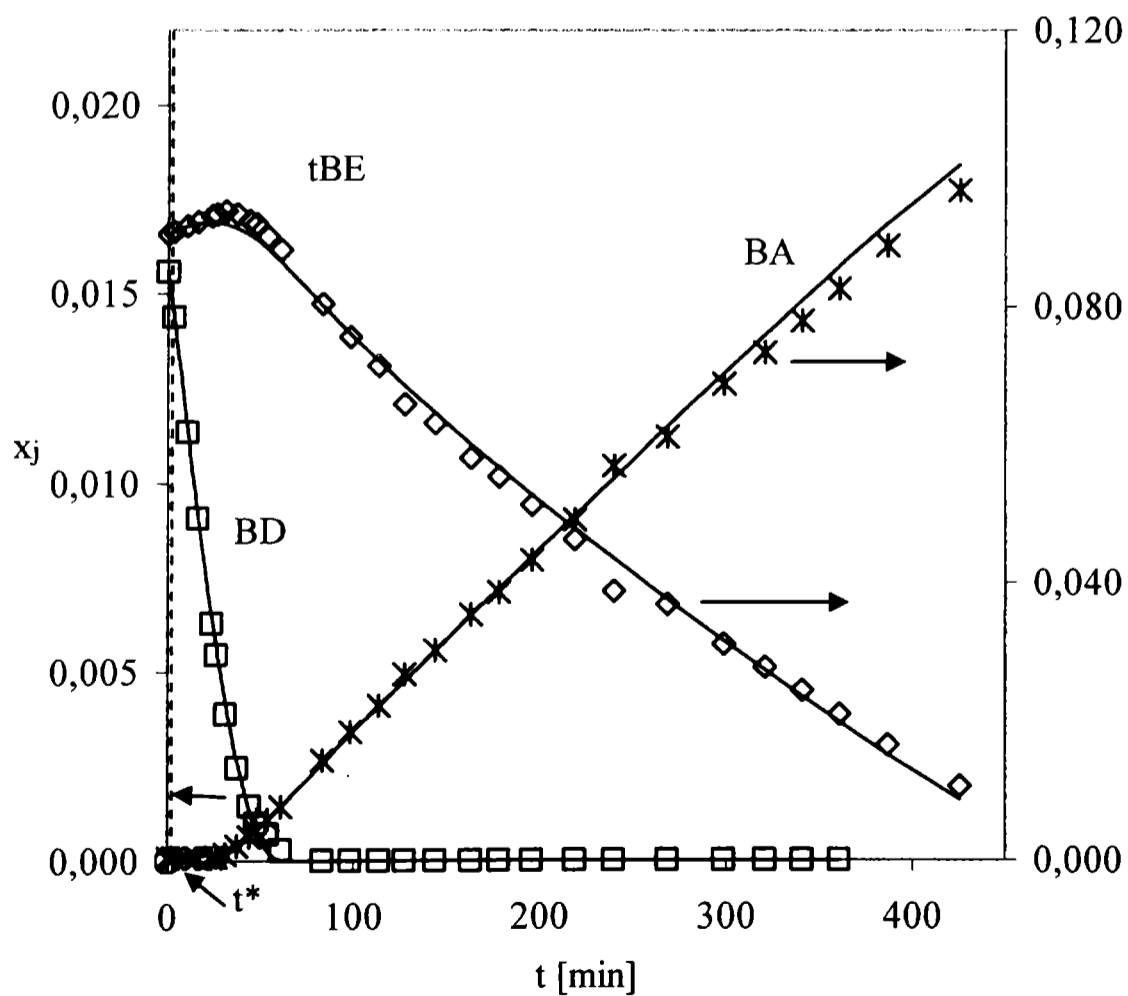


Fig. A.7a: Variación de la fracción molar de BD, tBE y BA en función del tiempo. BD y tBE como reactivos iniciales. Ensayo 7, Tabla 3.

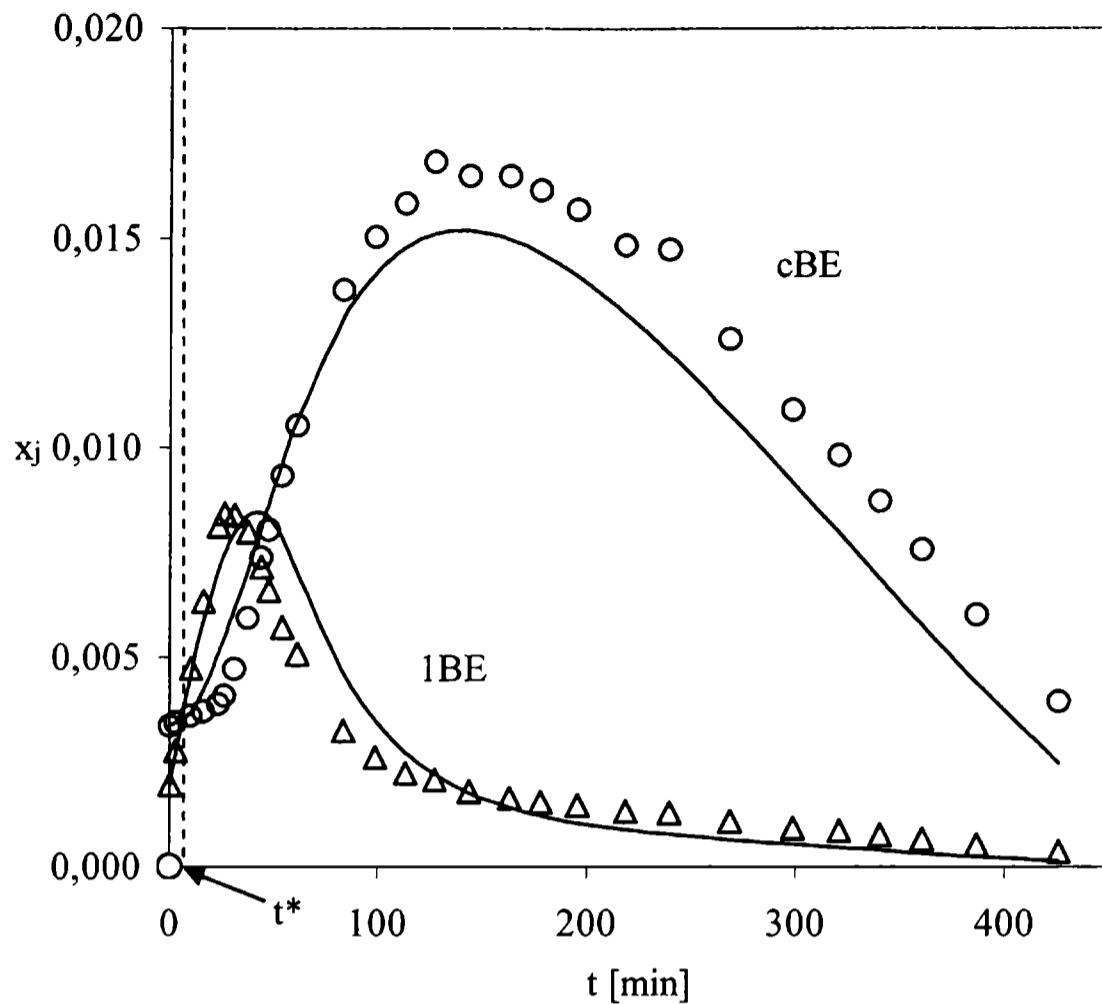


Fig. A.7b: Variación de la fracción molar de 1BE y cBE en función del tiempo. BD y tBE como reactivos iniciales. Ensayo 7, Tabla 3.

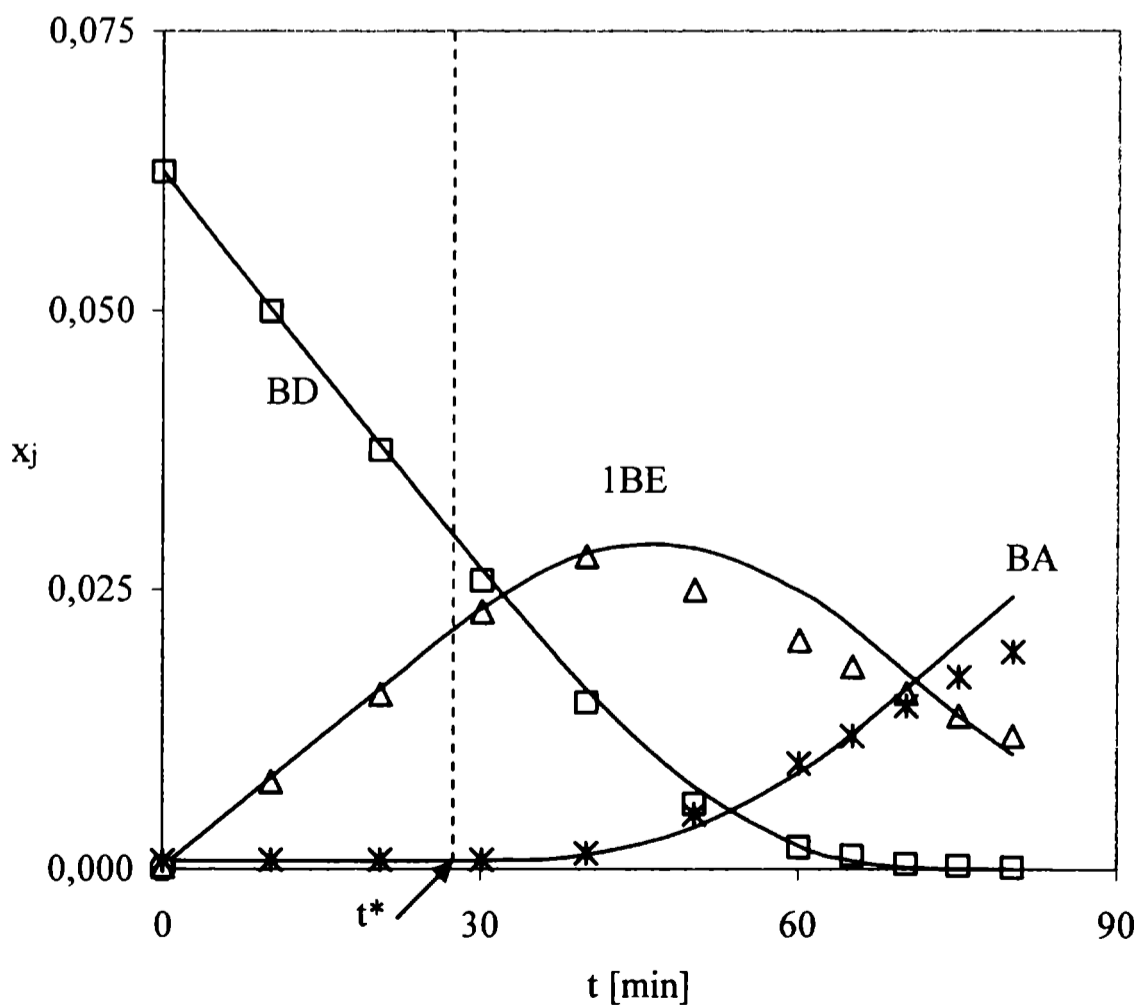


Fig. A.8a: Variación de la fracción molar de BD, 1BE y BA en función del tiempo. BD como único reactivo inicial. Ensayo 8, Tabla 3.

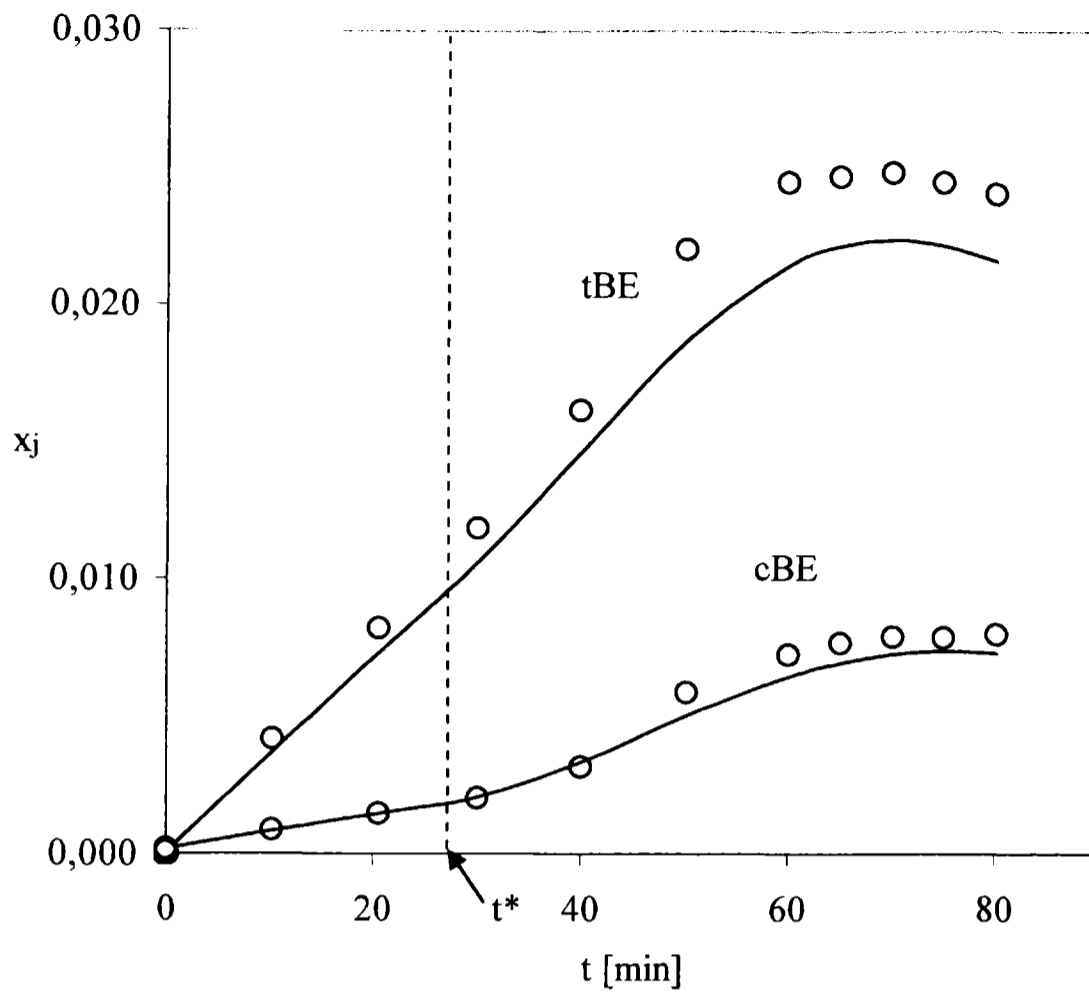


Fig. A.8b: Variación de la fracción molar de cBE y tBE en función del tiempo. BD como único reactivo inicial. Ensayo 8, Tabla 3.

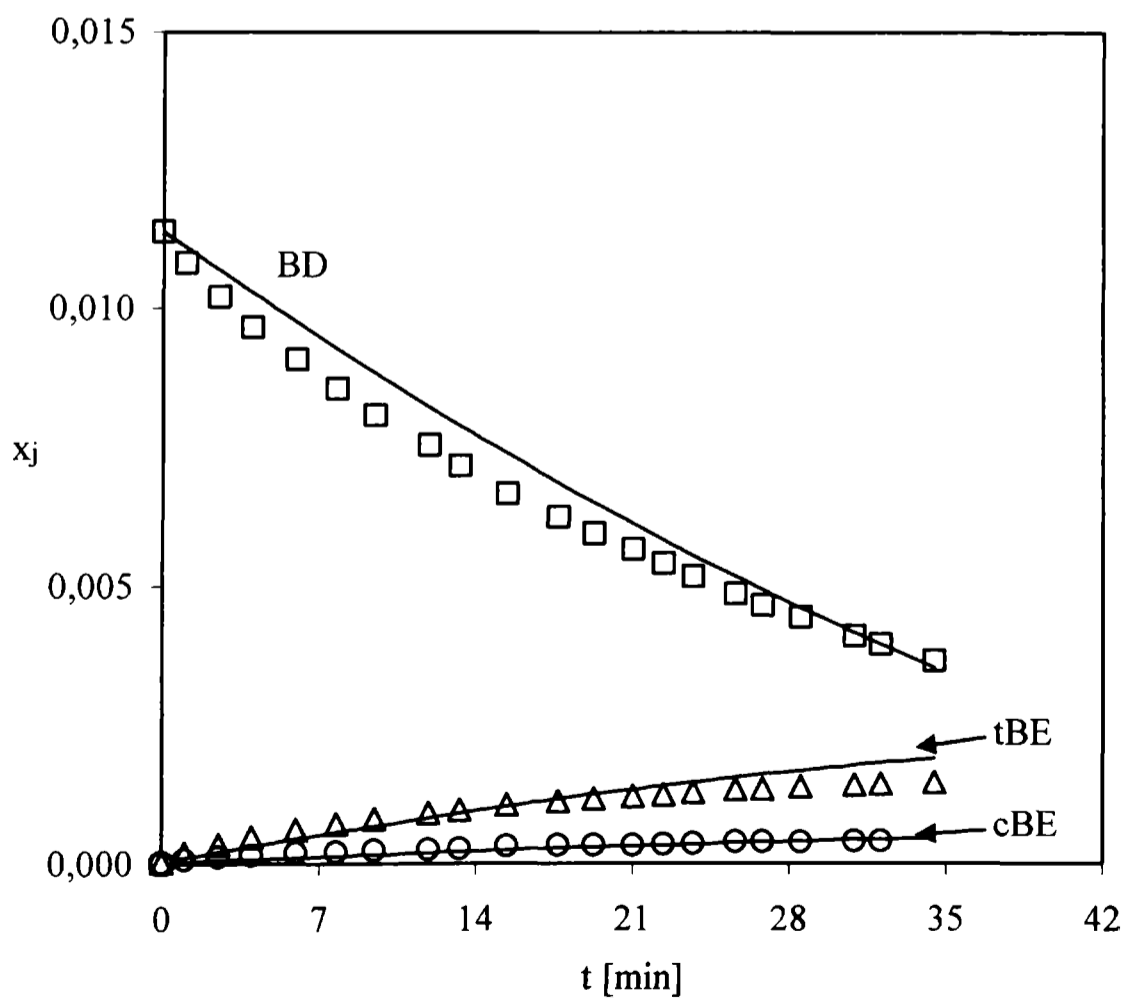


Fig. A.9a: Variación de la fracción molar de BD, cBE y tBE en función del tiempo. BD como único reactivo inicial. Ensayo 9, Tabla 3.

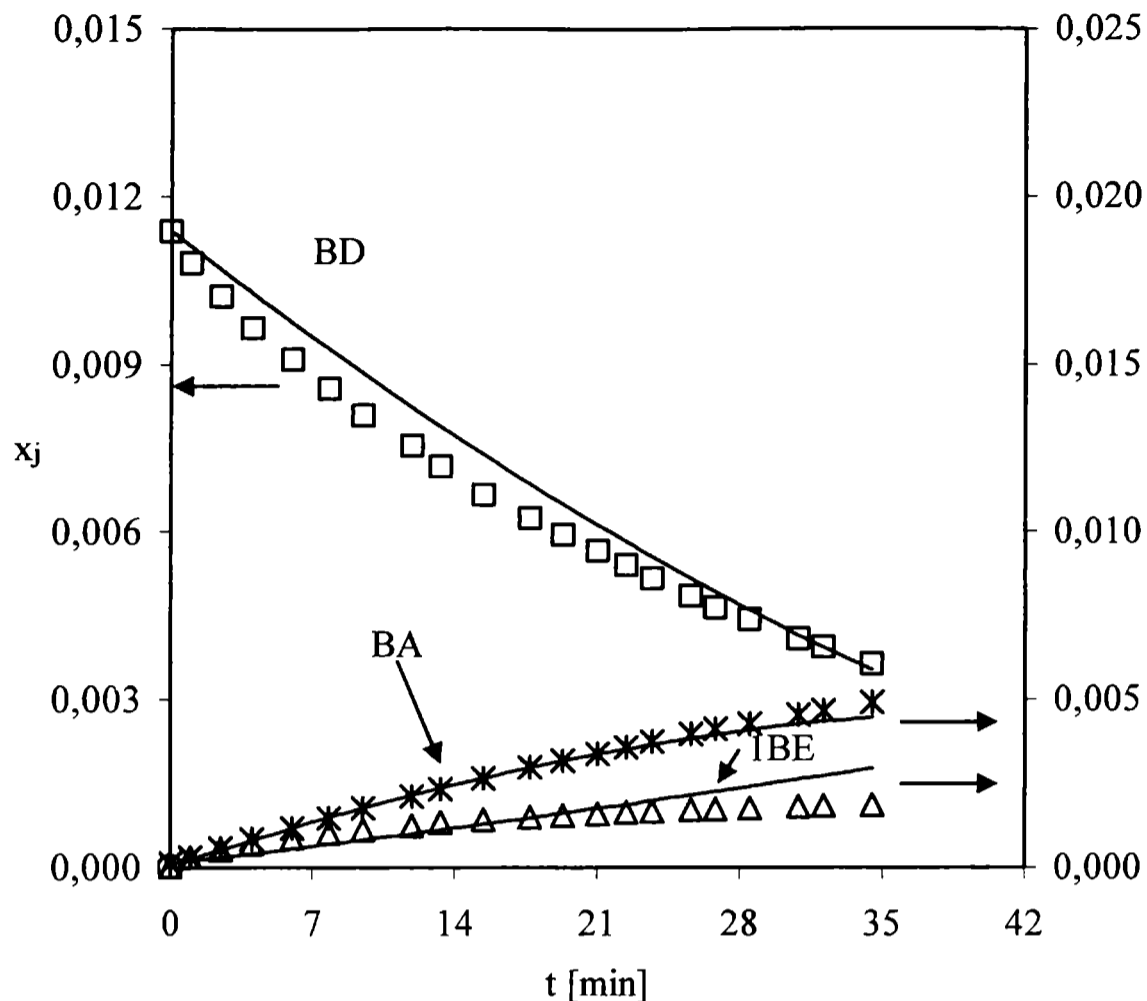


Fig. A.9b: Variación de la fracción molar de BA y 1BE en función del tiempo. BD como único reactivo inicial. Ensayo 9, Tabla 3.

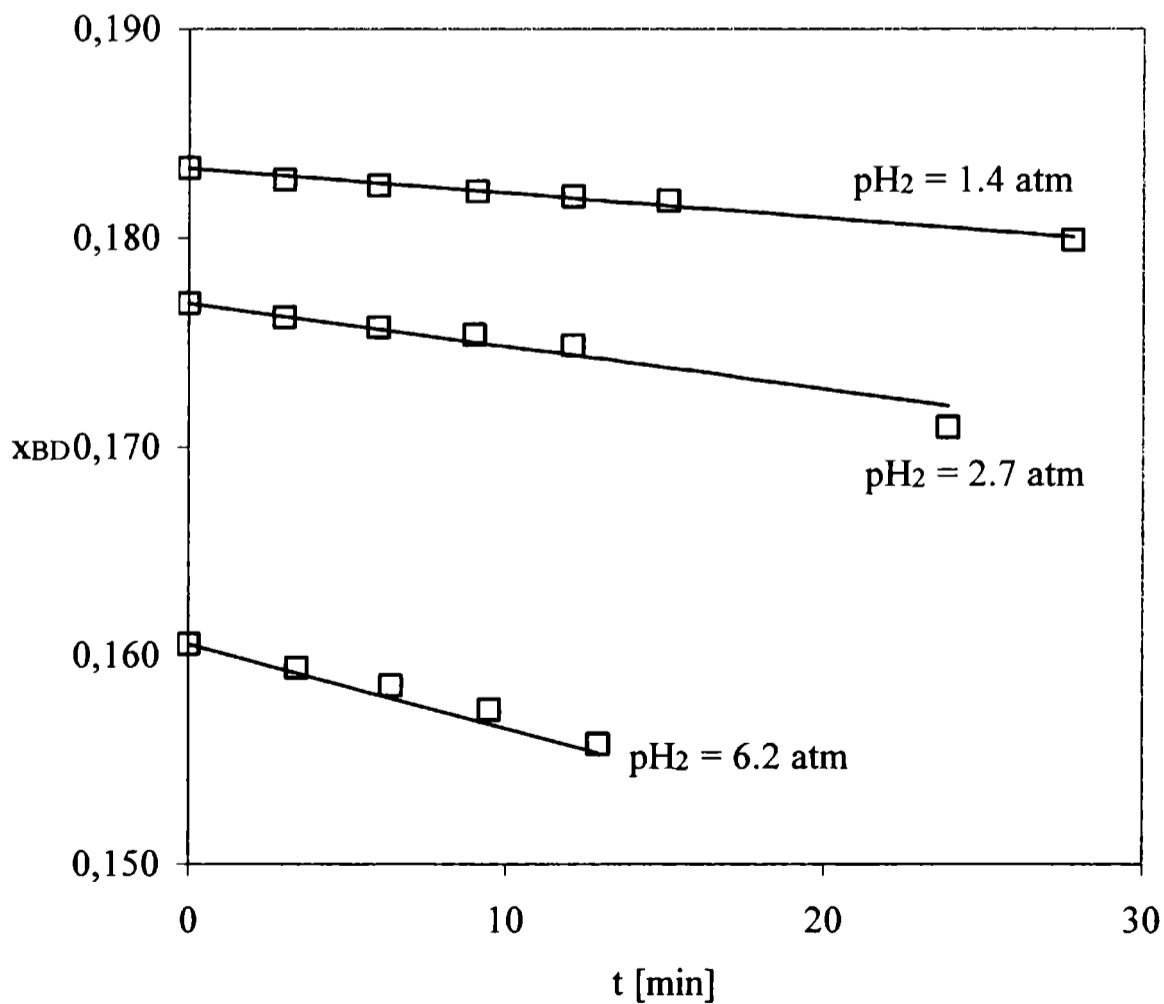


Fig. A.10a: Variación de la fracción molar de BD en función del tiempo para distintas presiones parciales de H_2 durante el ensayo. Ensayo 10, Tabla 3.

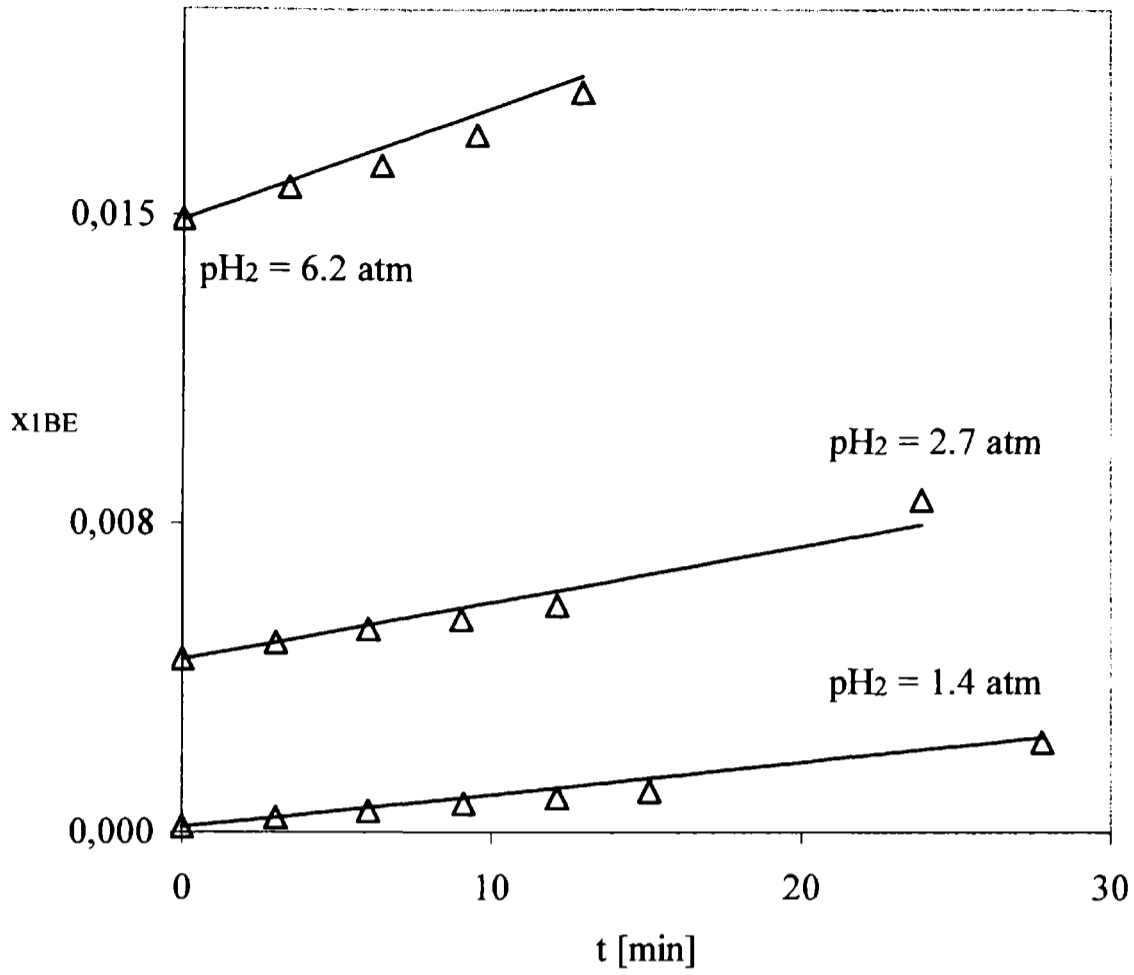


Fig. A.10b: Variación de la fracción molar de 1BE en función del tiempo para distintas presiones parciales de H₂ durante el ensayo. Ensayo 10, Tabla 3.

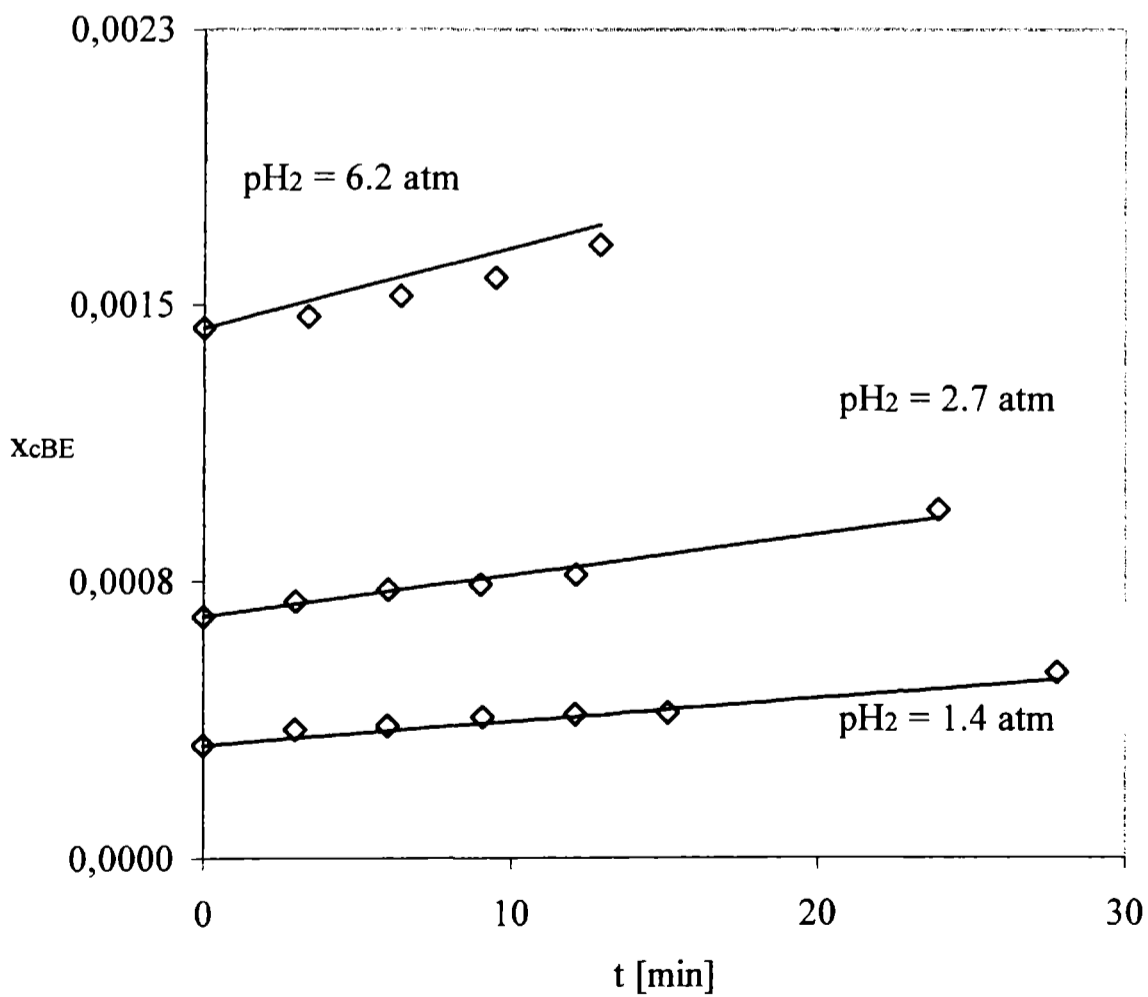


Fig. A.10c: Variación de la fracción molar de cBE en función del tiempo para distintas presiones parciales de H₂ durante el ensayo. Ensayo 10, Tabla 3.

