

**DETERMINACION DE LA CINETICA DE
DESCOMPOSICION TERMICA DE ALCOHOLES E HIDROCARBUROS
MEDIANTE UN REACTOR PULSO**

Lic. María Gloria González*
Dr. León Lew**
Dr. Roberto E. Cunningham

* Becaria del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

** Departamento de Investigación y Desarrollo, Y.P.F., Florencio Varela.

INTRODUCCION

La determinación experimental de parámetros cinéticos está basada en la aplicación de la ecuación de cambio del fenómeno en estudio.

La experiencia se realiza entonces en forma tal de obtener una información que introducida en la mencionada ecuación de cambio, permita calcular a partir de la misma el o los parámetros buscados.

Generalmente la información obtenida consiste en la ley de variación de la(s) variable(s) independiente(s), es decir, se conoce el campo de la(s) variable(s).

Hay dos maneras tradicionales de procesar esta información:

- 1) calcular el campo a partir de la ecuación de cambio para distintos valores de sus parámetros y compararlo con el experimental. Como para ello se ha integrado la ecuación de cambio, el método se conoce como de integración.
- 2) calcular derivadas primeras a partir del campo medido experimentalmente y compararlas con las que surgen de la ecuación de cambio para distintos valores de sus parámetros. Por tal razón, dichos métodos se conocen como de diferenciación.

Una manera simplificada de medir el campo es lograr que en la experiencia el cambio de la variable dependiente sea tan pequeño como para que se pueda aceptar que es diferencial. Por ello, el equipo en el cual se efectúa la experiencia se denomina diferencial por oposición a aquellos en que se mide el campo, llamados integrales.

Por otro lado, tradicionalmente se ha tratado de realizar la experiencia en condiciones que impliquen la mayor simplicidad en la resolución de la ecuación de cambio. Así por ejemplo, si se trata de determinar parámetros cinéticos de reacción se buscará de lograr régimen isotérmico y mezcla-

do ideal trabajando en un reactor simple y a condiciones iniciales constantes. Dicho de otra manera, es la solución de la ecuación de cambio la que condiciona el modo operativo experimental.

Recientemente, sin embargo, esta situación se ha invertido. En efecto, ha ocurrido que una técnica experimental muy simple ha condicionado el manejo de la ecuación de cambio que la representa.

Dicha técnica ha surgido como consecuencia del análisis de gases que, como es sabido, se ha difundido debido principalmente a su rapidez (13).

Se pensó entonces que la columna cromatográfica podía reemplazarse por un reactor. Se generó así lo que se denomina "reactor a pulso". Este reactor es muy simple desde el punto de vista operativo y permite obtener una gran cantidad de datos experimentales (14). Puede además trabajar bajo régimen isotérmico y eventualmente puede aceptarse el flujo ideal (pistón) pero en cambio implica una condición inicial (el pulso) que complica mucho el tratamiento de la ecuación de cambio.

Así pues, puede por ejemplo aceptarse que la condición inicial es una distribución Gaussiana de composición de reactivo inyectado y que la misma viaja sin deformarse (si hay flujo pistón) al mismo tiempo que el reactivo se consume. Esta situación hace que el método sea aplicable en forma simple a reacciones de primer orden.

SOLUCIONES TEORICAS

Gaziev y colaboradores (10) resuelven teóricamente la ecuación cinética para un pulso cuadrado y triangular sin dispersión, para distintos órdenes de reacción.

Para un pulso Gaussiano sin dispersión Blanton, Byers y Merrils (5) obtienen soluciones numéricas para cinéticas

no lineales. Concluyen que es posible extraer igual cantidad de información cinética de un reactor a pulso que de uno continuo de diseño convencional.

El desarrollo hecho por estos autores parte de la ecuación de cambio del reactivo, que para un sistema homogéneo isotérmico y bajo la hipótesis de flujo pistón con dispersión axial es:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{U \partial C_A}{\partial z} = \mathcal{D} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - r_A \quad (\text{I})$$

con las condiciones de contorno

$$C_A = f(t) \quad z = 0 \quad t > 0 \quad (\text{II})$$

y condiciones iniciales

$$C_A = 0 \quad t = 0 \quad (\text{III})$$

donde C_A es la concentración del reactivo A, U la velocidad de circulación, \mathcal{D} el coeficiente de dispersión axial, t el tiempo, z la coordenada axial y r_A la velocidad de consumo de A por unidad de volumen.

Si el reactivo es introducido al reactor como un pulso Gaussiano, y considerando despreciable la dispersión sufrida dentro del reactor, se tiene que la condición inicial es:

$$C_A(0, t) = \exp \left\{ \left(- \frac{t^*}{A} \right)^2 \right\} \quad (\text{IV})$$

donde A es la desviación standard de la Gaussiana y t^* un tiempo adimensional donde: $t^* = t U/L$, siendo L la longitud

del reactor.

