

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



TESIS DOCTORAL

**Estudio cinético de la obtención de butironitrilo a partir del  
butanol-1 y amoniaco**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Alfonso Bayón Caja**

Madrid, 2015

66.  
BAY

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

BIBLIOTECA UCM



5303516424

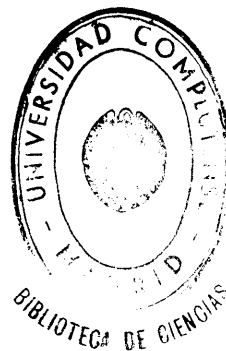
ESTUDIO CINETICO DE LA OBTENCION DE BUTIRONITRILO  
A PARTIR DEL BUTANOL-1 Y AMONIACO

TESIS DOCTORAL

por

ALFONSO BAYON CAJA

Madrid, 1975



R.530.360

**I. S. B. N. 84-600-6823-4**

**Depósito Legal: M. 39.185-1975**

**Impreso por el Servicio de Publicaciones de la Facultad de Ciencias  
Universidad Complutense de Madrid**

El presente trabajo de investigación ha sido realizado en los laboratorios de la Cátedra de Fisicoquímica de los Procesos Industriales, bajo la dirección del titular de la misma Profesor Dr. D. Luis Gutiérrez Jodra, a quien agradezco profundamente los consejos y enseñanzas que me ha proporcionado.

Así mismo deseo hacer constar la ayuda recibida del Dr. D. Arturo Romero Salvador, Prof. Adjunto de la Cátedra y compañero, en la exposición de diversos puntos de esta memoria y del Dr. D. José Corrella Tudanca, en la programación del proceso experimental.

Igualmente quiero expresar mi reconocimiento a los Organismos Oficiales del Ministerio de Educación y Ciencia y del Plan de Desarrollo por la ayuda económica que ha permitido la ejecución del trabajo.



# I N D I C E

	<u>Página</u>
1. INTRODUCCION	11
1.1. Materias primas empleadas para la síntesis catalítica de nitrilos. Métodos de fabricación.	11
1.1.1. Deshidrogenación catalítica de aminas.	12
1.1.2. Deshidratación de sales amónicas y amidas.	13
1.1.3. Amonolisis de ácidos grasos o de sus ésteres.	14
1.1.4. Amonolisis de aldehidos.	15
1.1.5. Amonolisis de olefinas o acetileno.	16
1.1.6. Cianación de alcoholes.	17
1.2. Objeto de la presente investigación.	27
1.3. Propiedades físicas y químicas.	31
1.3.1. Propiedades del butanol-1.	31
1.3.2. Propiedades del amoniaco.	34
1.3.3. Propiedades del butironitrilo.	36
1.4. Consideraciones termodinámicas.	37
1.5. Cinética de las reacciones catalíticas heterogéneas.	42
1.5.1. Tipos de reactores. Característica del reactor tubular	43
1.5.1.1. Reactor tubular de lechos fijo y fluidizado. Elección.	47
1.5.1.2. Reactor de lecho fijo diferencial e integral.	50

1.5.2.	Etapas a considerar en las reacciones catalíticas gas-sólido.	52
1.5.2.1.	Difusión externa.	55
1.5.2.2.	Difusión interna.	61
1.5.2.3.	Etapas químicas.	68
1.5.3.	Interpretación de los resultados experimentales.	71
2.	DESCRIPCION DE LA INSTALACION PARA LA CIANACION DE BUTANOL.	75
2.1.	Sistemas de alimentación.	75
2.1.1.	Sistema de alimentación continua de butanol.	77
2.1.2.	Sistema de alimentación de amoniaco.	79
2.1.3.	Alimentación de hidrógeno y nitrógeno.	80
2.2.	Vaporizador.	81
2.3.	Reactor.	83
2.4.	Sistemas de condensación y recogida de productos.	87
2.5.	Sistemas de calefacción, medida y control de temperaturas.	88
3.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	92
3.1.	Método de análisis.	92
3.1.1.	Métodos propuestos para el análisis de los productos de la cianación del butanol-1.	93
3.1.2.	Métodos de análisis utilizados.	94
3.1.2.1.	Espectroscopia infrarroja.	95
3.1.2.2.	Cromatografía de gases.	95
3.1.2.2.1.	Elección de la columna.	96

	<u>Página</u>
3.1.2.2.2. Identificación cualitativa.	97
3.1.2.2.3. Técnica cuantitativa.	100
3.1.3. Productos identificados en los análisis.	105
3.2. Catalizadores utilizados.	107
3.2.1. Preparación de los catalizadores.	108
3.2.1.1. Catalizadores de $\gamma$ -alúmina-níquel y $\gamma$ -alúmina-cobre.	108
3.2.1.2. Catalizador de óxido de cinc.	113
3.2.1.3. Catalizador de magnetita.	116
3.2.2. Propiedades de los catalizadores.	116
3.3. Desarrollo de un experimento.	123
4. ELECCION DE CATALIZADOR.	126
4.1. Ensayos previos.	126
4.1.1. Efecto de la difusión externa.	127
4.1.2. Influencia de la difusión interna.	130
4.2. Comparación de los catalizadores.	130
4.2.1. Ensayos con magnetita.	131
4.2.2. Ensayos con alúmina-níquel y alúmina-cobre.	133
4.2.3. Ensayos con óxido de cinc.	140
5. ESTUDIO CINETICO DE LA OBTENCION DE BUTIRONITRILO A PARTIR DE BUTANOL Y AMONIACO.	144
5.1. Efecto de la velocidad lineal de los gases.	144
5.2. Efecto del tamaño de partícula.	147
5.3. Estudio del proceso en reactor diferencial.	149

5.3.1.	Estudio cinético de las reacciones parciales del proceso.	152
5.3.1.1.	Estudio del paso $\text{BuOH} \longrightarrow \text{PrCHO} + \text{H}_2$ .	153
5.3.1.2.	Estudio del paso $\text{PrCHO} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{PrCH} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	155
5.3.1.3.	Paso $\text{BuOH} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{BuNH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .	160
5.3.1.4.	Paso $\text{BuNH}_2 \longrightarrow \text{PrCH} + 2\text{H}_2$ .	160
5.3.1.5.	Formación de la base de Schiff.	162
5.3.1.6.	Esquema cinético del proceso.	163
5.3.2.	Estudio del proceso global.	167
5.3.2.1.	Velocidad de formación de butironitrilo.	172
5.3.2.2.	Velocidad de formación de base de Schiff.	173
5.3.2.3.	Velocidad de reacción de butanol.	175
5.3.2.4.	Velocidad de reacción de butiraldehido.	176
5.4.	Estudio del proceso en reactor integral.	180
5.4.1.	Experimentos realizados y resultados obtenidos.	181
5.4.1.1.	Influencia de las variables tiempo espacial y temperatura sobre la conversión.	182
5.4.1.2.	Influencia de las variables tiempo espacial y temperatura sobre la distribución de los productos de reacción.	183
5.4.2.	Interpretación de los resultados experimentales.	190
5.4.2.1.	Cálculo de las velocidades de reacción.	190
5.4.2.2.	Cálculo de las constantes cinéticas,	194
5.4.2.3.	Determinación de las energías de activación.	203
5.5.	Mecanismo de la reacción de síntesis de butironitrilo.	209
5.5.1.	Comparación de los resultados obtenidos.	209
5.5.2.	Secuencia de reacciones.	213

	<u>Pagina</u>
5.5.3. Hipótesis mecánica del proceso.	220
6. RESUMEN Y CONCLUSIONES.	229
6.1. Resumen.	229
6.2. Conclusiones.	234
7. NOMENCLATURA.	239
8. BIBLIOGRAFIA.	247



## 1. INTRODUCCION

Los nitrilos son materias primas y sustancias intermedias en innumerables síntesis orgánicas, como las de varios ácidos grasos y sus derivados, productos farmacéuticos, vitaminas, resinas sintéticas, plásticos y colorantes.

Mezclas de nitrilos alifáticos y aceites minerales actúan como aceites penetrantes. Se ha conseguido el empleo de estos nitrilos en los combustibles para motores. Algunos derivados de los nitrilos alifáticos han sido propuestos como lubricantes para "presiones extremas". Nitrilos de bajo peso molecular y dinitrilos son agentes de flotación eficaces para ciertos minerales metálicos. Se ha investigado el uso de nitrilos como plastificantes para elastómeros sintéticos y materiales plásticos.

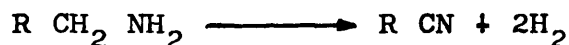
### 1.1. MATERIAS PRIMAS EMPLEADAS PARA LA SINTESIS CATALITICA DE NITRILOS. METODOS DE FABRICACION

Para obtener nitrilos en fase gaseosa, tanto a escala de fabricación industrial como en investigaciones de laboratorio, se han empleado como sustancias de partida: aminas, amidas, ácidos, aldehidos, olefinas y alcoholes junto con amoniaco como sustancia que proporciona el átomo de nitrógeno del grupo funcional  $-C \equiv N$ . La gama de ca

talizadores empleados en estos procesos es muy amplia, pudiéndose citar entre ellos: Ni, Co, Ag, Pt, Cu y óxidos de Th ó Mo, reducidos y depositados sobre portadores; ZnO; así como sustancias capaces de absorber el agua, tales como  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ ,  $\text{PO}_4\text{H}_3$  ó  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 1.1.1. DESHIDROGENACION CATALITICA DE AMINAS

Sabatier y Gandion(1) demostraron que las aminas primarias se transforman en nitrilos por deshidrogenación sobre Cu dividido, a  $330^\circ\text{C}$ :



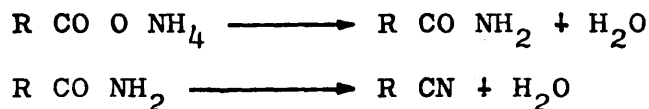
Maihle(2) considera que el Ni es un catalizador mucho mas ventajoso para esta reacción, comprobando que a la temperatura de  $330^\circ\text{C}$  se obtienen rendimientos muy elevados. Con el Cu los rendimientos observados por este investigador fueron menores, debido a que tenían lugar reacciones secundarias idénticas a las que se producen en la reacción inversa de hidrogenación de nitrilos, con formación de amniaco y de aminas secundarias y terciarias.

Basándose en estas observaciones, el mismo autor(3) sometió a transformación la isoamilamina y otras aminas en los correspondientes nitrilos a  $320-330^\circ\text{C}$ , en presencia de Ni.

Se ha estudiado el mecanismo de la deshidrogenación catalítica de las aminas primarias por el níquel, encontrándose(4) que la reacción pasa por el estado de aldimina. Esta no puede ser aislada como tal, pero, cuando la deshidrogenación se efectúa en presencia de vapor de agua, aparece bajo la forma de aldehído.

### 1.1.2. DESHIDRATACION DE SALES AMONICAS Y AMIDAS

Los agentes deshidratantes transforman las sales amónicas de los ácidos orgánicos, sucesivamente, en amidas y en nitrilos:



Ya en 1847 Dumas y col. investigaron estos procesos empleando pentóxido de fósforo, alúmina, sílice, etc., como agentes deshidratantes(5). Más tarde diversos investigadores demostraron que era más ventajoso operar directamente sobre las amidas(6)(7).

En la serie grasa los rendimientos más elevados corresponden a los términos fuertemente carbonados, en particular para los nitrilos láurico, palmítico y esteárico, según experiencias que datan ya de este siglo(8).

### 1.1.3. AMONOLISIS DE ACIDOS GRASOS O DE SUS ESTERES

Los nitrilos pueden formarse directamente de los ácidos grasos, por reacción con amoniaco a elevadas temperaturas, en fase de vapor o en fase líquida, sin formación de la sal amónica intermedia a la amida:



Maihle(2) parte de un ester etílico y emplea óxido de torio a una temperatura de 480-490°C ó alúmina a 490-500°C. Los rendimientos son, en general, más elevados en la serie aromática que en la serie grasa.

Otros autores han preparado nitrilos haciendo reaccionar ácidos o sus anhídridos con amoniaco en exceso, en presencia de óxidos de torio o aluminio, a 500°C. No obstante, al emplear gel de sílice como catalizador los rendimientos obtenidos eran más elevados(9).

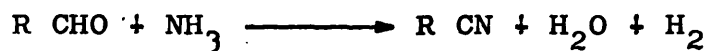
Cuando lo ácidos grasos de partida contenían grupos OH se obtenían nitrilos no saturados(10).

Aún cuando la alúmina y el óxido de torio son los catalizadores más empleados en este tipo de síntesis en fase gaseosa, también se ha propuesto el fosfato de aluminio como deshidratante(11).

Kircher empleó un catalizador de alúmina activada en lecho fluidizado para la obtención de los nitrilos de los ácidos palmítico y láurico puros(12). Obtuvo rendimientos del 95%. Otros(13), usando bauxita activada (conteniendo un 3% de  $Fe_2O_3$ ) como catalizador, hicieron reaccionar una mezcla de ácido acético y amoníaco en relación molar 1:1 a elevada temperatura para evitar la formación de la sal amónica.