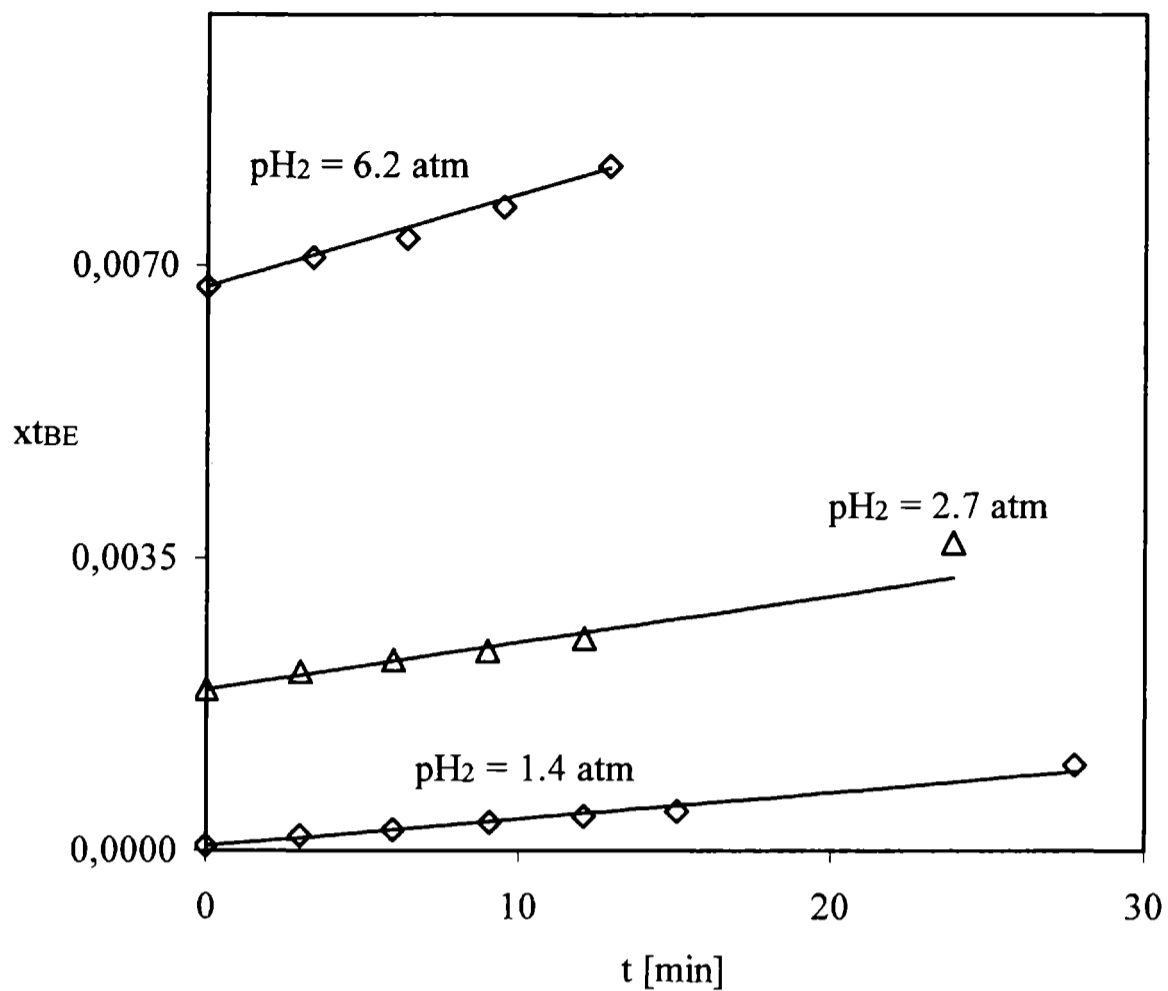


Fig. A.10d: Variación de la fracción molar de tBE en función del tiempo para distintas presiones parciales de H_2 durante el ensayo. Ensayo 10, Tabla 3.

CAPÍTULO VI

ANÁLISIS DE REGRESIÓN DEL SISTEMA REACTIVO "A".

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentará el análisis cuantitativo de un conjunto de ensayos cinéticos practicados sobre el catalizador comercial descrito en el Capítulo II, sección 2.3, Tabla 1, a distintas temperaturas y presiones. La base experimental sobre la cual se realizará el análisis incluye al BY como reactivo insaturado inicial.

El objetivo principal es evaluar la aplicabilidad de los modelos cinéticos presentados en el Capítulo IV.

Los datos experimentales obtenidos presentaron dificultad para la regresión conjunta de los mismos en todo el intervalo de tiempos de reacción. Esto se debe quizás a la forma que toma, orden negativo respecto del BY, la expresión cinética cuando se encuentra presente el BY. Esto condujo a una estrategia de regresión por etapas.

En una primera etapa, se trabajará en la zona de bajos tiempos de reacción (altas concentraciones de BY), cuando se verifica un orden de reacción negativo del BY (cercano a -1), el reactivo limitante es el H₂, siendo la única reacción que se produce la de hidrogenación del BY. En el Apéndice 1 se desarrolla la formulación resultante del acoplamiento reacción/difusión que incluye el efecto de las resistencias externas al transporte y permite la evaluación de la velocidad observada de reacción en forma analítica.

Seguidamente se tratará la zona de elevados tiempos de reacción, donde baja la concentración de BY y se convierte en el reactivo limitante. Se propone un tratamiento numérico que incluye la aparición de las reacciones de los n-butenos. La presentación de toda la formulación así como el procedimiento para su resolución se tratan en el Apéndice 2.

Finalmente, se vincularán los valores de los parámetros cinéticos hallados en ambos sistemas reactivos. Se realizará a tal fin un análisis de regresión de ensayos que involucraron a la totalidad de las reacciones en estudio, es decir el sistema reactivo "A" junto con el "B".

2. DESCRIPCIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES QUE INCLUYEN AL 1-BUTINO COMO REACTIVO INSATURADO INICIAL.

La base experimental para llevar adelante la regresión consistió en 216 condiciones experimentales pertenecientes a un conjunto de quince ensayos diferenciados por la composición inicial de la mezcla líquida, temperatura y la presión parcial de H₂, tal como se resume en la Tabla 1.

Tabla 1: Condiciones experimentales para los ensayos.

Ensayo No.	p _{H2} [atm]	T [°C]	x _{BY,o} [%]	x _{1BE,o} [%]	x _{BD,o} [%]	M _c [g]	V _{liq} [ml]
1	2.29	44	5,52	0	0	0.5051	119.8
2	3.02	44	7.88	0	0	0.5051	116.9
3	2.58	44	5.90	0	0	0.5051	120.1
4	1.86	44	3.70	0	0	0.2525	118.9
	2.99	44	2.51	0	0	0.2525	117.9
5	2.40	27	5.86	0	0	0.2525	116.1
	1.83	44	5.61	0	0	0.2525	115
	0.85	62	4.83	0	0	0.2525	115
6	7.82	44	5.63	0	0	0.2525	115
7	5.65	44	6.08	0	0	0.2525	115.1
8	2.36	44	6.10	0	0	0.5186	119.7
9	3.08	29	5.87	0	0	0.5186	111.7
10	2.66	38	5.80	0	0	0.5186	118.5
11	2.25	54	5.05	0	0	0.5186	121.2
12	1.59	44	6.62	0	0	0.9035	119.7
13	2.50	44	6.16	9.5	0	0.4945	127.4
14	1.47	44	1.99	0	5.69	0.9035	118.0
15	2.47	44	1.87	0	1.87	0.5060	118.0

El ensayo 5 de la Tabla 1 fue llevado adelante con la metodología de cambiar el nivel de temperatura durante el desarrollo de la reacción tal como fuera descripto (Capítulo III sección 5.4.). El objetivo específico fue la determinación de la energía de activación. Los ensayos 8, 9, 10 y 11 son cuatro ensayos de una misma serie, los cuales se realizaron con el mismo objetivo, determinar la energía de activación. De esta manera se obtuvieron datos experimentales a seis temperaturas distintas. En el ensayo 4 se trabajó a dos presiones parciales de H_2 diferentes empleando la metodología anteriormente descripta (Capítulo III, sección 5.4). El análisis cualitativo detallado de estos ensayos fue llevado a cabo en el Capítulo III.

3. ESTRATEGIA EMPLEADA EN EL ANÁLISIS DE REGRESIÓN.

La incorporación del BY como sustancia de partida (incluyendo o no al 1BE como reactivo inicial) para el sistema reactivo presentó un conjunto de particularidades que demandó una estrategia diferente en el análisis de regresión a la empleada cuando estaba presente el BD. Una somera discusión de estas particularidades permitirá comprender este cambio de estrategia.

- Los ensayos en los cuales se empleó BY no presentaron ningún tipo de desactivación. Esta característica es positiva, porque permite mayor flexibilidad para el diseño de los experimentos y no requiere del ajuste de un "coeficiente de actividad" para cada ensayo. No obstante, se debe establecer un criterio para evaluar la "actividad" en estos ensayos, respecto a los utilizados cuando se empleó BD como reactivo inicial, a efectos de obtener un conjunto de parámetros cinéticos consistentes para todo el esquema de reacciones de la Fig. 8 del Capítulo IV.
- Para la reacción de hidrogenación del BY, esquematizada en la Fig. 1, se seleccionó para la regresión de los datos experimentales, el mecanismo de reacción que postula la formación de dos especies superficiales para el BY: una constituida por una única molécula de BY adsorbida sobre un sitio activo de metal, especie activa, y la otra consistente en dos moléculas de BY y un sitio metálico, formando un complejo estable que resulta inactivo (Hub y Touroude, 1988 y Boitiaux *et al.* 1987b). Esta elección se basa en que las expresiones cinéticas derivadas de los restantes mecanismos propuestos en la bibliografía (Capítulo IV, sección 2) no representan las tendencias experimentales.

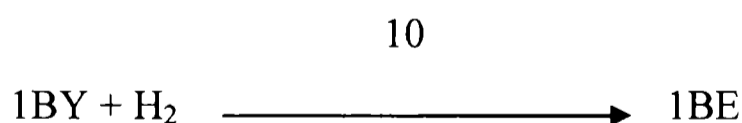


Fig. 1: Reacción de hidrogenación del BY.

La expresión de la velocidad de reacción derivada de los mecanismos propuestos (Capítulo IV, sección 3), es para la reacción 10:

$$r_{10} = k_{10} f_e \frac{K_{BY} y_{BY} y_{H_2}}{1 + K_{BY} y_{BY} (1 + K_{\eta} y_{BY}) + K_{1BE} y_{1BE}} \quad (1)$$

donde y_j es la fracción molar de la especie j en el interior de la pastilla de catalizador, K_{BY} es la constante de adsorción de la especie activa del BY, K_η es la constante de adsorción de la especie no reactiva del BY, k_{10} es el coeficiente cinético, f_e es el factor de actividad, y K_{1BE} es la constante de adsorción del 1BE. Se han ignorado los términos de inhibición del hidrógeno y la reacción se desarrolla en presencia del BY y 1BE solamente.

En este caso aparecen cuatro parámetros cinéticos y un factor de actividad que deben obtenerse de la regresión, k_{10} , K_η , K_{BY} , K_{1BE} y f_e . En realidad, como se vió en el Capítulo V sección 3.1, no es necesaria la evaluación individual de la constante K_{1BE} .

Si bien en el número de parámetros no es muy grande, se encuentran dos inconvenientes para su determinación. Por una parte, el método numérico que fuera empleado en el análisis del sistema reactivo "B" para evaluar los procesos de reacción-difusión en la capa activa de catalizador, presenta inestabilidad para algunas condiciones de trabajo, insumiendo grandes tiempos de procesamiento en la PC, o directamente no convergiendo, problemas que podemos atribuir a la forma que toma la expresión cinética cuando se encuentra presente el BY. Dicho cómputo es ejecutado por la subrutina VEL (Capítulo V, sección 2). Por otra parte, no resulta posible, utilizando BY solamente, evaluar confiablemente el parámetro (K_{BY}).

Teniendo en cuenta estas características, la estrategia adoptada es la de dividir el análisis de regresión en tres etapas, empleando diferentes ensayos y/o zonas de trabajo en cada una de ellas, a efectos de obtener los tres parámetros cinéticos y el factor de actividad del catalizador. De esta forma, en las dos primeras etapas, la evaluación de la velocidad de reacción observada se lleva adelante prescindiendo de la subrutina VEL.

En las secciones que siguen se profundizará la descripción de cada una de estas etapas.

4. ANÁLISIS DE REGRESIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES EN LA ZONA EN DONDE EL HIDRÓGENO ES EL REACTIVO LIMITANTE. OBTENCIÓN DEL PARÁMETRO ($f_e k_{10}/K_\eta$).

En esta etapa del análisis, se emplean los ensayos del 1 al 13 de la Tabla 1 en los que el BY es incluido como reactivo insaturado desde el inicio de reacción (con o sin la presencia adicional del 1BE como reactivo en el arranque de la reacción). Se analiza la zona de reacción donde $t < t^*$, de forma que las concentraciones del BY son suficientemente altas respecto a las del H_2 como para que este último sea el reactivo limitante (Capítulo III, sección 3). En estas condiciones se verifica:

$$D_{H_2}y_{H_2}^s < D_{BY}y_{BY}^s \quad (2)$$

donde y_j^s la fracción molar de la sustancia j en la superficie externa de la pastilla catalítica. En estas circunstancias la única reacción que se verifica es la reacción de hidrogenación del BY, esquematizada en la Fig. 1.

4.1. Modelo cinético.

Como la superficie catalítica está prácticamente cubierta por las especies de BY, la función de inhibición resulta en la ec. (1): $K_{BY}y_{BY}(1+K_\eta y_{BY})$. Si la especie de BY no reactiva está tan fuertemente adsorbida, como se comprobará en las secciones siguientes, de manera que $K_\eta y_{BY} \gg 1$, entonces la ec. (1) se puede simplificar a:

$$r_{10} = \frac{(k_{10}f_e/K_\eta) y_{H_2}}{y_{BY}} \quad (3)$$

expresión de primer orden en el H_2 y de orden (-1) en el BY, tal como lo indica la evidencia experimental. En estas condiciones, la relación $(k_{10}f_e/K_\eta)$ resulta el único parámetro evaluable.

4.2. Evaluación de la velocidad de reacción observada.

El catalizador en estudio presenta significativas resistencias difusionales internas (Capítulo III), por lo que es necesario vincular las reacciones superficiales (a través del modelo cinético) con los procesos de transporte en el interior de los poros. En el Apéndice 1 se desarrolla la formulación correspondiente al acoplamiento reacción/difusión del cual resulta una expresión analítica para la velocidad observada de reacción, R_{10} . Este tratamiento permite dejar de lado el empleo de la subrutina VEL (Capítulo V sección 2) que resuelve, numéricamente, las ecuaciones de conservación en el interior de la capa activa, con enormes requerimientos de tiempos de procesamiento en PC. El efecto de las resistencias externas al transporte de materia está incluido en la formulación.

4.3. Análisis de regresión.

Cuando los resultados experimentales consisten en la medición de una única variable (una única respuesta, en nuestro caso la fracción molar del BY), el determinante de la matriz de errores Σ (Capítulo V, sección 2) que es la función objetivo a minimizar en el análisis de regresión, se reduce al procedimiento conocido como *cuadrados mínimos*.

En consecuencia, la función objetivo puede expresarse según:

$$FO(\mathcal{P}) = \min \sum (x_{BY}^{obs} - x_{BY}(\mathcal{P}))^2 \quad (4)$$

donde x_{BY}^{obs} representa el valor observado en los ensayos, $x_{BY}(\mathcal{P})$ corresponde al valor resultante de aplicar el modelo, ambos en el seno de la fase fluida, y \mathcal{P} es el conjunto de parámetros cinéticos. El empleo de la subrutina GREG (Capítulo V, sección 2), que genera la matriz de covarianzas y minimiza la función objetivo, permite obtener los parámetros óptimos.

Expresando $(k_{10}f_e/K_\eta)$ de la ec. (3), en función de la ley de Arrhenius,

$$(k_{10}f_e/K_\eta) = A \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \quad (5)$$

los parámetros cinéticos \mathcal{P} son la energía de activación, E_a , y el factor de frecuencia, A .

Sin embargo, a los fines de la regresión es conveniente expresar $(k_{10}f_e/K_\eta)$ como:

$$(k_{10}f_e/K_\eta) = (k_{10}f_e/K_\eta) \Big|_{(T_{\text{ref}})} \exp \left[\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (6)$$

para evitar la significativa correlación entre los parámetros de la ley de Arrhenius (Box, 1960). Se ha elegido $T_{\text{ref}} = 44$ °C, que es la temperatura a la que se realizaron la mayoría de los ensayos.

En consecuencia los parámetros cinéticos comprendidos en \mathcal{P} son E_a y $(k_{10}f_e/K_\eta) \Big|_{(T_{\text{ref}})}$.

Dado que nuestro interés reside en obtener una dependencia exclusiva de la función objetivo con los parámetros cinéticos, $\mathcal{P} (E_a, (k_{10}f_e/K_\eta) \Big|_{(T_{\text{ref}})})$, debemos encontrar una expresión de $x_{\text{BY}}(\mathcal{P})$.

La formulación del balance de materia en el sistema para el BY, como fuera planteado en el Capítulo IV, sección 5, responde a:

$$-N_T \frac{dx_{\text{BY}}}{dt} = M_c R_{10} \quad (7)$$

La integración de la ec. (7) permite obtener las estimaciones del modelo, $x_{\text{BY}}(\mathcal{P})$, para los distintos tiempos de reacción. A tal fin se emplea la subrutina DDASAC (Capítulo V, sección 2). Los valores instantáneos de la velocidad de reacción observada, R_{10} , se calculan a partir de la resolución de las ecs. (A.16) y (A.17) del Apéndice 1 mediante la subrutina DDASAC, tal como allí se describe.

4.4. Resultados del análisis de regresión.

En la Fig. 2 se representa para el ensayo 1 la evolución de la composición experimental, con símbolos, y la estimación provista por el modelo regresionado, con curvas continuas. Se

incluye adicionalmente los datos experimentales correspondientes al 1BE y al BA. Como se puede observar el ajuste obtenido reproduce satisfactoriamente los datos experimentales. El resto de las figuras de los ensayos de la Tabla 1 son mostradas en el Apéndice 3 con similar calidad de ajuste por parte del modelo regresionado.

Otra apreciación sobre las bondades del ajuste se visualiza en la Fig. 3 donde se presenta el *parity-plot* para los ensayos 1 al 13 de la Tabla 1. No se aprecian desviaciones sistemáticas entre las concentraciones de BY experimentales y las predichas por el modelo.

Los valores óptimos de los parámetros cinéticos estimados fueron $(k_{10}f_e/K_\eta)|_{(T_{ref})} = 4.64 \pm 0.10 \text{ mol / (kg}_{\text{catalizador}} \text{ s)}$ y $E_a = (1.55 \pm 0.06)10^4 \text{ cal/mol}$.

El error relativo global, definido como el promedio de los valores absolutos de los errores relativos individuales entre las estimaciones del modelo y los resultados experimentales, resulta $\mathcal{E} = 2.1 \%$.

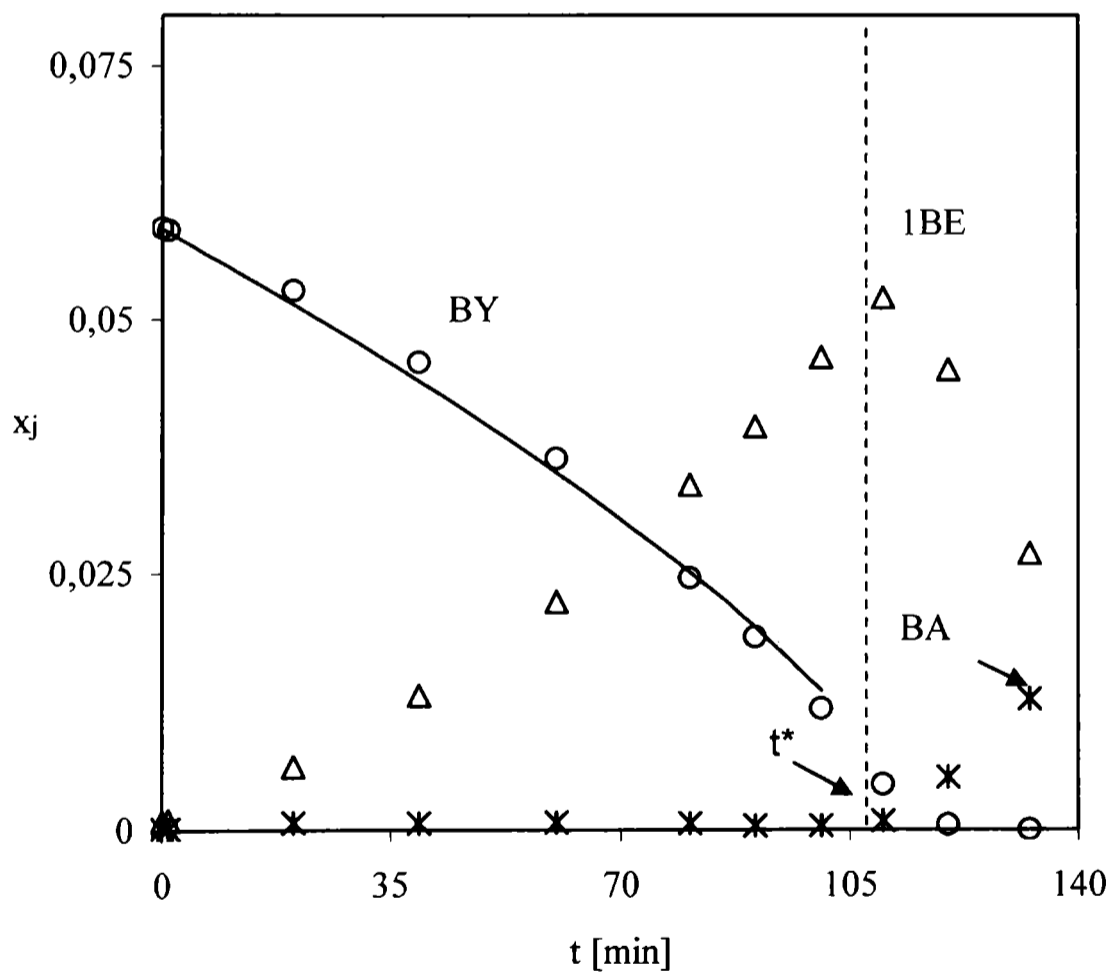


Fig.2. Variación de las fracciones molares de BY, 1BE y BA en función del tiempo. Ensayo 1.

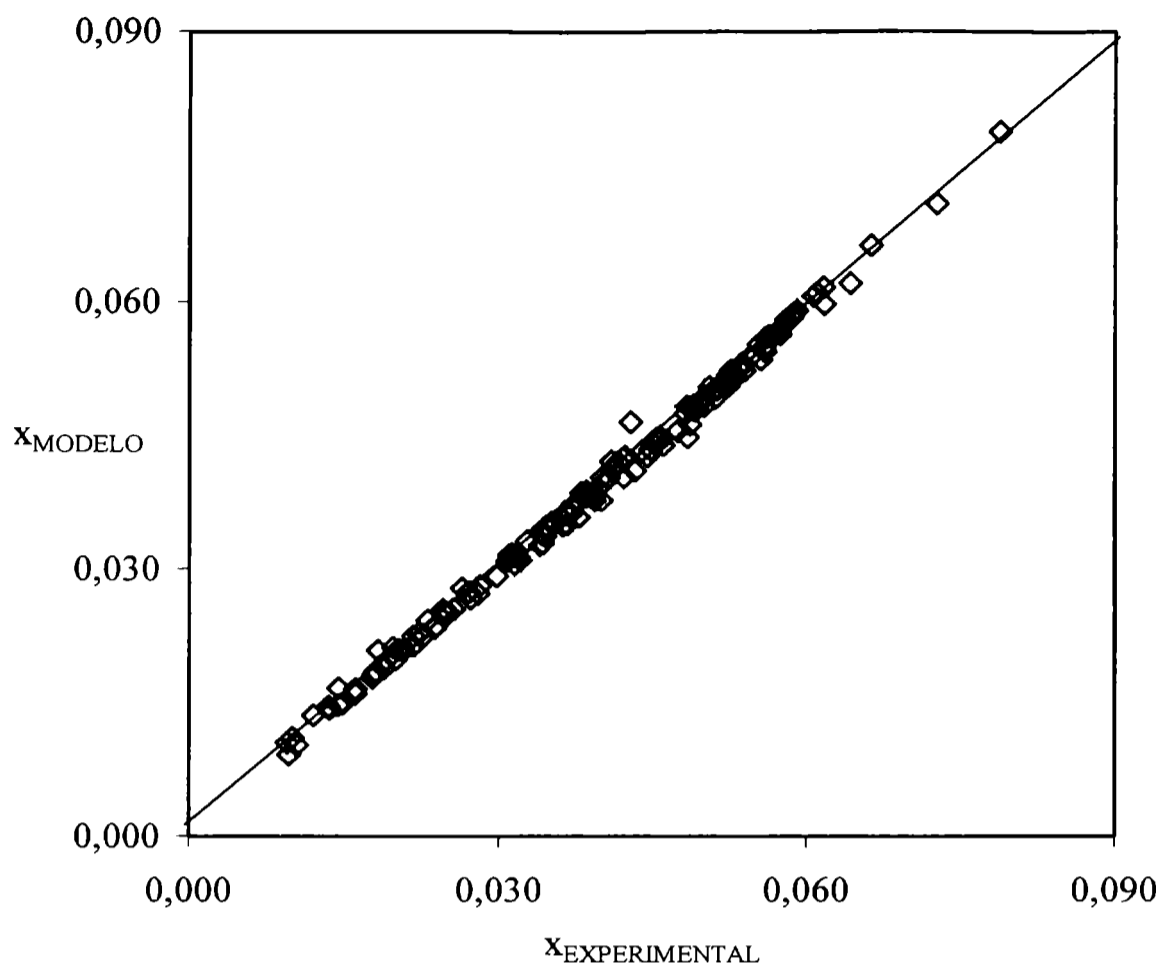


Fig. 3: Valores de concentración de BY predichos por el modelo vs. valores experimentales para $t < t^*$. Ensayos 1 al 13.

Debe mencionarse que estos ensayos se desarrollaron todos con la misma actividad, a pesar de corresponder a distintas series o distintos ensayos de una misma serie. Esta constancia de actividad entre los diferentes ensayos difiere al observado cuando se trabajó sobre el sistema reactivo "B". Esto en principio nos llevaría a pensar que podemos atribuir el fenómeno de desactivación a la presencia de la sustancia adicionada, terc-butil catecol, al BD cuando es almacenado en tubos para su comercialización (Capítulo III, sección 5).

De la observación de la Fig. 2 o algunas de las figuras del Apéndice 3, surge una menor curvatura para los valores provistos por el modelo respecto a los valores experimentales. Esto estaría indicando un orden de reacción para el BY que pareciera ser aún menor que el propuesto en la expresión cinética. Se llevó adelante entonces un análisis de regresión, basado sólo en los ensayos realizados a la temperatura de referencia (44 °C) con el fin de verificar los órdenes de reacción del H_2 y el BY. Con esta finalidad se empleó la expresión cinética:

$$r_{10} = \frac{(k_{10} f_e / K_\eta) y_{H_2}^m}{y_{BY}^n} \quad (8)$$

El análisis de regresión predice para este caso $m = 0.92 \pm 0.05$ y $n = 1.11 \pm 0.08$. Estos resultados confirman que la expresión cinética mecanística empleada (ec. 3) predice órdenes de reacción muy aproximados a los de la cinética empírica (ec. 8).

4.5. Efectos difusionales.

Como ya fuera comentado se previó la existencia de importantes limitaciones difusionales en el interior de la capa activa del catalizador ensayado. Para dar una idea de la magnitud de dicho efecto, tomaremos como ejemplo el punto experimental inmediatamente anterior al tiempo de reacción $t = t^*$ del ensayo 13 (Fig. A.12, Apéndice 3). Éste fue realizado a 44°C y $p_{\text{H}_2} = 2.50$ atm. El valor obtenido del factor de efectividad interno para el consumo de BY, resulta $\eta_i = 0.0347$. De mucha menor envergadura es el efecto de la resistencia de la película de líquido. La contribución de la resistencia en la película líquida a la resistencia global, $1/\eta$, aumenta con el incremento del nivel de temperatura y de la razón $x_{\text{H}_2}/x_{\text{BY}}$. De este modo la influencia más significativa de la resistencia en la película líquida la encontramos en el ensayo 11 (Fig. A.10, Apéndice 3) que fue realizado a 54°C y $p_{\text{H}_2} = 2.17$ atm, resultando valores de $\eta = 0.014$ y $\eta_i = 0.018$ en el punto experimental inmediatamente anterior al tiempo de reacción $t = t^*$.

Los valores de η fueron siempre menores que 0.15, por lo que siempre se operó en condiciones de régimen límite.

5. ANÁLISIS DE REGRESIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES EN LA ZONA EN DONDE EL BY ES EL REACTIVO LIMITANTE. OBTENCIÓN DEL PARÁMETRO K_η .

En esta etapa del análisis de regresión, se emplearon los ensayos 1 al 3 y del 6 al 13 de la Tabla 1 en los que el BY aparece como reactivo insaturado inicial junto o sin la presencia del 1BE. No se incluyen en el análisis los ensayos 4 y 5 debido a que los mismos se desarrollaron sólo hasta valores de $t < t^*$. Como fuera indicado en la etapa tratada en la sección anterior, donde el H_2 era el reactivo limitante, la fuerte adsorción de BY inhibía cualquier otra reacción fuera de su propia hidrogenación. En cambio en esta etapa cuando el reactivo limitante es el BY, para $t > t^*$, en el interior de la capa activa hay H_2 en exceso. Puesto que en dicha zona ya no hay BY, el 1BE será capaz de adsorberse y reaccionar con el H_2 en exceso. Este fenómeno modifica el análisis de los datos experimentales.

En efecto, cuando $t > t^*$, el consumo de H_2 estará dado por el consumo de BY más el debido a la hidrogenación de los butenos en el interior de la capa activa. Por otra parte, la concentración de BY disminuye hasta cero en la capa activa y no se conservará el orden de reacción (-1) del caso $t < t^*$.

5.1. Modelo cinético.

Las condiciones experimentales bajo las cuales el BY es el reactivo limitante (Capítulo III, sección 3), son:

$$D_{H_2}y_{H_2}^s > D_{BY}y_{BY}^s \quad (9)$$

A partir de la expresión (1) asumiremos que la capacidad de adsorción del BY es tan fuerte que aún a muy baja concentración se continúa cumpliendo que $1 + K_{1BE}y_{1BE} \ll K_{BY}y_{BY}(1 + K_\eta y_{BY})$. Sin embargo a diferencia del caso $t < t^*$ removeremos la suposición $1 \ll K_\eta y_{BY}$ en consideración a los bajos valores de y_{BY} . La expresión resultante en esta situación es

$$r_{10} = \frac{k_{10}f_e}{1 + K_\eta y_{BY}} y_{H_2} = \frac{(k_{10}f_e/K_\eta)}{1/K_\eta + y_{BY}} y_{H_2}$$

Esta expresión, que establece órdenes de reacción entre 0 y -1 para el BY, será válida en la medida que $y_{BY} \neq 0$. Cuando $y_{BY} = 0$ se estipula $r_{10} = 0$, por lo que en definitiva la definición correcta para r_{10} debe incluir un escalón:

$$r_{10} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{(k_{10}f_e/K_\eta)}{1/K_\eta + y_{BY}} y_{H_2}, \text{ si } y_{BY} > 0 \\ 0, \text{ si } y_{BY} = 0 \end{array} \right\} \quad (10)$$

Para poner en evidencia el parámetro K_η es necesario disponer de las condiciones experimentales en las que la concentración del BY es convenientemente baja, condición que se cumple para $t > t^*$ y de la cual resulta la ec. (10).