Conociendo la ecuación de la forma del pulso a la salida $g(t)$, es posible determinar el grado de conversión de A. La cantidad de sustancia inyectada está dada por:

$$N(0) = F \int_0^{\infty} C_A(0, t) dt = F \int_0^{\infty} f(t) dt \quad (V)$$

$$N(L) = F \int_0^{\infty} C_A(L, t) dt = F \int_0^{\infty} g(t) dt \quad (VI)$$

$$1 - X_A = N(L)/N(0) = \int_0^{\infty} g(t) dt / \int_0^{\infty} f(t) dt \quad (VII)$$

donde F es el caudal en cm^3/seg y $f(t)$ la forma del pulso a la entrada.

En base a estas relaciones se obtienen resultados para reacciones catalíticas de orden cero, uno y dos para pulsos rectangulares y triangulares (10).

Hattori y Murakami (11) desarrollan un modelo matemático en el que la variable es el ancho del pulso. A caudal y tamaño de pulso constante, la conversión aumenta con el ancho del pulso.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Blanton (5) aplica las soluciones numéricas a la reacción de deshidrogenación de etileno sobre alúmina y compara los coeficientes de velocidad de reacción obtenidos en un microreactor con los de reactor continuo. Schwab y Watson (17)

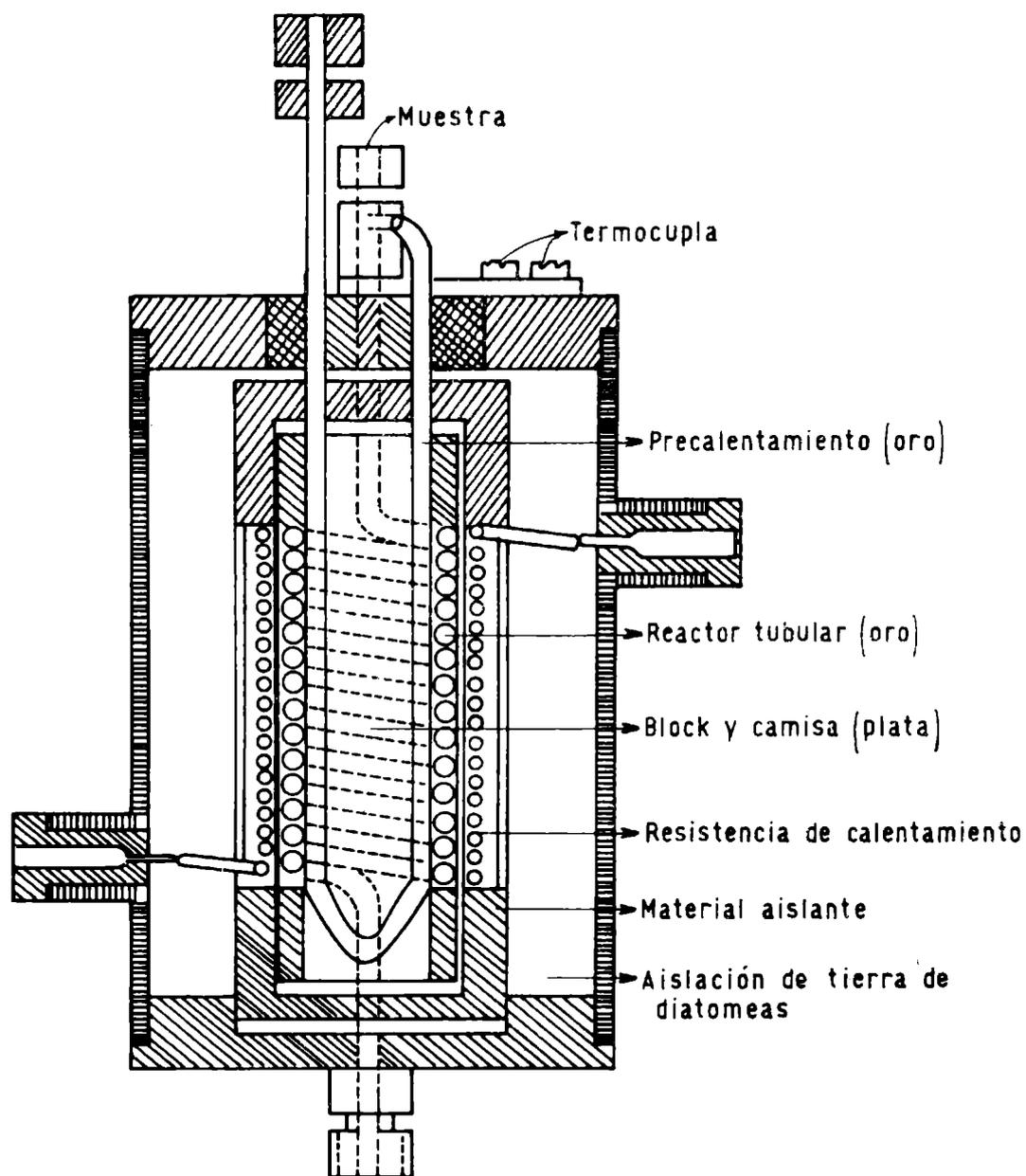
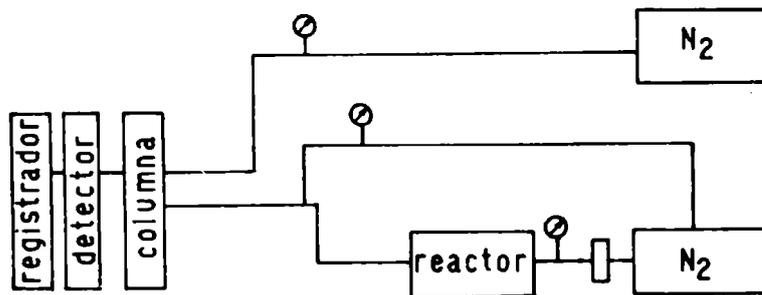
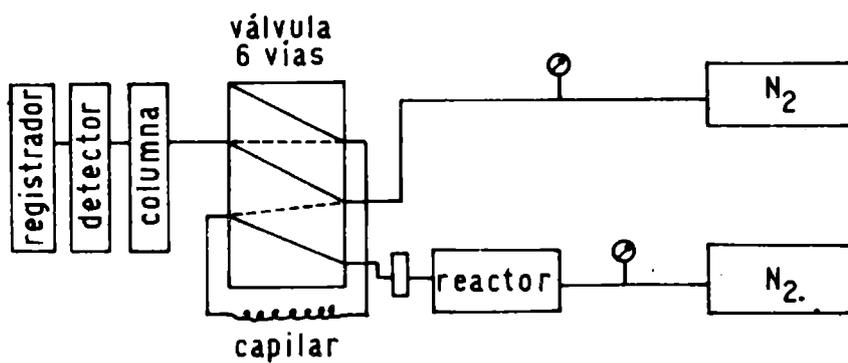