#### 1.1.4. AMONOLISIS DE ALDEHIDOS

Los aldehidos pueden ser transformados en nitrilos bajo la acción del amoníaco, en presencia de catalizadores deshidratantes, tales como el óxido de torio, a 420-440°C (2):



Se forma probablemente, como producto intermedio, una aldimina inestable a la temperatura de la catálisis, la cual, por pérdida de hidrógeno, origina el nitrilo. La reacción es bastante compleja ya que se producen simultáneamente productos básicos condensados y el aldehydato amónico.

Nitrilos alifáticos inferiores han sido preparados (14) tratando el correspondiente aldehido con amoníaco, en

relaciones molares 1:1 a 1:10, y en presencia de un catalizador metálico de cobalto o cobalto-cinc, a temperaturas comprendidas entre los 275° y los 500°C, preferiblemente en el intervalo 300-350°C. Por este método, pasando una mezcla de  $C_2H_5CHO$  y amoniaco en exceso, a 300-330°C, sobre un catalizador compuesto a base de 1 parte de Cu - 2 partes de Zn se obtuvo un rendimiento del 77% de propionitrilo.

#### 1.1.5. AMONOLISIS DE OLEFINAS O ACETILENO

Plate y Volpin han realizado estudios relativos a la interacción entre olefinas y amoniaco en presencia de un catalizador de aluminio-molibdeno a 485°C(15). Independientemente de la naturaleza de la olefina de partida, estos investigadores descubrieron en el producto de la catálisis acetonitrilo en cantidades comprendidas entre 16,7 y 41,6% molares, referidos a la olefina utilizada en la reacción, llegando a la conclusión de que el acetonitrilo se forma en virtud de la deshidrogenación y subsiguiente descomposición de la isopropilamina que se origina como producto intermedio.

Asimismo, se han preparado nitrilos, por acción del amoniaco sobre una olefina, empleando como catalizador cobre, níquel o sulfuros de molibdeno o wolframio, deposi-

tados sobre sílice o alúmina(16), trabajando a presión atmosférica.

En presencia de catalizadores apropiados y a una temperatura de alrededor de 450°C, el acetileno se condensa con el amoniaco originando nitrilo. Operando sobre gel de sílice, en presencia de sulfato de cinc, puede obtenerse un condensado de hasta un 95% de acetonitrilo. Para alcanzar los rendimientos indicados, es probable que sea necesario encontrar unas condiciones optimas bien determinadas.

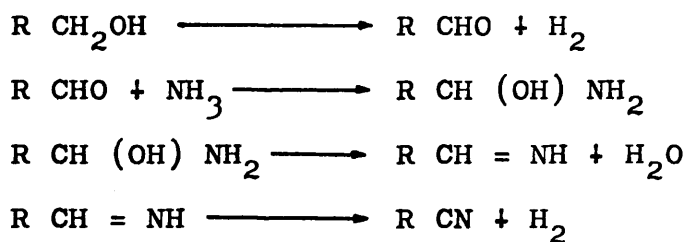
Se obtuvieron casi las cantidades teóricas de acetonitrilo pasando una mezcla de acetileno y amoniaco, éste en ligero exceso, a temperatura comprendida en el intervalo 300-500°C, sobre un catalizador compuesto a base de 35% de alúmina, 61,85% de óxido de cinc, 3% de óxido crómico y 0,15% de hidróxido sódico, mediante un procedimiento que está bajo patente(17).

#### 1.1.6. CIANACION DE ALCOHOLES

La deshidrogenación puede combinarse con la amonólisis para convertir alcoholes primarios en nitrilos a temperaturas comprendidas en el intervalo 300-450°C, pudiendo emplearse diversos tipos de catalizadores metálicos, en -

forma, normalmente, de metales deshidrogenantes depositados sobre soportes deshidratantes del tipo de la alúmina con o sin aditivos o promotores. Por ejemplo, la plata y el cobre reducidos sobre alúmina activada fueron utilizados en los primeros estudios de este tipo de síntesis catalítica de nitrilos y trabajos de fabricación industrial de los mismos, resultando ser bastante eficaces(18)(19).

Al parecer, según dichos estudios, había formación intermedia de aldehidos, según la secuencia de reacciones



pues la deshidrogenación de aminas primarias (suponiendo su formación por amonólisis inicial del alcohol) no se efectúa con tanta facilidad como para que pudiera pensarse que la reacción transcurriría a través de una primera deshidratación con formación de la amina.

Sin embargo, no es menos cierto que, en algunas investigaciones realizadas de este proceso, se ha observado (según las publicaciones aparecidas al respecto) la presencia de aminas entre los productos finales de la reacción (20) (21), lo cual significaría que se debe producir, al menos en parte, amonólisis del alcohol con pérdida de agua y formación de amina que podría deshidrogenarse seguidamente.

En el año 1952 N. Max puso a punto la síntesis de nitrilos alifáticos por reacción de alcoholes (o aldehidos) con amoniaco(22) empleando sulfuro de cinc como catalizador. La reacción fué estudiada en el intervalo de temperaturas comprendido entre 350 y 475°C. Haciendo pasar 1,10 moles de n-heptilalcohol y 1,44 moles de amoniaco por hora sobre 200 cm<sup>3</sup> de catalizador a 440°C, se obtenía un 60% de C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> CN puro.

El mismo autor, en 1953 (23), partiendo de alcoholes primarios y amoniaco a 440-460°C, empleó para obtener nitrilos otros dos tipos de catalizadores: uno a base de 89,3% de sulfuro de cinc, 3,1 de carbonato de cinc y 4,5% de sulfato de cinc y el otro constituido por una mezcla de sulfuro de níquel y sulfuro de wolframio. También en esta ocasión obtuvo un rendimiento del 60% de nitrilo, pero según el citado investigador, el empleo de estos catalizadores le reportaba mayores ventajas: inmunidad de envenenamiento, elevados rendimientos y aplicabilidad a alcoholes superiores.

La empresa Ruhrchemie A.-G. había comprobado que la formación de nitrilos a partir de alcoholes y amoniaco con catalizadores a base de óxido de torio, molibdeno o aluminio, tenía lugar con un rendimiento bajo, aparte de que el catalizador tenía una vida corta. Basándose en estos estudios, dicha empresa patentó en 1955 un procedimien

to para este tipo de síntesis(24), en el que se utilizaba como catalizador hierro y/u óxido de hierro. Este catalizador podía contener soportes tales como kieselgur, arcilla o masas de cerámica y varios promotores para su activación, por ejemplo: 1-5% de un óxido de un metal alcalino, por encima de 10% de cobre o por encima de 30% de sílice. El catalizador resultante retenía su actividad durante varios meses. Obtenía un rendimiento del 80% de nitrilo haciendo pasar el alcohol junto con amoniaco en exceso sobre el catalizador, operando a una temperatura comprendida entre los 300 y los 470°C.

Chitwood y Freure(20), en 1957, experimentaron con etanol, con el fin de sintetizar etanonitrilo. Preparaban el catalizador precipitando un metal alcalino o alcalino térreo (Ca, Ba, Li, ó Si) junto con cobre y cromo sobre alúmina activada, reduciéndolo con hidrógeno antes de experimentar para convertir el cobre presente a la forma de metal libre. Pasando etanol sobre el catalizador (2 moles por litro de catalizador y por hora) y amoniaco e hidrógeno concurrentemente (4 moles de cada uno/litro de catalizador/hr), a la temperatura de 310°C, obtenían un 71,5% de acetonitrilo con 6,7% de  $\text{Et}_3\text{N}$ , 10,0% de  $\text{Et}_2\text{NH}$  y 10,0% de  $\text{EtNH}_2$ .

Paushkin (1957) empleó un catalizador a base de -

10% de óxido de molibdeno y 90% de alúmina(25) y como ya había comprobado la empresa Ruhrchemie A.-G. el rendimiento de nitrilo obtenido fué muy bajo. Encontraron que en la reacción entre etanol y amoniaco el acetnitrilo empezaba a formarse a 350°C, alcanzándose el máximo rendimiento (22%) respecto al etanol, a 487°C. A temperaturas por debajo de 400°C, el etanol reacciona dando algo de piridina. También estudiaron la reacción del amoniaco con isoamilalcohol, desde 319 a 510°C, produciéndose isobutironitrilo con un rendimiento máximo del 18%.

Jakob, también en 1957, utilizó catalizadores de ZnSe o  $Zn_3P_2$  depositados sobre piedra pómez o alúmina(26). Afirma que dichos catalizadores tienen gran actividad catalítica en la preparación de nitrilos alifáticos a partir de alcoholes y amoniaco. Hizo experiencias con butanol, - tratándolo con amoniaco a la temperatura de 460-470°C. Empleando  $Zn_3P_2$  - piedra pómez obtenía un 70,2% de butironitrilo. Con ZnSe - piedra pómez el rendimiento era sólo del 55%.

Los investigadores rusos Popov y Shuikin han trabajado insistentemente sobre este método de síntesis de nitrilos, estudiando las condiciones de operación de la reacción de amoniaco con gran cantidad de alcoholes, tanto alifáticos y aromáticos como olefínicos. En todos los casos utilizaron catalizadores de alúmina-níquel, variando la -

cantidad relativa de níquel reducido, en el intervalo 3-30% de dicho metal, respecto al peso total de catalizador.

En 1958 estudian la cianación del 1-butanol(27), a la temperatura de operación de 300°C, obteniendo el mejor rendimiento, 80,5% en butironitrilo, cuando el catalizador contenía 3% de níquel reducido sobre alúmina activada. Esta reacción tenía lugar a presión atmosférica.

En 1959 trabajan con una gama bastante amplia de alcoholes alifáticos (EtOH, PrOH, AmOH, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OH, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>OH y C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>OH), obteniendo los nitrilos correspondientes(28). Utilizaron catalizadores con contenidos de Ni del 5 al 15% depositado sobre alúmina activada, operando en el intervalo de temperaturas de 240-390°C. El mejor rendimiento en nitrilo lo obtuvieron partiendo de alcoholes con 2-7 átomos de carbono. Las condiciones óptimas para la conversión del etanol eran: 330°C de temperatura de operación y un contenido del 7,5% de níquel reducido en el catalizador. El propanol proporcionaba resultados similares en estas mismas condiciones, mientras que el hexanol requería solamente 300°C de temperatura y el pentanol 270°C. El rendimiento en nitrilo que se obtenía era del 90% o más.

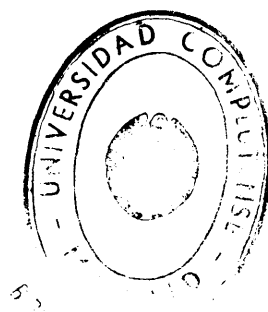
En 1960 realizaron experiencias con alcoholes aromáticos(29), llegando a las siguientes conclusiones:

- 1) A partir de  $\text{PhCH}_2\text{OH}$  obtuvieron un 51,7% de  $\text{PhCN}$  con un catalizador a base de Ni (3%) sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a la temperatura de  $390^\circ\text{C}$ .
- 2) Con  $\text{PhCH}_2\text{OH}$  y Ni (7,5%) -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $300^\circ\text{C}$ , obtenían un 44,8% de  $\text{PhCH}_2\text{CN}$ .
- 3) Con  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$  y Ni (7,5%) -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a  $330^\circ\text{C}$ , el rendimiento en  $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  era del 50,8%:

Entre los productos de las reacciones observaron la presencia de pequeñas cantidades de aminas e hidrocarburos.

En 1961 produjeron la cianación del alcohol alílico con amoníaco(30), a temperaturas comprendidas entre  $270$  y  $480^\circ\text{C}$ , sobre varios catalizadores, comprobando que se produce propionitrilo y algo de mezcla de propilaminas. Afirman que la reacción pasa probablemente a través del compuesto  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}_2$ . El mejor rendimiento en nitrilo (sólo del 23%) lo obtuvieron con un catalizador compuesto por 30% Ni sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a la temperatura de  $330^\circ\text{C}$ . Tenían menos efectividad los catalizadores siguientes: 15% Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 7,5% Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -90%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 50% ZnO-50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10% Ni-5% Ag- 85%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15% Cu- 85%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3,5% ZnO - 96,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10% ZnO -90%  $\text{TiO}_2$  y 15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -85%  $\text{TiO}_2$ .

También en 1961 hicieron experiencias con isobutanol (21), empleando tres tipos de catalizadores:



- 1) Níquel-alúmina, obteniendo un 99,8% de nitrilo. Trabajaron a temperaturas comprendidas entre 300 y 420°C, siendo las condiciones óptimas de operación: temperatura de 330°C y catalizador con un contenido de 7,5% de níquel reducido.
- 2) Con óxido de cinc-alúmina obtuvieron resultados similares a los anteriores en el intervalo 400-420°C de temperatura.
- 3) Con óxido de cinc puro el rendimiento en nitrilo fué del 87,8%, operando por encima de 420°C.

En conjunto, el mayor rendimiento de nitrilo se obtenía a una temperatura de unos 390°C aproximadamente y los productos gaseosos, según observaron Popov y Shuikin, incluían aminas, hidrógeno, alkenos y, posiblemente, otros productos.