5.2. Evaluación de la velocidad de reacción observada.

Como se mencionara, cuando $t > t^*$, ya no es posible obtener una expresión analítica para la velocidad de reacción observada del BY. Tampoco puede utilizarse la subrutina VEL con la que se analizó el sistema reactivo "B", puesto que en esta zona el programa no converge. Hubo entonces que plantear una metodología diferente incluyendo, además de la reacción del BY, la aparición de las reacciones de los butenos. La vinculación de las reacciones superficiales (a través del modelo cinético) con los efectos difusionales en el medio poroso se trata en el Apéndice 2, donde se desarrolla la formulación así como el procedimiento para su resolución. Esto permite la obtención de valores instantáneos de velocidad observada de reacción provistos por el modelo. En el planteo está incluido el efecto de las resistencias externas al transporte.

5.3. Análisis de regresión.

Se emplea la expresión cinética simplificada ec. (10), utilizándose los valores previamente obtenidos de los parámetros cinéticos $(k_{10}f_e/K_\eta)|_{(T_{ref})}$ y E_a (sección 3). De esta

forma, será posible obtener en forma individual K_η y, con la información disponible de la etapa anterior, $k_{10} f_e$.

La expresión para estimar la dependencia de la constante de adsorción del complejo inactivo del BY con la temperatura, $K_\eta(T)$, a los fines de la regresión es:

$$K_\eta(T) = K_\eta(T_{ref}) \exp \left[\frac{-\Delta H_{ads}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (11)$$

donde T es la temperatura propia de cada ensayo, $T_{ref} = 317 \text{ °K}$ (44 °C) fue elegida ya que es el valor de temperatura para la cual se tiene la mayor cantidad de datos experimentales y ΔH_{ads} es la entalpía de adsorción.

La estimación de K_η se realizó mediante el Método de Mínimos cuadrados. Para ello, los valores predichos por el modelo de x_{BY} se obtuvieron integrando la ecuación de conservación del sistema reactivo, ec. (7), para diferentes valores de prueba de K_η .

La evaluación de los valores instantáneos de R_{10} en la ec. (7) se hace resolviendo las ecs. (A.5) y (A.6) del Apéndice 2, tal como allí se describe.

Las ecs. (7), (A.5) y (A.6) se integraron empleando códigos de la biblioteca de subprogramas IMSL Fortran 90 MP Library 3.0 de Digital Visual Fortran 6.0.

5.3.1. Resultados de la regresión de los datos experimentales.

En las Figs. 4 y 5, correspondientes a los ensayos 6 y 7 de la Tabla 1, se muestra la variación de la composición del BY según el modelo regresionado para la zona $t > t^*$, representado por las líneas continuas, y por símbolos según los datos experimentales. En el Apéndice 4 se encuentran representadas las figuras para el resto de los ensayos de la Tabla 1. Se incluye adicionalmente en las figuras los datos experimentales correspondientes al 1BE y al BA.

En las figuras aparecen los valores t^* a partir de donde se obtuvieron las estimaciones de composición predichas por el modelo. Se exhiben en esta zona las reacciones de los butenos con la consecuente producción de BA.

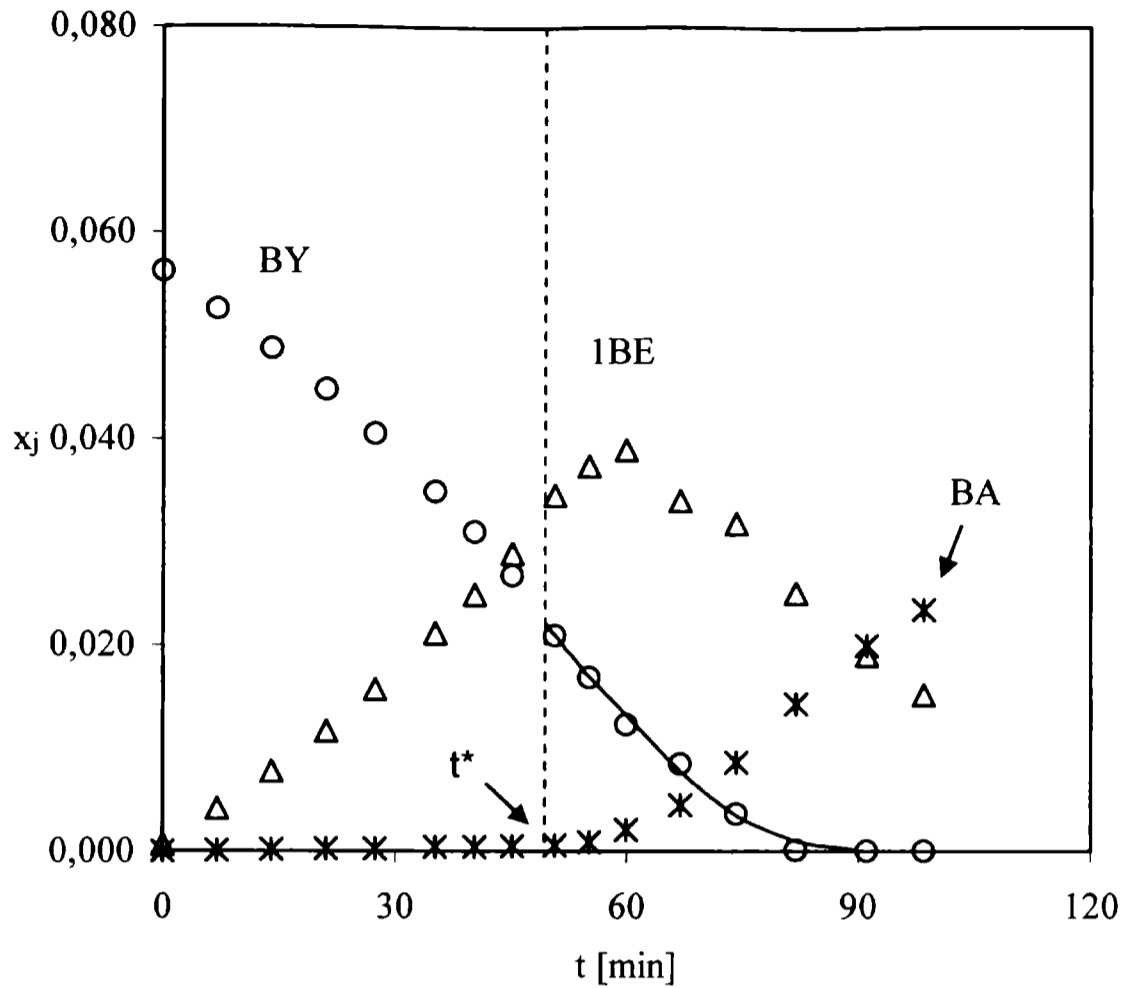


Fig. 4: Variación de las fracciones molares de BY, 1BE y BA en función del tiempo. Ensayo 6 de la Tabla 1.

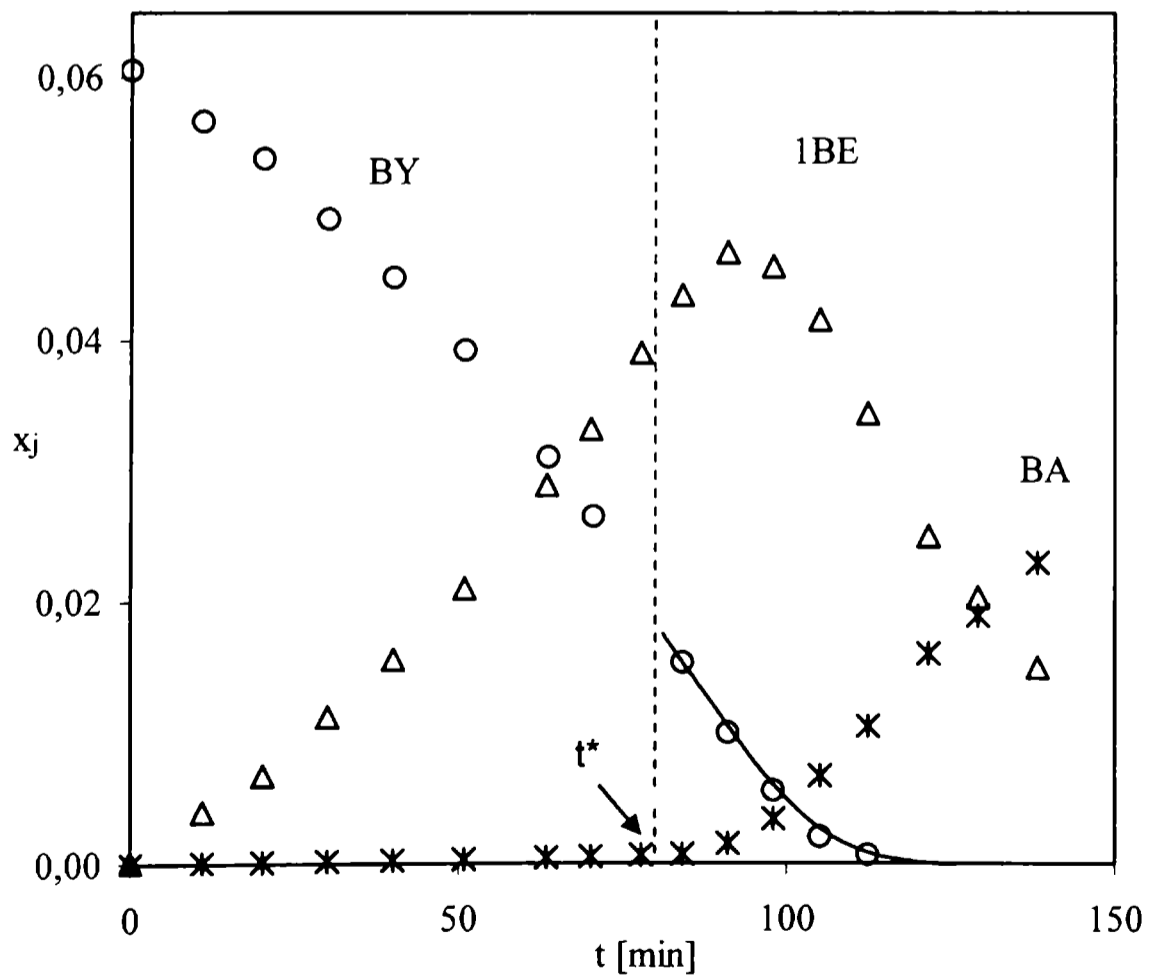


Fig. 5: Variación de las fracciones molares de BY, 1BE y BA en función del tiempo. Ensayo 7 de la Tabla 1.

En la Fig. 6 se comparan los valores de concentración de BY predichos por el modelo con los datos experimentales para el total de ensayos realizados. Se puede observar que no hay desviaciones sistemáticas entre los valores de concentración predichos y experimentales.

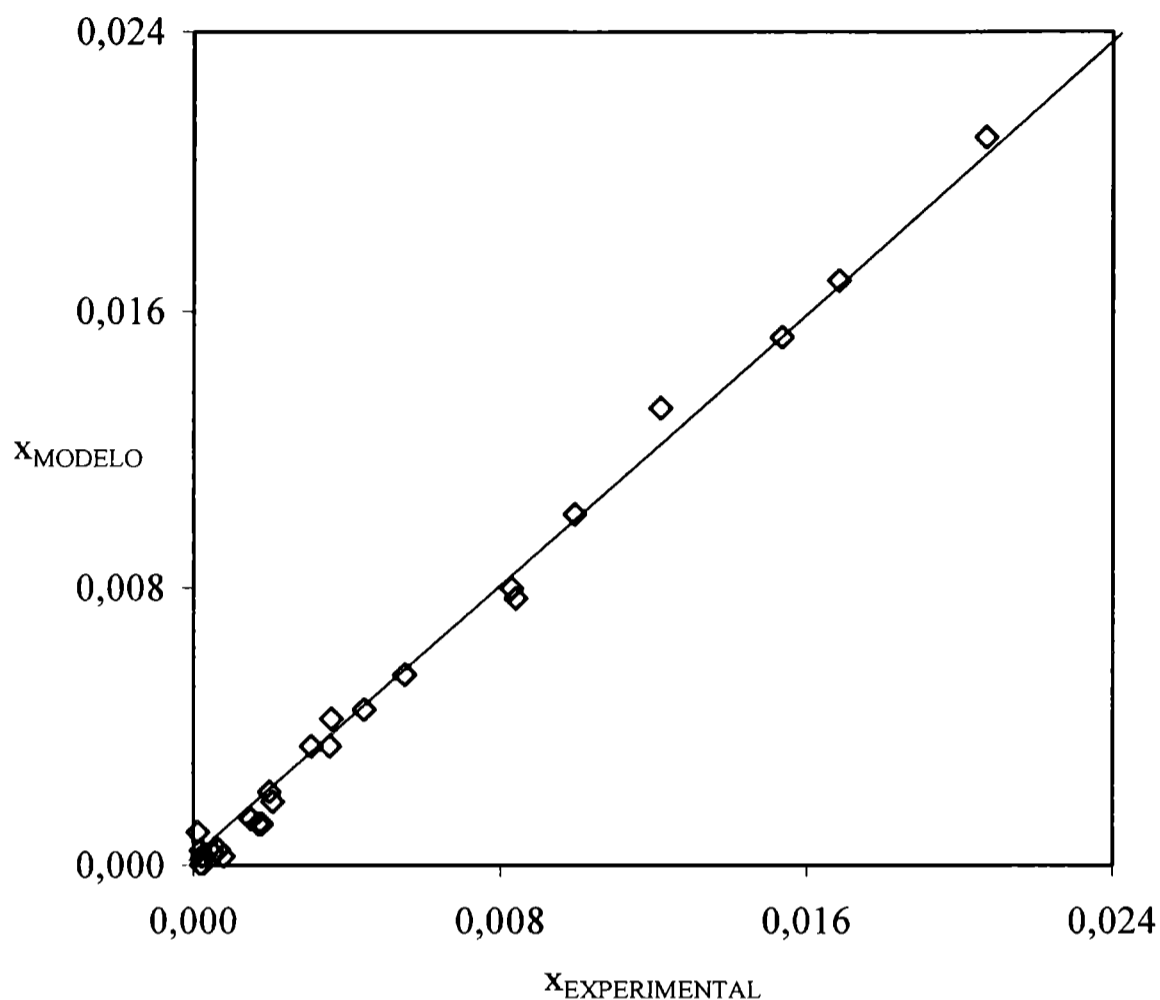


Fig. 6: Valores concentración de BY predichos por el modelo vs. valores experimentales para $t > t^*$. Ensayos 1 al 3 y del 6 a 13 de la Tabla 1.

El valor óptimo de la constante de adsorción del complejo inactivo del BY a $T = 44\text{ }^\circ\text{C}$ es $K_\eta = 250 \pm 29$, y el de la entalpía de adsorción $\Delta H_{\text{ads}} = (-9.53 \pm 3.02) 10^3\text{ cal/mol}$. A partir del valor de K_η se obtiene el valor del coeficiente cinético a $T = 44\text{ }^\circ\text{C}$, $k_{10} f_e = (1.16 \pm 0.16) 10^3\text{ mol/(kg}_{\text{catalizador}}\text{ s)}$. El error relativo global resulta, $\mathcal{E} = 14.5\%$.

Con el valor obtenido para K_η se reanalizaron los datos experimentales para $t < t^*$, pero ahora empleando la ec. (10). De esta forma se removi6 la hipótesis empleada en la sección 3, donde se asumía que $1 \ll K_\eta y_{\text{BY}}$. Los valores óptimos de los parámetros cinéticos fueron $(k_{10} f_e / K_\eta) = 5.23 \pm 0.10\text{ mol (kg}_{\text{catalizador}}\text{ s)}^{-1}$, a $T = 44\text{ }^\circ\text{C}$, y $E_a = (1.62 \pm 0.06) 10^4\text{ cal/mol}$. Estos valores tienen una diferencia del 13 % y 4.5 % respectivamente respecto a los valores hallados en la sección 3, lo que representa una confirmación de la validez de la simplificación empleada.

6. VINCULACIÓN ENTRE LOS SISTEMAS REACTIVOS “B” Y “A”. OBTENCIÓN DEL PARÁMETRO CINÉTICO K_{BY} Y DEL FACTOR DE ACTIVIDAD DE LOS ENSAYOS QUE INCLUYEN AL BY.

Para poner de manifiesto el parámetro cinético K_{BY} , en ausencia de BD, habría que emplear la zona de reacción en donde el BY se ha prácticamente extinguido. Dicha zona se da en un lapso de tiempo muy estrecho de forma que casi no se cuenta con puntos experimentales que permitan su estimación. Por esta razón se hace necesario recurrir a ensayos en los cuales se emplean simultáneamente como reactivos iniciales BY y BD. Esto obliga al tratamiento en conjunto de todo el sistema reactivo en estudio, sistemas reactivos “A” y “B”. Los ensayos 14 y 15 de la Tabla 1 contienen desde el inicio BD y BY, de forma que, para cierto nivel relativo de concentraciones, reaccionan compitiendo, permitiendo discriminar el parámetro cinético K_{BY} . Como se verá en la próxima sección, debido a la estructura de la expresión cinética que se emplea, el parámetro a determinar es en realidad la relación K_{BY}/K_{IBE} .

A efectos de emplear los parámetros ya obtenidos para el BD, se debe establecer una base única de actividad del catalizador de manera de vincular los valores de los parámetros hallados en ambos sistemas reactivos. Para lograrlo, es necesario determinar el valor del factor de actividad de los ensayos de la Tabla 1 con relación al ensayo que había sido tomado como referencia y al que se le asignó un factor de actividad de 1 cuando fuera analizado en el Capítulo V el sistema reactivo “B”. La forma de determinarlo es analizando la zona de reacción en la cual el BY se ha extinguido, de manera que sean las reacciones de las olefinas las que sirvan de referencia para vincular ambos sistemas reactivos.

6.1. Modelo Cinético.

Se debe retener uno de los dos posibles mecanismos analizados para la reacción del BD (Capítulo V). Dado que no fue posible seleccionar a uno de los modelos como el “mejor” se adoptará el conjunto de expresiones cinéticas correspondientes al modelo I, ya que éste presenta mayor estabilidad cuando se corren los programas durante el análisis de regresión con la subrutina VEL. Se emplean las expresiones completas (Capítulo V Tabla 1) para realizar el análisis. Para el caso de la reacción de hidrogenación del BY, el término de

inhibición incluye a la totalidad de los hidrocarburos, por lo que toma la siguiente forma:

$$r_{10} = k_{10} f_e \frac{K_{BY} / K_{1BE} y_{BY} y_{H2}}{DEN_{1BE}^I} \quad (12)$$

$$DEN_{1BE}^I = v + y_{1BE} + \frac{K_{BD}}{K_{1BE}} y_{BD} + \frac{K_{cBE}}{K_{1BE}} y_{cBE} + \frac{K_{tBE}}{K_{1BE}} y_{tBE} + \frac{K_{BY}}{K_{1BE}} y_{BY} (1 + K_{\eta} y_{BY})$$

La estructura del término de inhibición DEN_{1BE}^I , fue tratada en el Capítulo V sección 3.1.

6.2 . Análisis de regresión.

El análisis de regresión se lleva a cabo con los valores obtenidos de los parámetros cinéticos en las etapas previas, $k_{10} f_e$, K_{η} y los del sistema reactivo “B” (Capítulo V, Tabla 5) que se mantienen fijos durante el análisis. Los parámetros a ajustar son el valor de K_{BY}/K_{1BE} y el del factor de actividad de los ensayos, f_e .

En las secciones anteriores vimos que fue necesario realizar separadamente el análisis de regresión del sistema reactivo “A” por cuanto resulta dificultoso emplear la subrutina VEL, sección 3, tal como fuera empleada cuando se analizó el sistema reactivo “B” (Capítulo V, sección 2). Sin embargo, la subrutina VEL es útil en esta etapa de análisis para alcanzar los objetivos planteados.

La base experimental consiste en los 15 ensayos de la Tabla 1, analizando todas las zonas de reacción en donde resulta factible la obtención de estimaciones del modelo utilizando la subrutina VEL. Esto implica volver a obtener las estimaciones del modelo para la zona en donde el hidrógeno es el reactivo limitante, sección 4, lo que permitirá cotejar la validez de la estrategia de regresión por etapas adoptada.

6.3. Resultados del análisis de regresión.

En las Figs. 7 y 8 se muestra el ajuste correspondiente a los ensayos 2 y 3 de la Tabla 1. Se representan con línea continua las estimaciones provistas por el modelo y con símbolos los valores experimentales. Existe en ambos ensayos una zona de no convergencia que no permite la obtención de las estimaciones del modelo.

Los ensayos 14 y 15 aparecen representados en las Figs. 9 y 10, y cuentan como hidrocarburos insaturados desde el inicio de la reacción al BY y el BD.

El ensayo de las Figs. 9 se analizó en todo el intervalo de tiempos de reacción, ya que en este caso fue viable eludir los problemas de convergencia de la subrutina VEL. Para el ensayo de las Figs. 10, no fue posible la obtención de estimaciones del modelo para el intervalo de tiempo que va desde los 36 a los 60 minutos.

El valor óptimo del parámetro cinético es $(K_{BY}/ K_{1BE}) = 2050.77 \pm 276.38$ a $T = 44 \text{ }^\circ\text{C}$. El factor de actividad para la totalidad de los ensayos de la Tabla 1 es de $f_e = 3.87$. Se puede apreciar que los valores de composición predichos por el modelo ajustan razonablemente bien los valores de composición experimentales, resultando $\mathcal{E} = 5.1\%$.

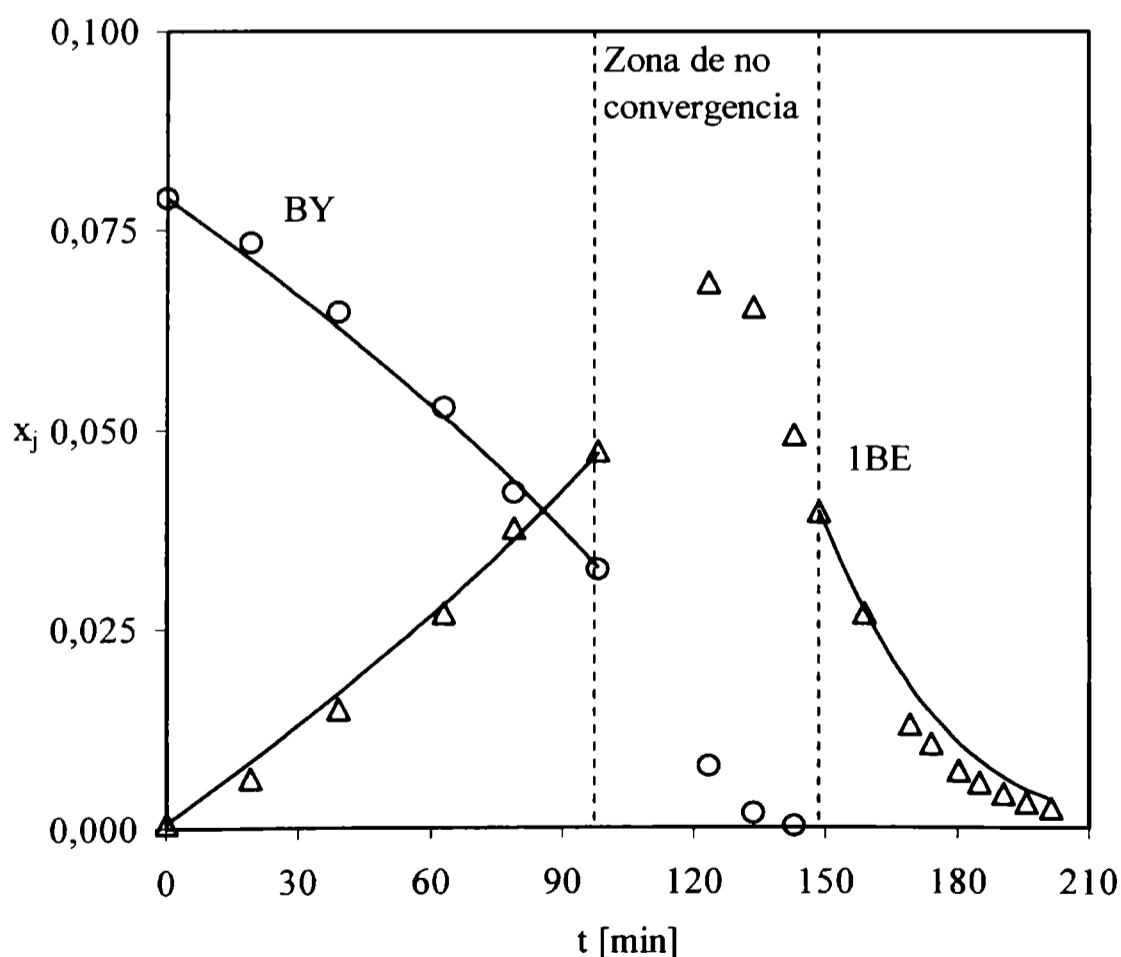


Fig. 7a. Variación de las fracciones molares de BY y 1BE en función del tiempo hasta $t = t^*$. Ensayo 2.

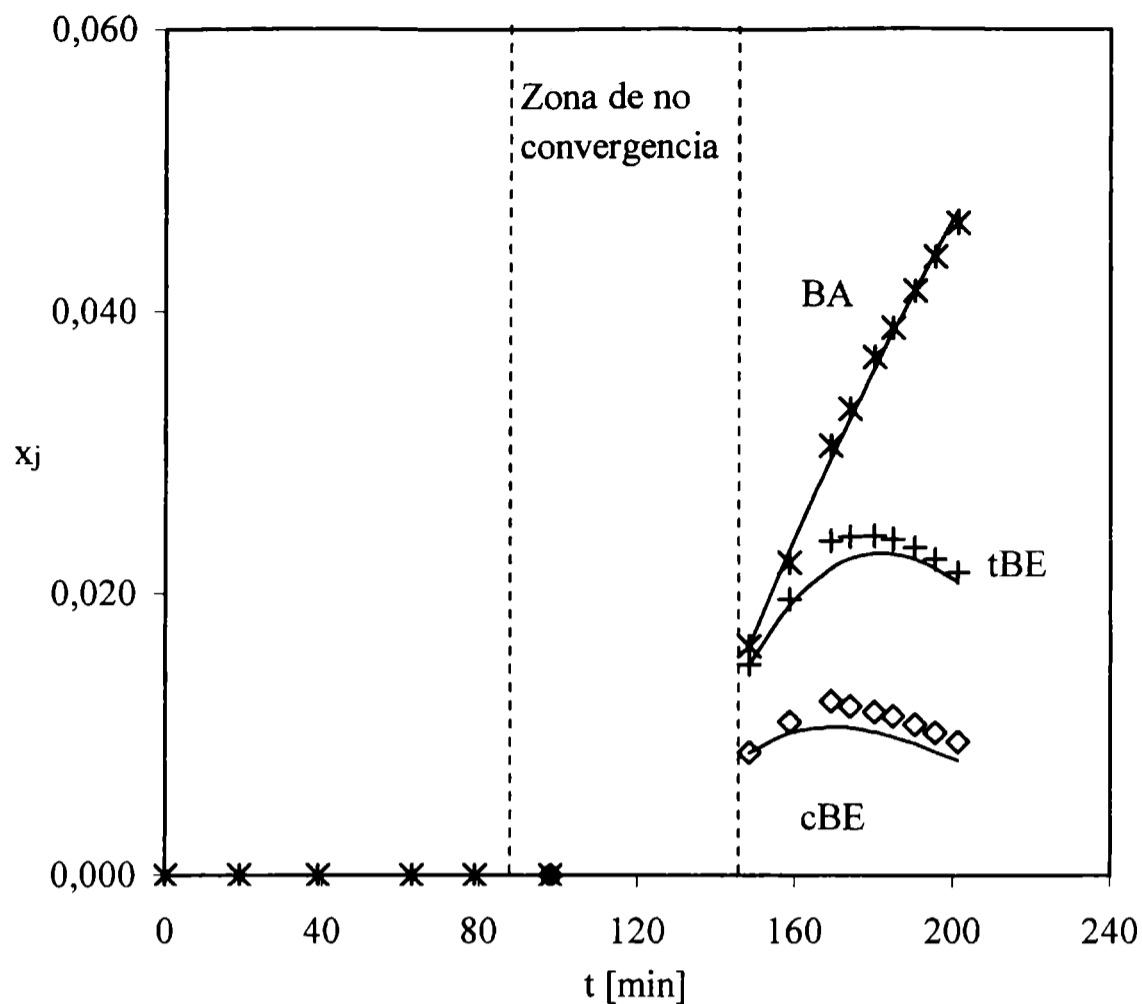


Fig. 7b. Variación de las fracciones molares de cBE, tBE y BA en función del tiempo para tiempos de reacción donde el BY se ha extinguido. Ensayo 2.

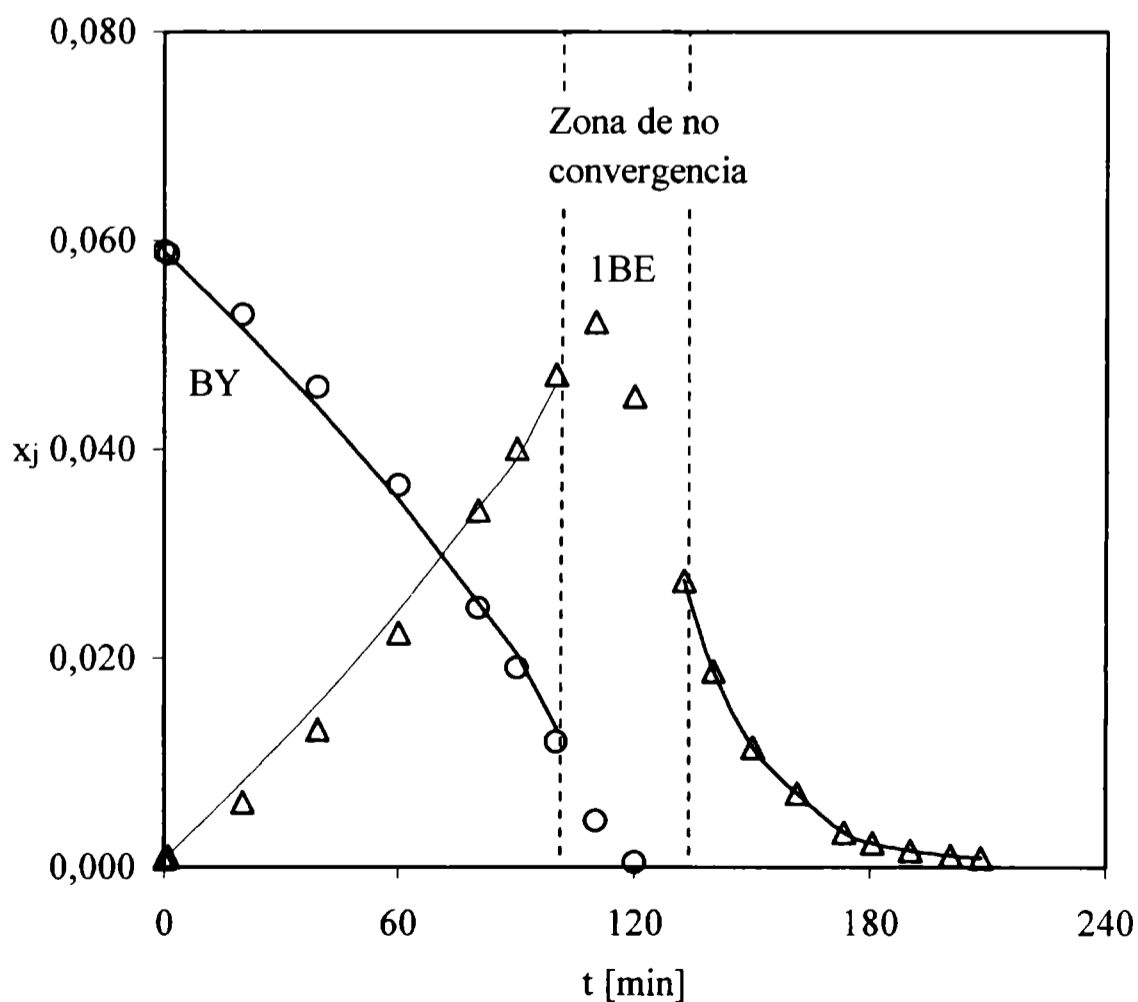


Fig. 8a. Variación de las fracciones molares de BY y 1BE en función del tiempo hasta $t = t^*$. Ensayo 3.