Fig. 1.- Esquema del microreactor de oro



Conexión en serie



Conexión en paralelo

Fig. 2.- Conexión del reactor al cromatógrafo

comparan los datos obtenidos en los dos tipos de reactores para una reacción de primer orden, la deshidrogenación de metanol sobre plata. Obtienen los mismos datos de orden de reacción y energía de activación en ambos sistemas.

La deshidratación catalítica de butanol secundario estudiada por Bett y Hall (6) en un reactor continuo y un microreactor, dan resultados muy dispares, a diferencia de las reacciones con cinética lineal, en los dos tipos de reactor. Los autores basándose en esto, hacen consideraciones sobre la cinética de reacción.

Galeski y Hightower (9) resumen el uso de reactores microcatalíticos en estudios cinéticos y mecanísticos con trazadores isotópicos y radioactivos. Estos autores concluyen que si bien los mismos no constituyen una panacea, la versatilidad y la simplicidad de la técnica los hacen una herramienta de gran utilidad para los estudios en catálisis.

Si bien la aplicación de estos reactores se vio ampliamente divulgada en el campo de las reacciones heterogéneas, también han sido empleados para el estudio de reacciones térmicas (7), tal como se verá en el presente trabajo. Scheer (7), tal como se verá en el presente trabajo. Scheer (17) investigó la descomposición térmica de 27 acetatos alifáticos en fase gaseosa, en un microreactor.

El cracking de hidrocarburos también fue estudiado haciendo uso de esta técnica (15).

PARTE EXPERIMENTAL

Equipo

La técnica utilizada es la pirólisis asociada a la cromatografía de gases. Se utilizó un microreactor de oro de 1 mm de diámetro interno y 1 m de longitud (figura 1) y cuya descripción realizaron Cramers y Keulemans (7). El diseño y material del mismo permite obtener isoterma.

La alimentación del reactor se realiza con una microjeringa Hamilton de 1 microlito, usando nitrógeno o hidrógeno como gas portador. Esto permite observar la influencia del gas en la reacción.

El horno es calentado eléctricamente y la temperatura se mide con una termocupla de chromel-alumel.

El análisis de los productos de reacción se lleva a cabo en un cromatógrafo Carlo Erba Fractovap modelo G.V., el que se acopló en serie al reactor (fig. 2). La columna constituida por caño de cobre de 2 m de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro interno rellena con polietilenglicol 400 sobre Chromosorb W (malla 80-100 de tamiz U.S.Tyler), fue utilizada para las reacciones con alcoholes. Para el análisis del n-decano la columna se relleno con Apiezon L al 2 % sobre Chromosorb S (malla 100-120).

El detector utilizado fue el de ionización a llama de hidrógeno.

Reactivos

Los alcoholes utilizados son propanol normal, isopropanol y terbutanol, provistos por Varian Aerograph con pureza de standard cromatográfico. El n-decano presentaba pureza 99,6 %. Los gases, N₂ e H₂, son de pureza 99,998 %.

Condiciones de trabajo

Las experiencias con los alcoholes se realizaron inyectando muestras de 0,05 microlitros al microreactor a temperaturas de 480 a 560°C; y caudales de 0,35 a 8,2 cm³/min. Para el n-decano las muestras inyectadas fueron de 0,1 microlitro y el rango de temperatura utilizado de 440 a 520°C con tiempos de residencia de 9 a 25 seg.