La empresa Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G, realiza este tipo de síntesis empleando como catalizador óxido de cinc soportado sobre piedra pómez, según experiencias patentadas en 1.959(31), por las que comprobaron que era un buen catalizador para la conversión de alcoholes o aldehidos en nitrilos. Comprobaron que la actividad del catalizador disminuía después de 55 horas de empleo, pudiendo ser regenerado "in situ", pasando nitrógeno y aire a 400°C. Realizaron experiencias con isobutanol, haciendo pasar dos moles de este alcohol vaporizado y cinco moles de amoníaco sobre el catalizador (con un tiempo de

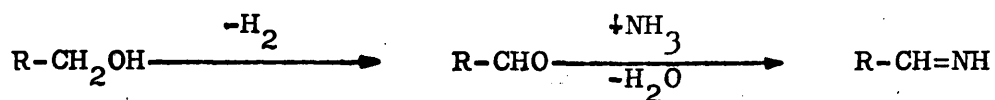
contacto de 31 sg) a 450°C, obteniéndose un 85% de isobutirónitrilo crudo. Similarmente, con n-heptanol (tiempo de contacto de 78 sg) se producía un 90% de n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>CN.

Datow y Wimmer obtuvieron nitrilos, según método patentado en 1961 (32), pasando alcoholes primarios y amoníaco sobre un catalizador de óxido crómico-óxido de cinc, a temperaturas comprendidas entre los 380 y los 450°C. Pasando sobre el catalizador Et<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>OH y amoníaco, a 420°C obtuvieron un rendimiento del 85% en Et<sub>2</sub>CH-CN. A partir de alcohol bencílico se producía un 90% de benzonitrilo. Después de 150 horas de trabajo el catalizador lo regeneraban calentando durante tres horas a la vez que se le hacía pasar una corriente de aire a 450°C.

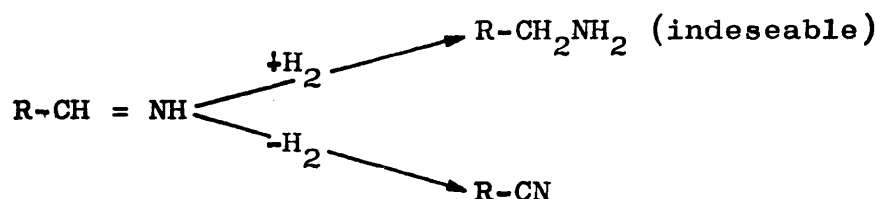
Kryukov y otros (33)(34) efectuaron la reacción entre alcoholes del tipo ROH, comprendidos entre el C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH y el C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>OH y amoníaco, empleando como catalizador óxido de hierro magnético (es decir, bajo la forma de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), con o sin adición de 2% de alúmina. La temperatura óptima de operación era 310°C, a la cual obtenían 80-85% de nitrilo, junto con 1-4% de las aminas correspondientes. A temperaturas superiores a 320°C los productos se descomponían aumentando la tendencia a dar reacciones de reducción.

Según estos autores, las condiciones óptimas de la reacción son independientes de la cadena del alcohol utiliz

zado. Para ellos la secuencia probable de la reacción es:



entonces la imina puede adicionar hidrógeno dando la amina correspondiente o perderlo, produciéndose el nitrilo.



En el segundo artículo (34) publican las condiciones óptimas de operación para la síntesis de butironitrilo, a partir de butanol y amoníaco. Estudiaron la acción de catalizadores diversos, siempre a base de hierro fundido, al cual añadían óxidos de tipo  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  ó  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Comprobaron que el catalizador más adecuado era el compuesto a base de 100 partes de óxido de hierro en la forma  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y dos partes de alúmina. Estudiaron el intervalo de temperaturas de operación 200-370°C; el de presiones 1-10 atm. y el de velocidades espaciales 200-1200  $\text{hr}^{-1}$ , comprobando que las condiciones óptimas de operación eran: temperatura 330°C, presión atmosférica, relación butanol/amoniaco= 1:3, velocidad espacial 0,4 moles de butanol/hr/cm<sup>3</sup> de catalizador, utilizando el catalizador que encontraron como más adecuado. En estas condiciones el rendimiento en butironitrilo era del 80-85%.

En 1967 Popov obtuvo butironitrilo a partir de butanol y amoniaco empleando óxido de cinc como catalizador (35). Las condiciones óptimas de operación eran: temperatura 420°C, velocidad volumétrica del butanol 0,2 litros/hr y relación butanol/amoniaco 1:3. En estas condiciones obtenía un rendimiento en nitrilo del 98,6%, comprobando que la actividad del catalizador decrecía después de cinco horas de funcionamiento.

## 1.2. OBJETO DE LA PRESENTE INVESTIGACION

De la anterior revisión bibliográfica se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- 1) En la síntesis catalítica de nitrilos se han empleado diversos tipos de sustancias de partida: aminas, ácidos grasos o derivados de éstos (tales como sales amónicas, amidas y esteres), aldehidos, hidrocarburos (olefinas, acetileno, etc.) y alcoholes, junto con amoniaco, cuando la materia prima no contiene nitrógeno en su molécula.
- 2) En los primeros trabajos sobre este tipo de síntesis las materias primas utilizadas eran sustancias nitrogenadas, tales como aminas, amidas y sales amónicas. Posteriormente se empezaron a emplear ácidos, esteres

y aldehidos haciéndolos reaccionar con amoniaco y aunque muchos de estos procesos siguen siendo investigados (sobre todo los que tienen como punto de partida ácidos grasos de cadena larga), en trabajos más modernos se ha tenido a estudiar procesos que parten de hidrocarburos o alcoholes.

3) Se ha generalizado la opinión de que las olefinas y los alcoholes son las sustancias más asequibles y baratas para su conversión en nitrilos, bajo la acción de amoniaco y en presencia de catalizador, pero diversos investigadores han comprobado que partiendo de un alcohol los rendimientos son muy superiores a cuando se parte de olefinas.

4) Respecto a los trabajos realizados sobre cianación de alcoholes se puede deducir lo siguiente:

a) Las publicaciones hechas al respecto proceden exclusivamente de una serie de empresas europeas y americanas que citan unas breves reseñas de las condiciones del proceso que tienen bajo patente, así como de artículos publicados siempre por investigadores rusos, en los que se han limitado a describir las condiciones de operación, teniendo como mira el llegar a conseguir un catalizador y unas condiciones óptimas para obtener el máximo rendimiento posible en nitrilo.

- b) Los catalizadores empleados han sido muchos y variados. Los primeros trabajos se hicieron empleando sulfuro de cinc (puro o con adición de carbonato y sulfato de cinc), mientras que en las investigaciones más modernas se ha tendido al empleo de óxido de cinc puro o soportado sobre alúmina, pasando por el empleo de catalizadores tales como hierro y/u óxido de hierro, óxido de molibdeno-alúmina, seleniuro o fosfuro de cinc soportado, alúmina-metal (Ni, Cu o Ag), magnetita con alúmina como promotor, etc.
- c) No existe un criterio claro y definitivo respecto a cual es el catalizador más idóneo para sintetizar nitrilos a partir de alcoholes y amoniaco, tomando en consideración los distintos puntos de vista: conversión, selectividad del nitrilo, rendimiento del mismo, vida del catalizador (es decir, pérdida de actividad con el tiempo de reacción), etc. No obstante, sí se observa, según la cronología de las distintas publicaciones, una mejora en los métodos de síntesis y como consecuencia se puede prescindir de catalizadores cuyo rendimiento ha sido superado por otros utilizados posteriormente.
- d) En general, los autores no describen como transcurre el proceso ni la proporción de los productos secundarios o intermedios en función de las distintas variables

bles de operación. A lo sumo algunos citan unos porcentajes globales de subproductos, encontrados en los catalizados recogidos y suposiciones de mecanismos puramente empíricos.

Así pues, se pensó sería interesante, dada la gran importancia práctica de los nitrilos, explorar más a fondo la influencia de las variables de operación sobre la síntesis catalítica de nitrilos partiendo de un alcohol y amoníaco, haciendo un estudio más detallado, desde el punto de vista cinético, del proceso complejo que esta reacción implica.

Con tal fin se programó el siguiente plan de trabajo:

- 1) Montaje de una instalación con un reactor tubular apropiado para disponer en él un lecho catalítico, donde pudiera efectuarse el proceso heterogéneo gas-sólido en régimen continuo y que permitiera un buen control de las condiciones de operación, con una fácil alimentación de los reaccionantes y recogida de los productos.
- 2) Puesta a punto de un método de análisis rápido y preciso para poder obtener datos cuantitativos de los productos de reacción, una vez que previamente se hubieran identificado todas y cada una de las sustancias que aparecie-

ran en las mezclas recogidas a la salida del reactor.

- 3) Obtención y preparación de una serie de catalizadores para síntesis de nitrilos y elección del más adecuado, mediante la realización de unos ensayos previos, con vistas al mejor estudio de la reacción.
  
- 4) Experimentar la acción del amoníaco sobre el butanol-1 (alcohol que se eligió para explorar este tipo de síntesis de nitrilos), antes y después de la elección del catalizador apropiado a fin de:
  - a) evaluar la viabilidad del proceso de obtención de butironitrilo,
  - b) esclarecer las reacciones que tienen lugar en el proceso, tanto las que fueran pasos intermedios a la formación del nitrilo como las secundarias que originen productos indeseables,
  - c) deducir un sistema de ecuaciones de velocidad que permitieran un análisis cuantitativo del proceso.

### 1.3. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

#### 1.3.1. PROPIEDADES DEL BUTANOL-1.

El alcohol n-butílico es un líquido incoloro de -

olor característico. Es parcialmente soluble en agua y miscible con los disolventes orgánicos comunes. A continuación se resumen sus principales constantes físicas(36)(37):

Peso molecular .....	74,12
Punto de fusión, °C .....	-90,2
Punto de ebullición, °C .....	117,7
Densidad, gr/cc .....	0,81337
Indice de refracción .....	1,39711
Viscosidad, poises .....	0,03379 (15°C)
Calor específico, cal/gr °C	
0,443      0,453      0,526      0,563      0,582      0,687	
(-76,2°C)    (-33,3°C)    (+2,3°C)    (19,2°C)    (30°C)    (31-115°C)	
Calor de fusión, cal/gr .....	29,9 (-89,2°C)
Calor latente de vaporización, cal/gr	141,31(116,8°C)
Calor de combustión, kcal/mol .....	639
Temperatura crítica, °C .....	287
Presión crítica, atm .....	48,4
Temperatura de inflamación, °C .....	35-35,5
Conductividad eléctrica, ohm <sup>-1</sup> /cm ...	9,12. 10 <sup>-9</sup>
Solubilidad en agua, % peso .....	7,08 (30°C)
Solubilidad del agua en el alcohol,	
% peso ...	20,62 (30°C)

Datos de las presiones de vapor de butanol a distintas temperaturas (tomados de "Vapor Pressure of Organic Compounds", Jordan, T.E.).

En el intervalo 20-75°C aparecen tabulados los valores de la presión de vapor en función de la temperatura (38).

<u>t (°C)</u>	<u>P (mm. Hg)</u>
20	4,3
25	6,4
30	9,5
35	13,1
40	18,6
45	24,9
50	33,7
55	44,9
60	59,2
65	77,7
70	112,3
75	131,3

Entre los 75 y los 117,7°C se cumple la ecuación:

$$\lg P = 9,136 - \frac{2442,8}{T} \quad 1$$

de la cual se pueden obtener los correspondientes valores de P, medida en mm. Hg, para cada T, en °K.

En una segunda tabla se dan algunos valores de la presión de vapor del butanol para temperaturas comprendidas entre los 117,7 y los 277°C (39).

<u>t (°C)</u>	<u>P (atm)</u>
117,7	1
139,8	2
172,5	5
203,0	10
237,0	20
259,0	30
277,0	40

Las propiedades químicas del butanol son principalmente las derivadas del grupo funcional hidroxilo, y, en consecuencia, sus reacciones más importantes son deshidratación, deshidrogenación, oxidación y esterificación. El butanol-1 da una mezcla de butenos 1 y 2 a temperaturas comprendidas entre 175° y 400°C, en presencia de catalizadores tales como alúmina, óxido de wolframio y cloruro magnésico. Puede deshidrogenarse y convertirse en butiraldehído, en especial con catalizadores que contengan cobre y plata; el mismo producto resulta de la oxidación catalítica con aire sobre óxidos de cobre, cinc u otros metales a 250-400°C; por oxidación más avanzada puede aislarse el ácido butírico.

### 1.3.2. PROPIEDADES DEL AMONIACO

El amoniaco es un gas alcalino, incoloro, más ligero que el aire y de penetrante olor característico.