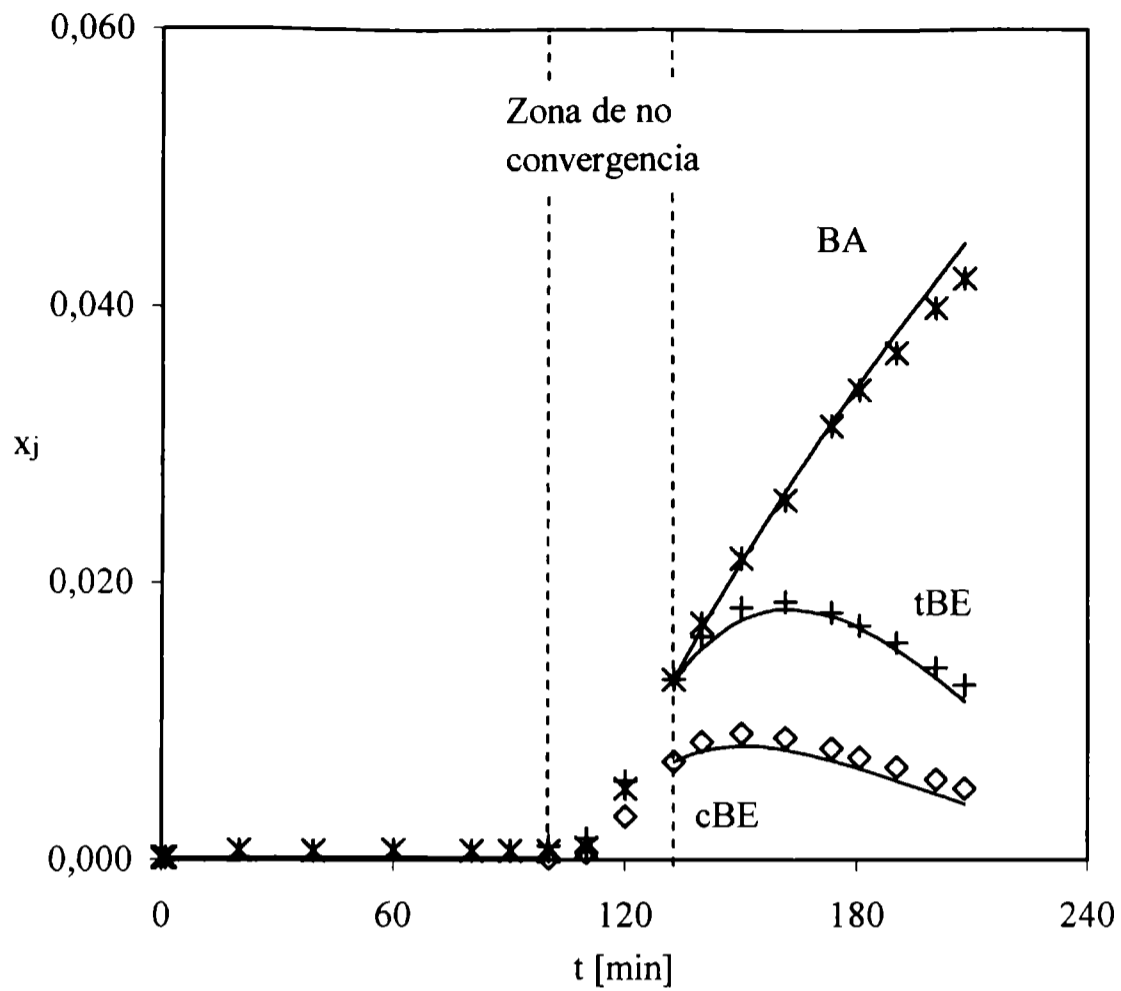


Fig. 8b. Variación de las fracciones molares de cBE, tBE y BA en función del tiempo para tiempos de reacción donde el BY se ha extinguido. Ensayo 3.

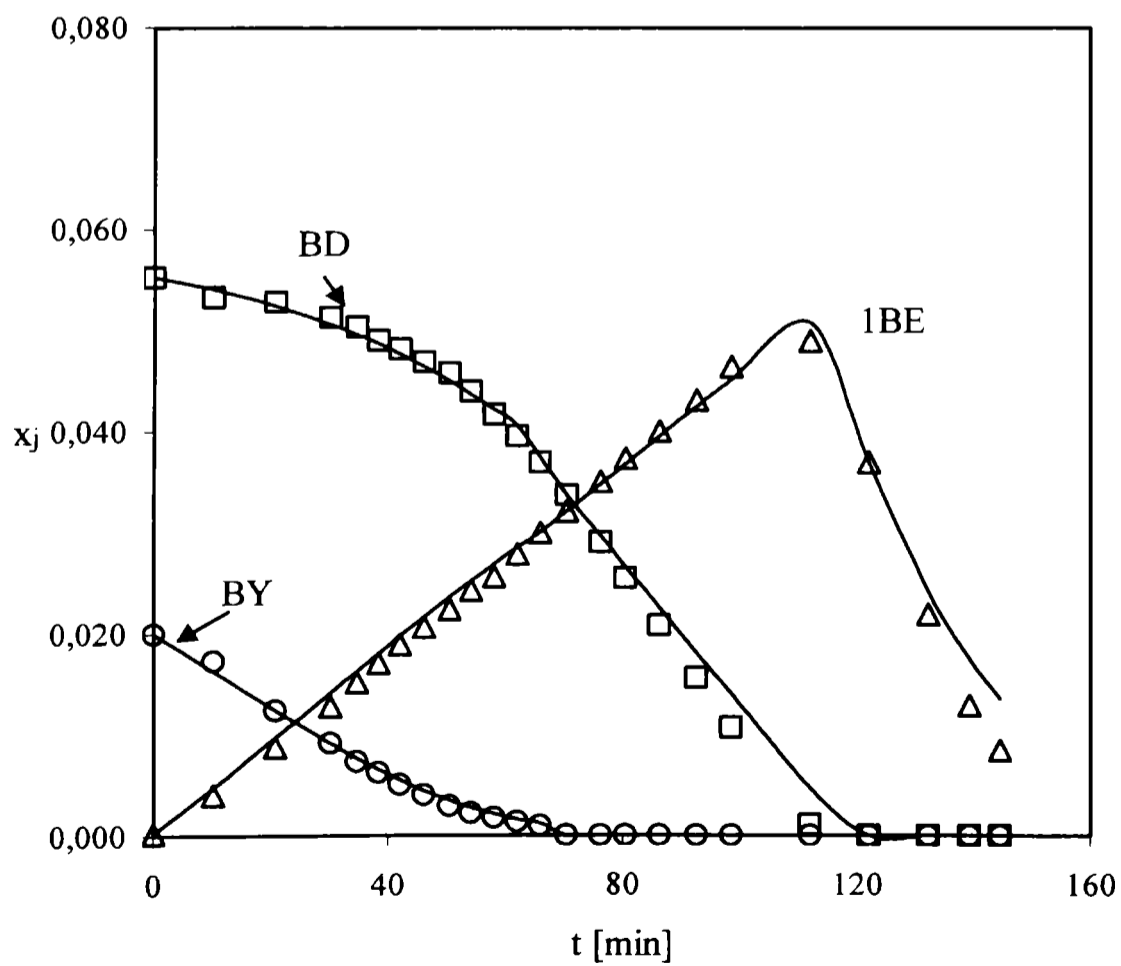


Fig. 9a. Variación de las fracciones molares de BY, BD y 1BE en función del tiempo. Ensayo 14.

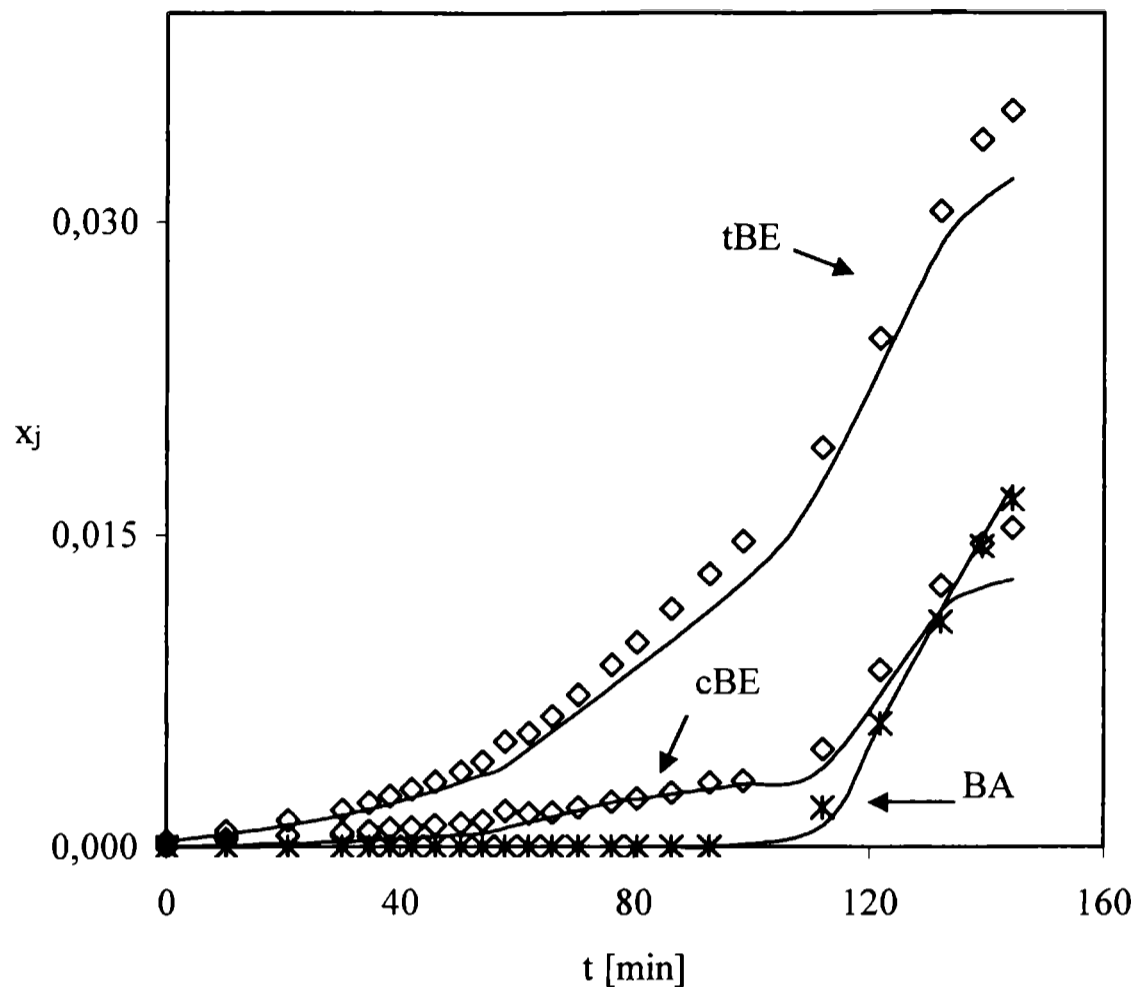


Fig. 9b. Variación de las fracciones molares de BA, cBE y tBE en función del tiempo para tiempos de reacción donde el BY se ha extinguido. Ensayo 14.

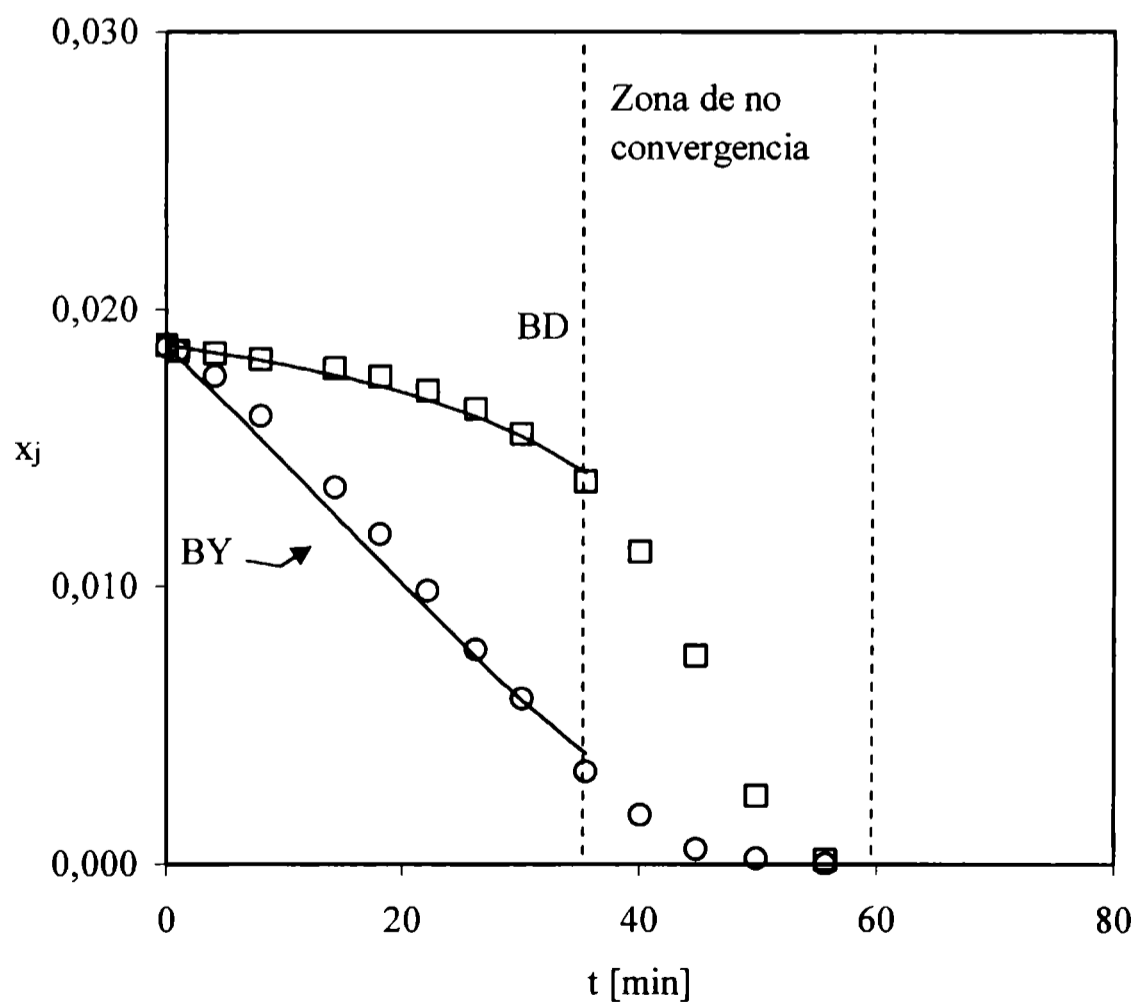


Fig. 10a. Variación de las fracciones molares de BY y BD en función del tiempo. Ensayo 15.

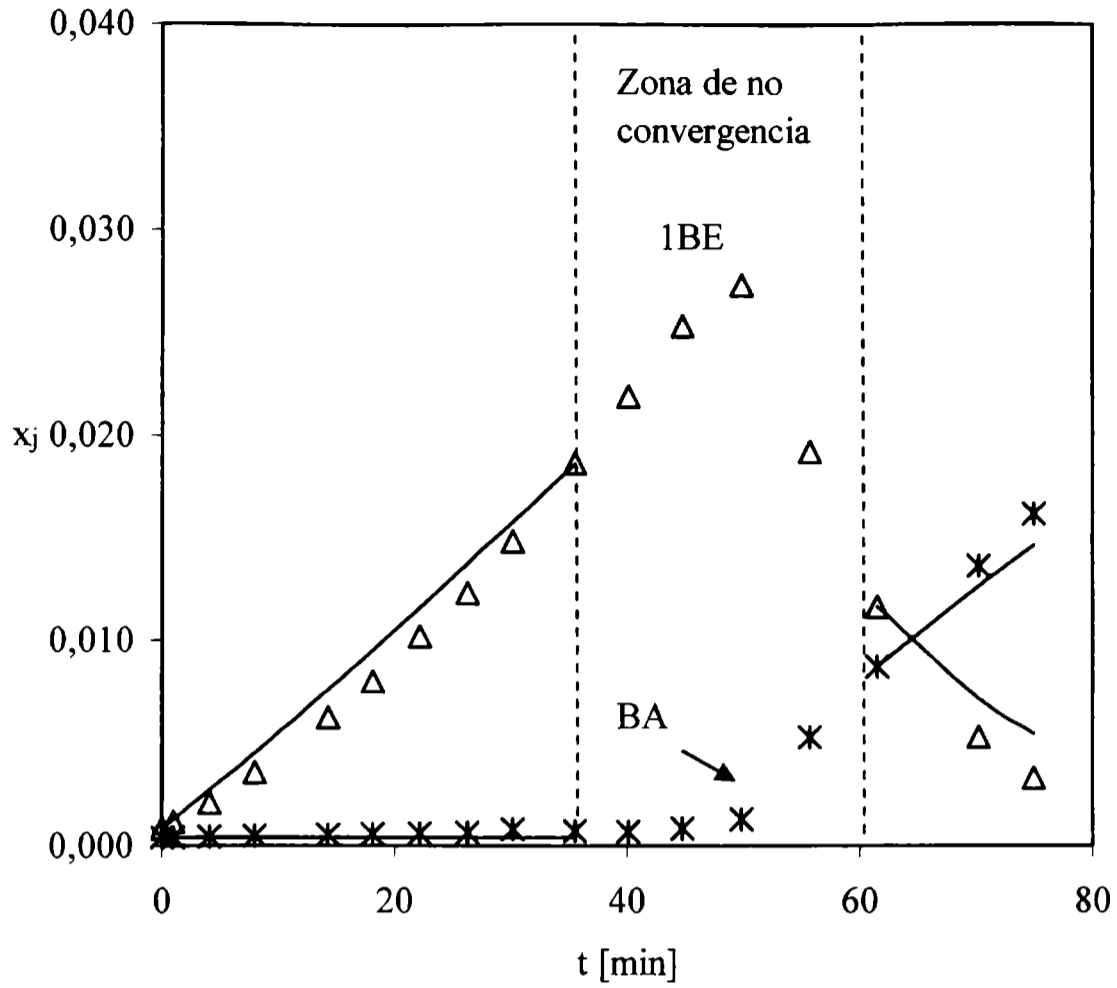


Fig. 10b. Variación de las fracciones molares de BA y 1BE en función del tiempo. Ensayo 15.

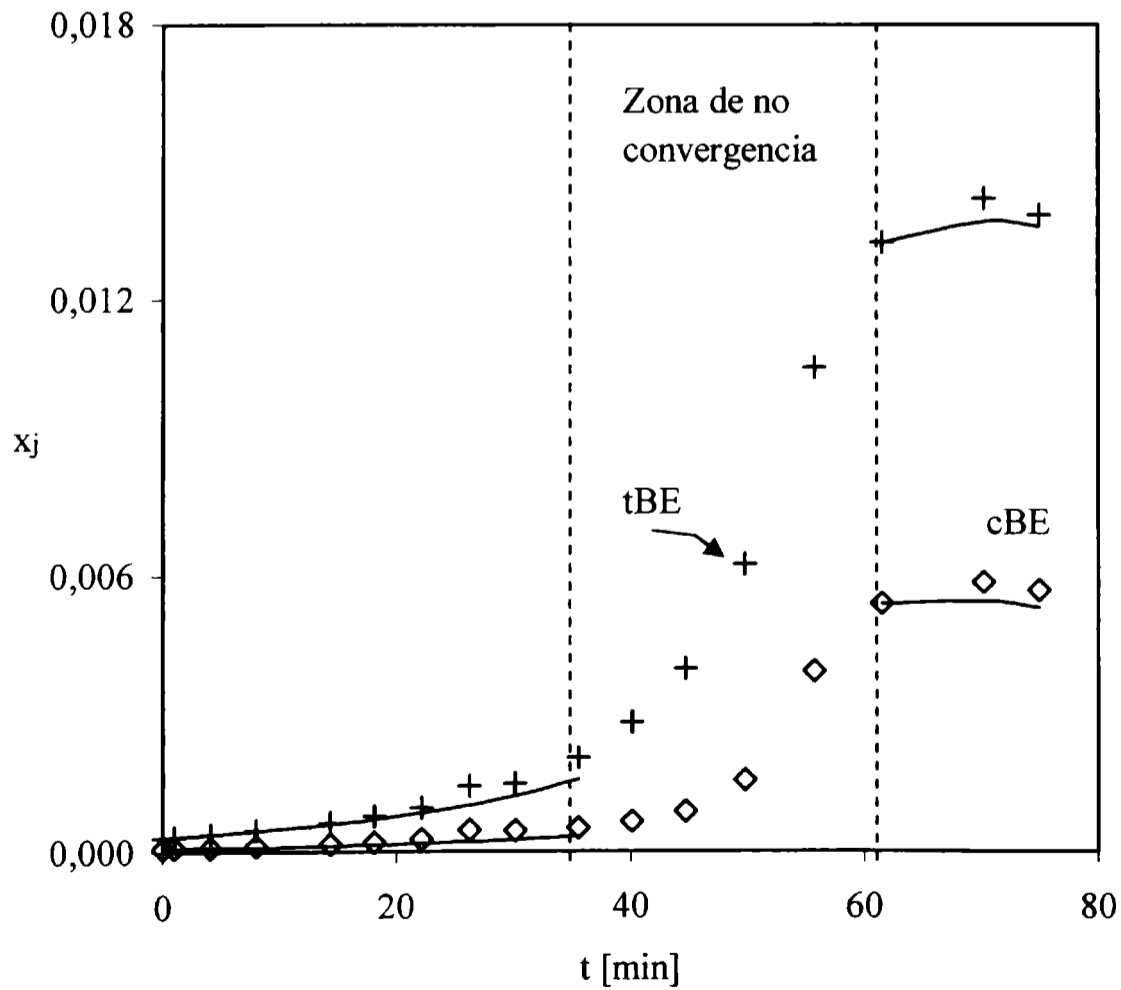


Fig. 10c. Variación de las fracciones molares de cBE y tBE en función del tiempo. Ensayo 15.

7. CONCLUSIONES

Las conclusiones de mayor relevancia de este capítulo tienen su origen en los objetivos planteados en la introducción.

Dado que los datos experimentales obtenidos presentaron dificultad para la regresión conjunta de los mismos en todo el intervalo de tiempos de reacción, se llevó adelante una estrategia de regresión dividiendo el análisis en tres etapas, empleando diferentes tipos de ensayos y/o zonas de trabajo en cada una de ellas. Se contempló una solución analítica para la velocidad observada de reacción cuando el H₂ es el reactivo limitante, y de un tratamiento numérico específico cuando el reactivo limitante pasa a ser el BY. En cada una de las zonas analizadas se pudieron poner de manifiesto los parámetros del modelo cinético simplificado empleado.

Sobre la base experimental obtenida a la temperatura tomada como referencia, 44 °C, se lograron estimar para el sistema reactivo “A” los parámetros cinéticos $k_{10}f_e$ y K_η con muy buena confiabilidad estadística. Los datos experimentales colectados en el intervalo de 29 – 62 °C permitieron la estimación de la energía de activación y entalpía de adsorción.

Un ulterior análisis incluyendo a ambos sistemas reactivos, “A” y “B”, permitió la vinculación entre sus parámetros cinéticos a través del factor de actividad, f_e , y la estimación de la constante de adsorción de la especie activa del BY, K_{BY}/K_{1BE} . El ajuste de los parámetros cinéticos permitió reproducir el conjunto de datos experimentales con un error relativo global $\mathcal{E} = 5.1 \%$. A continuación se resumen los valores óptimos de los parámetros cinéticos obtenidos.

Tabla 2. Valores óptimos de los parámetros.

$k_{10} f_e / K_\eta$	$5.23 \pm 0.10 \text{ mol / (kg}_{\text{catalizador}} \text{ s)}$
E_a	$(1.62 \pm 0.06) 10^4 \text{ cal/mol}$
K_η	250 ± 29
ΔH_{ads}	$(-9.53 \pm 3.02) 10^3 \text{ cal/mol}$
(K_{BY}/K_{1BE})	2050.77 ± 276.38
f_e	3.86

APÉNDICE 1

Tratamiento para tiempos de reacción $t < t^*$.

Dado que el sistema exhibe significativas resistencias difusionales en el interior de la pastilla de catalizador, es necesario evaluar el factor de efectividad, η_i , para la reacción bajo estudio. El cálculo del mismo, puede realizarse de manera analítica empleando el módulo de Thiele generalizado, h^* . Siguiendo el formalismo desarrollado por Aris (1969); se llega a la siguiente expresión para evaluar η_i a partir de valores instantáneos de y_j^s :

$$\eta_i = \frac{1}{h^*} \quad (\text{A.1})$$

donde:

$$h^* = \frac{h}{\sqrt{I}}, \quad (\text{A.2})$$

$$h = L_{ac} \sqrt{\frac{(\rho_c / f_v) r_{10}^s}{D_{H_2} y_{H_2}^s C_T}}, \quad (\text{A.3})$$

e

$$I = 2 \int_0^{y_{H_2}^s} \frac{r_{10}}{r_{10}^s} \frac{1}{y_{H_2}^s} dy_{H_2} \quad (\text{A.4})$$

f_v es la fracción volumétrica de capa activa y r_{10}^s es la velocidad de reacción intrínseca evaluada en las condiciones de la superficie de la pastilla de catalizador por unidad de masa de catalizador:

$$r_{10}^s = \frac{(k_{10} f_e / K_\eta) y_{H_2}^s}{y_{BY}^s} \quad (\text{A.5})$$

Reemplazando en I, r_{10}^s y r^s por las expresiones correspondientes, obtenemos:

$$I = 2 \frac{y_{BY}^s}{y_{H_2}^s{}^2} \int_0^{y_{H_2}^s} \frac{y_{H_2}}{y_{BY}} dy_{H_2} \quad (\text{A.6})$$

Debemos expresar y_{BY} en función de y_{H_2} para poder llevar a cabo la integración. Considerando la igualdad de flujos en el interior del catalizador, a partir de la estequiometría de la reacción:

$$N_{H_2} = N_{BY} \quad (A.7)$$

Considerando que el transporte de materia se rige por una ley de tipo Fick, obtenemos:

$$N_j = -D_j C_T \frac{dy_j}{dz}, \quad \text{donde } j = H_2, BY \quad (A.8)$$

Reemplazando las ecs. (A.8) en la ec. (A.7), e integrando entre la superficie de la pastilla y una posición genérica, se obtiene:

$$D_{H_2}(y_{H_2}^s - y_{H_2}) = D_{BY}(y_{BY}^s - y_{BY}) \quad (A.9)$$

Por lo tanto, explicitando y_{BY} de la ec. (A.9) y reemplazando en la ec. (A.6), obtenemos:

$$I = 2 \frac{y_{BY}^s}{y_{H_2}^s} \int_0^{y_{H_2}^s} \frac{y_{H_2}}{\frac{D_{H_2}}{D_{BY}}(y_{H_2} - y_{H_2}^s) + y_{BY}^s} dy_{H_2}, \quad (A.10)$$

donde el término de integración depende únicamente de y_{H_2} .

Integrando la Ec. (A.10) se obtiene la siguiente expresión de I:

$$I = 2 \left[\frac{1}{\alpha} + \frac{1-\alpha}{\alpha^2} \ln(1-\alpha) \right] \quad (A.11)$$

$$\text{donde } \alpha = \frac{y_{H_2}^s}{y_{BY}^s} \frac{D_{H_2}}{D_{BY}}$$

A partir de reemplazar las expresiones obtenidas de h , e I , ecuaciones (A.3) y (A.11), respectivamente, en la expresión del módulo de Thiele generalizado, h^* , ecuación (A.2), obtenemos para η_i ,

$$\eta_i = \frac{1}{L_{ac}} \sqrt{2 \left[\frac{1}{\alpha} + \frac{1-\alpha}{\alpha^2} \ln(1-\alpha) \right] \frac{D_{H_2} y_{BY}^s C_T}{(\rho_c / f_v) (k_{10} f_e / K_\eta)}}, \quad (A.12)$$

Podemos obtener la expresión de la velocidad observada de reacción, R_{10} , a partir de

$$R_{10} = r_{10}^s \eta_i \quad (A.13)$$

Reemplazando las expresiones de r_{10}^s , y η_i , ecuaciones (A.5), y (A.12), respectivamente, en la ec. (A.13), resulta:

$$R_{10} = \frac{1}{L_{ac}} \sqrt{\frac{2(k_{10} f_e / K_\eta) y_{H_2}^{s^2} D_{H_2} C_T}{(\rho_c / f_v) y_{BY}^s} \left[\frac{1}{\alpha} + \frac{1-\alpha}{\alpha^2} \ln(1-\alpha) \right]} \quad (A.14)$$

La velocidad observada de reacción, R_{10} , y la velocidad de transporte a través de la película líquida pueden vincularse a través de la siguiente expresión:

$$R_{10} = - \frac{C_T}{(\rho_c / f_v) L_{ac}} \kappa_j (x_j - y_j^s) \quad j = BY, H_2 \quad (A.15)$$

A partir de la ec. (A.15), igualando las velocidades de transporte a través de la película líquido-sólido del H_2 y del BY , podemos explicitar $y_{H_2}^s$, obteniendo:

$$y_{H_2}^s = x_{H_2} - \frac{\kappa_{BY}}{\kappa_{H_2}} (x_{BY} - y_{BY}^s)$$

Reemplazando en (A.14) resulta:

$$R_{10} (y_{BY}^s, x_{BY}) = \frac{1}{L_{ac}} \sqrt{\frac{2(k_{10} f_e / K_\eta) \left[x_{H_2} - \frac{\kappa_{BY}}{\kappa_{H_2}} (x_{BY} - y_{BY}^s) \right]^2 D_{H_2} C_T}{(\rho_c / f_v) y_{BY}^s} \left[\frac{1}{\alpha} + \frac{1-\alpha}{\alpha^2} \ln(1-\alpha) \right]} \quad (A.16)$$

Se puede reescribir la ec. (A.15) para el BY de la siguiente manera:

$$y_{BY}^s = -R_{10} \frac{(\rho_c / f_v) L_{ac}}{C_T \kappa_j} + x_{BY} \quad (A.17)$$

Reemplazando la ec. (A.16) en la ec. (A.17) resulta una ecuación que permite evaluar y_{BY}^s . Luego con los valores instantáneos de R_{10} obtenidos a partir de la ec. (A.16), se resuelve el balance global del sistema, expresado por la ec. (7) en el texto principal del Capítulo VI.

APENDICE 2

Desarrollo de la formulación para $t > t^*$.

Para tiempos de reacción que verifican la condición dada por la ec. (9) del texto principal, se alcanza la conversión total del BY dentro de una fracción δ de la capa activa próxima a la superficie de la pastilla. Dentro de dicha fracción, que se extiende desde $z = \delta$ hasta la superficie de la pastilla, donde $z = 0$, el BY inhibe completamente la adsorción de los n-butenos y sólo ocurre su hidrogenación a 1BE. En la fracción de capa activa libre de BY ocurren las reacciones de los n-butenos, generándose BA, disponiendo para ello del H_2 remanente desde el final del espesor δ . En la Fig. 1 se esquematiza los perfiles de composición dentro de la pastilla de catalizador.

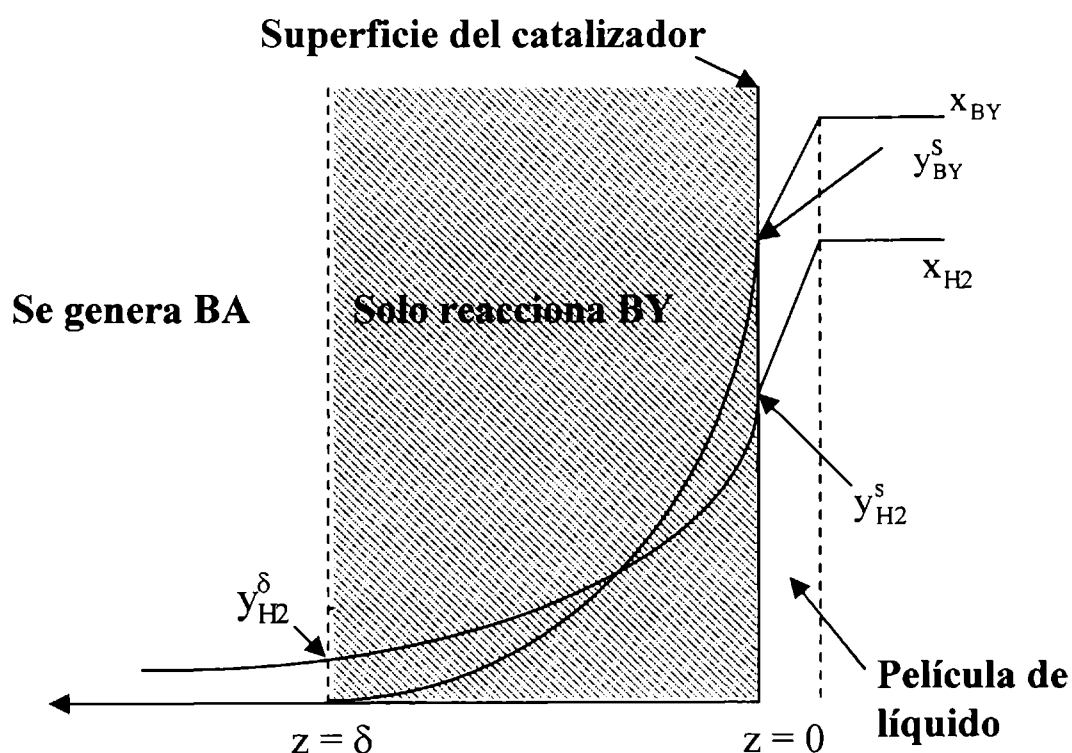


Fig. 1: Perfiles internos de composiciones del catalizador con el BY presente.