Las condiciones de trabajo se eligieron de modo de obtener un amplio rango de conversiones con las cuales determinar los parámetros cinéticos.

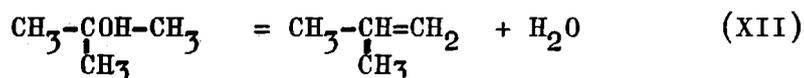
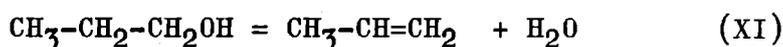
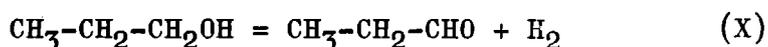
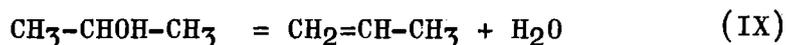
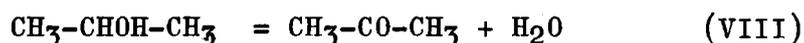
El análisis cromatográfico se realizó en las siguientes condiciones experimentales:

Temperatura del horno: 50-95°C

Caudal de gas portador: 25 cm³/min

Reacciones estudiadas

Las reacciones estudiadas para los alcoholes, fueron:



Los productos formados en la pirólisis del propanol normal, isopropanol y terbutanol, entre 480 y 560°C, son propios de los procesos de deshidrogenación y deshidratación del reactivo, cumpliéndose la primera en mayor proporción.

A temperaturas mayores de 500°C aparecen vestigios de formaldehído, metano e hidrocarburos de bajo peso molecular, provenientes del cracking de los productos de reacción primarios. Estos datos son coincidentes con los obtenidos por F. Someno (16), quien determinó la descomposición térmica de alcoholes por espectrografía de absorción. Las concordancias cualitativas encontradas en los datos existentes en la bibliografía (1, 2, 3) permite utilizar los esquemas de reacción propuestos por la misma.