Los datos que a continuación se citan corresponden a las principales constantes físicas del amoniaco(36)(40):

Peso molecular.....	17,03
Punto de fusión = punto triple, °C ....	-77,7 (45,2 mm Hg)
Punto de ebullición, °C .....	-33,35 (760 mm Hg)
Temperatura crítica, °C .....	132,4
Presión crítica, atm.....	111,5-115
Densidad del gas en c.n., gr/1 .....	0,7714 (°C, 1 atm)
Volúmen molar, l .....	22,076
Calor específico del gas, cal/mol.°K	
	$5,92 + 8,96 \cdot 10^{-3}T - 1,764 \cdot 10^{-6}T^2$

Solubilidad en agua:

t, °C	10	20	30	40	50
% peso NH <sub>3</sub> en solución	40,0	34,2	28,5	23,7	18,5

El efecto de la temperatura sobre la presión de vapor del amoniaco anhidro se refleja en los datos siguientes:

<u>Temperatura, °C</u>	<u>Presión de vapor, atm</u>
-33,6	1
-18,7	2
+ 4,7	5
25,7	10
50,1	20
66,1	30
78,9	40
89,3	50
98,3	60

El amoniaco se absorbe facilmente en agua (41)(42); la solución es el amoniaco caústico comercial.

El amoniaco es también soluble en soluciones acuosas de cloruro sódico, en éter y en varios alcoholes, pero en menor grado que en agua.

### 1.3.3. PROPIEDADES DEL BUTIRONITRILO

El butironitrilo a temperatura ordinaria es un líquido incoloro de olor etéreo, relativamente insoluble en agua, pero soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos.

Sus propiedades químicas son las generales de los nitrilos, siendo la reacción más importante la hidrólisis, tanto en medio ácido como alcalino, que origina la amida y el ácido carboxílico correspondientes. Además de ésta, da lugar a reacciones de esterificación, reducción, adición, etc.

A continuación se citan las principales constantes físicas del butironitrilo (36):

Peso molecular.....	69,11
Punto de fusión, °C .....	-112,6
Punto de ebullición, °C .....	118,0
Densidad, gr/cc .....	0,7954 (4-20°C)
Indice de refracción .....	1,3839(20°C)
Calor específico, cal/gr. °C .....	0,547(21-113°C)
Calor latente de vaporización, cal/gr..	114,91 (117,4°C)
Temperatura crítica, °C .....	309
Presión crítica, atm .....	37,4
Presión de vapor, mm Hg .	

1	5	10	20	40
(-20,0°C)	(+2,1°C)	(13,4°C)	(25,7°C)	(38,4°C)
60	100	200	400	760
(47,3°C)	(59,0°C)	(76,7°C)	(96,8°C)	(117,5°C)

Para cualquier otra temperatura dentro del intervalo -20,0 a +142°C, se puede calcular(43) la presión de vapor del butironitrilo mediante la ecuación:

$$\lg P = 4,98945 - \frac{2282,80}{T} + 1,75 \lg T - 0,0045931 T \quad 2$$

obteniéndose P en cm. Hg, al poner T en °K.

#### 1.4. CONSIDERACIONES TERMODINAMICAS

La ecuación estequiométrica de la síntesis de buti  
ronitrilo a partir de butanol-1 y amoniaco es:



Para conocer el intervalo de temperaturas de operación adecuado, así como la influencia de la relación molar butanol/amoniaco sobre la conversión de equilibrio, se realizó el estudio termodinámico de dicha reacción. El valor de los términos  $\Delta H^\circ_{298}$ ,  $\Delta S^\circ_{298}$ ,  $\Delta C_p(T)$  y  $\Delta H^\circ_T$  se ha calculado utilizando los datos termodinámicos disponibles (36), que se muestran en la tabla 1, junto con otros estimados - por el método de contribución de grupos de Andersen y col. (44)

TABLA 1

CALORES Y ENERGIAS LIBRES DE FORMACION Y ENTROPIA EN CONDICIONES STANDARD (25°C).

SUSTANCIA	ESTADO	$\Delta H^\circ_{f,298}$ (Kcal/mol)	$\Delta F^\circ_{f,298}$ (Kcal/mol)	$S^\circ_{298}$ (cal/mol °K)
BuOH	g	-67,81	-38,88	85,81
	l	-79,61	-40,37	
NH <sub>3</sub>	g	-10,96	-3,903	46,02
PrCN	g	8,94		78,03
H <sub>2</sub> O	g	-57,798	-54,635	45,106
	l	-68,317	-56,690	16,716
H <sub>2</sub>	g	—	—	31,211

La entalpía standard de la reacción, referida a las sustancias en estado gaseoso es:

$$\Delta H^{\circ}_{r, 298} = 29,91 \text{ kcal/mol.} \quad 3$$

Este resultado indica que se trata de una reacción endotérmica.

La expresión del calor de reacción en función de la temperatura es:

$$\Delta H^{\circ}_T = 26.587 + 14,14 T - 10,69 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,25 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ cal/mol} \quad 4$$

La variación de entropía standard de la reacción con la temperatura viene dada por la expresión:

$$\Delta S^{\circ}_T = -20,50 + 14,14 \ln T - 21,28 \cdot 10^{-3} T + 3,37 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ cal/}^{\circ}\text{K mol} \quad 5$$

La constante que rige el equilibrio de la reacción, calculada a partir de las presiones parciales de los reactivos y productos, en función de la temperatura, se puede expresar como:

$$\ln K_p = \frac{14.430}{T} + 17,5 - 7,14 \ln T + 5,4 \cdot 10^{-3} T - 0,56 \cdot 10^{-6} T^2 \quad 6$$

Así mismo, se calcularon los valores de la conversión de equilibrio para las relaciones molares iniciales

BuOH/NH<sub>3</sub> 1:1, 1:2 y 1:3 a las temperaturas de 250, 325, 400 y 450°C, a partir de los correspondientes valores de K<sub>p</sub> en estas condiciones. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2 y en la figura 1.

TABLA 2

T (°K)	K <sub>p</sub> (atm <sup>2</sup> )	X <sub>e</sub>		
		BuOH / NH <sub>3</sub> = 1:1	1:2	1:3
523	0,499	0,65	0,88	0,95
598	21,33	0,91	0,98	0,99
673	439,7	0,97	0,99	0,99
723	2293	0,98	0,99	0,99

Estos resultados indican que a medida que aumenta la relación molar inicial BuOH/NH<sub>3</sub> aumenta la conversión de equilibrio, al mismo tiempo que se eleva ésta con el aumento de la temperatura, como corresponde a una reacción endotérmica. Por otra parte, se observa en la fig. 1 que, para una relación BuOH/NH<sub>3</sub> = 1:3, a partir ya de los 325°C la reacción puede considerarse como irreversible, ya que la conversión de equilibrio es prácticamente la unidad.

Esto se puede afirmar para cualquier relación mo-

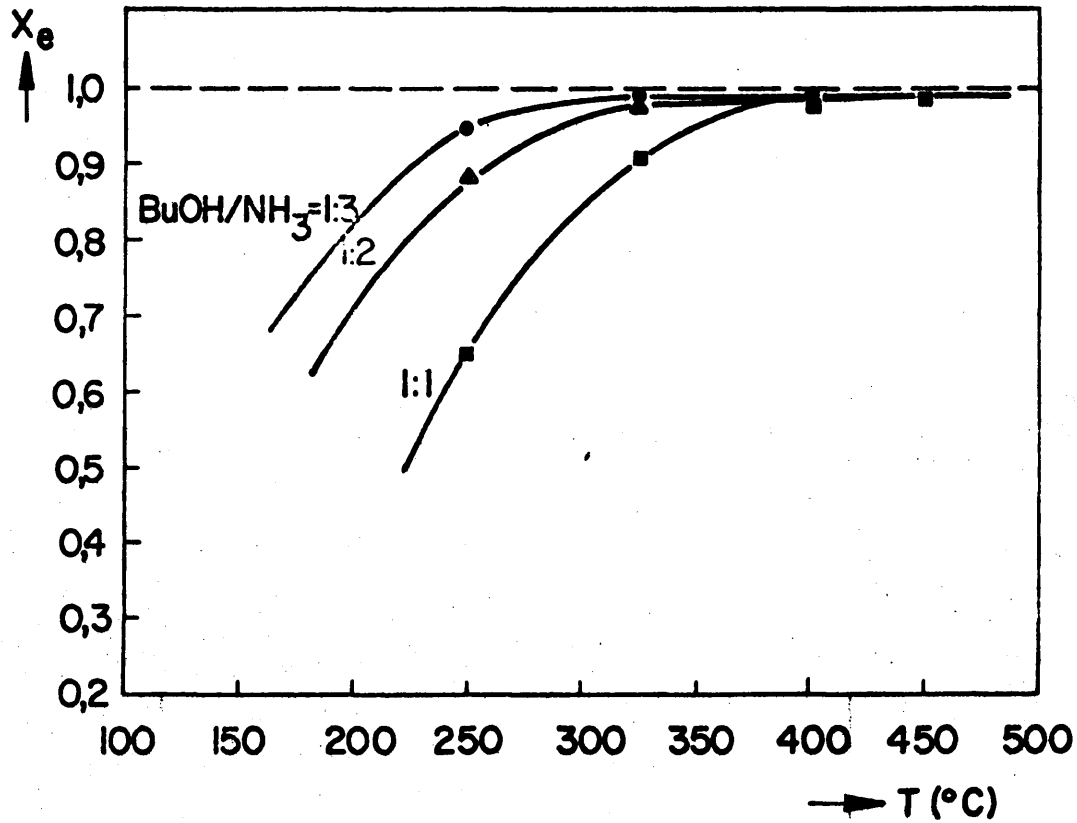


FIG.1.- CONVERSION DE EQUILIBRIO vs. TEMPERATURA, EN FUNCION DE LA RELACION  $BuOH/NH_3$

lar inicial de reactantes de los 400°C en adelante.

#### 1.5. CINETICA DE LAS REACCIONES CATALITICAS HETEROGENEAS

Ya se indicó en el apartado 1.3. que uno de los objetivos últimos de este trabajo de investigación es la deducción de una ecuación o sistema de ecuaciones de velocidad que permitan el análisis cuantitativo del proceso implicado en la obtención del butironitrilo por reacción entre butanol-1 y amoniaco. Para realizar dicho estudio cinético se hace necesario disponer de un reactor adecuado, teniendo en cuenta que se trata de una reacción catalítica heterogénea gas-sólido. A continuación se analizará el tipo de reactor más idóneo a emplear para el estudio cinético y las condiciones que debe cumplir.

Por otro lado, se analizarán las etapas que implica la experimentación y la interpretación de los resultados de la cinética de las reacciones catalíticas heterogéneas en general. Ahora bien, sabida la complejidad de las mismas, aún para reacciones relativamente sencillas, habrá que apuntar alguna modificación en el estudio si el proceso de obtención de butironitrilo implica un conjunto complejo de reacciones en serie y en paralelo.

### 1.5.1. TIPOS DE REACTORES. CARACTERISTICAS DEL REACTOR TUBULAR.

En principio, cualquier tipo de reactor puede ser utilizado para explorar la cinética de reacciones catalíticas gas-sólido.

No obstante, no es aconsejable el empleo de un reactor discontinuo, ya que no permite distinguir si la disminución de la velocidad de reacción con el tiempo es debido a la desactivación (o envenenamiento) del catalizador, o por el contrario, al agotamiento de los reactantes. Además, la difusión de los gases a través de la capa límite significaría una resistencia apreciable, debido al pequeño movimiento relativo entre el gas y el sólido.

Tampoco el reactor continuo tipo tanque agitado sería el más conveniente, ya que a las dificultades de tipo mecánico que en él aparecen, se añade la de conseguir en la práctica, para un sistema gas-sólido, que el flujo sea de mezcla perfecta (45).

Las características peculiares del reactor tubular, definido, en general, como un reactor que opera en régimen continuo en el cual hay un movimiento estacionario de uno o todos los reactantes en una dirección espacial determinada y en el que no se produce mezcla entre elementos de flui

do en diferentes puntos a lo largo de la dirección del flujo, determinan que sea éste el tipo de reactor más apropiado para efectuar el estudio cinético de reacciones catalíticas heterogéneas.

Las condiciones a exigir en la experimentación en los reactores tubulares para conseguir obtener datos aplicables a las ecuaciones propuestas son: a) experimentar en condiciones de isothermicidad en el reactor; b) conseguir en el mismo un flujo de los gases de tipo de pistón; c) que el reactor trabaje en régimen estacionario.

Ya se ha indicado que en los reactores tubulares la composición del fluido varía necesariamente en la dirección del flujo. Sin embargo, también puede haber en ellos variaciones de composición en direcciones normales a aquellas que pueden deberse a la existencia de gradientes de temperatura en el lecho catalítico.

Los gradientes de temperatura en el reactor catalítico impiden una correcta interpretación de los resultados experimentales, debido a la dependencia exponencial de la velocidad de reacción con la temperatura. Además, no habrá correspondencia entre conversión a la salida del reactor y temperatura de reacción, sino que se obtendrá una conversión correspondiente a la temperatura media en el lecho.

La existencia de gradientes de temperatura normales a la dirección del flujo, debidos al calor de reacción, hace que en el reactor no se cumplan las hipótesis del flujo de pistón.

Otras causas por las que el flujo de gases dentro del reactor tubular puede desviarse del flujo pistón son: la existencia de gradientes de velocidad normales a la dirección del flujo y la difusión desde un elemento de fluido a otro, tal como la debida a efectos de turbulencia o a la influencia del relleno, así como la difusión molecular ordinaria por convección debida a las diferencias de temperatura.