Según la descripción previa, las ecuaciones de conservación del BY y del H_2 en la fracción δ de capa activa, y las respectivas condiciones de contorno, para el BY y para el H_2 , resultan:

$$C_T D_{BY} \frac{d^2 y_{BY}}{dz^2} = L_{ac}^2 (\rho_c / f_v) r_{10}, \quad (A.1a)$$

$$C_T D_{H_2} \frac{d^2 y_{H_2}}{dz^2} = L_{ac}^2 (\rho_c / f_v) r_{10}, \quad (A.1b)$$

$$y_{BY}|_{z=\delta} = 0 \quad (\text{A.2a}), \quad \left. \frac{dy_{BY}}{dz} \right|_{z=\delta} = 0 \quad (\text{A.2b})$$

$$y_{H_2}|_{z=\delta} = y_{H_2}^\delta \quad (\text{A.2c}), \quad C_T D_{H_2} \left. \frac{dy_{H_2}}{dz} \right|_{z=\delta} = -L_{ac}^2 (\rho_c / f_v) k_{BA}^* y_{H_2}^\delta \quad (\text{A.2d})$$

En las ecs. (A.1) L_{ac} es el espesor de la capa activa, $z = Z/L_{ac}$ es la coordenada adimensional en el interior de la capa activa, r_{10} es la velocidad de formación de BY por unidad de masa de capa activa y ρ_c es la densidad del catalizador. Se consideró que el espesor L_{ac} es suficientemente pequeño para ignorar el término que tiene en cuenta la curvatura de la capa activa.

En la ec. (A.2c), $y_{H_2}^\delta$ es el valor de la fracción molar de H_2 remanente luego de que el BY se consumió completamente en la fracción δ de capa activa. La ec. (A.2d) implica que el flujo de H_2 hacia el interior de la fracción de la capa activa, en la cual ocurren las reacciones de los n-butenos, es igual a la velocidad observada de formación de BA; siendo k_{BA}^* un coeficiente cinético observado en el interior del catalizador por unidad de masa de capa activa. La velocidad observada de formación de BA se representó mediante una expresión cinética de orden cero en los n-butenos y de orden uno en H_2 . Esta expresión cinética corresponde a la situación en que el H_2 es el reactivo limitante en la fracción de capa activa libre de BY y la fracción molar de n-butenos es suficientemente elevada como para cubrir completamente los centros activos.

Para calcular k_{BA}^* se procedió evaluando, en primer lugar, la pendiente inicial observada dx_{BA}/dt de los datos de formación de butano a partir de que se observa $x_{BY} = 0$. En la Fig. 2 se representan los perfiles internos de composición en esa situación.

En estas condiciones la velocidad de acumulación del BA en el sistema iguala a la velocidad de transporte del H_2 a través de la película líquido-sólido, es decir

$$N_T \frac{dx_{BA}}{dt} = M_c \frac{f_v}{\rho_c L_{ac}} C_T \kappa_{H_2} (x_{H_2} - y_{H_2}^s) \quad (\text{A.3})$$

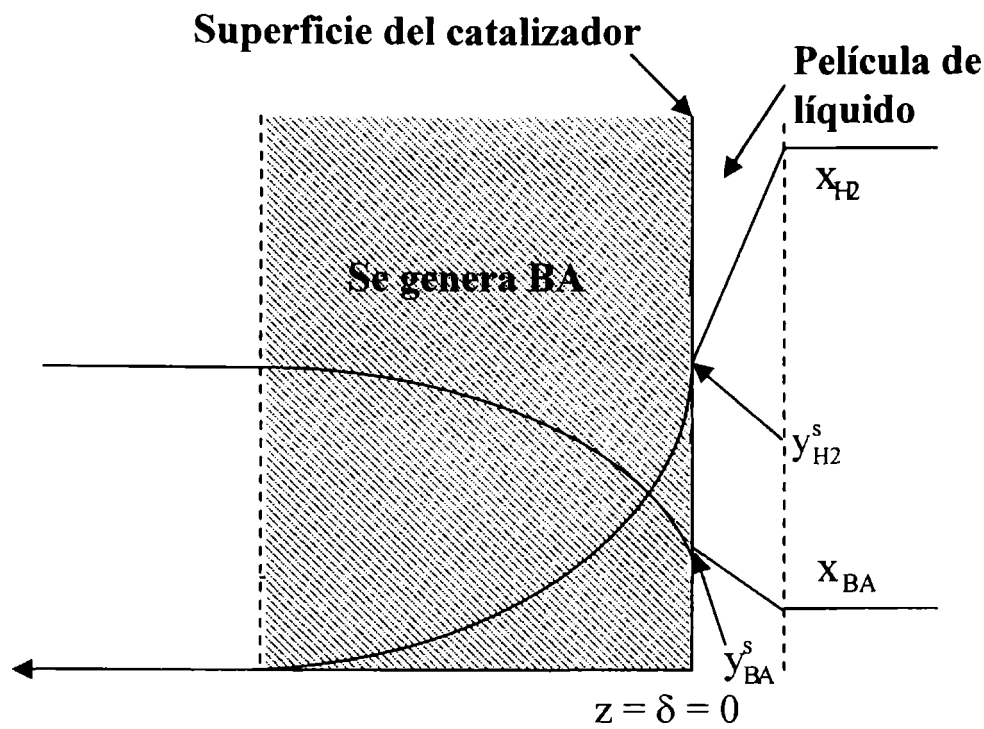


Fig. 2: Perfiles internos de composiciones del catalizador una vez que el BY se ha extinguido.

Teniendo en cuenta que, a partir del momento en que se alcanza $x_{BY} = 0$, el flujo de H_2 a través de la película líquida hacia el interior de la pastilla de catalizador se consume en la hidrogenación de los n-butenos a BA, puede escribirse

$$\kappa_{H_2} (x_{H_2} - y_{H_2}^s) = \frac{L_{ac} (\rho_c / f_v)}{C_T} k_{BA}^* y_{H_2}^s \quad (A. 4)$$

Reemplazando la expresión de $y_{H_2}^s$ que surge de la ec. (A.3) en la ec. (A.4), obtenemos para k_{BA}^* :

$$k_{BA}^* = \frac{\left[\frac{N_T}{M_c} \right] \frac{dx_{BA}}{dt}}{x_{H_2} - \left[\frac{N_T (\rho_c / f_v) L_{ac}}{M_c \kappa_{H_2} C_T} \right] \frac{dx_{BA}}{dt}} \quad (A.5)$$

La ec. (A.5) permite evaluar k_{BA}^* a partir de los valores observados de dx_{BA}/dt .

Procedimiento para la resolución de la formulación desarrollada

Utilizando la ec. (10) del texto principal, la ec. (A.1a) se puede reescribir mediante dos ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden según

$$C_T D_{BY} \frac{dx'}{dz} = L_{ac}^2 (\rho_c / f_v) \frac{(k_{10} f_e / K_\eta)}{1/K_\eta + y_{BY}} y_{H2} \quad (A. 6)$$

$$\frac{dy_{BY}}{dz} = x' \quad (A. 7)$$

Para evaluar el valor local de y_{H2} requerido por la ec. (A. 6) se desacoplaron los balances de materia del H_2 y del BY, ecs. (A.1a) y (A.1b) de la siguiente manera. El flujo de H_2 hacia el interior de la pastilla de catalizador se consume en la hidrogenación de BY a 1BE y de los n-butenos a n-butano. Por consiguiente, el flujo de H_2 y BY a través de la película líquida y la velocidad observada de formación de BA pueden relacionarse por:

$$\kappa_{H2} (x_{H2} - y_{H2}^s) = \kappa_{BY} (x_{BY} - y_{BY}^s) + \frac{L_{ac} (\rho_c / f_v)}{C_T} k_{BA}^* y_{H2}^\delta \quad (A. 8)$$

Igualando el primer miembro de las ecs. (A.1) se obtiene

$$D_{BY} \frac{d^2 y_{BY}}{dz^2} = D_{H2} \frac{d^2 y_{H2}}{dz^2} \quad (A.9)$$

ecuación que integrada desde un z genérico, $0 < z < \delta$, hasta $z=\delta$, con las condiciones de contorno (A.2), resulta en

$$D_{BY} \frac{dy_{BY}}{dz} = D_{H2} \frac{dy_{H2}}{dz} + \frac{L_{ac}^2 (\rho_c / f_v) k_{BA}^* y_{H2}^\delta}{C_T} \quad (A.10)$$

La ec. (A.10) evaluada en $z=0$ implica que el flujo de H_2 total que atraviesa la superficie externa del catalizador hacia el interior de la capa activa, iguala a la suma del flujo

total de BY que atraviesa la superficie externa del catalizador y la velocidad observada de formación de BA. Por lo tanto es equivalente a la ec. (A.8).

Integrando la ec. (A.10), con las condiciones de contorno (A.2), desde $z=0$ hasta un z genérico, $0 < z < \delta$, se obtiene:

$$y_{H_2} = y_{H_2}^\delta + \frac{D_{BY}}{D_{H_2}} y_{BY} + \frac{L_{ac}^2 (\rho_c / f_v) k_{BA}^* y_{H_2}^\delta}{D_{H_2} C_T} (\delta - z) \quad (A.11)$$

ecuación que evaluada en $z = 0$ (sobre la superficie del catalizador) resulta en:

$$y_{H_2}^s = y_{H_2}^\delta + \frac{D_{BY}}{D_{H_2}} y_{BY}^s + \frac{L_{ac}^2 (\rho_c / f_v) k_{BA}^* y_{H_2}^\delta}{D_{H_2} C_T} \delta \quad (A.12)$$

Despejando $y_{H_2}^s$ de la ec. (A.8) e igualando con la expresión de (A.12), se obtiene la siguiente relación para $y_{H_2}^\delta$:

$$y_{H_2}^\delta = \frac{x_{H_2} - \frac{\kappa_{BY}}{\kappa_{H_2}} (x_{BY} - y_{BY}^s) - \frac{D_{BY}}{D_{H_2}} y_{BY}^s}{1 + \frac{L_{ac}^2 (\rho_c / f_v) k_{BA}^*}{C_T} \left(\frac{D_{H_2}}{L_{ac} \kappa_{H_2}} + \delta \right)} \quad (A.13)$$

A partir del valor previamente obtenido del parámetro cinético $(k_{10} f_e / K_\eta)$ (sección 3), y con valores dados de K_η , se integran las ecs. (A.6) y (A.7) proponiendo valores de prueba para y_{BY}^s y δ . Luego se calcula $y_{H_2}^\delta$ mediante la ec. (A.13) y se integran las ecs. (A.6) y (A.7) calculando los valores locales de y_{H_2} con la ec. (A.11). Como resultado de la integración se obtienen los perfiles de concentración de ambos reactivos, H_2 y BY , entre $0 < z < \delta$. Se aceptan los resultados si se verifican las ecs. (A.2d) y (A.8). En caso contrario, se reinicia el procedimiento con nuevos valores para el par y_{BY}^s y δ .

De esta manera se obtuvieron los valores instantáneos de $\left. \frac{dy_{BY}}{dz} \right|_{z=0}$ correspondientes a cada tiempo de reacción. Esto hace posible el cálculo de la velocidad observada de reacción del BY , R_{10} , a partir de

$$R_{10} = - \frac{C_T D_{BY}}{L_{ac}^2 (\rho_c / f_v)} \frac{dy_{BY}}{dz} \Big|_{z=0} \quad (\text{A.14})$$

Finalmente, el valor de R_{10} se utiliza para resolver el balance global del sistema expresado por la ec. (7) en el texto principal del Capítulo VI.

APÉNDICE 3

Resultados experimentales versus modelo regresionado para la zona $t < t^*$.

En las figuras se representan la evolución de la composición experimental, con símbolos, y la estimación provista por el modelo regresionado, con curvas continuas. Se incluye adicionalmente los datos experimentales correspondientes al 1BE y al BA.

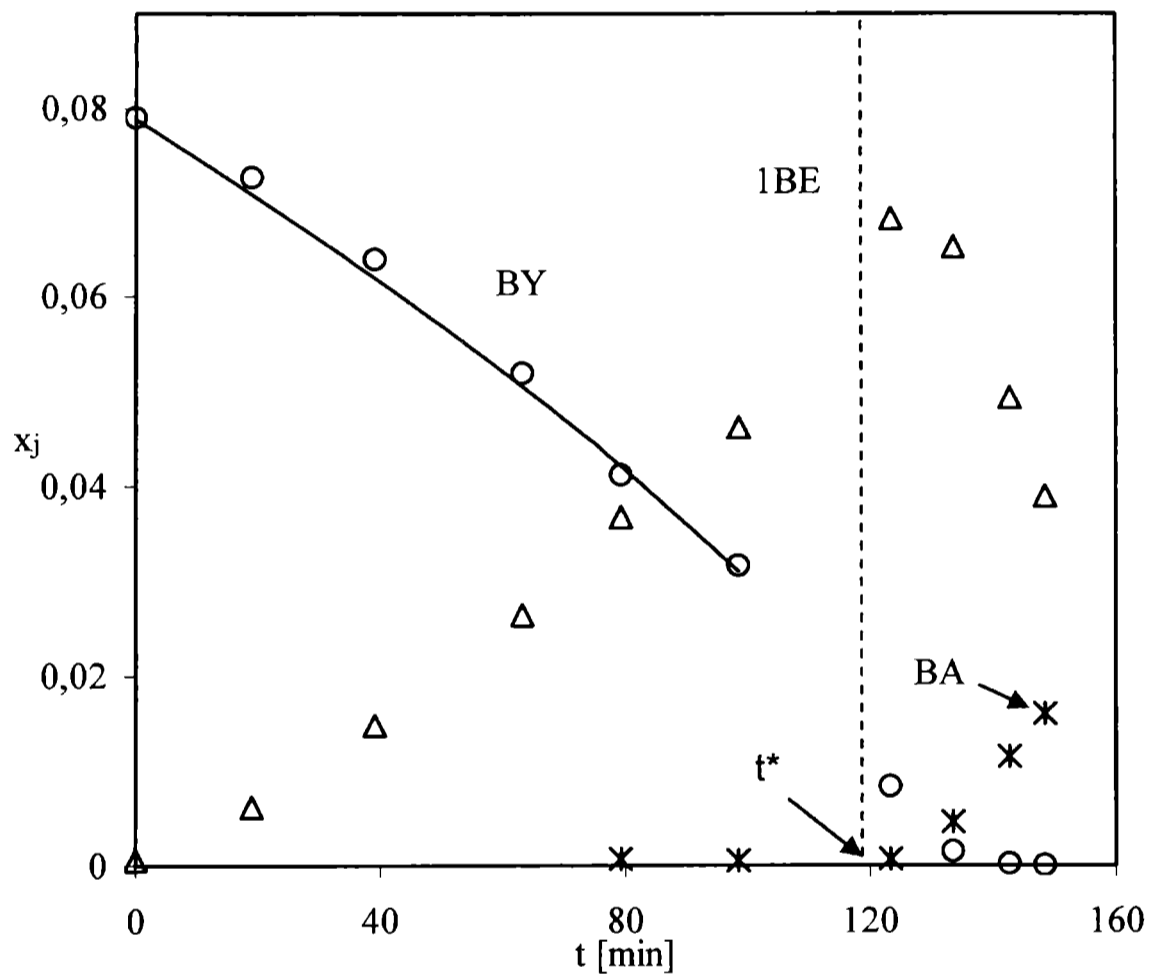


Fig. 1. Variación de las fracciones molares de BY, 1BE y BA en función del tiempo. Ensayo 2.

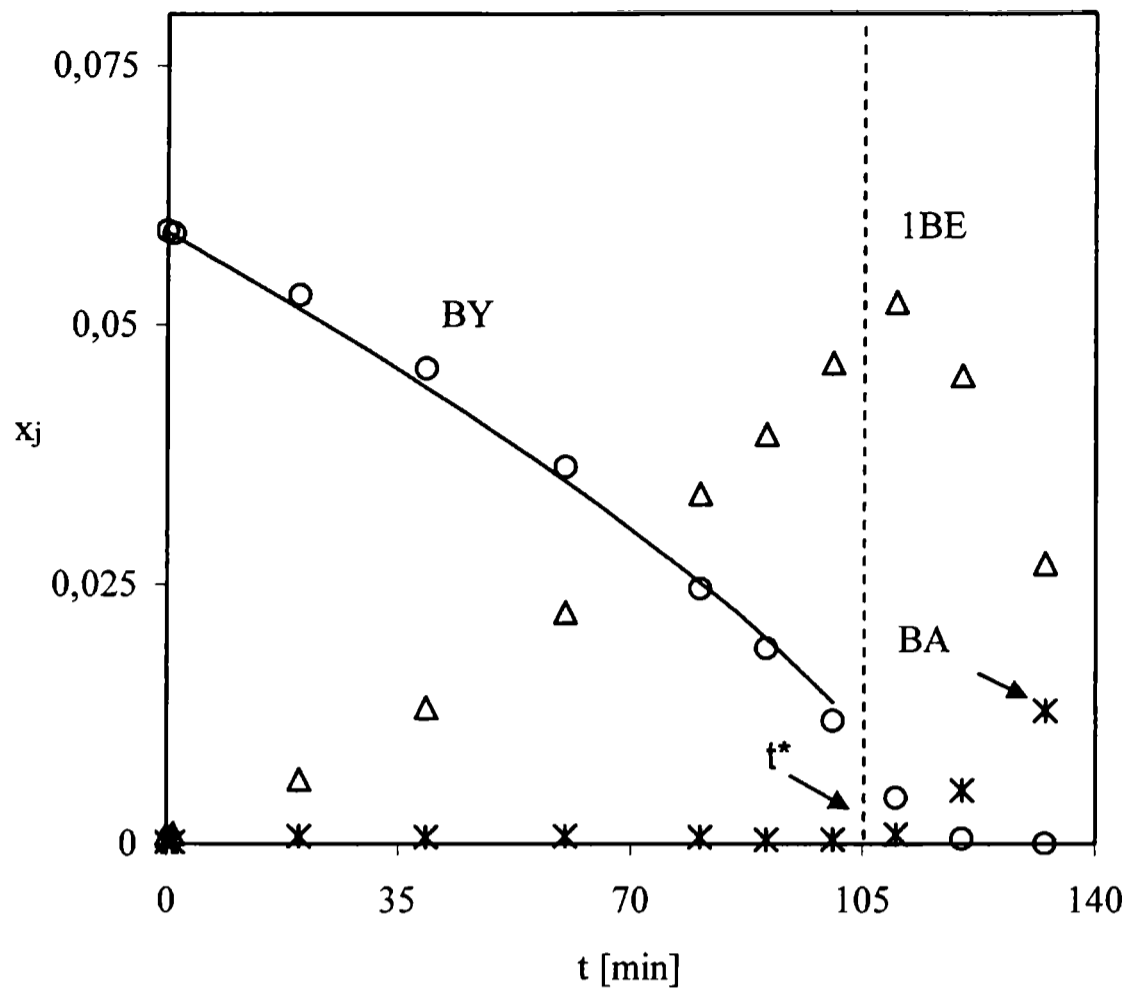


Fig. 2. Variación de las fracciones molares de BY, 1BE y BA en función del tiempo. Ensayo 3.

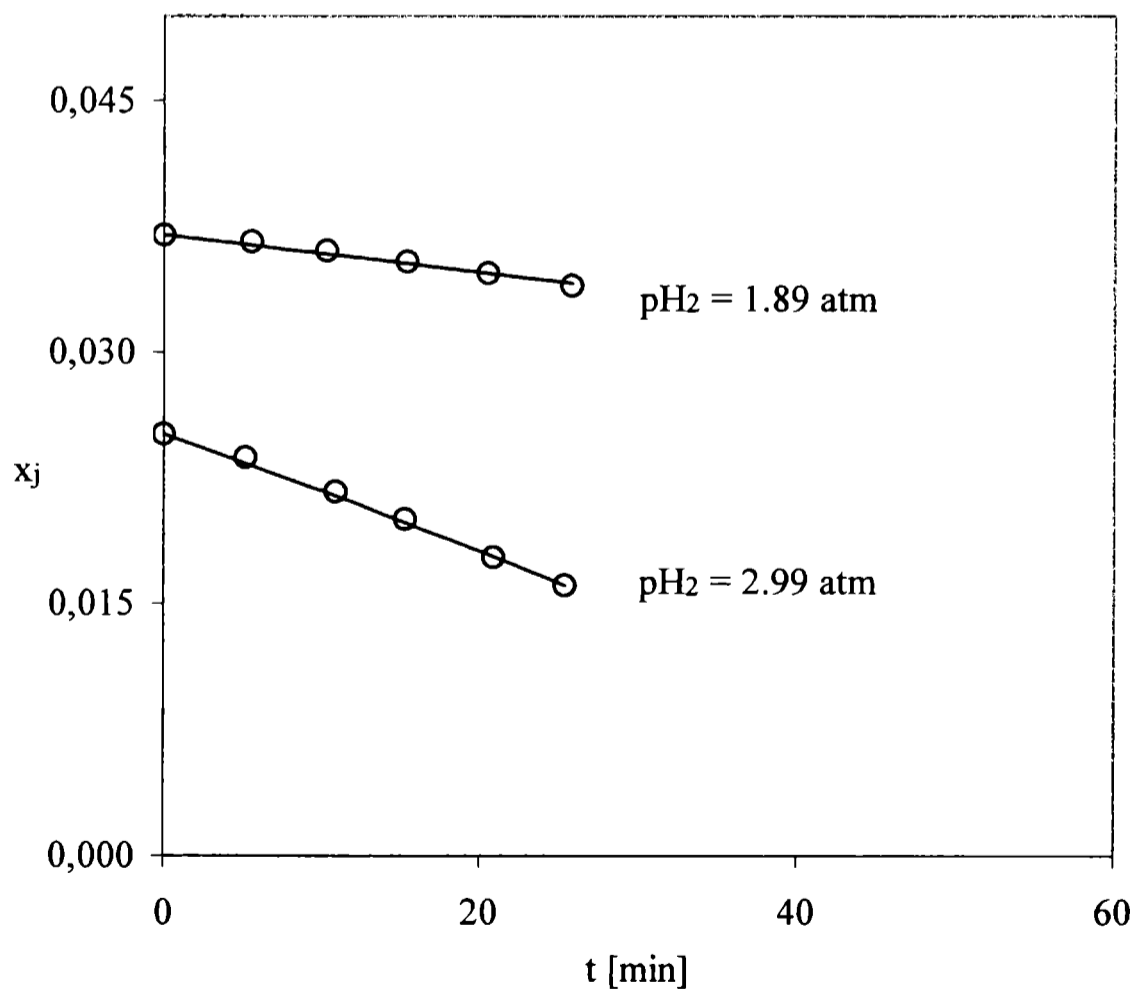


Fig. 3. Variación de las fracciones molares de BY en función del tiempo para distintas presiones parciales de hidrógeno a 44°C. Ensayo 4.

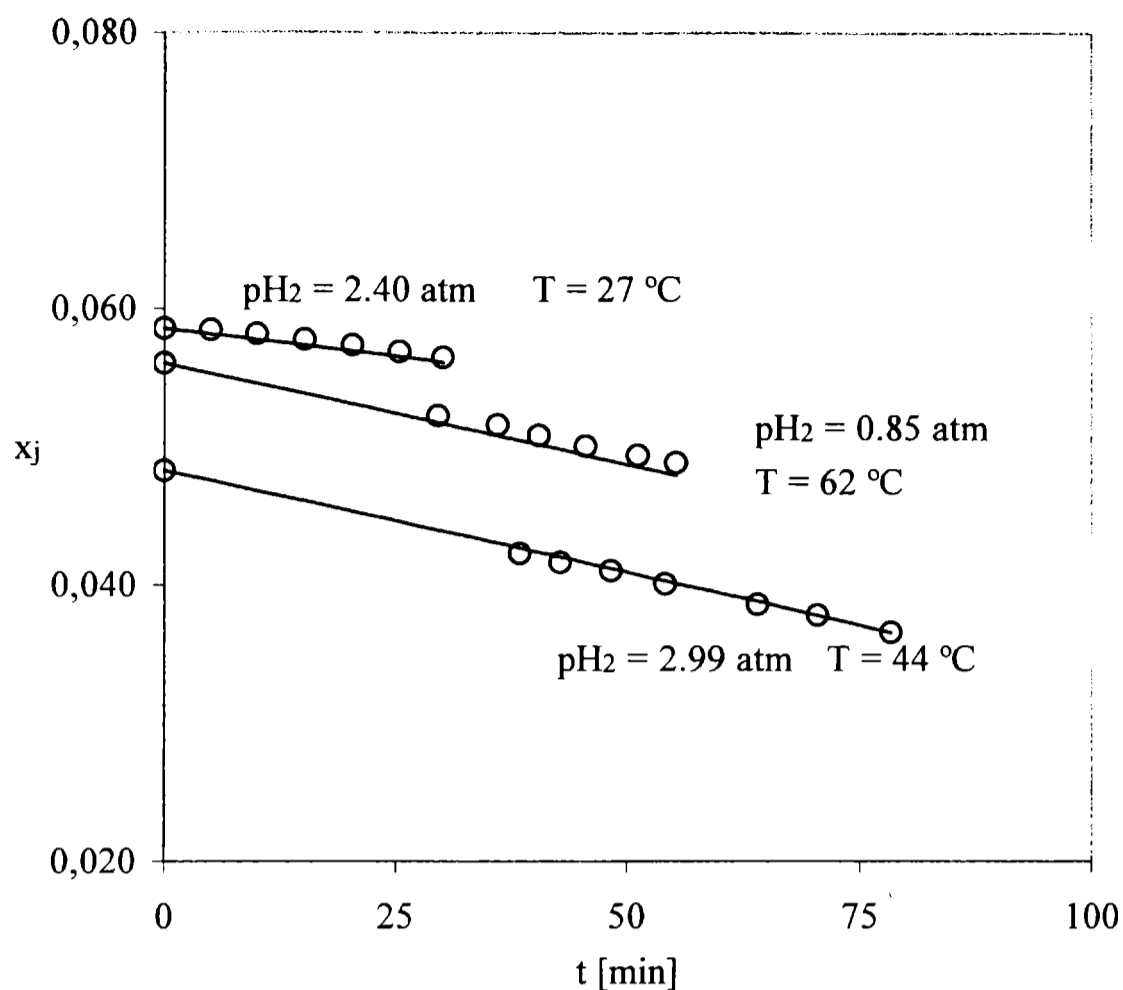


Fig. 4. Variación de las fracciones molares de BY en función del tiempo a distintas presiones parciales de hidrógeno y temperaturas. Ensayo 5.

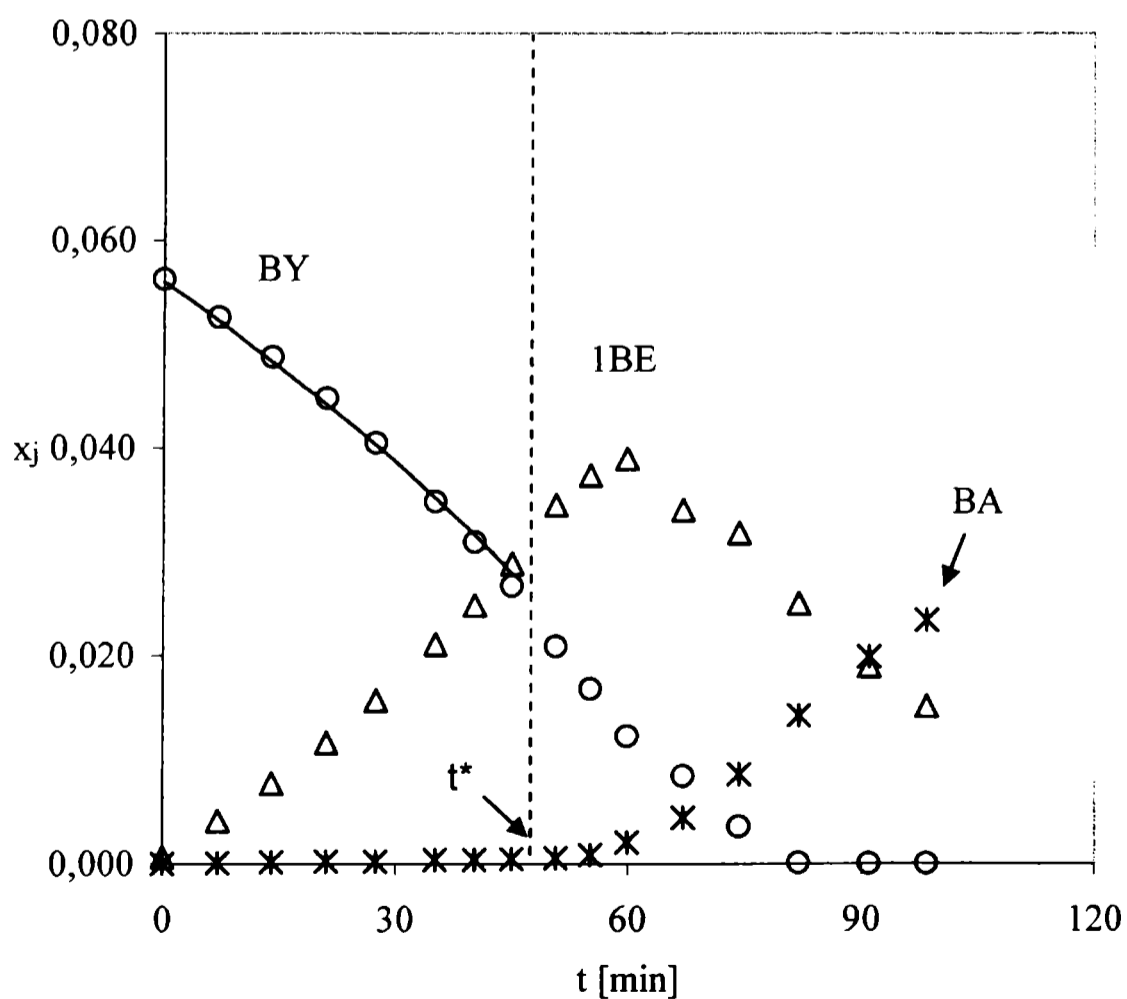


Fig. 5. Variación de las fracciones molares de BY, 1BE y BA en función del tiempo. Ensayo 6.