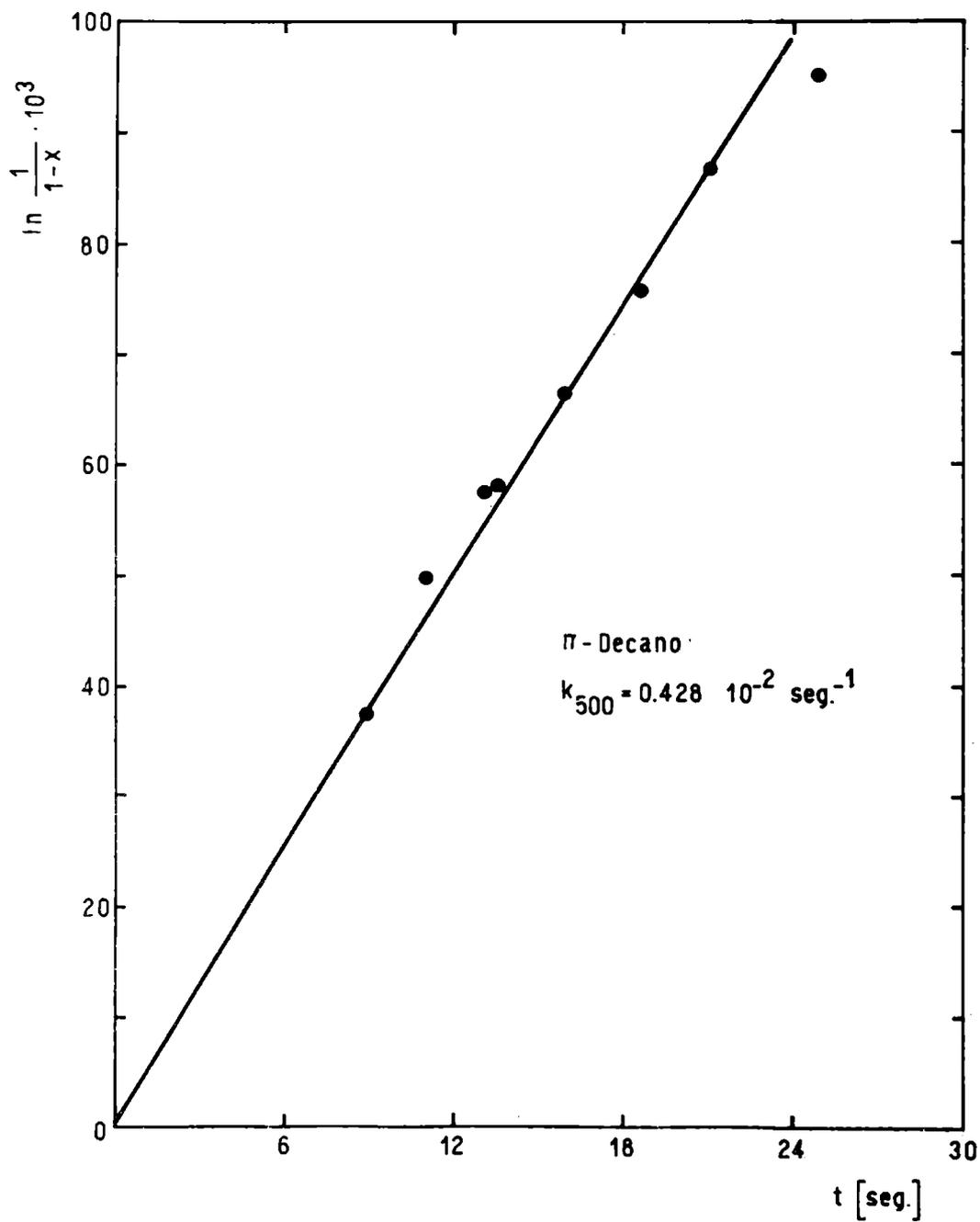


Fig. 3.- Determinación del orden de reacción a 500°C para el n - decano

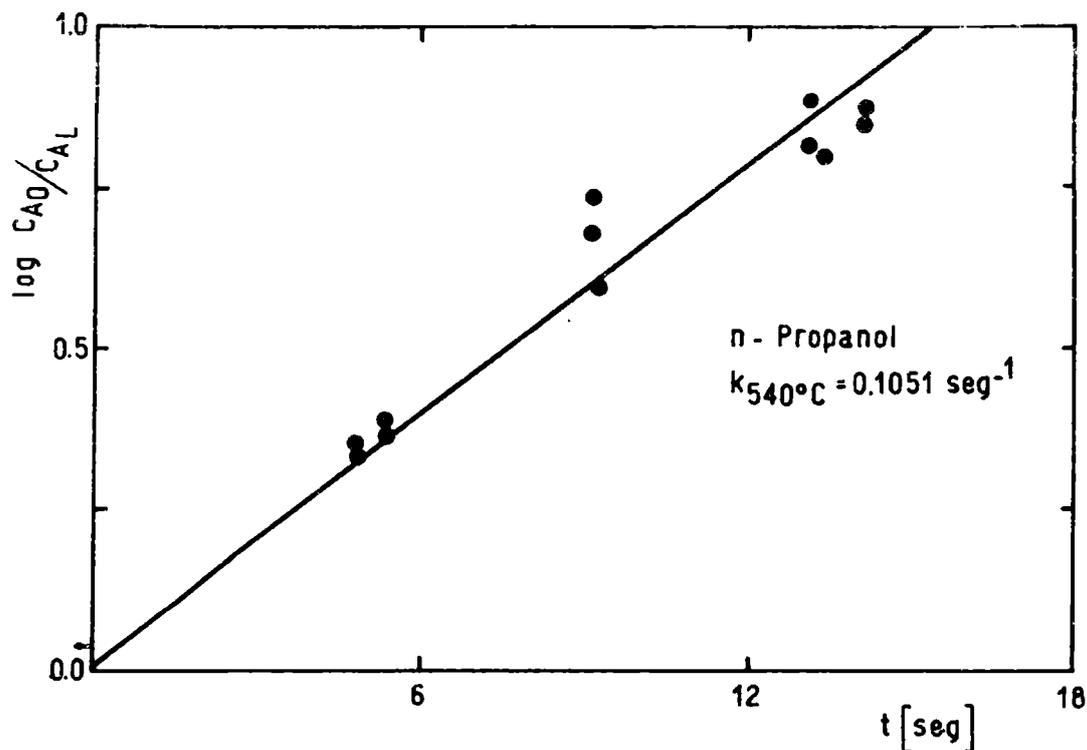


Fig. 4.- Determinación del orden de reacción a 540°C, de la pirólisis del n-propanol

El cracking térmico del n-decano, realizado a 500°C y con un tiempo de residencia de 9,5 seg, produce una distribución de productos de reacción, concordante en parte con la teoría de Rice y col. (21).

Resultados

La identificación y análisis de los productos de reacción se hizo por comparación de los tiempos de retención de los mismos con los de sustancias patrones. El grado de conversión del reactivo se calcula en base al área de los picos del pirograma y el factor de respuesta de cada sustancia (8).

Las reacciones se comportan como de primer orden en el rango de caudales y temperaturas estudiadas, tal como se observa a 500 y 540°C para el n-decano y n-propanol respectivamente (figs. 3 y 4). En las condiciones experimentales