No obstante, en el caso de reactores de lecho fijo con relleno de catalizador, el factor que suele tener mayor influencia es la existencia de gradientes de temperatura. Por ello, si se logran evitar, puede considerarse que la circulación de los gases en un reactor de lecho fijo es próxima al flujo de pistón.

De todas formas, para una adecuada interpretación de los resultados experimentales, se hace necesario conocer el tipo de flujo que tiene el fluido al atravesar el reactor. Uno de los modelos más utilizados para determinar las pequeñas desviaciones respecto al flujo de pistón de los gases en lecho fijo, es el de dispersión, desarrollado por

Levenspiel y Bischoff (46).

La aplicación de este modelo se reduce al cálculo

del módulo de dispersión,  $D/uL$ , el cual varía con la intensidad de dispersión, desde cero (flujo de tipo pistón perfecto) hasta infinito (flujo de mezcla total o perfecta).

El valor del parámetro  $D/uL$  puede determinarse de dos maneras:

- 1) A partir de la información obtenida con trazadores mediante la técnica de estímulo-respuesta. Así se obtiene la varianza de la curva E (función de la distribución de edades a la salida del reactor). Esta es igual a  $uL/D$ , es decir el inverso del módulo de dispersión, cuando el flujo del fluido se desvía poco del tipo de pistón.
- 2) A partir de los valores del número de Peclet longitudinal  $D/uD_p$  y del factor geométrico del reactor,  $D_p/L$ , puesto que se ha de cumplir que:

$$\frac{D}{uL} = \frac{D}{u D_p} \frac{D_p}{L} \quad 7$$

El número de Peclet se puede determinar de una manera directa a partir del número de Reynolds y el de Schmidt, mediante gráficos(47), sin necesidad de determinación expé-

rimental del coeficiente de difusión longitudinal.

Resumiendo, se puede afirmar que, disponiendo de un reactor que no sea muy corto con relación a su diámetro en el que se obtenga un valor del módulo de dispersión inferior a 0,005 y evitando los gradientes de temperaturas transversales, los errores debidos a otras causas (difusión y gradientes de velocidad) son poco importantes para afectar la validez de la hipótesis del flujo de pistón de los gases.

#### 1.5.1.1. Reactor tubular de lechos fijo y fluidizado.

##### Elección.

Al describir en el apartado 1.5.1. las características del reactor tubular catalítico, casi siempre se ha particularizado para un lecho fijo, pero también puede emplearse el de lecho fluidizado, en los cuales la corriente gaseosa asciende a través de las finas partículas a una velocidad suficientemente grande para suspenderlas, pero inferior a la necesaria para arrastrarlas fuera de la zona de fluidización. El reactor tubular de lecho fluidizado se emplea tanto industrialmente como en investigaciones de laboratorio, o planta piloto, en determinadas reacciones catalíticas para sólidos.

La mayor ventaja del reactor de lecho fijo sobre el de lecho fluidizado, desde el punto de vista de obtención e interpretación de datos experimentales en laboratorio, es que en éste generalmente el flujo de los gases no es de tipo de pistón por la mezcla y corto circuito que producen las burbujas de gas. En estos casos hay que aplicar modelos teóricos de flujo muy complejos y difíciles de utilizar.

Por el contrario, el movimiento rápido de las partículas en el reactor de lecho fluidizado produce un elevado grado de uniformidad en la temperatura y, por consiguiente, una eliminación de los puntos calientes que aparecen en el lecho fijo, en el cual resulta más difícil lograr que sea isoterma, sobre todo si la entalpía de la reacción es elevada.

Por otra parte, si se tiene que eliminar calor para mantener la temperatura por debajo de un determinado nivel, es más difícil en el caso de un reactor de lecho fluidizado proporcionar la superficie de transmisión de calor necesaria sin interferir con la eficacia de la fluidización. Pueden, naturalmente, utilizarse fluidos diluyentes, pero éstos causan el efecto perjudicial de reducir la velocidad de reacción.

Una desventaja adicional del reactor de lecho fluidi

dizado es la pulverización del catalizador, por efecto del desgaste que se produce en las partículas al rozar unas con otras, lo que dará lugar al arrastre de los finos producidos por la corriente del fluido.

Para el estudio cinético de la obtención de butironitrilo a partir de butanol-1 y amoníaco y después de sopesar las ventajas y los inconvenientes de uno y otro tipos, se eligió emplear el reactor de lecho fijo en la experimentación que se ha llevado a cabo, dejando campo abierto para una posible continuación del trabajo mediante un estudio del mismo en lecho fluidizado.

Para conseguir la isothermicidad en el lecho fijo se diluirá el catalizador con un material inerte a la reacción, rodeándose, al mismo tiempo, el tubo reactor con una carcasa metálica.

La dilución del catalizador hace aumentar el volumen del reactor para un determinado peso del catalizador, lo que origina un aumento de la superficie de intercambio de calor, una disminución del calor generado en el lecho por unidad de volumen y una reducción, en consecuencia, de los gradientes de temperatura. Por otro lado, al aumentar la longitud del reactor disminuye el módulo de dispersión ( $D/uL$ ), lo cual favorece la aproximación del régimen de circulación del fluido al de flujo de pistón ideal. No obs

tante, hay que evitar una dilución excesiva del catalizador para que parte de los gases no circule en cortocircuito, con la consiguiente desviación del flujo ideal hacia el cual se tiende.

Se han propuesto algunos modelos teóricos(48) para predecir la variación de la conversión de los gases a la salida del reactor con la dilución del sólido catalítico.

#### 1.5.1.2. Reactor de lecho fijo diferencial e integral

El reactor catalítico utilizado para el estudio de una reacción heterogénea en lecho fijo puede disponerse como reactor diferencial o integral.

La característica que determina que un reactor sea diferencial es la constancia de la velocidad de reacción a lo largo del mismo. Puesto que las velocidades de reacción dependen de la concentración, la hipótesis de velocidad constante es razonable cuando los cambios de composición en un reactor experimental sean pequeños, aunque éste sea grande.

Cuando la velocidad de reacción varía a lo largo del reactor se le denomina integral y esto ocurre cuando

la composición del fluido reactante cambia significativamente al pasar a través del reactor.

Se pueden considerar las siguientes diferencias entre ambos tipos de reactores:

- 1ª Expresión de la velocidad de reacción.- En un reactor diferencial ésta se obtiene directamente como el cociente entre la variación de la conversión del reactante y la magnitud de la relación  $W/F$ , mientras que en el integral la velocidad de reacción se obtiene a partir de las curvas experimentales de conversión del reactante a la salida frente a dicha relación.
- 2ª Gradientes de temperatura.- Los pequeños cambios de composición (y por tanto de la conversión del gas a la salida del reactor) producidos en un reactor diferencial, generan muy poco calor en el mismo, por lo cual los gradientes de temperatura existentes dentro del lecho catalítico serán prácticamente inapreciables y no habrá que tomar precauciones especiales para lograr la isotermicidad del reactor. Por el contrario, sí habrá que considerarlas, como se indicó al tratar de las características del reactor tubular de lecho fijo, cuando se experimente en un reactor integral, si se quiere evitar la existencia de gradientes longitudinales y transversales de temperatura en el lecho.
- 3ª Desviaciones del flujo de gas respecto al de tipo de pistón ideal.- Para que un reactor pueda considerarse

diferencial, generalmente, a no ser que el catalizador sea muy poco activo, habrá que utilizar muy poco catalizador, con lo cual la altura del lecho también será muy pequeña. En estas condiciones la posibilidad de que exista cortocircuito en la circulación del fluido dentro del reactor será elevada y ésta se desviará del flujo tipo pistón. Este hecho necesariamente será mucho menos considerable en un reactor integral, en los que se experimenta normalmente con mayores cantidades de catalizador. Ya se ha indicado que se puede hacer que disminuya el valor del módulo de dispersión y con ello lograr un mayor acercamiento a la hipótesis de flujo pistón, diluyendo el catalizador con un material inerte, pero no debe olvidarse que una dilución excesiva puede traducirse también en un cortocircuito de la corriente gaseosa.

#### 1.5.2. ETAPAS A CONSIDERAR EN LAS REACCIONES CATALITICAS GAS-SOLIDO

En las reacciones en fase gaseosa catalizadas por sólidos, se considera como representación más razonable de lo que realmente ocurre, un modelo que describe la reacción de las moléculas sobre la superficie de las partículas del catalizador.

Con ello, para que las moléculas gaseosas lleguen

a las proximidades del catalizador, puedan reaccionar y las moléculas de los productos de la reacción se incorporen de nuevo a la corriente de fluido, deben tener lugar los siguientes pasos o etapas:

- 1.- Difusión externa de los reactantes a través de la capa de fluido que rodea al catalizador, desde la corriente gaseosa principal hasta la superficie externa de las partículas de catalizador.
- 2.- Difusión interna de los reactantes a través de los poros de las partículas.
- 3.- Quimiadsorción de los reactantes en los centros activos de la superficie del catalizador.
- 4.- Reacción química superficial de las moléculas adsorbidas.
- 5.- Desorción de las moléculas productos formadas en los centros activos.
- 6.- Difusión interna de los productos, a través de los poros de las partículas catalíticas, hasta el extremo de los mismos (superficie externa del catalizador).
- 7.- Difusión de los productos, a través de la película de

fluido que rodea las partículas, hasta la corriente gaseosa principal.

Todas éstas son las etapas a considerar con catalizadores porosos. De no ser éstos así, sobrarían las de difusión interna. Las etapas 1, 2, 6 y 7 son procesos físicos difusionales y deben separarse experimentalmente de las tres etapas intermedias restantes, que son procesos químicos, de forma que aquéllas no influyan sobre éstas. En efecto, la ecuación de velocidad de una reacción debe corresponder a una de las etapas químicas y por consiguiente deberá ser obtenida cuando los procesos físicos no controlen, es decir, cuando la resistencia opuesta por ellos pueda despreciarse, ya que en caso contrario la expresión deducida para la velocidad de reacción no sería sino la de la velocidad de difusión.

Así, pues, en primer lugar habrá que determinar, para la reacción concreta a estudiar, las condiciones de trabajo que aseguren la no influencia de las etapas físicas sobre las químicas. Al ser considerados los siete pasos citados como un conjunto de resistencias en serie, cuando los procesos físicos sean más rápidos que los químicos no controlarán la velocidad del proceso global. A continuación se analiza la forma de determinar esas condiciones de trabajo, al mismo tiempo que se describen las características de cada una de las posibles resistencias contro

lantes de la velocidad en este tipo de reacciones heterog<sub>e</sub>neas.

#### 1.5.2.1. Difusión externa

Para una reacción catalítica en fase gaseosa que tiene lugar en unas condiciones de operación (temperatura, presión y relación W/F) determinadas, el espesor de la película de fluido que rodea las partículas de catalizador será tanto más pequeño cuanto mayor sea la velocidad de pa<sub>s</sub>o del fluido a través del lecho catalítico.

Según ésto, podrá conocerse la resistencia opuesta por la capa límite a la corriente gaseosa, en su difusión a través de la misma, realizando una serie de experimentos en los que se varíe únicamente la velocidad lineal de los gases dentro del reactor. De esta manera, podrá encontrarse un valor de dicha velocidad lineal, a partir del cual la conversión de los reactantes no dependa de esta magnitud, con lo que la difusión externa será despreciable respecto a las demás etapas.

Para establecer la temperatura a la que deben efectuarse estos experimentos debe tenerse en cuenta que los procesos químicos dependen en mayor grado de la temperatura que los físicos, por lo cual cuanto más elevada sea la

temperatura de operación, mayor posibilidad habrá de que controlen los procesos físicos. Para determinar la zona donde controla la difusión externa, los ensayos deberán realizarse a la mayor temperatura de las programadas para el análisis de las etapas químicas.

Podría ocurrir que, para estudiar la influencia de la difusión externa mediante el procedimiento indicado anteriormente, fueran necesarios demasiados experimentos. Por ello, en las primeras fases de la investigación resulta muy útil calcular la presión en la interfase gas-sólido que permite conocer el efecto de la difusión externa a partir de un solo dato de la velocidad de reacción por comparación de dicha presión con la de la fase gaseosa.

#### Cálculo de la presión en la interfase gas-sólido

Cuando la resistencia de la película límite de gas es mucho mayor que la difusión a través de los poros o que los fenómenos de superficie, es decir, cuando controla la difusión externa, la velocidad de reacción, operando en estado estacionario, es igual a la velocidad de difusión, cuando están expresadas en términos del mismo componente. Por tanto, la ecuación correspondiente tiene la forma:

$$-r_A = k_g a_e (p_A - p_{Ai})$$

En esta ecuación se ha introducido el factor  $a_e$ , área exterior de la partícula de catalizador por unidad de masa, para que la velocidad de reacción venga dada por unidad de masa de catalizador, que es la base mas adecuada pa  
ra las reacciones catalizadas por sólidos.

Los términos  $-r_A$ ,  $a_e$  y  $p_A$  que aparecen en la expresión 8. pueden ser datos de operación conocidos, o bien se determinan experimentalmente y, consiguientemente, el cálculo de la presión en la interfase  $p_{Ai}$  queda redu-  
cido al cálculo del coeficiente de transferencia de mate-  
ria entre el gas y el sólido.