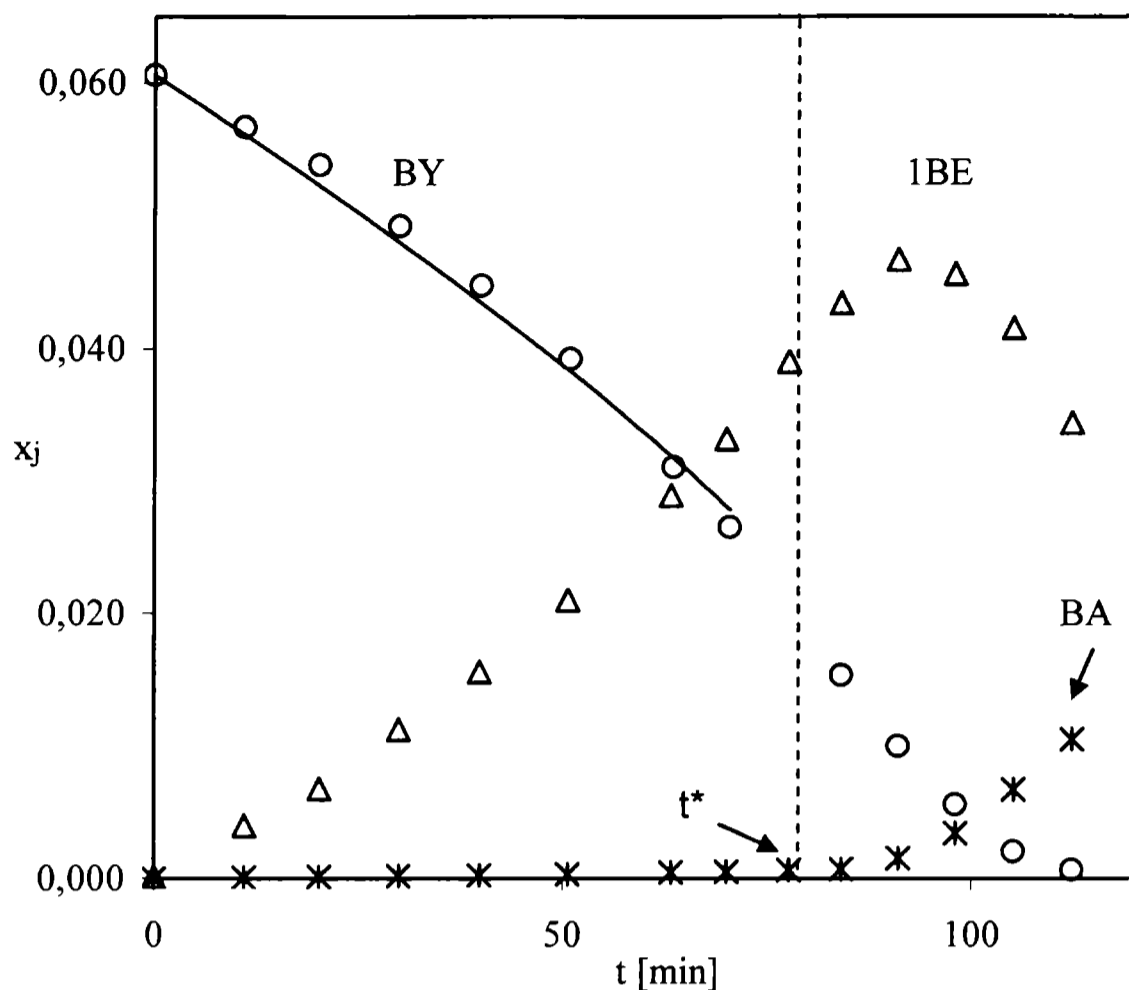


Fig. 6. Variación de las fracciones molares de BY, 1BE y BA en función del tiempo. Ensayo 7.

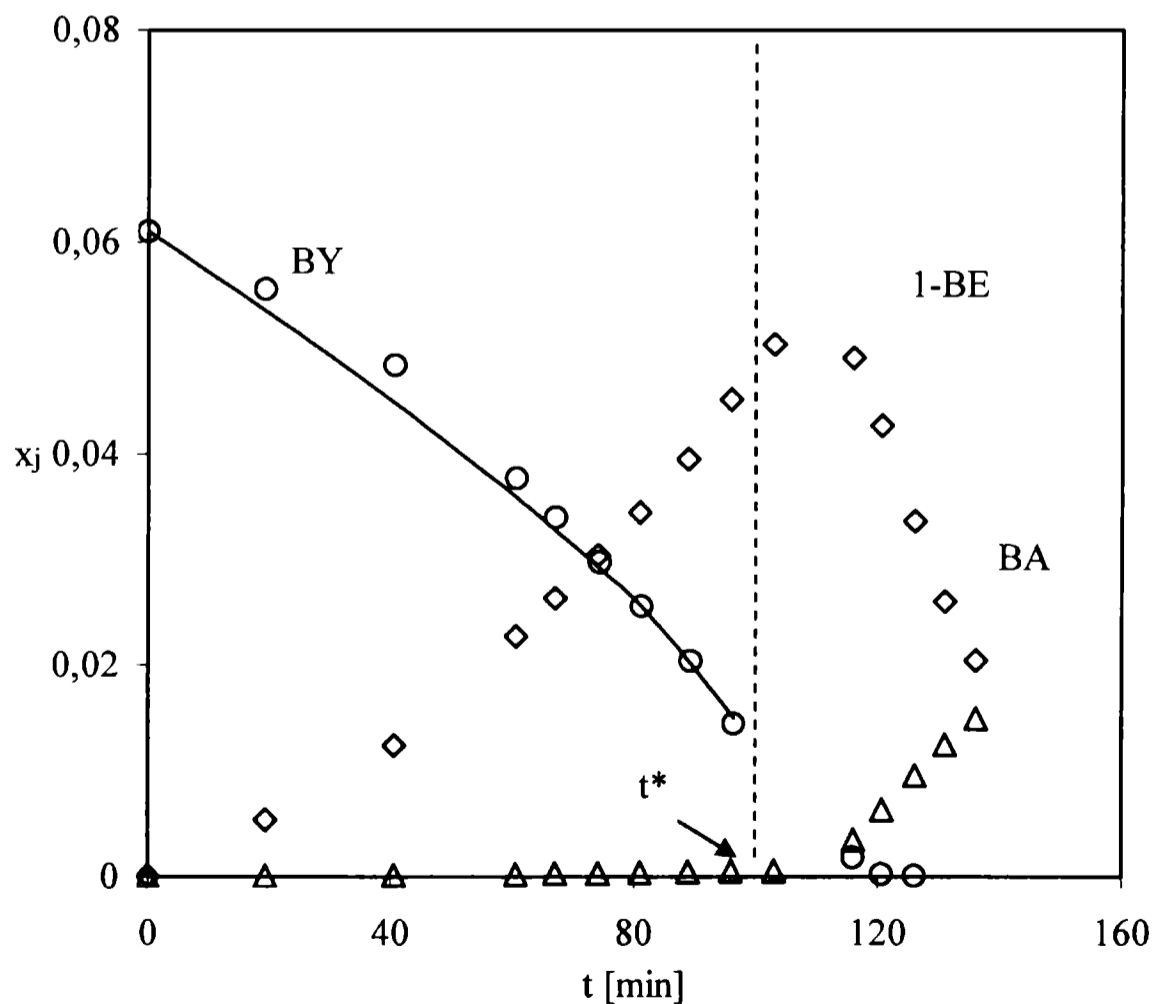


Fig. 7. Variación de las fracciones molares de BY, 1BE y BA en función del tiempo. Ensayo 8.

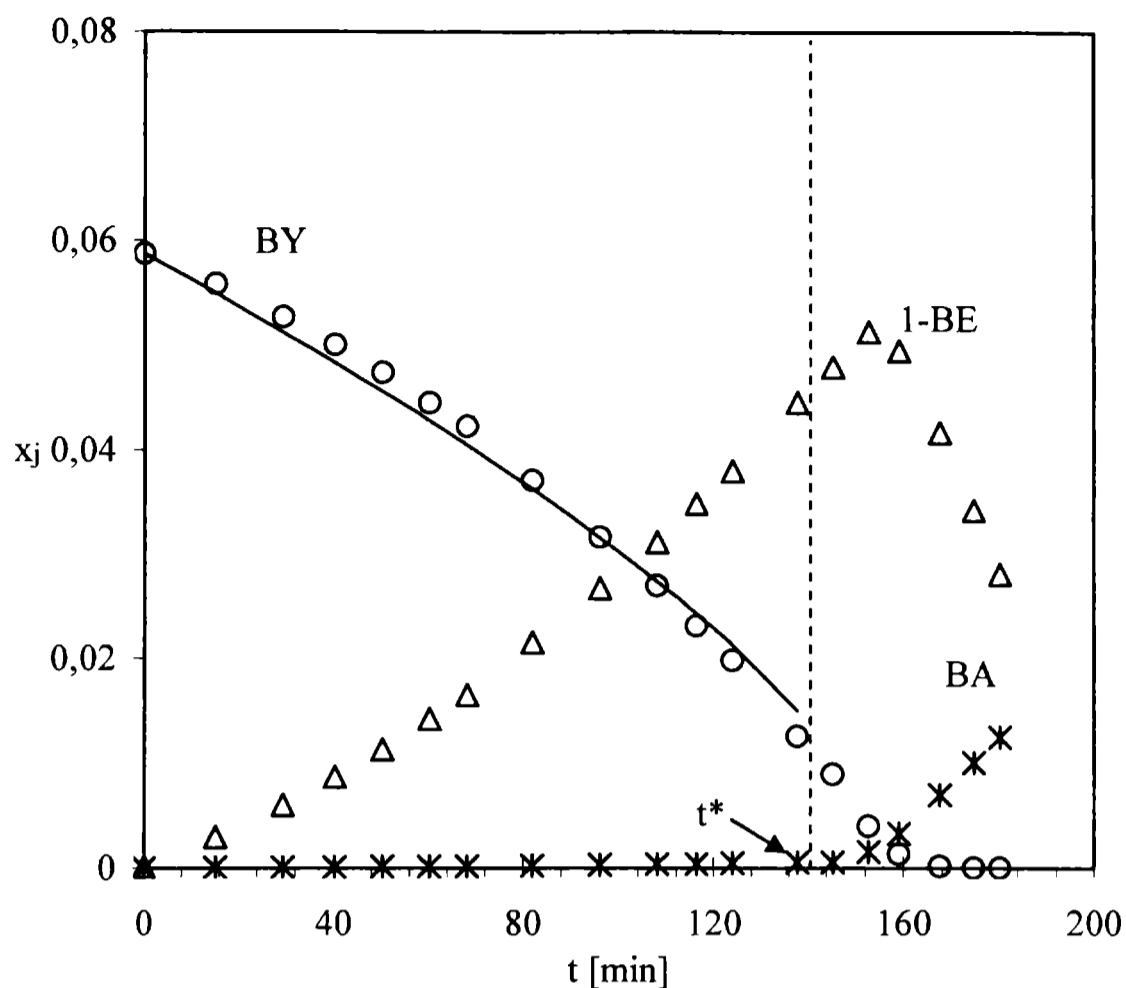


Fig. 8. Variación de las fracciones molares de BY, 1BE y BA en función del tiempo. Ensayo 9.

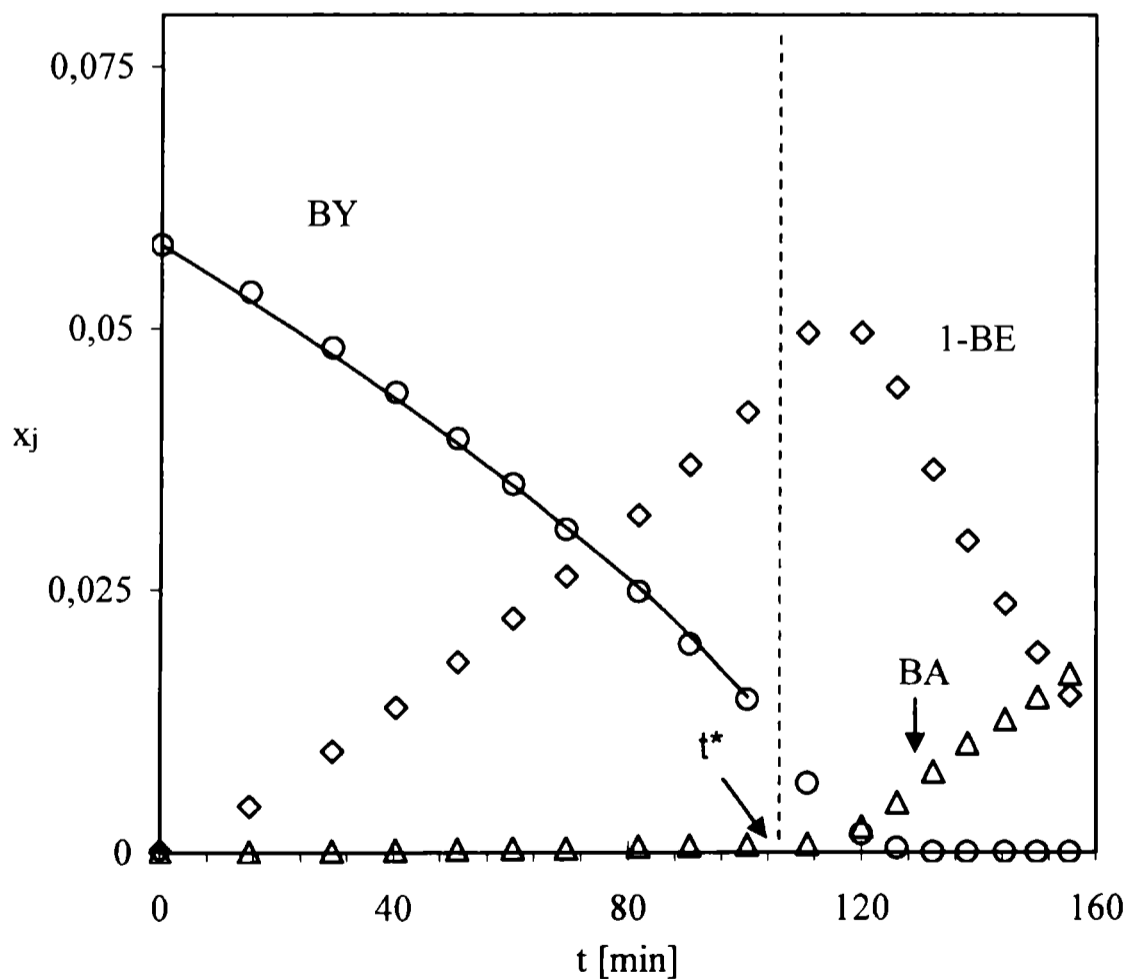


Fig. 9. Variación de las fracciones molares de BY, 1BE y BA en función del tiempo. Ensayo 10.

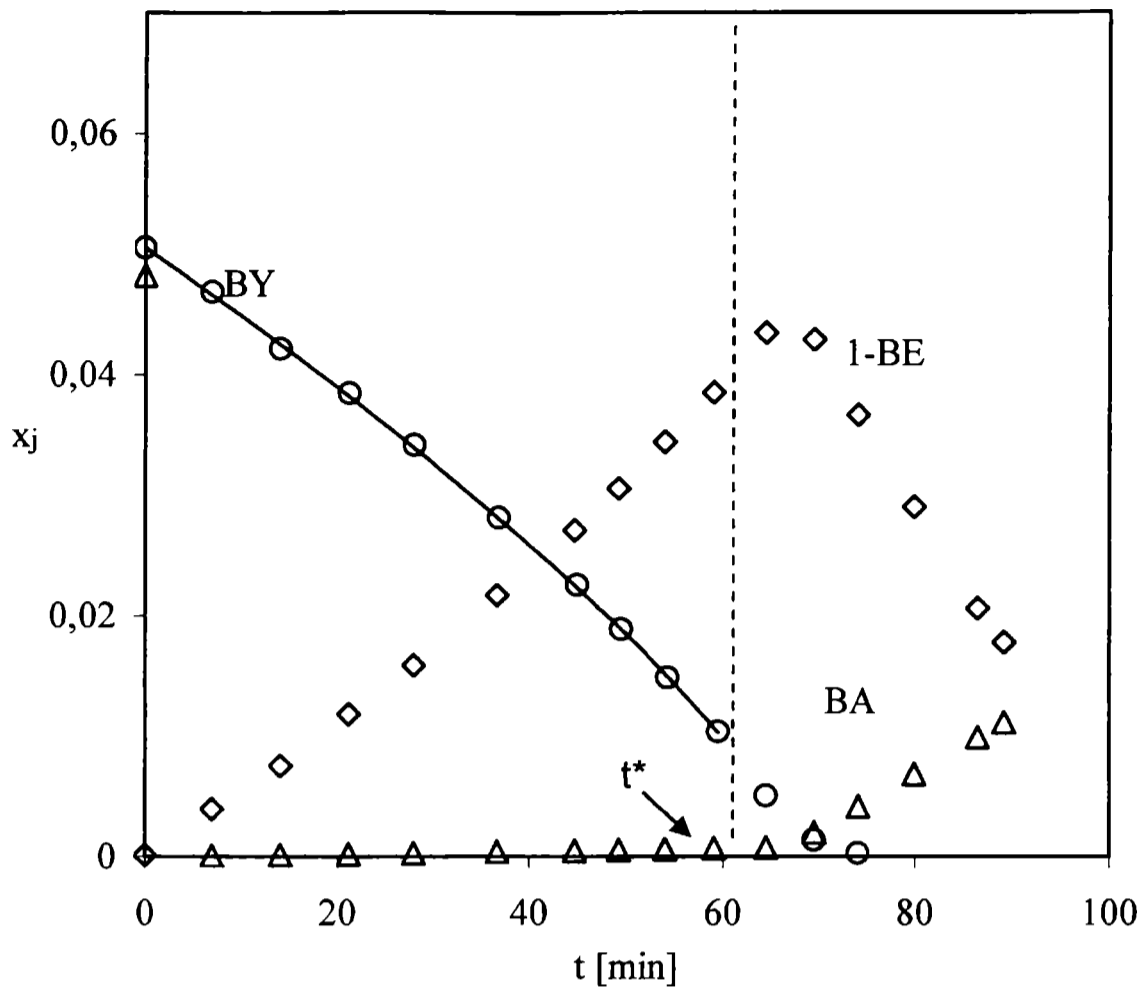


Fig. 10. Variación de las fracciones molares de BY, 1BE y BA en función del tiempo. Ensayo 11.

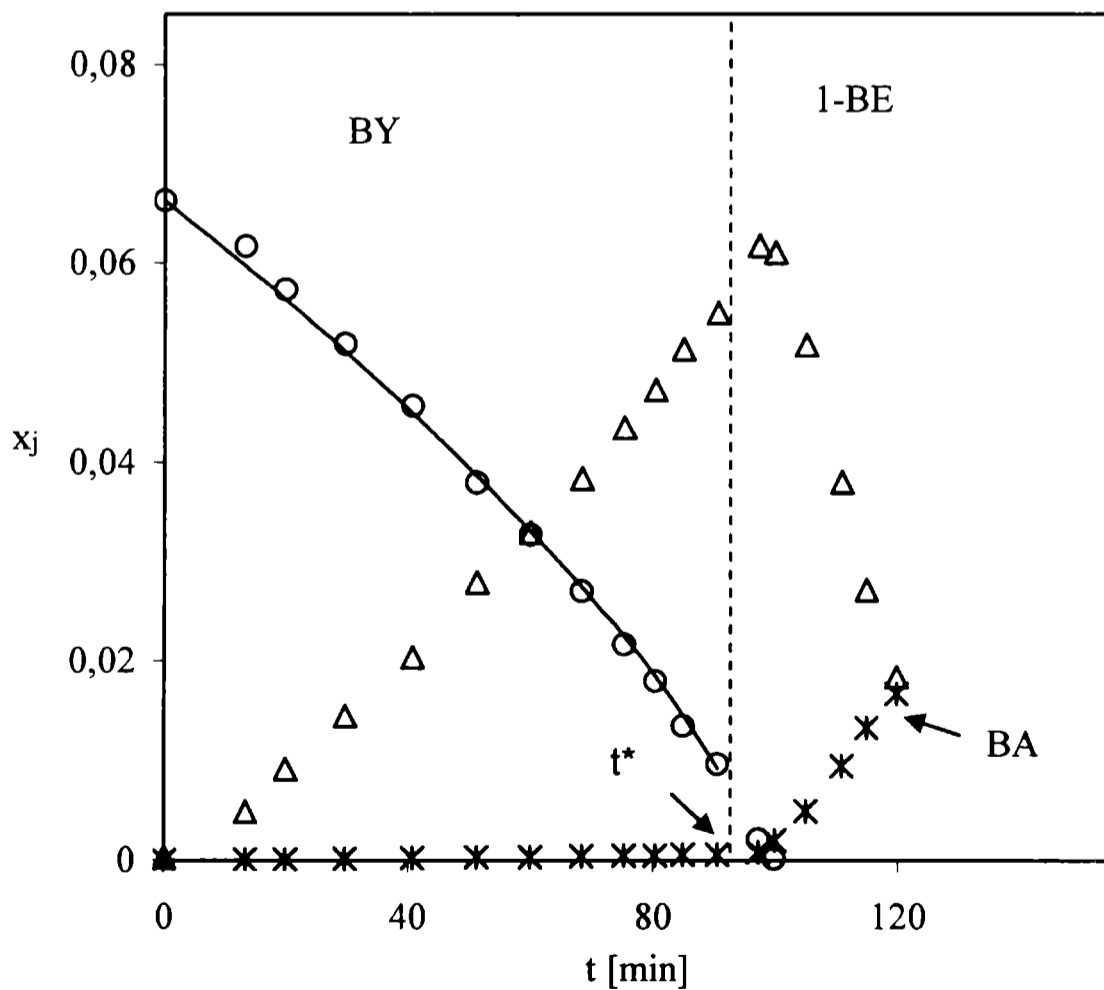


Fig. 11. Variación de las fracciones molares de BY, 1BE y BA en función del tiempo. Ensayo 12.

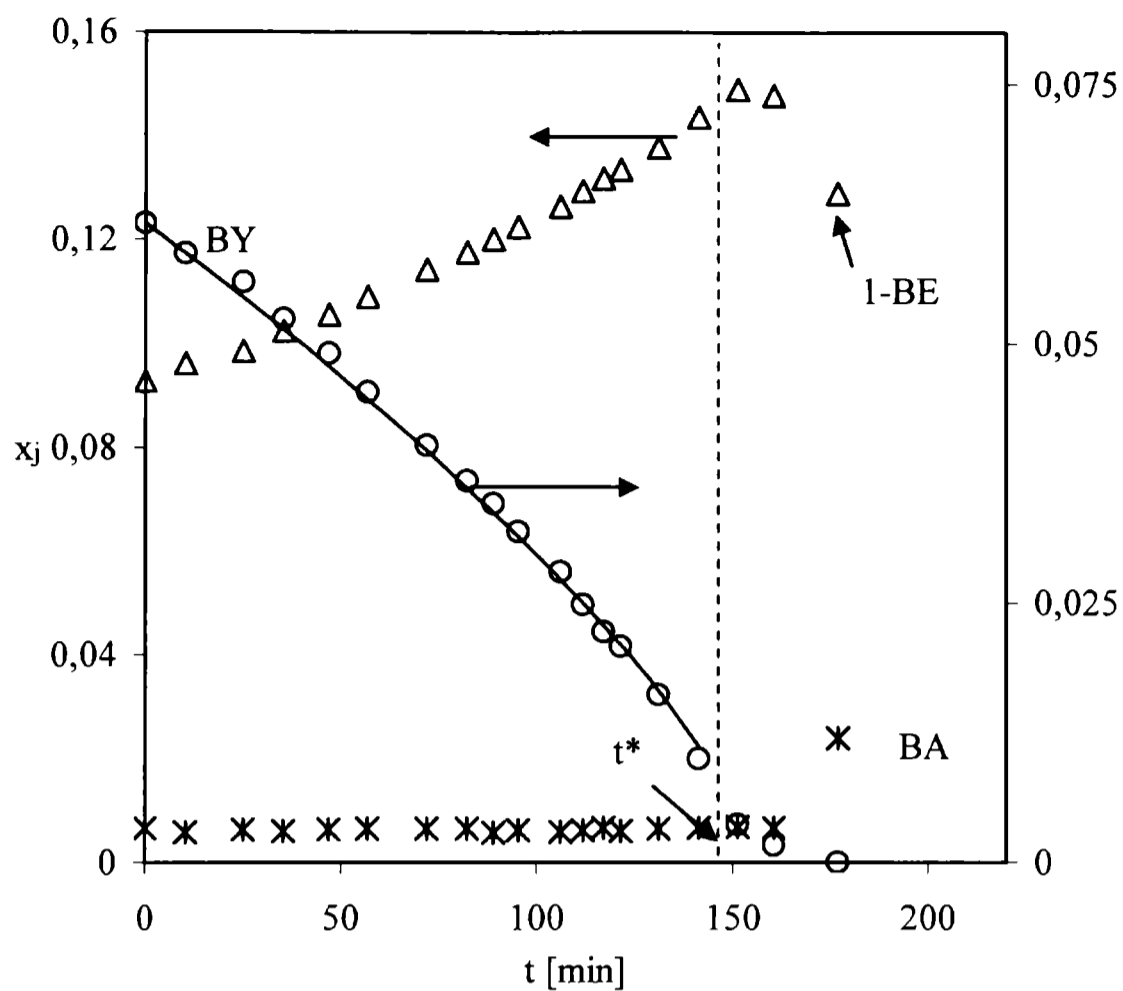


Fig. 12. Variación de las fracciones molares de BY, 1BE y BA en función del tiempo. Ensayo 13.

APÉNDICE 4

Resultados experimentales versus modelo regresionado para la zona $t > t^*$.

En las figuras se representan la evolución de la composición experimental, con símbolos, y la estimación provista por el modelo regresionado, con curvas continuas. Se incluye adicionalmente los datos experimentales correspondientes al 1BE y al BA.

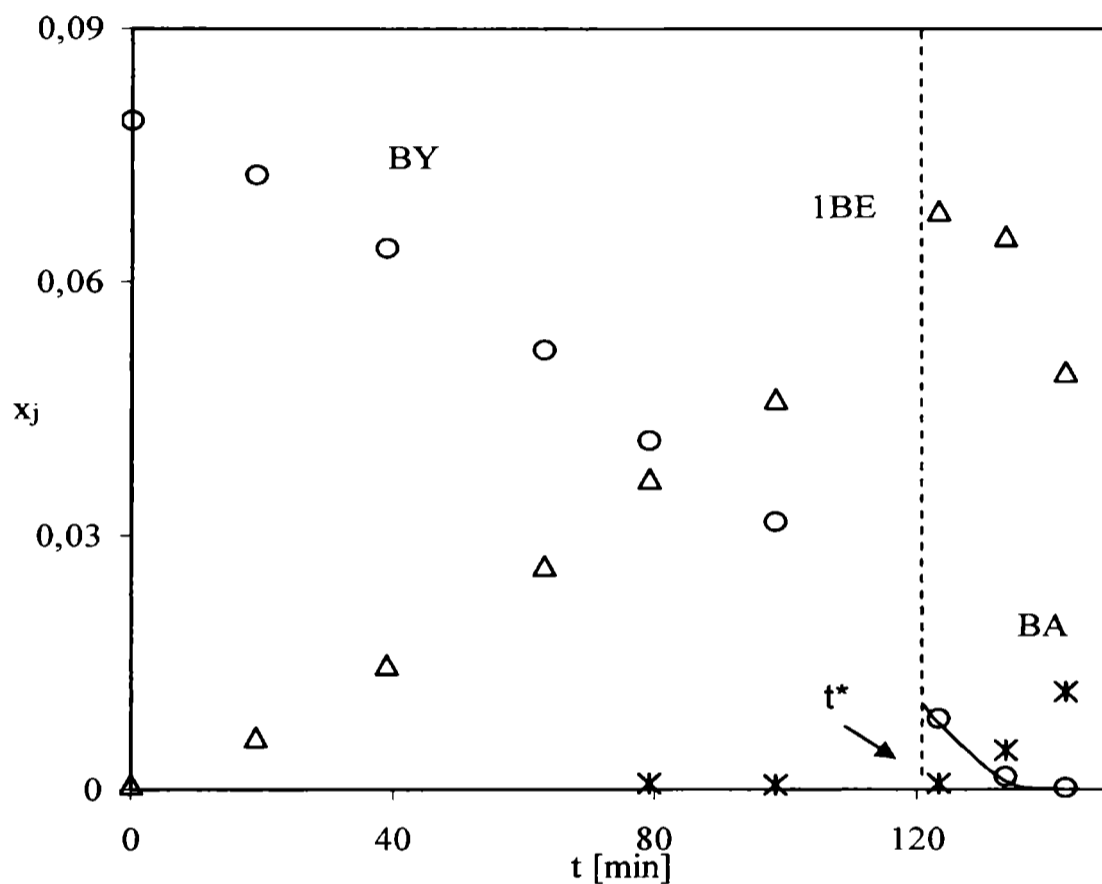


Fig. 1. Variación de las fracciones molares de BY, 1BE y BA en función del tiempo. Ensayo 2.

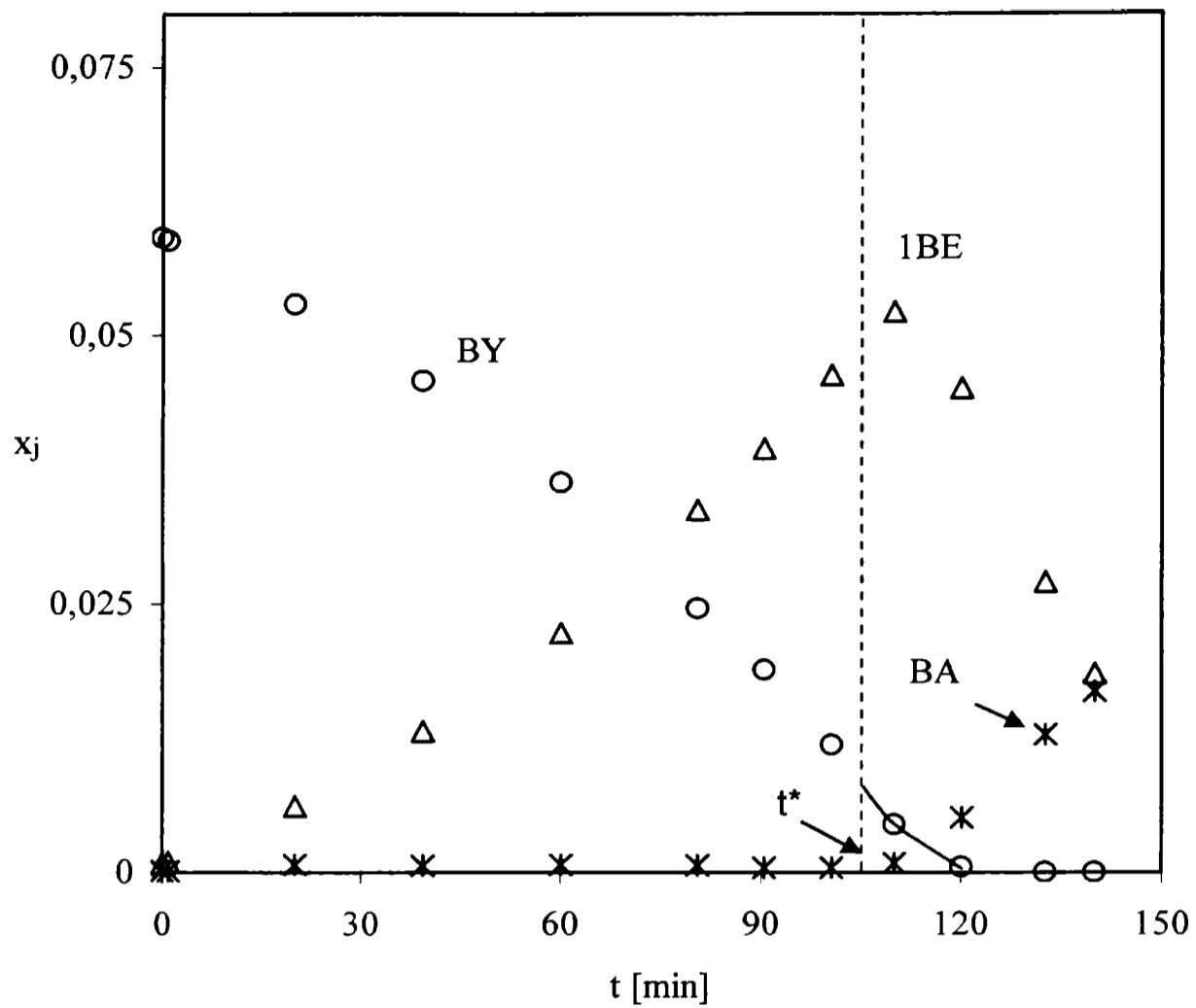


Fig. 2. Variación de las fracciones molares de BY, 1BE y BA en función del tiempo. Ensayo 3.