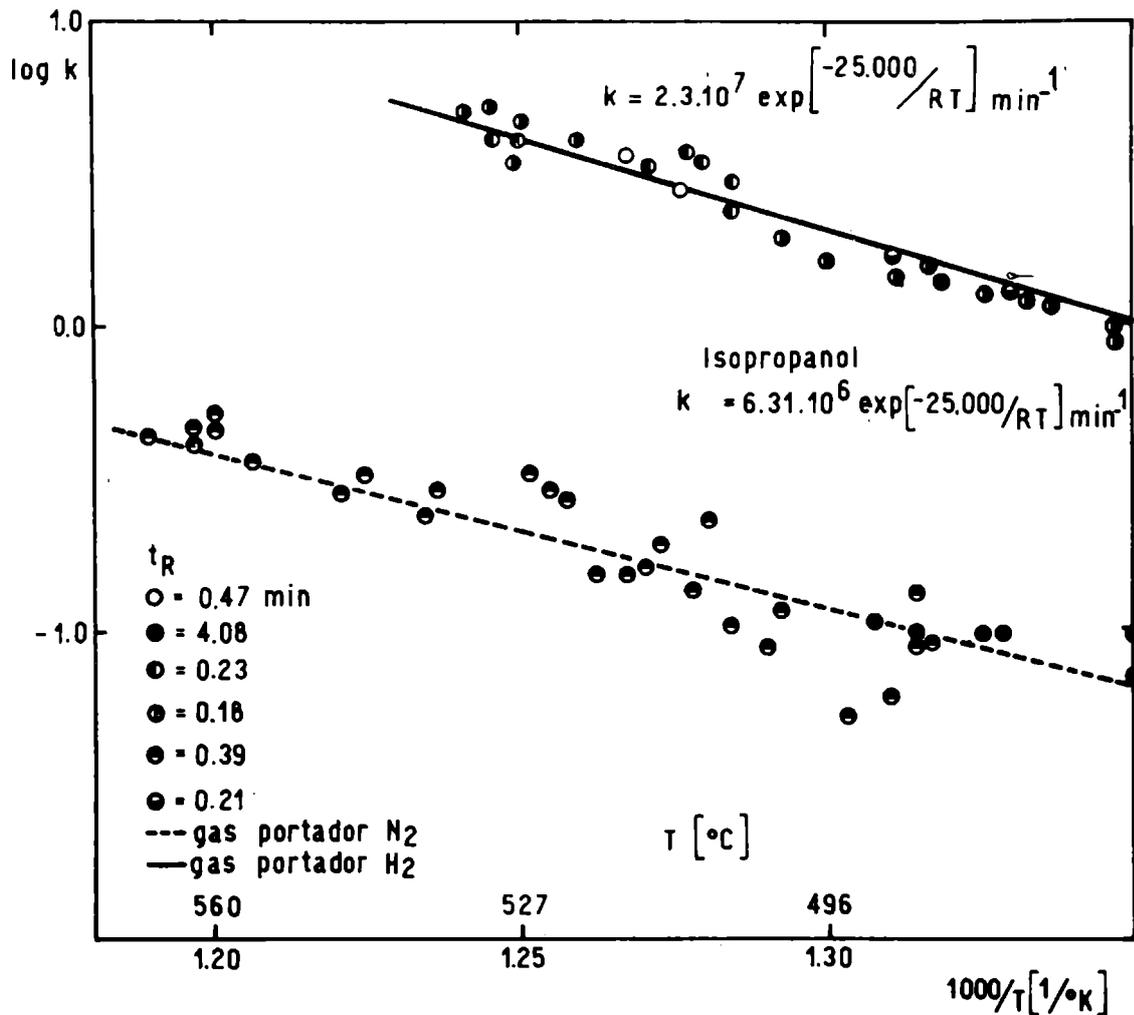


Fig. 5.- Gráfico de Arrhenius para el isopropanol

la reacción se puede considerar irreversible.

El coeficiente de velocidad de reacción k , considerando una cinética de primer orden, se obtuvo de la siguiente ecuación:

$$k \cdot t = \ln \frac{C_{A0}}{C_{AL}} = \ln \frac{1}{1 - X_A} \quad (\text{XIII})$$

donde X_A es la conversión de A.

Para la velocidad de desaparición de alcohol se obtuvieron los valores que se dan en la tabla I (pág. 118).