Este coeficiente o constante de velocidad de difu-  
sión depende de la naturaleza del componente que se difun-  
de, de las condiciones de turbulencia en las proximidades  
de la partícula catalítica y de las propiedades de toda la  
mezcla gaseosa. Las condiciones de turbulencia varían con  
el tipo de reactor y se dispone de datos bibliográficos ex-  
perimentales para estimar  $k_g$  para distintos sistemas.  
Así Hougen y Wilkie(49), Gamson(50) y Ergun(51), entre  
otros, han presentado diversas correlaciones de  $k_g$ , para  
gases atravesando lechos fijos de partículas.

El método más generalizado para calcular el coefi-  
ciente de transferencia de materia entre el gas y el sóli  
do para este tipo de sistemas, se basa en la correlación de

los datos experimentales mediante los números adimensionales  $Re$  y  $Sc$ .

Experimentalmente, se ha comprobado que  $k_g$  es proporcional al coeficiente de difusión elevado a  $2/3$ , es decir, inversamente proporcional a  $Sc^{2/3}$ . Chilton y Colburn(52) propusieron la siguiente forma de correlacionar los datos de transferencia de materia

$$j_D = \frac{k_g P}{G_M} Sc^{2/3} = f(Re) \quad 9$$

La función  $f$ , que liga  $j_D$  con el número de Reynolds depende del tipo de sistema y de fluido. Cuando el sistema es un lecho fijo de partículas, parece ser lo más adecuado emplear la expresión dada por Thodos(53):

$$j_D \epsilon = \frac{0,357}{Re^{0,359}} \quad 10$$

válida para fluidos circulando a través de lechos fijos con un  $Re$  comprendido entre 3 y 2000.

Conociendo los valores del  $Re$  y de la porosidad del lecho,  $\epsilon$ , se calcula el de  $j_D$  y con éste ya se puede estimar el coeficiente de transferencia de materia, ya que despejándolo de la expresión 9. queda en la forma:

$$k_g = j_D \frac{G_M}{P} \left( \frac{D_{Am} \rho}{\mu} \right)^{2/3} \quad 11$$

Los términos que aparecen en esta expresión son da tos experimentales o magnitudes calculables. El término más complejo es el coeficiente de difusión. Para un componente A que se difunde a través de otro B es aplicable la expresión(54):

$$D_{AB} = \frac{0,001858 \ T^{3/2} \ [(M_A + M_B) / M_A M_B]^{1/2}}{\Omega_D \ \sigma_{AB}^2 \ P} \quad 12$$

Existen tablas que proporcionan el valor de la integral de colisión,  $\Omega_D$ , en función del cociente  $k_B T / \xi'$ . Para un determinado gas, a la temperatura T, se cumple que:

$$\frac{k_B T}{\xi'} = 1,3 \frac{T}{T_c} \quad 13$$

En esta expresión lo único desconocido es la constante de fuerza  $\xi'$ , que para sistemas binarios puede calcularse mediante:

$$\xi'_{AB} = \sqrt{\xi'_A \cdot \xi'_B} \quad 14$$

ya que la temperatura crítica del sistema puede estimarse por el método de contribución de grupos(44).

Por otra parte, la otra constante de fuerza,  $\sigma_{AB}$ , de la expresión 12, también para un sistema binario, es de forma:

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_A + \sigma_B) \quad 15$$

donde:

$$\sigma = 1,18 v_b^{1/3} \quad 16$$

El volumen molar a la temperatura de ebullición,  $v_b$ , puede calcularse también por el procedimiento de contribución de grupos.

Por este método puede estimarse el valor del coeficiente de difusión para cualquier sistema gaseoso de dos componentes.

Sin embargo, en la reacción que tratamos de estudiar, obtención de butironitrilo a partir de butanol y amoníaco, el componente A (butanol) se difunde a través de una mezcla de gases por lo que se deberá aplicar, para obtener el valor del coeficiente de difusión, la siguiente expresión:

$$D_{Am} = (1 - Y_A) \left( \sum_{j=2}^m \frac{Y_j}{D_{Aj}} \right)^{-1} \quad 17$$

### 1.5.2.2. Difusión interna

Si la superficie interna de un catalizador poroso fuera tan efectiva como la externa, o de otra forma, si la velocidad de difusión de los reactantes a través de los poros fuera siempre grande en comparación con la de los procesos de superficie, no sería necesario considerar el problema de la difusión interna. El fenómeno opuesto, por el contrario, es particularmente significativo para catalizadores muy activos (procesos de superficie rápidos) y para pequeños diámetros de poros (velocidades de difusión bajas).

En cualquier caso, para que la gran superficie interna de los catalizadores porosos pueda ser utilizada eficazmente, los reactantes deberán difundirse, desde el exterior de las partículas, a través de los poros, apareciendo un gradiente de concentraciones, debido a que la superficie interna de la partícula se halla en contacto con un fluido con menor concentración de reactantes que la corriente gaseosa que baña la superficie externa. Por ello, si se considera la partícula catalítica (suponiéndola isoterma) en toda su superficie, la velocidad de reacción global será menor en la realidad que si no hubiera limitaciones de transferencia de materia.

Como la velocidad de reacción es función de la concentración de los reactantes, la concentración media den-

tro del poro comparada con la concentración máxima posible puede dar una medida de la disminución de la velocidad por efecto de la difusión interna. Estos gradientes de concentración se ponen de manifiesto mediante el valor que adquiere el factor de eficacia,  $\eta$ , definido como:

$$\eta = \frac{\text{Velocidad de reacción media actual de toda la partícula}}{\text{Velocidad de reacción calculada en las condiciones del exterior de la partícula}} = \frac{r}{r_s} \quad 18$$

La expresión matemática del factor de eficacia se obtiene resolviendo conjuntamente el sistema de ecuación formado por:

- a) el balance de materia de los reaccionantes difundiéndose a través de los poros de la partícula hacia el interior
- b) el balance de calor y
- c) la ecuación correspondiente a la reacción química.

La resolución general de este sistema de ecuaciones, para cinéticas que no sean sencillas, es muy laboriosa. Por ello, el cálculo del factor de eficacia suele efectuarse para casos simplificados, realizándose posteriormente las oportunas correcciones, correspondientes a los gradientes de temperatura, cinéticas complejas, variación del número de moles a causa de la reacción química, etc.

En una reacción de primer orden e irreversible que

tiene lugar en una partícula esférica (de radio  $R'$ ) de catalizador en condiciones isotérmicas, el factor de eficacia viene dado por la expresión:

$$\eta = \frac{1}{\phi_s} \left( \frac{1}{\tanh 3\phi_s} - \frac{1}{3\phi_s} \right) \quad 19$$

donde  $\phi_s$  es un grupo adimensional (módulo de Thiele para una partícula esférica) definido como:

$$\phi_s = \frac{R'}{3} \sqrt{\frac{k \rho_c C_A^{n-1}}{D_e}} \quad 20$$

#### Cálculo del factor de eficacia.-

El procedimiento a seguir para estimar el valor del factor de eficacia para unas condiciones determinadas, depende principalmente de los datos de velocidad de reacción disponibles, correspondientes a distintos tamaños de partículas.

Cuando se dispone de la velocidad de reacción correspondiente a más de dos tamaños de partícula, la forma de estimar el valor del factor de eficacia es considerar que vale la unidad en el intervalo de tamaños de partícula para los que es constante el valor de la velocidad de reacción ( $r = r_0$ ). A partir de ese tamaño, el factor de eficacia

cia será el cociente entre la velocidad de reacción correspondiente al tamaño considerado y la velocidad de reacción  $r_0$ , o sea:

$$\eta_1 = \frac{r_1}{r_0} \quad 21$$

Cuando se dispone de las expresiones de la velocidad de reacción ( $r_1$  y  $r_2$ ) para dos tamaños de partícula ( $R'_1$  y  $R'_2$ ), el factor de eficacia puede estimarse por el siguiente procedimiento:

Tomando en consideración la expresión 21 para el tamaño  $R'_1$  y otra semejante para el tamaño  $R'_2$ , la relación de las dos velocidades de reacción será:

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{\eta_2}{\eta_1} \quad 22$$

Por otra parte, de la definición del módulo de Thiele (expresión 20) se deduce:

$$\frac{\phi_{S2}}{\phi_{S1}} = \frac{R'_2}{R'_1} \quad 23$$

Aparte de estas dos ecuaciones, se obtienen otras dos poniendo  $\eta_1$  y  $\eta_2$  en función de  $\phi_1$  y  $\phi_2$ , respectivamente, tal y como aparece en la expresión 19, con lo cual se dispone de cuatro ecuaciones para determinar las cuatro incógnitas:  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ,  $\phi_{s1}$ , y  $\phi_{s2}$ , sistema que puede resolverse sin gran dificultad aplicando un método reiterativo.

Cuando sólo se conoce la velocidad de reacción para un tamaño de partícula, no hay más remedio, para calcular el factor de eficacia, que obtener el valor del módulo de Thiele y con él deducir el de  $\eta$  mediante la expresión 19.

Uno de los términos de dicho grupo adimensional es la constante de velocidad de reacción, cuyo valor, cuando se realizan estas estimaciones en la investigación, puede no ser conocido. Por esta razón, conviene emplear un módulo distinto, en el que aparezca, en lugar de este término, la velocidad de reacción, que es el dato disponible. La solución al problema la constituye el denominado módulo de Thiele modificado, definido como:

$$\Xi = \eta(3\phi_s)^2 = \frac{R^2 \rho_c}{D_e} \left( -\frac{1}{W} - \frac{dN}{dt} - \frac{1}{C_s} \right) \quad 24$$

Según esta expresión, para calcular el valor de  $\Xi$  hay que conocer: la densidad del catalizador y el radio de las partículas, el coeficiente de difusión efectiva, un va-

lor de la velocidad de reacción y la concentración del reactante en la superficie. A partir del valor calculado para  $\bar{\eta}$  se puede obtener el del factor de eficacia, ya que éste es función de dicho módulo (54).

No obstante, mediante el cálculo del módulo  $\bar{\eta}$ , el factor de eficacia se obtiene solamente de una manera aproximada, ya que este módulo implica el conocimiento del orden de la reacción,  $n$ , el cual, en principio, se desconoce. Otro error con el que queda afectado  $\eta$ , a través de  $\bar{\eta}$ , es el derivado de la imprecisión con que se obtiene el término  $D_e$  de la expresión 24. En efecto, el coeficiente de difusión efectiva viene dado por:

$$D_e = \frac{D_{ord} \epsilon_p}{\tau} \quad 25$$

o bien, si la densidad del gas es pequeña o/y si los poros son muy pequeños, por:

$$D_{K,e} = \frac{D_K \epsilon_p}{\tau} \quad 26$$

ya que tendría lugar una difusión de tipo Knudsen, en lugar de una difusión ordinaria. Al valor del factor de tortuosidad,  $\tau$ , obtenido a partir de datos tabulados para diversos catalizadores (tales como los publicados por Currie (55) pa

ra materiales pulvulentos y granulares), es al que se deben los errores introducidos en el cálculo del coeficiente de difusión efectiva y, por ende, en el de  $\eta$ .

El cálculo del factor de eficacia por cualquiera de estos dos últimos procedimientos implica la aplicación de unas ecuaciones para cuya deducción han debido imponerse unas restricciones o supuestos que no siempre se cumplen. Por esta razón, para obtener el valor de  $\eta$  con exactitud se requiere la introducción de unos índices de corrección del cálculo, que tengan en cuenta los gradientes de temperatura que aparecen en la zona de reacción (catalizador) y la variación del número de moles de los gases reactivos por efecto de la reacción química. Por otro lado, cuando la velocidad de reacción viene expresada por una ecuación de tipo Langmuir - Hinshelwood, el factor de eficacia puede obtenerse en función de diversos módulos que dependen de los coeficientes estequiométricos, constantes de equilibrio, constantes de quimiadsorción, etc, (54).

Así, por ejemplo, cuando existen gradientes internos de temperatura, de forma que no se cumple la hipótesis de isothermicidad en toda la partícula catalítica, el factor de eficacia se calcula (54) mediante valores calculados del módulo de Thiele  $\Xi$  y de los parámetros  $\beta$  y  $\gamma$ , dados por las expresiones:

$$\beta = \frac{(-\Delta H) D_e C_s}{K_e T_S} \quad 27$$

$$\gamma = \frac{E}{RT_S} \quad 28$$

Calculado el valor del factor de eficacia para diversos tamaños de partícula de catalizador o hallada la curva de conversión frente al tamaño de partícula, los experimentos cinéticos deberán realizarse con partículas de catalizador que tengan un tamaño igual o inferior a aquel al que corresponde un factor de eficacia igual a uno, o lo que es lo mismo, para el que la conversión del reactante todavía es igual a la conseguida con tamaños inferiores.

### 1.5.2.3. Etapas químicas.-

Una vez logrado que las etapas difusionales no controlen el proceso empleando una velocidad lineal de los gases y un tamaño de las partículas catalíticas apropiados, se pueden medir velocidades de reacción correspondientes a las etapas químicas exclusivamente.