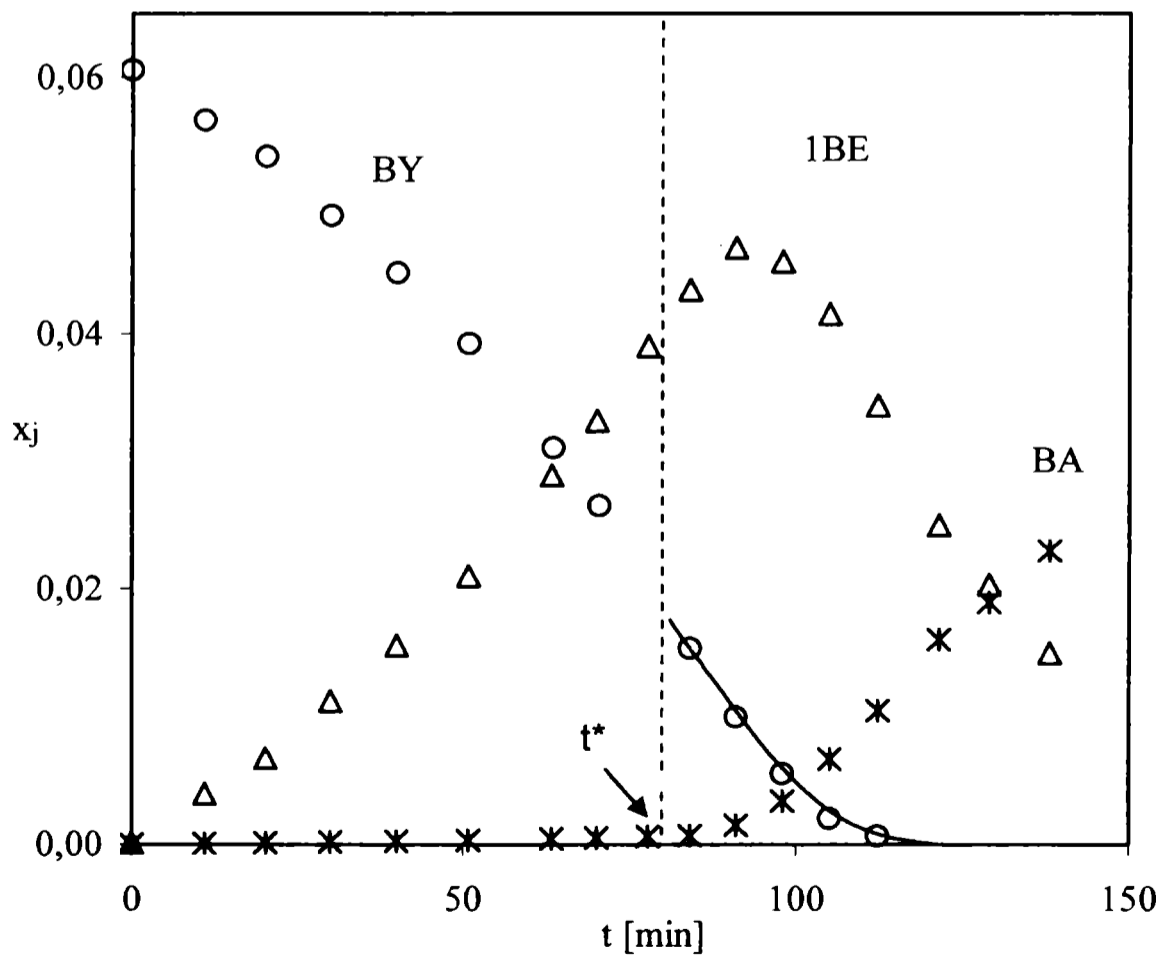


Fig. 3. Variación de las fracciones molares de BY, 1BE y BA en función del tiempo. Ensayo 7.

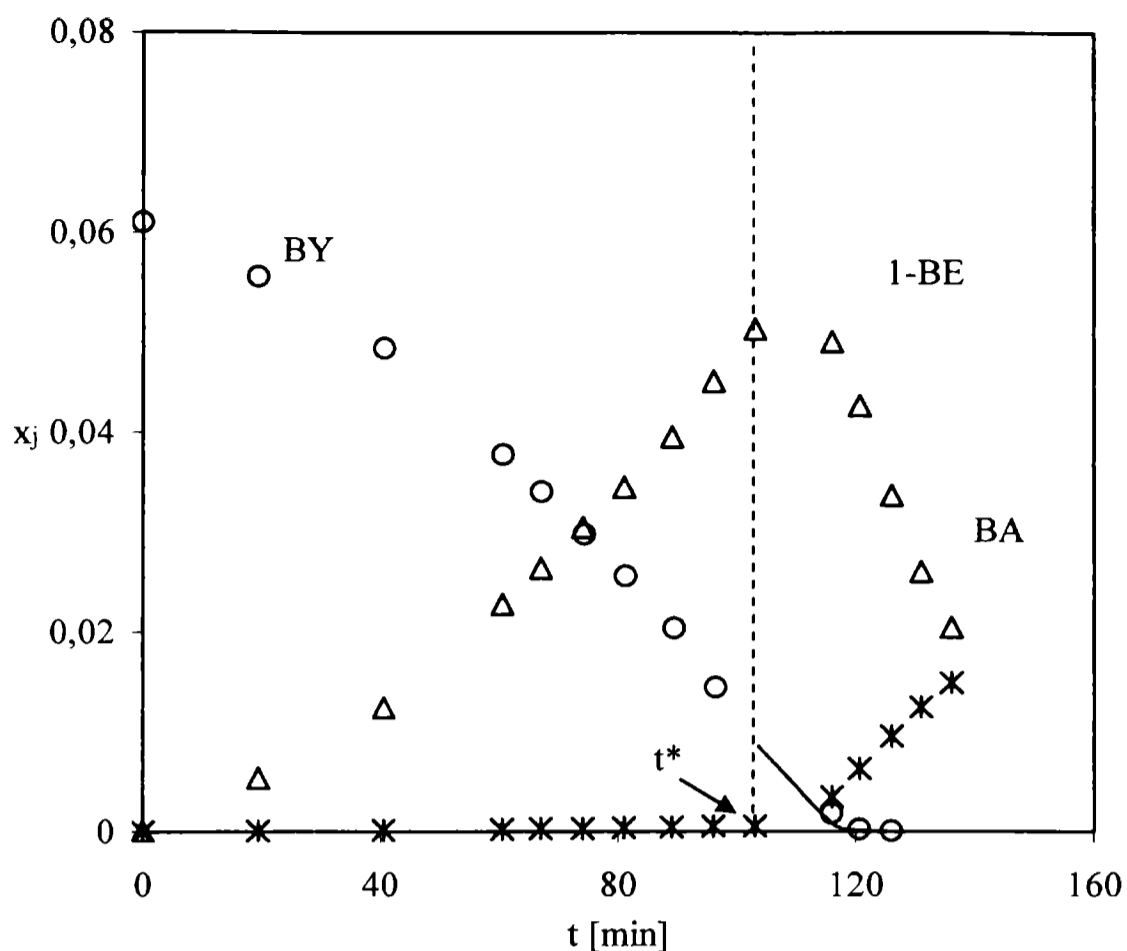


Fig. 4. Variación de las fracciones molares de BY, 1BE y BA en función del tiempo. Ensayo 8.

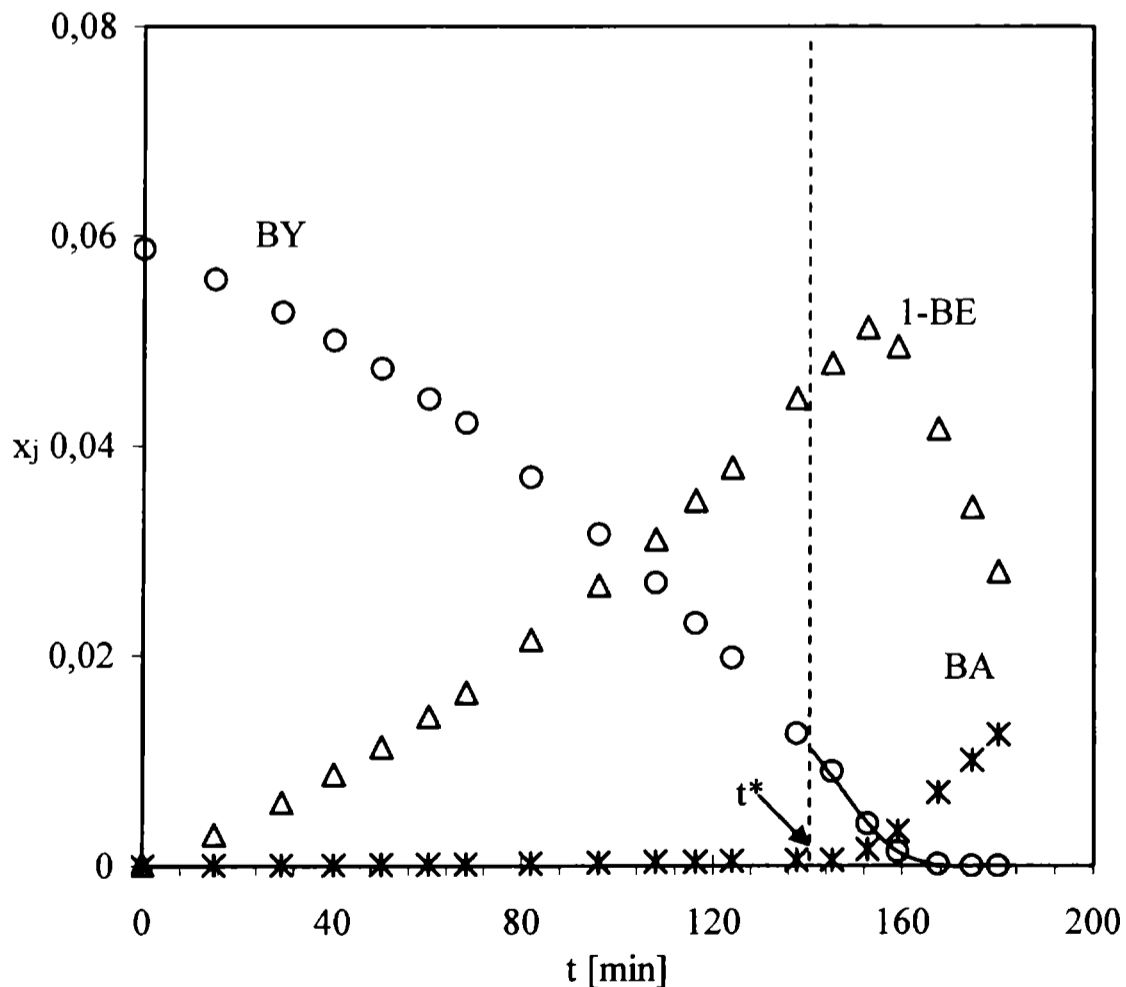


Fig. 5. Variación de las fracciones molares de BY, 1BE y BA en función del tiempo. Ensayo 9.

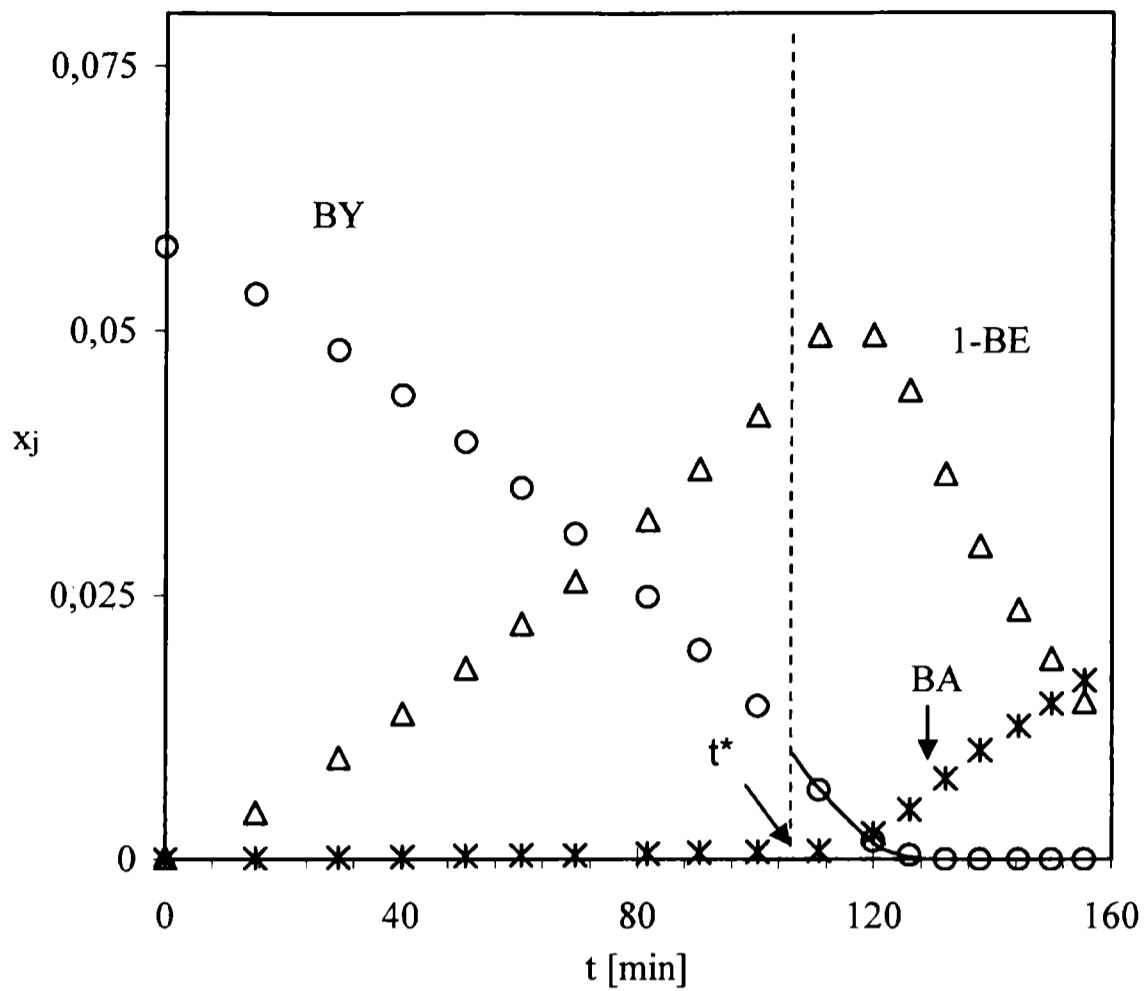


Fig. 6. Variación de las fracciones molares de BY, 1BE y BA en función del tiempo. Ensayo 10.

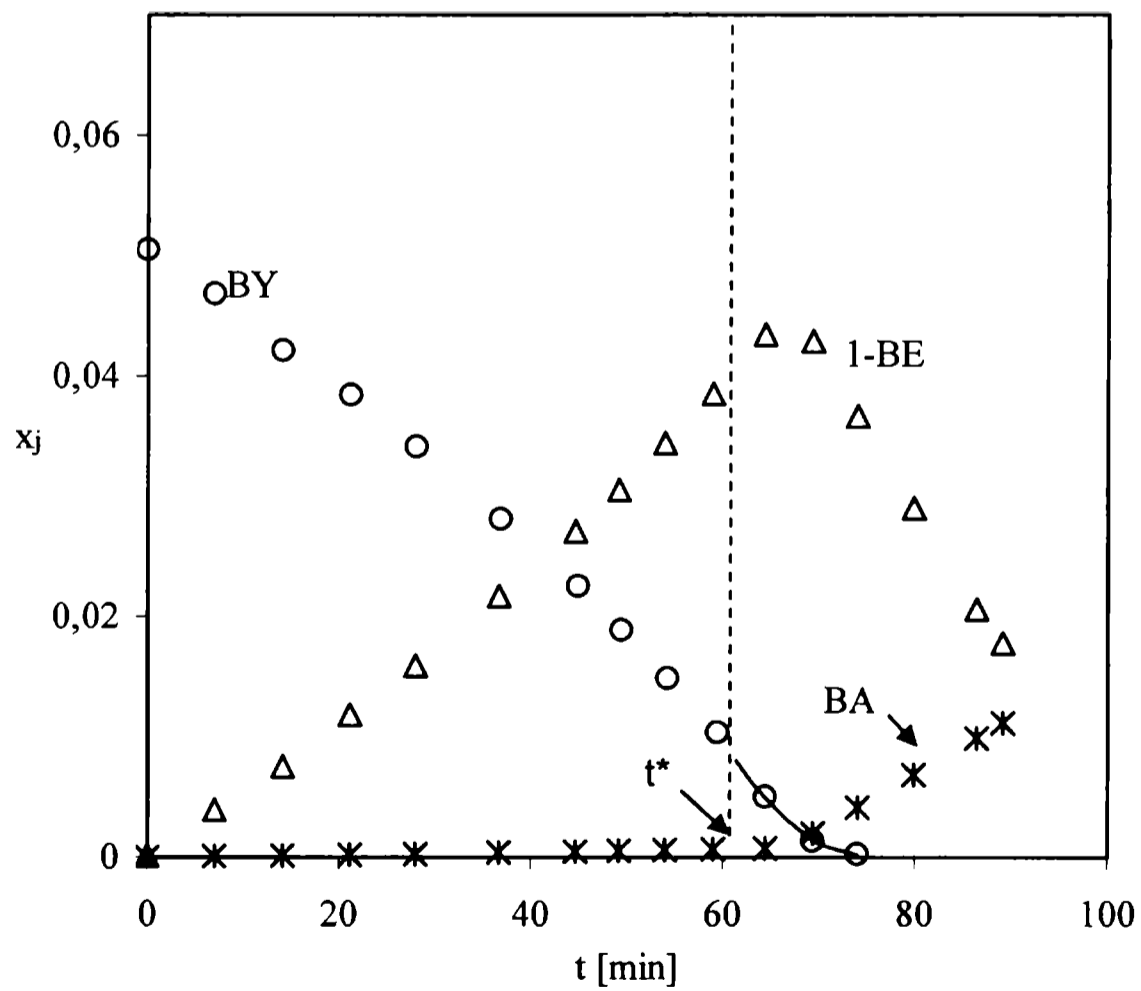


Fig. 7. Variación de las fracciones molares de BY, 1BE y BA en función del tiempo. Ensayo 11.

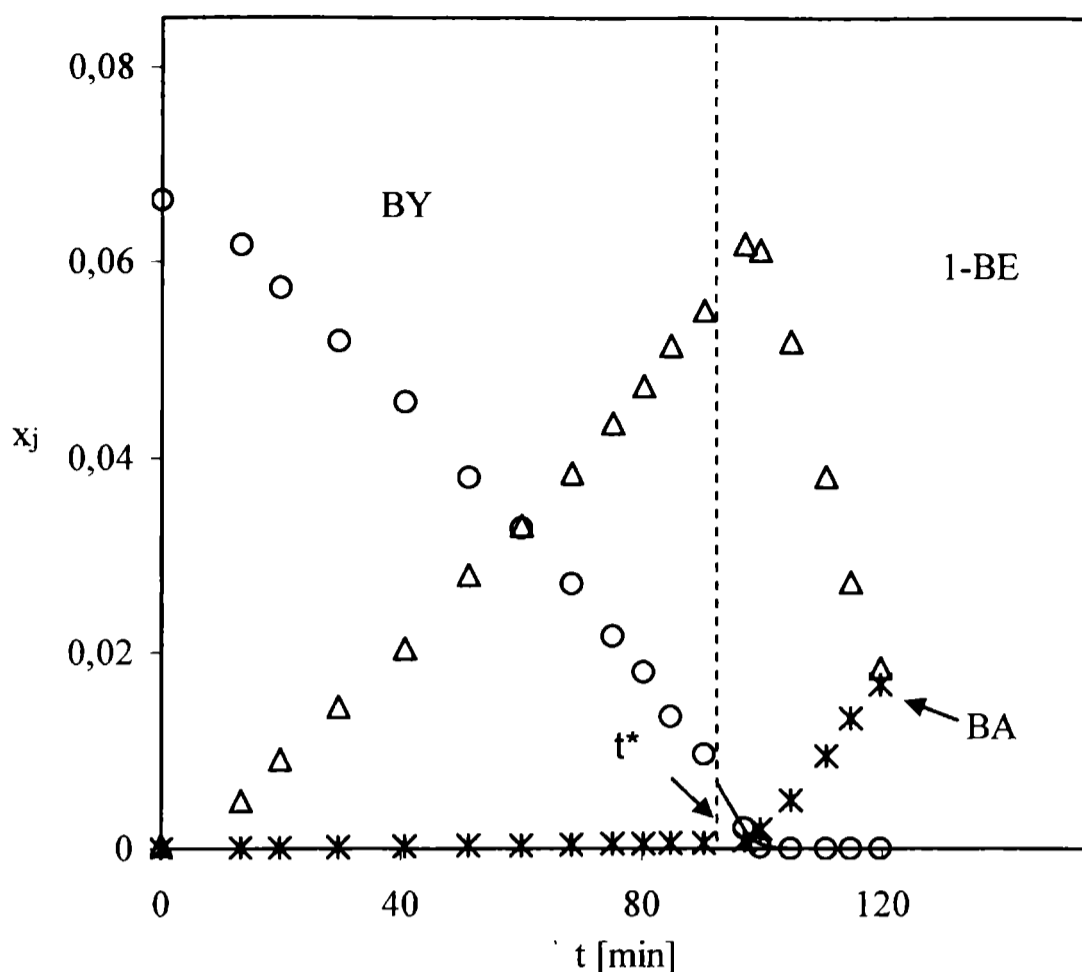


Fig. 8. Variación de las fracciones molares de BY, 1BE y BA en función del tiempo. Ensayo 12.

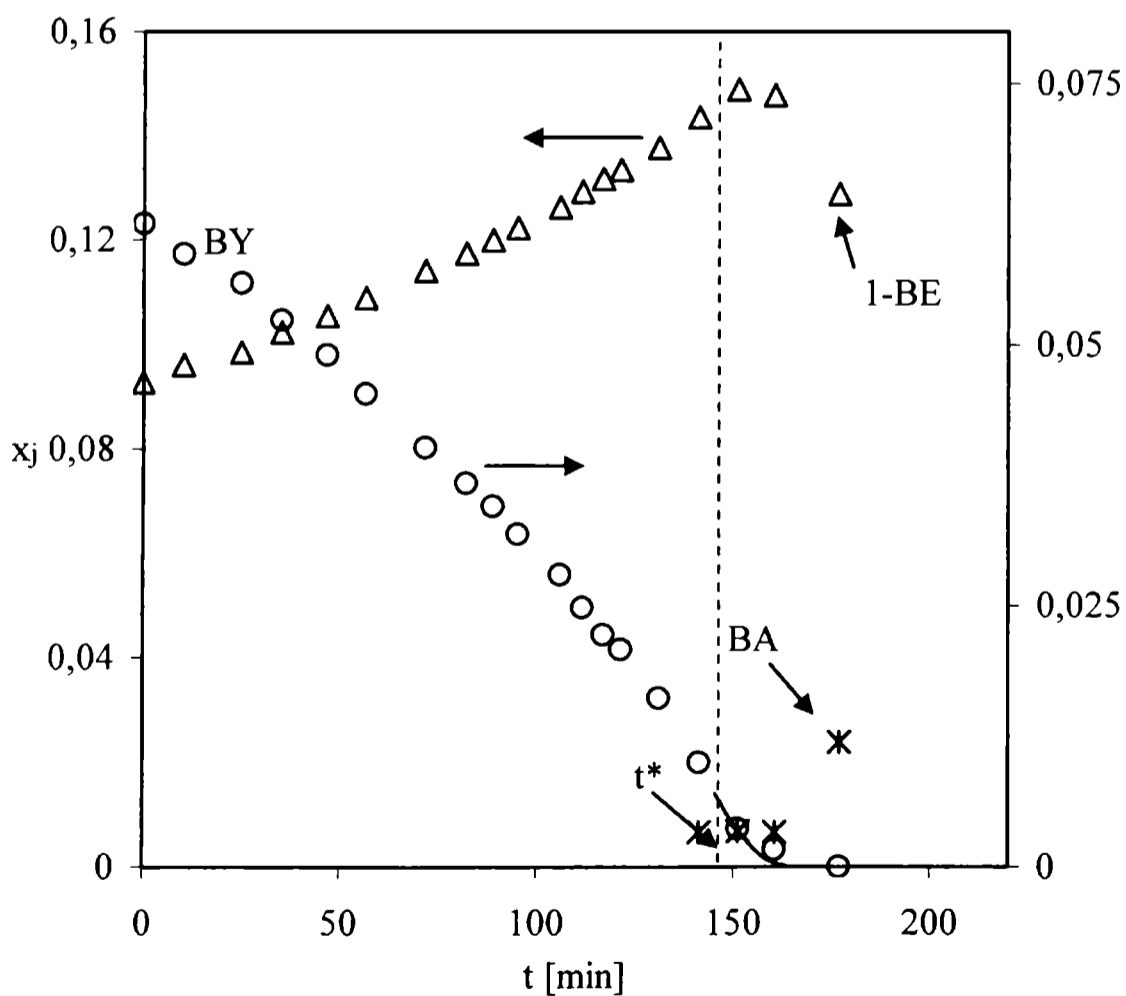


Fig. 9. Variación de las fracciones molares de BY, 1BE y BA en función del tiempo. Ensayo 13.

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES GENERALES

El propósito de esta Tesis fue caracterizar cinéticamente un catalizador comercial en condiciones similares a las del proceso industrial, continuando con estudios previos del grupo de investigación. El sistema reactivo es la hidrogenación selectiva en fase líquida de BD y BY en presencia de 1BE sobre un catalizador comercial de Pd/Al₂O₃, de tipo "egg-shell". Se considera que se ha logrado cumplir el objetivo planteado.

En este estudio se realizaron, entre ensayos de tipo exploratorio y los que finalmente se incluyeron en análisis de regresión, un total de 41 ensayos experimentales, cubriendo esencialmente las condiciones típicas de trabajo de un reactor industrial, con los siguientes objetivos centrales:

- Estudio cualitativo orientado a
 - esquema de reacción (que comprende diez reacciones globales)
 - análisis de la selectividad.
 - orden de reacción de los hidrocarburos y del hidrógeno
- Obtención de las expresiones cinéticas para las diez reacciones globales a partir de postular mecanismos de reacción para las etapas elementales
- Discriminación entre dos modelos cinéticos, diferenciados por la forma de adsorción del BD
- Determinación, para las diez reacciones globales, mediante la regresión de los datos experimentales de:
 - Coeficientes cinéticos
 - Energías de activación
 - Constantes de adsorción

En el presente capítulo se detallarán las principales conclusiones alcanzadas durante el desarrollo de la Tesis.

Resultados alcanzados en este estudio

El seguimiento de la reacción, empleando diferentes insaturados, o mezclas de los mismos, como reactivos iniciales permitió definir claramente el esquema de reacción y

alcanzar un análisis cualitativo de la selectividad y del orden de reacción para ciertas reacciones.

En este análisis se reveló de crucial importancia reconocer la existencia de una fuerte resistencia al transporte de materia en el interior de la capa activa, lo que condujo a identificar diferentes zonas de operación de acuerdo a cual fuese el reactivo controlante (el insaturado o el H₂), las que se definían por una dada concentración de insaturado que se asoció a un tiempo t^* .

Al inicio de la reacción, la hidrogenación de BY produce exclusivamente 1BE. No se observaron 2BE ni BA. Por su parte el BD produce las tres olefinas, siendo favorecido el 1BE, mientras que el cBE es el producto minoritario. Al avanzar la reacción se observó que las tres olefinas pueden hidro-isomerizar entre sí e hidrogenar a BA. Por lo tanto, en el esquema de reacción no aparece hidrogenación directa de BY o BD a BA.

Se verificó que si el H₂ es el reactivo controlante, tanto el BY como el BD inhiben completamente las reacciones de hidro-isomerización e hidrogenación de las olefinas. Esto indica que el catalizador es intrínsecamente selectivo y que la adsorción del BY y BD es mucho más fuerte que la de las olefinas. Esta acción de inhibición se observó aún cuando los n-butenos se encontraban en proporciones de hasta diez veces más concentrados que el BD. Se pudo apreciar que el BD y el BY compiten entre si. El BY posee mayor capacidad de adsorción inhibiendo en parte al BD.

Cuando solo las tres olefinas se encuentran en el sistema como insaturados, se verificó que las hidrogenaciones de cBE y tBE resultan inhibidas mientras el 1BE se encuentre en apreciable exceso, pero tienen lugar a velocidades no despreciables cuando los niveles de concentración se equiparan.

Estas conclusiones permiten afirmar que los hidrocarburos compiten entre sí por los mismos sitios activos, adsorbiéndose con el siguiente orden de intensidad:



Cuando los insaturados no deseados (BY ó BD) son el reactivo limitante (respecto al H₂), se observó que el 1BE comienza a consumirse apreciablemente, preferentemente isomerizando. De esta forma se verificó que la resistencia al transporte de materia interna, y vinculada a este proceso la presión parcial de H₂, juegan un papel preponderante en la selectividad del sistema. Un aumento de la presión parcial de H₂ deteriora la selectividad del sistema, ya que el 1BE comienza a reaccionar a mayores concentraciones de las impurezas.

En ensayos donde se empleó BY (sin BD) como reactivo inicial se observó que el mismo tiene un orden de reacción negativo, ya que su velocidad de consumo se incrementa al disminuir su concentración. Por su parte en ensayos donde se empleó BD (sin BY) como reactivo inicial se verificó que su velocidad de consumo corresponde a un orden cero en BD. El mismo orden cero se verificó para el 1BE cuando los insaturados no deseados (BY ó BD) se consumieron totalmente. Esta información, aunque de carácter cualitativo, resultó de gran valor al momento de plantear los mecanismos de reacción que condujeron a la obtención de las expresiones cinéticas.

Todas las reacciones aumentan su velocidad al incrementarse la presión parcial de H_2 .

El comportamiento descrito es invariable, cualitativamente, para temperaturas en un rango entre 26 y 65 °C. En particular, no se aprecia una modificación en la selectividad del sistema en este rango de temperaturas.

Se propusieron distintos mecanismos de adsorción para el BY y el BD. Para el BY se ha verificado que hay solo un mecanismo de los formulados en la bibliografía que permite alcanzar expresiones cinéticas que, bajo ciertas condiciones operativas, tiene un orden negativo para el BY, en concordancia con la observación experimental. El mismo plantea dos especies adsorbidas, de una y dos moléculas de BY adsorbidas sobre un centro activo.

Para el BD se consideran dos estructuras. Una de las estructuras considera que una molécula de BD se puede adsorber sobre un único sitio activo (mecanismo I). La otra contempla que la molécula de BD puede adsorberse sobre dos sitios activos (mecanismo II). Dado que el mecanismo correspondiente a la adsorción del BD en un sitio activo ha sido desarrollado por el grupo de trabajo en un estudio previo (Ardiaca, 2001), solo se derivaron las expresiones cinéticas de las 10 reacciones globales para el mecanismo de reacción correspondiente a considerar la adsorción de una molécula de BD en dos sitios activos.

Se analizaron las principales características de las expresiones cinéticas, observando una concordancia con las tendencias experimentales.

Los modelos cinéticos desarrollados presentan una importante cantidad de parámetros. Aún cuando el modelo fuera simplificado, el programa de regresión no pudo alcanzar la solución correcta, ya sea por no convergencia o por enormes tiempos de procesamiento en la PC, incluso cuando los valores iniciales de prueba fueron razonablemente estimados.

Por lo tanto, para llevar adelante el análisis de regresión, se procedió a dividir el sistema reactivo en dos: sistema reactivo “A” (que comprende el sistema de reacciones generadas a partir del BY) y “B” (que comprende el sistema de reacciones generadas a partir del BD).

Focalizando exclusivamente en el sistema reactivo “B”, la estrategia finalmente empleada consistió en una secuencia de etapas de regresión, incorporando de a uno los ensayos a ser analizados. Una vez alcanzada una buena aproximación a los valores óptimos, se pudo proceder al ajuste simultáneo de todos los parámetros relevantes sobre el conjunto completo de datos.

Se realizó un análisis de discriminación de los dos modelos cinéticos propuestos, basados en considerar las dos formas de adsorción del BD previamente mencionada. Se emplearon a tal fin diez ensayos, a una única temperatura (44 °C) correspondientes al sistema reactivo “B”, que incluye nueve reacciones globales.

Se comprobó la aptitud de ambos modelos cinéticos propuestos para interpretar los resultados obtenidos. Una vez llevado a cabo el ajuste de los parámetros cinéticos, los modelos permitieron reproducir el conjunto de datos experimentales con errores relativos promedio del 17.1% y 18.8% para los modelos “I” y “II” respectivamente. Bajo cualquiera de los criterios estadísticos empleados no es posible seleccionar a ninguno de los modelos como el “mejor”.

El hecho de que los modelos alcanzasen a interpretar cuantitativamente bien los resultados experimentales constituyó a su vez una evidencia adicional de la confiabilidad del procedimiento experimental.

Tales modelos cinéticos están basados en quince etapas elementales que introducen quince parámetros posibles de ser ajustados a partir de las variaciones de composición observadas en el seno de la fase líquida. De los catorce parámetros que resultan en la práctica ajustables (se comprobó que solo las relaciones entre las constantes de adsorción, en vez de sus valores absolutos, pueden ser estimadas), se alcanzó a estimar diez. De los ocho coeficientes cinéticos estimables independientemente, siete de ellos pudieron ajustarse con estrechos límites de confianza, entre 3% y 20%. Al restante, la hidrogenación de BD a cBE, se le asignó finalmente un valor fijo, puesto que durante la regresión el programa no encontraba una correcta dirección de búsqueda, entorpeciendo todo el análisis de regresión.