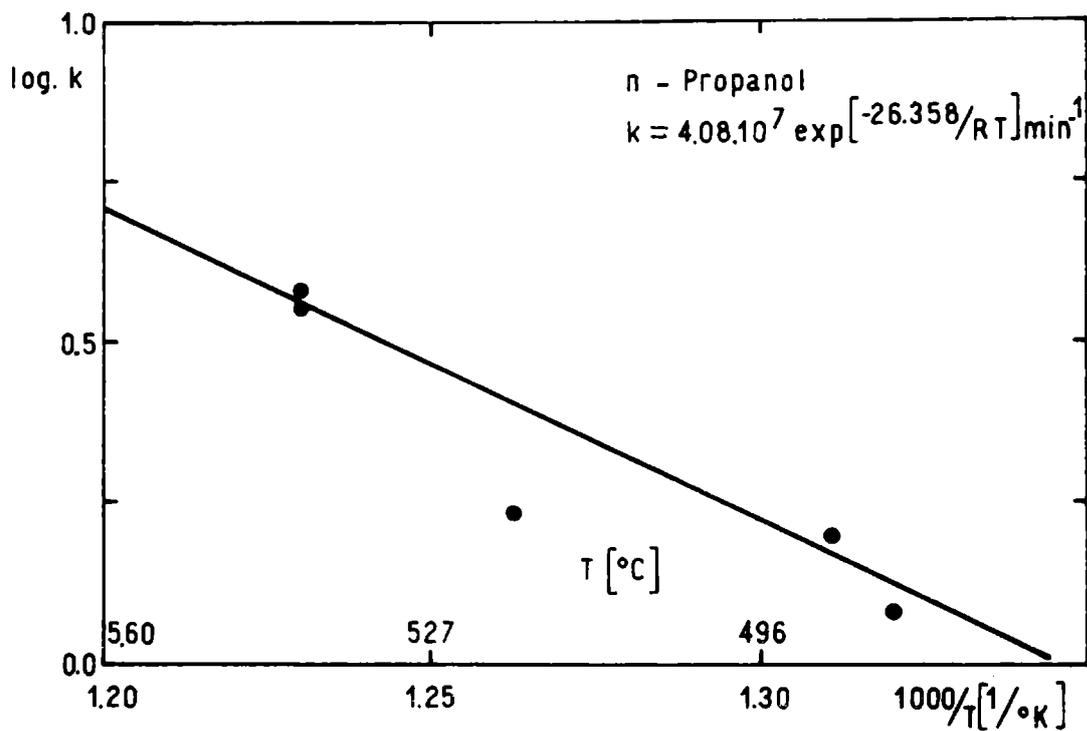


Fig. 7.- Energía de activación del cracking térmico del propanol normal

TABLA I

Reactivo	k (min ⁻¹)
Iso-propanol	$6,31 \cdot 10^6 \cdot \exp(-25\,000/RT)$
n-propanol	$4,08 \cdot 10^7 \cdot \exp(-26\,358/RT)$
ter-butanol	$1,5 \cdot 10^7 \cdot \exp(-30\,076/RT)$
n-decano	$1,17 \cdot 10^5 \cdot \exp(-26\,500/RT)$

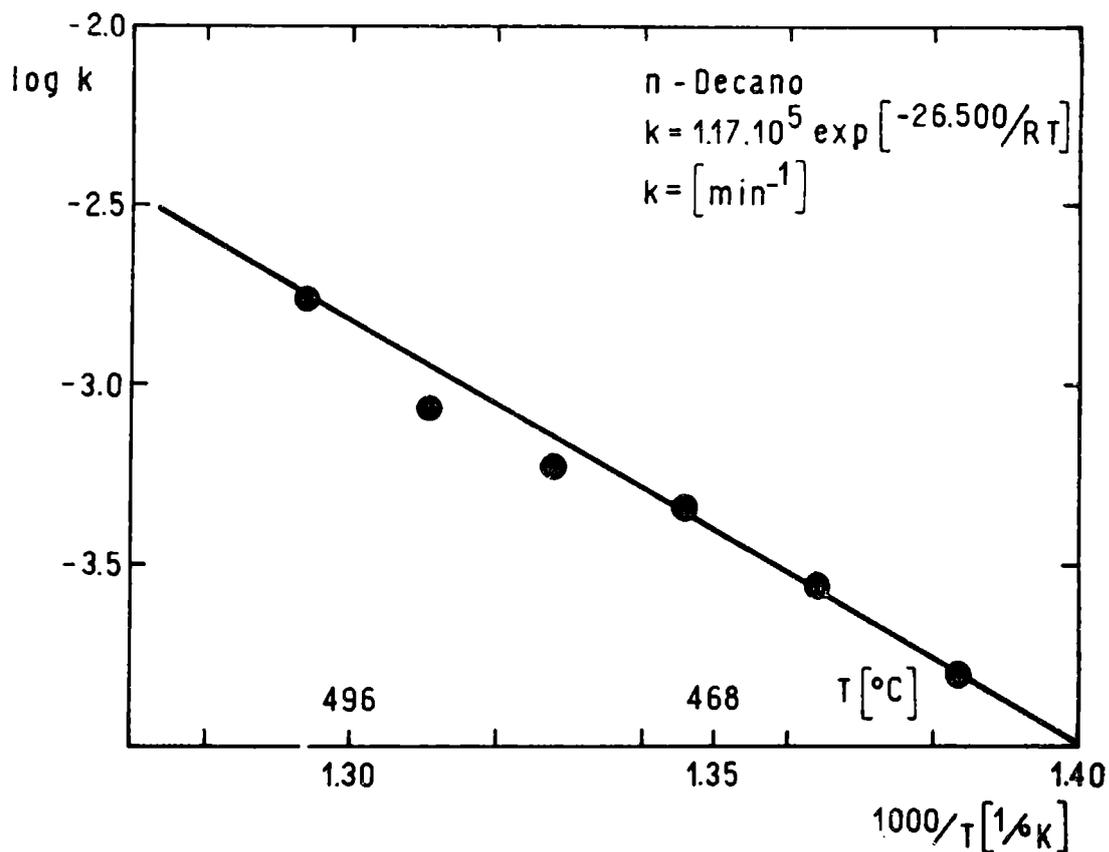


Fig. 8.- Determinación de la energía de activación de la pirólisis del n-decano

Los valores de energía de activación se obtuvieron graficando $\log k$ vs. $1/T$, y haciendo el tratamiento de los datos por cuadrados mínimos (fig. 5, 6, 7, 8).