Las ecuaciones de velocidad de reacción de dichas etapas químicas se pueden expresar mediante ecuaciones em

píricas o bien por medio de ecuaciones a veces denominadas mecanísticas, en función de las presiones parciales de los componentes y de la temperatura.

Emplear ecuaciones empíricas significa simplificar las expresiones de velocidad de las reacciones heterogéneas, ya que se transforman en ecuaciones semejantes a las obtenidas en reacciones homogéneas.

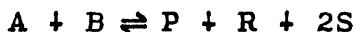
Las ecuaciones empíricas no son válidas siempre, ya que hay reacciones para las que la constante específica de velocidad de reacción varía con la presión y con la composición. No obstante, su utilización en el diseño del reactor da buenos resultados cuando se ajustan bien a los datos experimentales.

Las ecuaciones de velocidad mecanísticas incluyen un coeficiente cinético, un gradiente de concentraciones respecto del equilibrio y términos de adsorción de algunos componentes sobre el catalizador. Para su deducción teórica se requiere:

- 1º.- Suponer un mecanismo de reacción.
- 2º.- Considerar que una de las etapas químicas es la más lenta y por tanto controlante del proceso, estando las otras dos en equilibrio.
- 3º.- Deducir la ecuación de velocidad para la etapa mas lenta, de acuerdo con la hipótesis de Langmuir - Hinshelwood.

Siguiendo este procedimiento se obtienen tres ecuaciones mecanísticas para cada uno de los mecanismos posibles.

La reacción de cianación del butanol, del tipo



no es una reacción simple y es de suponer que no transcurre en una sola etapa, sino en varias, pudiendo involucrar el proceso global una diversidad de reacciones sencillas en serie y en paralelo.

La forma más asequible de abordar el problema de la obtención de las distintas ecuaciones mecanísticas sería proponer los diversos mecanismos posibles para cada una de las reacciones sencillas que tengan lugar, una vez determinada la secuencia de las mismas, para cada uno de los cuales se obtendrán varias ecuaciones. Esto quiere decir que para una reacción compleja como la presente pueden deducirse un gran número de ecuaciones mecanísticas posibles.

Por otra parte, para la obtención experimental de este tipo de ecuaciones se requiere una gran precisión en las medidas realizadas en el laboratorio. A pesar de ello, las ecuaciones mecanísticas no ofrecen mayor garantía que

las empíricas.

### 1.5.3. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Como se citó anteriormente, para el estudio de la reacción de cianación del butanol se eligió el reactor tu bular de lecho fijo.

Empleado como reactor diferencial se deben realizar en él experimentos a la misma temperatura variando la composición de la alimentación (constituida por mezclas diversas de los reactantes), con el fin de obtener datos de velocidades de reacción a diversas concentraciones o presiones parciales. En cada experimento se determina la velocidad de reacción directamente dividiendo la variación de la conversión entre la entrada y la salida del reactor por la relación  $W/F$  (gr. de catalizador x hr/mol de compuesto alimentado).

Empleado como reactor integral se deberán realizar en él diversos experimentos, a varias temperaturas, manteniendo constante la composición de los gases a la entrada del reactor y variando la relación  $W/F$ . Con los resultados experimentales obtenidos pueden trazarse las curvas de conversión de cada compuesto a la salida, frente a  $W/F$ , a partir de las cuales se determinan, derivando las ecua-

ciones representativas de dichas curvas, las respectivas velocidades de reacción.

El empleo de mezclas de reaccionantes de distinta composición en la alimentación sólo es necesario en el reactor integral cuando se quieren determinar las constantes de adsorción de los distintos componentes.

A partir de los datos obtenidos en el reactor integral pueden obtenerse las ecuaciones empíricas de velocidad, mediante dos métodos: el integral y el diferencial. Cuando los datos experimentales proceden de un reactor diferencial sólo puede aplicarse el método diferencial.

El método diferencial aplicado a una ecuación de velocidad, tal como

$$-r_A = f(k C) \quad 29$$

es útil cuando dicha ecuación es de variables separables, es decir, puede transformarse en

$$-r_A = k f(C) \quad 30$$

ya que la representación del logaritmo de la velocidad de reacción frente al logaritmo de  $f(C)$  dará una recta cuando la ecuación cinética sea consistente con los datos. Si

los puntos representados no se ajustan linealmente, deberá considerarse otro mecanismo.

Cuando en la ecuación de velocidad no pueden separarse las variables, la aplicación del método diferencial de análisis de datos es laborioso, puesto que es necesario emplear el método de mínimos cuadrados o el iterativo de diferencias finitas.

Para emplear el método integral a la misma ecuación de velocidad, hay que aplicar la ecuación del balance de materia en un reactor de lecho fijo con flujo de los gases de tipo de pistón, es decir:

$$\frac{W}{F} = \int_{X_E}^{X_S} \frac{dX}{-r_A} \quad 31$$

o bien,

$$\frac{W}{F} = \int_{X_E}^{X_S} \frac{dX}{kf(X)} \quad 32$$

Al integrar se obtiene una relación entre  $W/F$  y una función de las conversiones  $X_E$  y  $X_S$ . Si, al sustituir los valores experimentales de  $W/F$ ,  $X_E$  y  $X_S$  en la ecuación

integrada, la relación que liga al cociente  $W/F$  y la citada función de las conversiones es lineal, los órdenes de los distintos componentes supuestos son los correctos. De lo contrario, habrá que suponer unos órdenes de reacción distintos.

2. DESCRIPCION DE LA INSTALACION PARA LA CIANACION DE BUTANOL.

La instalación montada para la síntesis de butironitrilo a partir de butanol-1 y amoniaco, se esquematiza en la figura 2. En ella se pueden diferenciar las siguientes partes fundamentales:

- 1 Sistemas de alimentación.
- 2 Vaporizador.
- 3 Reactor.
- 4 Sistema de condensación y recogida de los productos de reacción.
- 5 Sistemas de calefacción y control de temperatura.

que se describen a continuación.

2.1. SISTEMAS DE ALIMENTACION.

Para realizar los experimentos de obtención de butironitrilo se necesitaba introducir en el reactor una alimentación continua de butanol, junto con otra de amoniaco gaseoso. Por otra parte, también hubo que disponer de una fuente de hidrógeno y otra de nitrógeno para experimentar con los catalizadores metálicos que había que reducir pre-

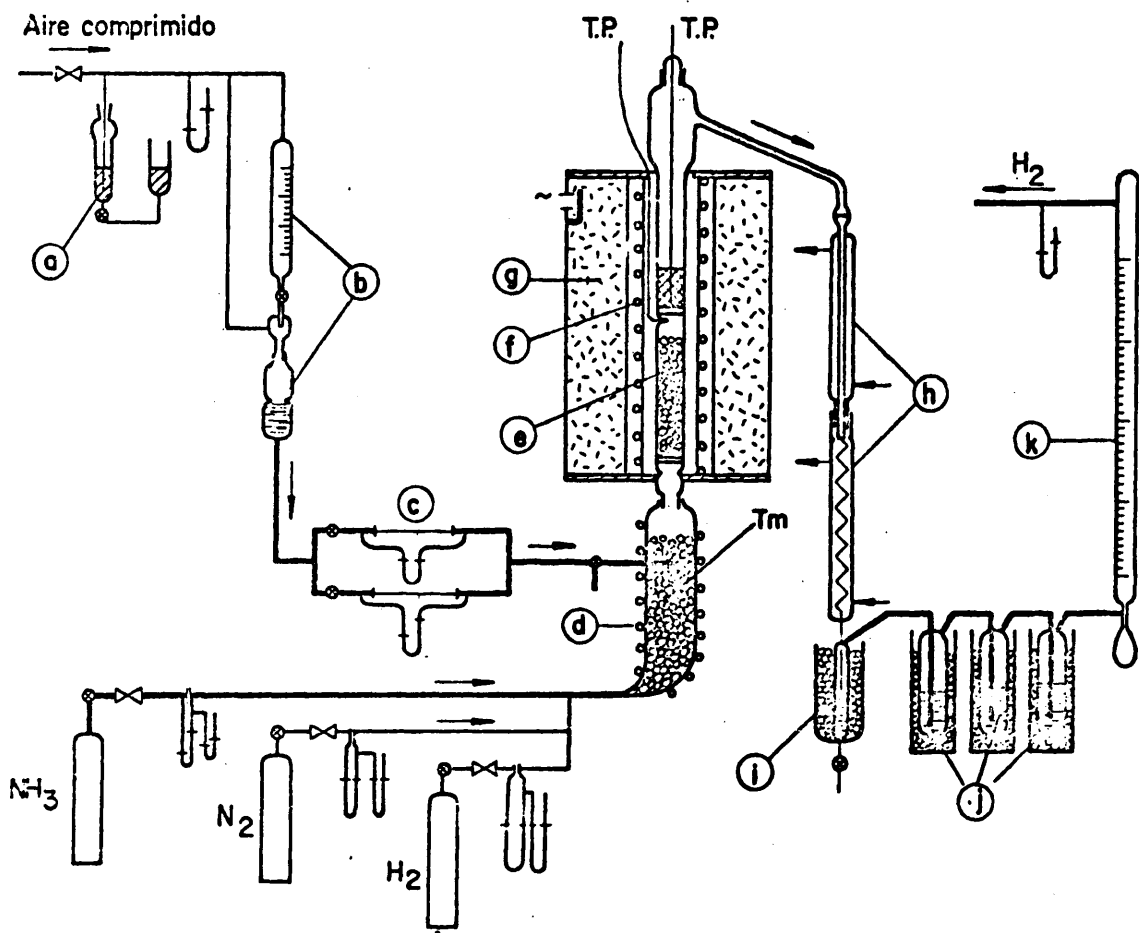


FIG. 2.- ESQUEMA DE LA INSTALACION

- |   |  |
|---|--|
| a - Borbotador de mercurio                      | g - Horno de calefacción                               |
| b - Sistema de alimentación continua de butanol | h - Sistema de refrigeración de los productos gaseosos |
| c - Caudales medidores del caudal de alcohol    | i - Recipiente de recogida del producto                |
| d - Vaporizador                                 | j - Tren de retención del $\text{NH}_3$ en exceso      |
| e - Precalentador                               | k - Columna medidora de caudal de $\text{H}_2$         |
| f - Zona de reacción                            |  |

viamente.

### 2.1.1. SISTEMA DE ALIMENTACION CONTINUA DE BUTANOL.

El sistema alimentador de butanol elegido (b) permite mantener el caudal prefijado en cada experimento constante durante el tiempo de operación y variar el flujo de alcohol, sin necesidad de modificar la instalación, de unos ensayos a otros. Los caudales que se pueden lograr con este montaje son los comprendidos en el intervalo  $30-650 \text{ cm}^3$  butanol (liq)/hr, medidos a  $20^\circ\text{C}$ .

El sistema consiste en una bureta graduada que hace de depósito del butanol comunicada con un recipiente estrangulado en su centro, al cual llega el alcohol a través de una llave de paso con la que se puede graduar la velocidad de goteo. A continuación se han colocado dos capilares (c) en posición horizontal, a los que tiene acceso el alcohol, desde este recipiente, abriendo sendas llaves de paso.

La constancia del caudal de alcohol en cada experimento se logra manteniendo fijas la presión y la altura de líquido en el recipiente de alimentación que se comunica con el sistema de capilares. La presión se mantiene constante haciendo pasar una corriente de aire comprimido, que

ejerce sobre el líquido una presión constante para cada experimento; la sobrepresión creada por el aire comprimido se regula mediante un borboteador de mercurio (a), en el cual se puede variar la altura de éste. El recipiente citado está estrangulado precisamente para poder conseguir con facilidad mantener la altura de alcohol, graduando, en cada caso, convenientemente la velocidad de goteo del líquido procedente de la bureta-depósito mediante la llave de paso intercalada entre ambos.

La variedad de caudales citada anteriormente se logra haciendo pasar el alcohol por uno de los dos capilares, de distinta sección de paso, o bien, si se necesitan grandes caudales, por los dos a la vez. En cada experimento hay que mantener la sobrepresión adecuada en el recipiente de alimentación para conseguir un flujo determinado. Ambos se gradúan midiendo la pérdida de carga del líquido al atravesar el capilar, mediante un manómetro diferencial unido a la entrada y a la salida de éste.

Los capilares fueron previamente calibrados a temperatura ambiente, pero, al no estar termostatizados, la variación de la temperatura ambiente originaba que el caudal teórico necesario para un experimento determinado, deducido de la recta de calibrado, fuera distinto del real. Para evitar este error se instaló una llave de tres pasos inmediatamente antes de la entrada al vaporizador (d), que

permitía desviar la corriente de líquido en el período previo a la realización de un experimento y efectuar la medida del caudal real de alcohol.

### 2.1.2. SISTEMA DE ALIMENTACION DE AMONIACO

La fuente alimentadora de  $\text{NH}_3$  es una bala de amoniacó anhidro, en la cabeza de la cual hay dos válvulas para reducir la presión del gas y regular a grosso mode el caudal del mismo. El amoniaco se hace llegar a la parte inferior del vaporizador (d) mediante una conducción, pasando previamente a través de un orificio medidor de gases (de acero inoxidable) que está conectado a un sistema de dos manómetros en U, uno que contiene mercurio e indica la sobrepresión en el orificio y otro, con ftalato de dibutilo, que señala la pérdida de carga del gas a su paso por el diafragma. Con esta medida se puede controlar el caudal de amoniaco introducido, variándolo a voluntad con una válvula de aguja intercalada en la conducción inmediatamente antes del orificio.