La relación de constantes de adsorción entre los 2-butenos y el 1BE así como la del BD y el 1BE presentaron un amplio intervalo de confianza, constituyendo la falencia de mayor significación.

La conjunción de los modelos planteados, el valor de los parámetros y el rango de presiones parciales de hidrógeno estudiado, condujo a que todas las reacciones de hidrogenación tienen una dependencia prácticamente lineal con la concentración de H_2 en fase líquida, mientras que las reacciones de hidro-isomerización tienen una dependencia con la raíz cuadrada de la concentración de H_2 en fase líquida.

Se obtuvieron valores de energía de activación de los coeficientes cinéticos, que resultaron moderados y análogos entre sí en el orden de 9000 a 11000 cal/mol a excepción de los obtenidos para la hidrogenación del 1BE y la isomerización cBE-tBE que resultan ser menores.

Los parámetros obtenidos permitieron verificar, a través de la simulación numérica, la importancia de la resistencia al transporte de materia en el interior de la capa activa, lo que conduce a significativos gradientes de concentración en dicha zona y muy bajos valores del factor de efectividad.

Una vez concluido el análisis del sistema reactivo “B”, se continuó con la regresión de los datos experimentales correspondientes al sistema reactivo “A”, siendo el principal objetivo la validación del mecanismo de reacción que considera la adsorción dos moléculas de BY en un sitio activo, estudiado en el Capítulo IV, y la determinación de sus parámetros cinéticos. En el análisis de regresión se emplearon 15 ensayos. Los niveles de temperatura fueron entre 27-62 °C, fracción molar inicial de BY menor al 8%, y presión parcial de H_2 entre 0.8 y 8 atm. La estrategia adoptada fue la de dividir el análisis de regresión en tres etapas, cada una de ellas con distintos tipos de ensayos y/o zonas de trabajo, a efectos de obtener los parámetros cinéticos.

En la primera etapa, para bajos tiempos de reacción (altas concentraciones de BY), cuando se verifica un orden de reacción negativo del BY (cercano a -1) y el reactivo limitante es el H_2 , se empleó una expresión cinética simplificada (Capítulo VI, ec. (3)). Dicho tratamiento derivó en una expresión analítica para la velocidad observada de reacción. De esta forma se pudieron estimar la relación, (k_{10}/K_η) , y su energía de activación, E_a .

En la etapa siguiente, se analizó la zona de tiempos de reacción elevados, donde la concentración de BY es lo suficientemente baja como para que éste sea el reactivo limitante.

Se planteó un tratamiento numérico que incluyó la aparición de las reacciones de hidrogenación de los butenos. De esta forma se pudieron estimar la constante de adsorción del complejo inactivo del BY, K_{η} , y su entalpía de adsorción, ΔH_{ads} . Este parámetro no podía ponerse de manifiesto para altas concentraciones de BY, ya que en esa zona la velocidad de reacción observada es prácticamente insensible al mismo.

Finalmente, para obtener la constante de adsorción del BY, K_{BY} , se hizo necesario incorporar los ensayos en donde el BY y BD se encontraban presentes simultáneamente, de tal forma que para cierto nivel relativo de concentraciones reaccionaban compitiendo, permitiendo discriminar dicho parámetro cinético. Esto obliga al tratamiento en conjunto de todo el sistema reactivo en estudio, sistemas reactivos "A" y "B". A efectos de emplear los parámetros ya obtenidos para el BD, se debió establecer una base única de actividad del catalizador de manera de vincular los valores de los parámetros hallados en ambos sistemas reactivos. Para lograrlo, se hizo necesario determinar valores de factores de actividad de los ensayos con y sin BY. Se obtuvo una buena respuesta del modelo, representando satisfactoriamente la base de datos que incluía a la totalidad de las reacciones bajo estudio.

Posibilidades de continuación del trabajo y su aplicación en el proceso industrial de obtención de 1BE.

Las posibilidades de continuación de este trabajo de Tesis pueden enfocarse desde diferentes puntos de vista.

Se han cubierto prácticamente todas las condiciones operativas típicas de los reactores industriales, y los datos experimentales se condensaron en el esquema, expresiones y parámetros cinéticos obtenidos, en consecuencia son limitadas las vacancias que deberían cubrirse con este tipo de estudio. Se pueden identificar dos: extender los estudios a mayores y menores presiones parciales de H_2 que las aquí estudiadas y cubrir con mayor nivel de detalle la zona de trabajo en la cual se extingue el BD, lo que posiblemente permitiría determinar con mayor precisión la relación (K_{BD}/K_{1BE}). Ambos estudios, especialmente el indicado en segundo lugar, podrían requerir alguna modificación en el procedimiento experimental, particularmente en el sistema de análisis químico.

Otro aspecto que sería de interés es estudiar el comportamiento del catalizador luego de un tiempo de operación en planta. En operación, es sabido que el catalizador, aunque

lentamente, se desactiva presumiblemente por el depósito de residuos carbonosos “green oil” (Boitiaux *et al.*,1985b). Sin embargo, no es evidente que dicha desactivación no afecte también la selectividad del catalizador. La posibilidad de concretar este tipo de estudio permitiría alcanzar mayor confiabilidad en la información cinética obtenida.

Otra tarea, que definitivamente debe representar la continuidad de los resultados alcanzados, es incorporar la información cinética obtenida en un simulador del reactor industrial y estudiar, a partir del mismo, condiciones operativas y de diseño que permitan tender a la optimización del proceso. El estudio realizado permite proyectar acciones en este sentido, pero que deben evaluarse en el contexto del reactor en planta.

Teniendo presente los problemas de transporte en el interior de la capa activa y la identificación del reactivo controlante, se hizo evidente que la disminución de la concentración de H_2 mejora la selectividad, pero también disminuye la velocidad de reacción. Para una masa fija de catalizador ambos efectos generan una situación de compromiso que debe resolverse cuantitativamente. Una posibilidad podría ser utilizar diferentes presiones de trabajo a lo largo del proceso de purificación, por ej., empleando más de un reactor (en la planta de YPF de Ensenada, mencionada en el Capítulo I, hay dos reactores en serie,). Operando con una presión parcial de H_2 alta en el primer reactor (donde la relativamente alta concentración de insaturados hace que el H_2 sea el reactivo limitante) y con una menor presión parcial en el segundo reactor donde se alcanzan la especificación de impurezas. La posibilidad de emplear dos catalizadores, con diferentes niveles de actividad en dos reactores en serie es otra idea en el mismo sentido.

El impacto de la temperatura de operación es otro aspecto que debe analizarse cuidadosamente a partir de la simulación del proceso. La modificación operativa típica ante la desactivación del catalizador es el aumento de la temperatura de trabajo. En este caso y ante esta modificación, obviamente se cumple el incremento de las constantes cinéticas. Pero, también existen otros dos efectos que impactan el proceso, y al menos pueden analizarse cualitativamente. En el proceso industrial la corriente es casi enteramente C_4 . Por lo tanto, en el rango de operación típico, un incremento de la temperatura incrementará significativamente la presión de vapor de los C_4 . A presión total constante esto conduce a una disminución de la presión parcial de H_2 , lo que tiende a disminuir la velocidad de reacción. En consecuencia, hasta que punto un aumento de la temperatura permite incrementar la velocidad de reacción, sólo puede resolverse cuantitativamente. El segundo efecto que provoca un aumento de temperatura es un incremento de la isomerización del 1BE en detrimento de su hidrogenación.

En el reactor industrial mientras exista H_2 en la fase gaseosa, su fracción molar en la fase líquida es constante y corresponde a la del equilibrio. Se alcanza un punto en el lecho catalítico en el que la cantidad remanente de H_2 se disuelve completamente en el líquido (desaparece la fase vapor). A partir de entonces la fracción molar de H_2 en la fase líquida ya no es la del equilibrio y disminuye paulatinamente respecto al valor de saturación en la alimentación (Bressa *et al.*, 1998). En la práctica se emplea una relación hidrógeno/impurezas algo mayor a la estequiométrica. Si, por simplicidad, se imagina una situación donde las impurezas se han eliminado completamente antes del final del reactor, el 1BE se consume. De ser dominante su hidrogenación, esta reacción consume el H_2 , y al agotarse el mismo, finalizan todas las reacciones. En cambio, si la hidro-isomerización es dominante, esta no consume H_2 , y provoca una pérdida significativa de 1BE. En resumen, es difícil una predicción cualitativa del comportamiento del proceso ante un incremento de temperatura. Aquí, nuevamente, una especulación es emplear diferentes temperaturas en un conjunto de lechos en serie.

Otro tipo de estudios que podría realizarse adicionalmente es la posibilidad de incorporar aditivos en la corriente para mejorar la selectividad. En estudios previos (Alves *et al.*, 2004), se comprobó que el isopreno presenta una capacidad de adsorción intermedia entre el BD y el 1BE, por lo que resulta una sustancia capaz de modificar la selectividad del sistema. El agregado de este insaturado en la corriente de entrada al reactor permite alcanzar los niveles requeridos de impurezas, minimizando las pérdidas de 1BE para una presión parcial de H_2 determinada. Podrían existir otros compuestos con similar incidencia. Para su implementación se requiere información cinética adicional y evaluar su impacto en la planta, ya que en algún punto, “aguas abajo” del reactor, se debería incorporar una etapa adicional de separación.

Finalmente, y aunque fuera del alcance directo de la continuidad de los resultados aquí presentados, es claro que el desarrollo de nuevos catalizadores o eventualmente cambios radicales en el tipo de proceso actual son siempre vías que se deberán explorar en un futuro.

NOMENCLATURA

A	factor preexponencial de la constante cinética aparente por unidad de masa de catalizador, $[\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}]$
A_p	área externa de la pastilla, $[\text{m}^2]$
C_T	concentración total molar, $[\text{mol m}^{-3}]$
d_p	diámetro de pastilla, $[\text{m}]$
DEN_{H_2}	función de inhibición para el hidrógeno
$DEN_{HCTOTAL}$	función de inhibición para los hidrocarburos del mecanismo II
DEN_{HC}^{II}	función de inhibición para el BY y los n-butenos del mecanismo II
DEN_{BD}	función de inhibición para el 1,3-Butadieno del mecanismo II
DEN_{HC}^I	función de inhibición para todos los hidrocarburos en el mecanismo I
\mathcal{D}	difusividad molecular, $[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
D	coeficiente de difusión efectivo, $[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
E_a	energía de activación, $[\text{J mol}^{-1}]$
H	constante de Henry, $[\text{atm}^{-1}]$
h	módulo de Thiele $[=l_{shell} (r_j^S / y_j^S D)^{0.5}]$
k	constante cinética por unidad de masa de capa activa, $[\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}]$
k_{ed}	constante cinética de la reacción directa
k_{ei}	constante cinética de la reacción inversa
K	constante de adsorción de los hidrocarburos insaturados
K_η	constante de adsorción del complejo inactivo del BY
K^{eq}	constante de equilibrio químico
L_{ac}	espesor de la capa activa del catalizador, $[\text{m}]$
M_{cat}	masa de catalizador, $[\text{kg}]$
M_{shell}	masa de capa activa, $[\text{kg}]$
N	número de experimentos
\mathcal{N}	flujo molar, $[\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}]$
N_T	número de moles totales, $[\text{mol}]$

p_{H_2}	presión parcial de hidrógeno, [atm]
P	presión, [atm]
q	caudal extraído para el muestreo de la fase líquida, [ml s ⁻¹]
r_i	velocidad intrínseca de la reacción i-ésima por unidad de masa de capa activa, [mol kg ⁻¹ s ⁻¹]
r_j	velocidades intrínsecas de consumo neta de la especie j por unidad de masa de capa activa, [mol kg ⁻¹ s ⁻¹]
r^s	velocidad superficial intrínseca de la reacción i-ésima por unidad de capa activa, [mol kg ⁻¹ s ⁻¹]
R	número de respuestas
R_i	velocidad observada de la reacción i por unidad de masa de catalizador, [mol kg ⁻¹ s ⁻¹]
R_j	velocidad observada neta de consumo de la especie j por unidad de masa de catalizador, [mol kg ⁻¹ s ⁻¹]
t	tiempo, [min]
t^*	tiempo de ensayo correspondiente a la fracción molar x^*_{BD} , [min]
t_k	tiempo de muestreo de la muestra k-ésima, [min]
T	temperatura, [K]
u	coordenada dimensional de la pastilla con origen en la superficie, [m]
v_e	velocidad de la etapa elemental e-ésima, [mol kg ⁻¹ s ⁻¹]
V	volumen total líquido en el sistema con recirculación, [ml]
V_p	volumen de la pastilla catalítica, [m ³]
x	fracción molar (sin sub o supraíndice indica el seno de la fase líquida)
x_{BD}^*	fracción molar de BD en el seno de la fase fluida cuando el BD e H ₂ se agotan simultáneamente en el interior de la capa activa
y	fracción molar en la capa activa de catalizador
z	coordenada adimensional en el interior de la pastilla catalítica
z'	coordenada dimensional en el interior de la pastilla catalítica [m]
[]	concentración de especies adsorbidas o de centros activos libres, [mol kg ⁻¹]

Letras Griegas

α	relación de coeficientes específicos de etapas elementales
β	relación de coeficientes específicos de etapas elementales
φ	relación de coeficientes específicos de etapas elementales
\mathcal{E}	error relativo global
γ	relación de coeficientes cinéticos
η	factor de efectividad
κ	coeficiente de transferencia de materia, [m s^{-1}]
θ	tiempo ajustado de muestreo, [min]
ρ_p	dirección del eje del poro, [m]

Subíndices y superíndices

1-c	1-buteno – cis 2-buteno
1-t	1-buteno – trans 2-buteno
c-t	cis 2-buteno – trans 2-buteno
1BE	1-buteno
2BE	2-buteno (en conjunto, cBE + tBE)
BA	n-butano
BD	1,3-butadieno
BY	1-butino
cBE	cis 2-buteno
C3	hidrocarburos de tres átomos de carbono
C4	hidrocarburos de cuatro átomos de carbono
e	e-ésima reacción
exp	valor experimental
H ₂	hidrógeno
HC	hidrocarburos
j	especie j
o	condición inicial

obs	valor observado
S	superficie externa del catalizador
tBE	trans 2-buteno
T	total

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Anderson, J.R. y K.C.Pratt, "Introduction to Characterization and Testing of Catalysts", CSIRO Division of Materials Science University of Melbourne, Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, Australia (1985).

Akgerman, A. y Gainer, J. L., "Diffusion of Gases in Liquids", Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 11, Número 3, 373 (1972).

Alves J. A., Bressa S. P., Martínez O. M. and Barreto G. F., "Selective Hydrogenation of 1-3 Butadiene: Improvement of selectivity by using additives" , Chemical Engineering Journal 99 (2004) 45-51.

Ardiaca, N.O., "Hidrogenación Catalítica de Hidrocarburos insaturados en fase líquida", Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, (2002).

Ardiaca, N.O., Bressa S.P., Alves J.A., Martínez O.M., Barreto G.F., "The case of liquid-phase hydrogenation of 1,3-butadiene and n-butenes on commercial Pd catalysts", Catalysis Today 64 ,205–215, (2001a).

Ardiaca N. O., S. P. Bressa, J. A. Alves, O. M. Martinez y G. F. Barreto, "Kinetic study of the liquid phase hydrogenation of 1,3-butadiene and n-butenes on a commercial Pd/Al₂O₃ catalyst.", Studies en Surface Science and Catalysis, Vol. 133 p. 527 (2001b).

Aris R. , Elementary Chemical Reactor Analysis, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1969.

Bard, Y. y L.Lapidus, "Kinetics Analysis by Digital Parameter Estimation", Catalysis Reviews, 2, 67 (1968).

Barreto, G.F., "Elementos de Cinética Catalítica", UNLP, (1996).

Boitiaux, J. P., Cosyns, J., Derrien, M. L. y Leger, G., "Newest Hydrogenation Catalysts", Hydrocarbon Processing, 64, 51-59 (1985a).

Boitiaux, J. P., Cosyns, J., Derrien, M. L., y Leger, G., "Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons in Liquid Phase on Palladium, Platinum and Rhodium. III. Quantitative Selectivity Ranking of Platinum, Palladium and Rhodium in the Hydrogenation of 1-Butene, 1,3-Butadiene and 1-Butyne Using a Single Reaction Scheme", Appl. Catal., 35, 193 (1987a).

Boitiaux, J.P, Cosyns, J. y Robert, E., "Liquid Phase Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons on Palladium, Platinum and Rhodium Catalysts. Part I:

Kinetic Study of 1-Butene, 1,3-Butadiene and 1-Butyne Hydrogenation on Platinum”, *Appl. Catal.*, 145, 145 (1987b).

Boitiaux, J.P., Cosyns, J. y Robert, E., “Liquid Phase Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons on Palladium Platinum and Rhodium Catalysts. Parte II: Kinetic Study of 1-Butene, 1,3-Butadiene and 1-Butyne Hydrogenation on Rhodium comparison with Platinum and Palladium”, *Appl. Catal.*, 32, 169-183 (1987c).

Boitiaux, J.P.; Cosyns, J. y Vasudevan, S., “ Hydrogenation of Highly Unsaturated Hydrocarbons over Highly Dispersed Palladium Catalyst. Part I: Behaviour of Small Metal Particles ”. *Appl. Catal.*; 6, 41 (1983).

Boitiaux, J.P., J.Cosyns, M.Derrien y G.Leger, “Proper Design of Butadiene Selective Hydrogenation Process for Maximum 1-Butene Yield by Using Comprehensive Kinetic Modeling”, AIChE Spring National Meeting, Trabajo 1453, Houston-USA (1985b).

Bond, G. C., Webb, G., Wells, P. B., y Winterbottom, J. M., “ Patterns of Behavior in Catalysis by Metals ”. *J. Catalysis*; 1, 74 (1962).

Bond, G. C. y Wells, P. B., “The Mechanism of the Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons on Transition Metal Catalysts”, *Adv. Catal.*, 15, 91 (1963).

Bond, G. C., Webb, G., Wells, P. B., y Winterbottom, J. M., “The Hydrogenation of Alkadienes. Part I. The Hydrogenation of Buta-1,3-diene Catalysed by the Noble Group VIII Metals”, *Journal of the Chemical Society*, 3218 (1965).

Bos, A.N. ; E. S. Bootsma; F. Foeth; H. W. J. Sylvester y K.R.Westerterp: “A Kinetic Study of the Hydrogenation of Ethyne and Ethene on a Commercial Pd/Al₂O₃ Catalyst”, *Chem. Eng. Process.*, 32, 53 (1993).

Bos, A.N. y K.R.Westerterp, “Mechanism and kinetics of the selective hydrogenation of ethyne and ethene”, *Chem. Eng. Process.*, 32, 1-7 (1993).

Boudart , M. y H. S. Hwang, “ Solubility of Hydrogen in Small Particles of Palladium”. *J. Catalysis*, 39, 44 (1975)

Boudart y Djéga-Mariadassou, “Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions”, *Physical Chemistry: Science and Engineering Series*, Editors: J. M. Prausnitz y L. Brewer, Princeton University Press, Princeton, New Jersey (1984).

Box G. E. P., Fitting empirical data, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 86 (1960) 792-816.

Bressa, S.P., “Purificación Catalítica de 1-Buteno: Estudio Cinético y Simulación de un Reactor Industrial de Hidrogenación Selectiva”, Tesis Doctoral, Universidad

Nacional de La Plata, (2001).

Bressa, S.P., N.O.Ardiaca, O.M.Martinez y G.F.Barreto, “Analysis of operating variables in the catalytic purification of 1-butene in trickle bed reactors”, *Chin. J. Chem. Engng.*, 6(2), 103-115 (1998).

Bressa S.P., Mariani N. J., Ardiaca N. O., G. D. Mazza, O. M. Martínez y G. F. Barreto, An algorithm for evaluating reaction rates of catalytic reaction networks with strong diffusion limitations, *Computers and Chemical Engineering* 25 (2001) 1185-1198.

Bressa S.P., Martínez O. M. y Barreto G. F., “Kinetic study the hydrogenation and hydroisomerization of the n-butenes on a commercial palladium/alumina catalyst”, *Ind. Eng. Chem. Res* 42 (2003) 2081-2092.

Burke, A. L.; T. A. Duever y A. Penlidis: “Model Discrimination via Designed Experiments: Discriminating Between the Terminal and Penultimate Models Based on Triad Fraction Data”. *Macromol. Theory Sim.* ; 3, 1005 (1994).

Buzzi-Ferraris, G.: “Planning of Experiments and Kinetics Analysis”. *Catalysis Today*; 52, 125 (1999).

Compton, R.G., “Comprehensive Chemical Kinetics Series”, 32, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1991).

Dahl, S., Fredenslund, S. y Rasmussen, P., “The MHV2 model: a UNIFAC-based equation of state model for prediction of gas solubility and vapor –liquid equilibria at low and high pressure”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1936-1945 (1991).

Decker, S. y Frennet A., “Thermodynamic Parameter of H₂ Adsorption Criteria to Characterize Silica-Supported Palladium Catalyst”. *Catal. Lett.*; 46, 145 (1997).

Deepyaman Seth, Amitava Sarkar, Flora T.T. Ng*, Garry L. Rempel “Selective hydrogenation of 1,3-butadiene in mixture with isobutene on a Pd/- α alumina catalyst in a semi-batch reactor” *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 4544 – 4557

Derrien, M. L., Andrews , J., W., Bonnifay, P. And Leonard, J., “The IFP Selective Hydrogenation Process”. *Chem. Eng. Progr.* 70(1): 74-80. (1974)

Derrien, M. L., “Selective Hydrogenation Applied to the Refining of Petrochemical Raw Materials Produced by Steam Cracking”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 27, Cap.18, L. Cervený (editor), Elsevier, Amsterdam (1986).

Dumesic, J. A., Rudd, D. F., Aparicio, L. M., Rekoski y J. E. And Trevino. A. A., “The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis”, ACS, Washington. (1993).

Edgar, T.F. y Himmelblau, D.M., "Optimization of Chemical Processes", McGraw-Hill, Chemical Engineering Series, New York (1988).

Farina, I. H., Ferretti, O. A. y Barreto, G. F., "Introducción al Diseño de Reactores Químicos". 1ª Edición. Editorial EUDEBA, Buenos Aires – Argentina (1986).

Friedlander, A. G. Química del petróleo, gas natural y petroquímica. Curso de posgrado, IPA (2007).

Froment, G.F. y Hosten, L.H., "Catalytic Kinetics: Modelling", Catalysis—Science and Technology, 2, 97 (1981).

Froment, G.F. y Bischoff, K.B. "Chemical Reactor Analysis and Design", 2da. Edición, Wiley Series in Chemical Engineering, J. Wiley, Toronto (1990).

Gear, C.W., "Simultaneous numerical solution of differential-algebraic equations", IEEE Trans Circuit Theory, 18, 89 (1971).

Goetz, J., Yu Murzin, D. y Touroude, R., "Kinetics aspects of selectivity and stereoselectivity for the hydrogenation of Buta-1,3-diene over a palladium", Ind. Eng. Chem. Res., 35, 703-711 (1996).

Goetz, J., Touroude, R. y Murzin, D.Y., "Kinetics of Buta-1,3-diene Hydrogenation over 0.5% Pd/ γ -Al₂O₃ Catalyst", Chem. Eng. Technol., 20, 138-143 (1997).

Goetz, J., Volpe, M.A., Gigola, C.E. y Touroude, R., "Low-loaded Pd-Pb/ α -Al₂O₃ Catalysts: Effect of alloying in the hydrogenation of Buta-1,3-diene and hydrogenation and isomerisation of butenes", J. of Catalysis, 199, 338-345 (2001).

Graboski, M. y Daubert T., "A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. Systems Containing Hydrogen", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 18, 300-306 (1979).

Gunn, D.J., "Transfer of heat or mass to particles", Int. J. of Heat and Mass Transfer, 21, 467-476 (1978).

Gyöngyhalmi, I., Földes-Bereznich, T. y Tüdos, F., "Kinetics of radical polymerization LVII. Investigation of the effect of molecule inhibitors on the radical polymerization of p-methyl styrene (pMS). Aromatic nitro compounds", European Polymer Journal, 31 (1), 45-49. (1995).

Ham, G.E., "Kinetics and Mechanisms of Polymerization. Volume I. Vinyl polymerization. Part I" Marcel Dekker, Inc. New York. (1967)

Hightower, J.W., Furlong, B., Sárkány, A., y Guzzi, L., "1,3-Butadiene Hydrogenation in 1-Butene over Alumina Supported Pd-Ag Catalysts", *New Frontiers in Catalysis*, 2305. Editor: L. Guzzi. Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, Budapest–Hungary. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1993).

Hub, S. y Touroude, R., "Mechanism of Catalytic Hydrogenation of But-1-yne on Palladium", *Journal of Catalysis*, 114, 411-421 (1988).

Hub, S., Hilaire, L. y Toroude, R., "Hydrogenation of But-1-yne and But-1-ene on Palladium Catalysts. Particle Size Effect", *Appl. Catal.*, 36, 307 (1988).

Keil, F.J., "Diffusion and reaction in porous networks", *Catal. Today*, 53, 245-258 (1999).

Kiperman, S. L., "Some problems of Chemical Kinetics in Heterogeneous Hydrogenation Catalysis", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 27, Cap.1, Editor: L. Cervený, Elsevier Publishers B.B., Amsterdam (1986).

Koepfel, R. A., Wehrli, J. T., Wainwright, M. S., Trimm, D. L., Cant, N. W., "Selective Hydrogenation of C₄-alkynes over a Copper on Silica Catalyst", *Applied Catalysis A: General* 120, 163-177 (1994).

Kripylo, P., Turek, F., Hempe, K-D. y Kirmse, H., "Kinetik und Mechanismus der Hydrierung von 1,3-Dienen in Gegenwart von Pd- Katalysatoren II. Mitteilung: Kinetische Untersuchungen zur Selektivhydrierung von Cyclopentadien, Butadien-(1,3) un Isopren", *Chem, Techn.*, 27, 675 (1975).

Krishna, R. y Wesselingh, J.A., "The Maxwell-Stefan approach to mass transfer", *Chem. Eng. Sci.*, 52(6), 861-911 (1997).

Kronig, D. W., . Cold Hydrogen Treat Pyrolysis Cut. *Hydrocarb. Proc.* 49 (3):121-126

Larsen, B., Rasmussen, P. y Fredenslund, A., "A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing", *Ind. Eng. Chem. Res*, 26, 2274-2286 (1987).

Maetz, Ph., Saussey, J., Lavalley, J.C., y Touroude, R., "Hydrogenación de But-1-yne Platinum/Silica Catalysts", *Journal of Catalysis*, 48, 147 (1994).

Mann R. S. Y Khulbe K. C., "The Hydrogenation of Ethylacetylene II. Reaction of Ethylacetylene with Hydrogen Catalyzed by Nickel, Cobalt, and Iron", *Journal of Catalysis*, 13,25-34 (1969).

McKetta, J. J. y Cunningham, W. A. (Eds.), . *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, vol. 2. Marcel Dekker, Inc., New York (1976)

McClung, R.C. y Novalany, S., "Choosing a selective hydrogenation system", *PTQ*, 147-153, Autumn, (2002).

Meyer, E.F. y Burwell, R.L., "The Reaction between Deuterium and 1-Butyne, 1,2 Butadiene, and 1,3-Butadiene on Palladium-on-Alumina Catalyst", *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2881 (1963).

Miura, H., Terasaka, M., Oki, K. y Matsuda, T., "Preparation of Egg-Shell Type Pd-Ag and Pd-Au Catalyst by Selective Deposition and Hydrogenation of 1,3-Butadiene", *New Frontiers in Catalysis*, 2379. Editor: L. Guzzi. Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, Budapest–Hungary. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1993).

Molnár, A., Sárkány, A. y Varga M., "Hydrogenation of carbon-carbon multiple bonds: chemo-, regio- and stereo-selectivity", *J. of Mol. Catal. A: Chemical*, 173, 185-221 (2001).

Nedez, C., "Procédé d'élimination d'inhibiteurs de Polymérisation de Mélanges de Monomères à l'aide d'une Alumine de Forme Optimisée". Institut National de la Propriété Industrielle, République Française, Paris (1997).

Nijhuis, T. A., Dautzenberg, F. M. y Moulijn, J. A., Modeling of monolithic and trickle-bed reactors for the hydrogenation of styrene", *Chemical Engineering Science* 58, 1113-1124 (2003).

Ouchaib, T., Massardier, J. y Renouprez, A., "Competitive Hydrogenation of Butadiene and Butene on Palladium and Platinum Catalysts", *J. Catal.*, 119, 517-520 (1989).

Pinto, J.C. y Ray, W.H., "The Dynamic Behaviour of Continuous Solution Polymerization Reactors –IX. Effects of Inhibition" *Chemical Engineering Science*, 51 (1), 63-79 (1996).

Reid, R.C., Prausnitz, J.M. y Poling, B.E., "Properties of gases and liquids", 4ta. Edición, Mc. Graw-Hill Book Company, New York (1987).

Reinig, D., Hönicke D., y Gaube, J., "Untersuchungen über den Einfluß des Stofftransportes auf die Selektivität der Hydrierung von konjugierten Diolefinen zu Monoolefinen", *Chem. Ing. Tech.*, 63, 839-841 (1991).

Seth Deepyaman, Sarkar Amitava, Ng* Flora T.T., Rempel Garry L., "Selective hydrogenation of 1,3-butadiene in mixture with isobutene on a Pd/_-alumina

catalyst in a semi-batch reactor". *Chemical Engineering Science* 62, 4544 – 4557 (2007).

Schäfer, P., N.Wuchter, J.Gaube, "Kinetic studies on the hydrogenation of 1,3 butadiene, 1-butyne and their mixtures", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130, 2051-2056 (2000).

Sivia, D. S., "Data Analysis. A Bayesian Tutorial", Oxford University Press Inc., New York (1996).

Smith, W.B. y Massingill, J.L., "Two Chemical Determinations of the Population of conformations in 1,3-Butadiene", *J. of Am. Chem. Soc.*, 83, 4301 (1961).

Sterling Chemical Inc., Technical Bulletin. Safe Handling and Storage of Styrene Monomer. (2000).

Stewart, W.E., Caracotsios M. y Sørensen J.P., "Parameter Estimation from Multiresponse Data", *AIChE J.*, 38, 641-650 (1992).

Stewart, W.E., Shon, Y. y Box, G. E. P. : "Discrimination and Goodness of Fit of Multiresponse Mecanistic Models", *AIChE J.*, 44, 1404 (1998).

Storey, R.F., Messman, J.M., Henderson, J.E. y Pitman, P.E., "Efficiency of various free-radical inhibitors in unsaturated polyester resins. School of Polymers and High Performance Materials", The University of Southern Mississippi. <http://www.firstcureonline.com> (visitada 05/12/2005). 2001.

Torck, B., "Challenges for the crude C₄ stream", *Chemistry & Industry*, 742-745, Octubre, (1993).

Uygur, H. ; Atalay, S. y Savasci, T.: "Kinetics of Liquid Phase Selective Hydrogenation of Methylacetylene and Propadiene en C₃ Streams". *J. Of Chemical Engineering of Japan*; 31, 178 (1998).

Vasudevan, S., "Obtention et Etudes de Catalyseurs Palladium Supporté a Dispersions Elevées. Propriétés Particulieres et Comportement en Hydrogenation d'Hydrocarbures Olefiniques, Diolefiniques et Acetyleniques", Ph.D. Tesis, L'Ecole Nationale Superieure du Petrole et des Moteurs, France (1982).

Vergel, C., Euzen, J.P., Trambouze, P. y Wauquier, J.P., "Two-phase Catalytic Reactor, Influence of Hydrodynamics on Selectivity", *Chem. Eng. Sci.*, 50, 3303-3312 (1995).

Webb, G., "Hydrogenation of Alkenes and Alkynes and Related Reactions Catalysed by Metals and Metal Complexes", *Catalysis*, 2, 145-175 (1980).

Weimer, C.; Reinig, D.; Gobel, S., Arnold, H. y Gaube, J. : "Kinetic Studies of

Selective Hydrogenation of 1,3- Cyclo-Octadiene and 1,3 Butadien”. Proceeding DGMK Conference; Kensel-Germany (1993).

White, C. Wm, “Butadiene production process overview”. Chemico-Biological Interactions 166 (2007) 10-14.

Winterbottom, J, M., Catalytic Hydrogenation and Dehydrogenation, in Catalysis Chemical Processes, ed. Rñ Pearce and W. R. Patterson. Wiley, New York, chap. 12. (1981).