DISCUSION

La ausencia de productos de alto peso molecular (polímeros) se considera debida al tipo de reactor utilizado (continuo), que implica bajo tiempo de residencia, en tanto que los trabajos anteriores fueron realizados en sistema discontinuo.

El uso de hidrógeno como gas portador, en lugar de nitrógeno, altera el pirograma del terbutanol. No ocurre lo mismo con los alcoholes propílicos (primario y secundario) donde el gas portador no afecta la estequiometría de la reacción.

Las energías de activación son significativamente menores a las determinadas por Barnard y col. (1, 2, 3), lo que permitiría argumentar un proceso catalítico. Si bien hay evidencia bibliográfica (18) de la inercia del oro, el hecho puede atribuirse a la presencia de vacancias y defectos existentes en la superficie interna del reactor que actuarían como centros activos.

También puede responsabilizarse de la acción catalítica a pequeñas cantidades de oxígeno, presente como impureza en el gas portador, las que aumentarían la velocidad de reacción. Semenov (19) atribuye este efecto a la influencia de las trazas de oxígeno sobre la iniciación de la cadena de reacción en mecanismos de radicales libres, a los que pertenecen las reacciones estudiadas.

La utilización de hidrógeno como gas portador provocó un aumento de la velocidad de reacción del isopropano (fig. 5) respecto de los datos obtenidos con nitrógeno. Esto podría atribuirse a la movilidad de las moléculas de hidrógeno tal como ha sido comentado por Jungers (12) para reacciones en fase gaseosa.

CONCLUSIONES

El uso de la técnica cromatográfica resulta por su versatilidad y rapidez, sumamente eficaz para determinaciones cinéticas y estudios de mecanismos catalíticos.

Esta técnica permite conocer la interacción entre los reactivos y la superficie "limpia" del catalizador, sobre todo cuando se hace uso de trazadores.

El tiempo empleado y el tamaño de la muestra a utili-

NOMENCLATURA

A	desviación standard de la cruva Gaussiana
C_A	concentración del reactivo A, $\text{gmol/cm}^3 \text{ seg}$
\mathcal{D}	coeficiente de difusión del gas, cm^2/seg
E	energía de activación
F	caudal, cm^3/min
k	coeficiente de velocidad de reacción
N(0)	cantidad de sustancia inyectada
N(L)	cantidad de sustancia a la salida del reactor
R	constante de los gases
r_A	velocidad de reacción por unidad de volumen, $\text{gmol/cm}^3 \text{ seg}$
T	temperatura, $^{\circ}\text{K}$
t^*	tiempo adimensional, $t^* = U.t/L$
U	velocidad lineal del gas, cm/seg
X_A	conversión de A
z	longitud del reactor, cm
t_R	tiempo de residencia
Subíndice S	
0	entrada del reactor

BIBLIOGRAFIA

1. Barnard, J. A. - Trans. Faraday Soc., 56, (1), 72-9, (1960).
2. Barnard, J. A. - Ibid, 55, (6), 947-51, (1959).
3. Barnard, J. A. y Hughes, H. W. D. - Ibid, 56, (1), 55-63, (1960).
4. Basset, D. W. y Habgood, H. W. - J. Phys. Chem., 64, 769, (1960).
5. Blanton, W. A., Byers, C. H. y Merrills, R. P. - Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 7, (4), 611, (1968).
6. Bett, J. A. S. y Hall, W. K. - J. of Catalysis, 10, 123, (1968).
7. Cramers, C. A. y Keulemans, A. I. M. - J. Gas Chromatog., 5, 58, (1967).
8. Dietz, W. A. - J. Gas Chromatog., 5, 68, (1967).
9. Galeski, J. B. y Hightower, J. W. - Canadian Journal of Chem. Eng., 48, 151, (1970).
10. Gaziev, G. A., Filinovskii, V., Ju y Janovskii, M. I. - Kinetica i Kataliz, 4, 688-97, (1963).
11. Hattori, T. y Murakami, J. J. - J. of Catalysis, 10, 114, (1968).
12. Junger, J. C. y col. - Cinétique Chimique Appliquée, Cap. V, Technip, Paris 1958.
13. Kokes, R. G., Tobin, H. H. y Emmet, P. H. - J. Am. Chem., 77, 5 860, (1955).
14. Langer, S. H., Jurchack, J. J., y Patton, J. E. - Ind. Eng. Chem., 61, (4), 11-21, (1969).
15. Lew, L., Cramers, C. A. y Keulemans, A. I. M. - Presentado en las sesiones de la Asociación Química Argentina, Univ. de Córdoba, 27 abril 1967.

16. Someno, F. - Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokio), 21, 277, (1942).
17. Scheer, J. C. - Tesis Univ. de Amsterdam, Amsterdam, Junio 1961.
18. Schwab, G. M. y Watson, A. M. J. - J. of Catalysis, 4, 570, (1965).
19. Semenov, N. N. - Some problems of chemical kinetics and reactivity, vol. I, Pergamon Press, 1958.
20. Tamai, J., Nishiyama y colab. - J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Soc.), 70, (7), 1 128, (1967).
21. Rice, F. O. - J. Am. Chem. Soc., 65, 590, (1933).