Se disponía de dos orificios medidores, con diafragmas de distinta luz, para poder conseguir un intervalo amplio de caudales de amoniaco. Ambos se calibraron en la propia instalación, por el método de desplazamiento de burbuja a través de la columna (k) graduada en  $\text{cm}^3$ , con aire

para que no hubiera errores de medida del caudal de amoniaco debido a posibles retenciones del mismo a lo largo de la instalación (agua jabonosa, etc.). Para obtener las correspondientes rectas de calibrado se representó en papel doble logarítmico el término  $q_o \sqrt{P_o M/T}$  (donde  $P_o$  es la presión total en el orificio = presión atmosférica + sobrepresión,  $M$  el peso molecular del gas y  $T$  la temperatura del gas en el orificio) frente a la pérdida de carga.

Con los dos diafragmas se podían conseguir caudales de amoniaco comprendidos en el intervalo 8 - 120 cm<sup>3</sup>/sg, en las condiciones del orificio.

### 2.1.3. ALIMENTACION DE HIDROGENO Y NITROGENO.

El hidrógeno y el nitrógeno llegaban al vaporizador desde la correspondiente bala alimentadora a través de una conducción de polivinilo en la que se intercaló un sistema válvula de aguja-orificio medidor-manómetros en U, para la medida y control de caudales. Los diafragmas se calibraron de forma análoga a la indicada para los de amoniaco.

El hidrógeno, de 99,9% de pureza, se dispuso con el fin de poder reducir los catalizadores metálicos del tipo alúmina-metal (desde la forma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-óxido a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-elemento), que iban a ser ensayados, antes de cada experimento a

realizar.

Por su parte, la corriente de nitrógeno, de 99% de pureza, serviría para eliminar las trazas de oxígeno y crear una atmósfera inerte antes de hacer pasar el hidrógeno reductor, así como para barrer el reactor al finalizar las experiencias.

## 2.2. VAPORIZADOR.

Consiste en un recipiente cilíndrico de vidrio Pyrex de dimensiones 30 cm por 45 mm de diámetro (figura 3). La parte inferior es una boca esmerilada B-34 (hembra), en la que ajusta el extremo inferior del reactor. Esta es la zona por donde pasan los gases, en sentido ascendente, para llegar a la zona de reacción. Lleva dos tubuladuras laterales para la entrada de los reactantes: una en la parte inferior, que no es más que una prolongación más estrecha del propio recipiente, por la cual entra el gas amoníaco (también entran por aquí las corrientes de hidrógeno y de nitrógeno) y otra en la parte alta, para la entrada del butanol líquido. Esta última consiste en un tubo soldado a la pared del recipiente, uno de cuyos extremos llega hasta el centro de éste, por donde gotea el alcohol y el otro es una boca esmerilada que conecta con la conducción de alcohol procedente de los capilares. Una tercera tubuladura permi-

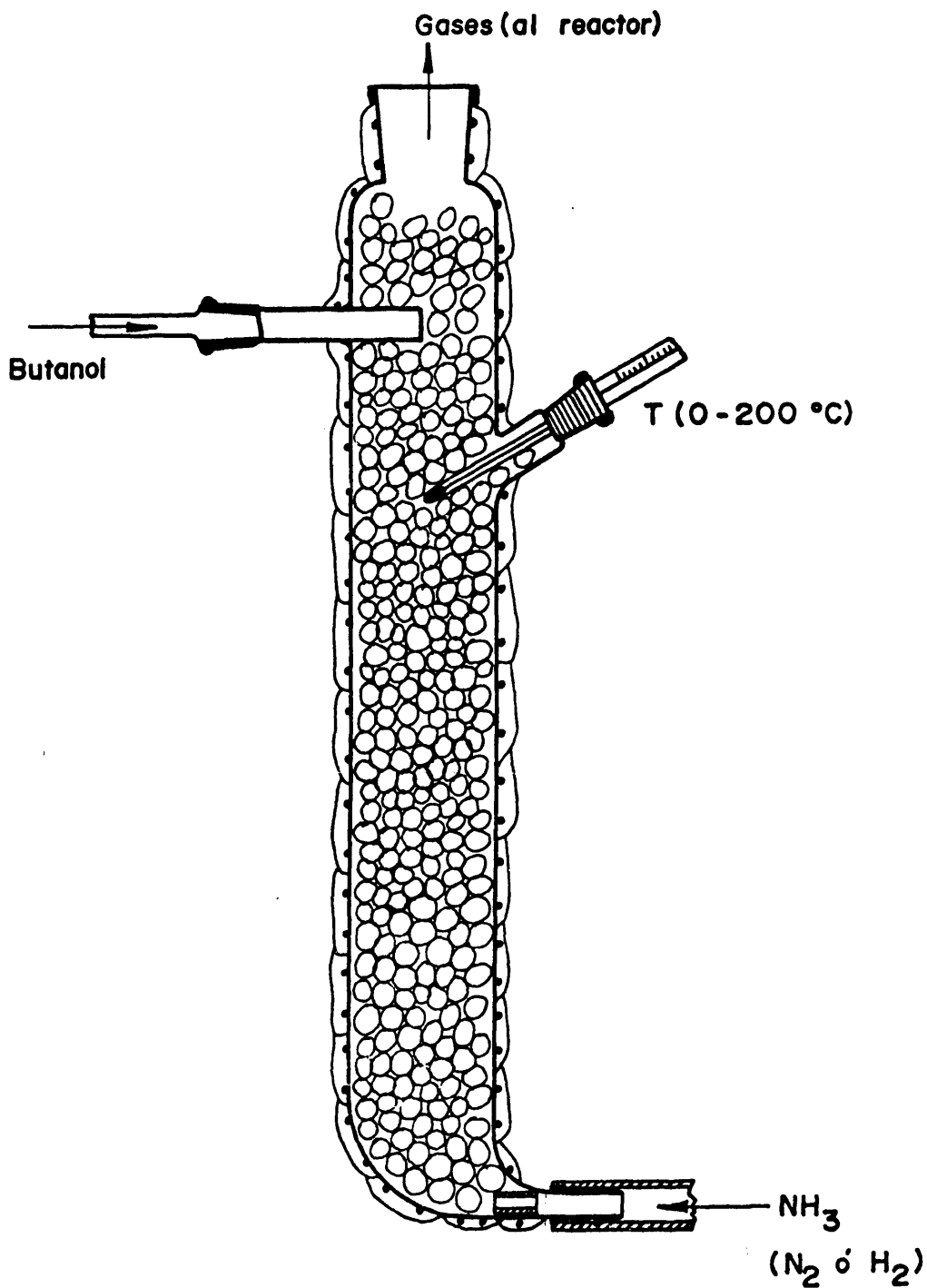


FIG.3.- VAPORIZADOR

te introducir el bulbo de un termómetro hasta el centro del vaporizador para poder hacer medidas de temperatura en su interior durante la operación.

Va relleno de bolitas de vidrio, de 3-4 mm de diámetro, con el fin de conseguir una gran superficie de contacto y de transmisión de calor, puesto que las dos misiones principales de este elemento son: vaporizar el butanol líquido que va cayendo en su interior y mezclar los vapores de éste con los de amoníaco.

### 2.3. REACTOR

Ante la posibilidad de hacer un posterior estudio de la reacción en lecho fluidizado se prefirió disponer la instalación de forma que los gases llegaran hasta el lecho catalítico por la parte inferior del reactor en sentido ascendente.

El reactor (figura 4) es un tubo de vidrio Pyrex (inactivo para la reacción que se estudia) que en los primeros ensayos tenía un diámetro interno de 28 mm, y cuya longitud total son 61,5 cm.

En él se pueden distinguir tres zonas perfectamente diferenciadas:

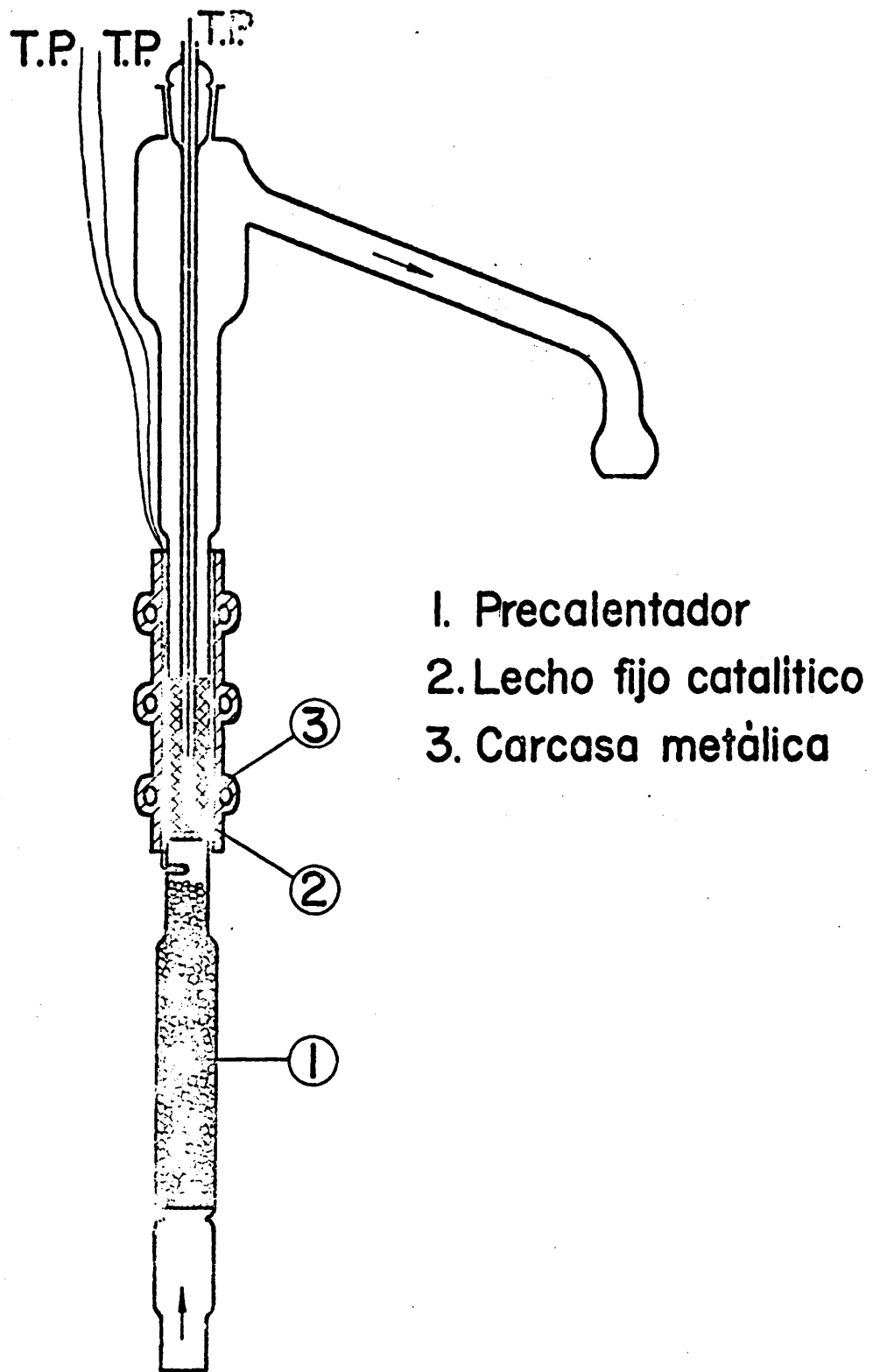


FIG.4.- ESQUEMA DEL REACTOR

- a) precalentador
- b) zona de reacción (reactor propiamente dicho)
- c) zona de salida de los gases producto de la reacción.

De ellas, las dos primeras se hallan separadas por una placa de vidrio poroso soldada interiormente al tubo.

La parte inferior del tubo, cuyo extremo ajusta con la cabeza del vaporizador mediante una boca esmerilada (macho), está dispuesta como zona de precalefacción, por lo cual va rellena de anillos Raschig de vidrio para proporcionar una gran superficie de transmisión de calor y que se soportan sobre una placa de vidrio poroso, móvil, que puede salir del tubo. En esta zona la mezcla gaseosa de reactantes alcanza la temperatura adecuada para que reaccionen en el lecho catalítico, temperatura que puede ser medida y controlada como se indica en 2.5.

La zona de reacción, que puede ocupar toda la mitad superior del tubo, está en esencia constituida por un lecho fijo soportado sobre la placa de vidrio poroso que delimita estas dos primeras zonas, la cual cumple también la misión de distribuir homogéneamente el gas.

Estas dos zonas quedan dentro del horno de calefacción y, mediante las dos resistencias del mismo, pueden calentarse independientemente.

La medida de temperatura en la zona de reacción permitió conocer los gradientes de temperatura radiales y longitudinales dentro del lecho. Para disminuirlos, posteriormente se disminuyó el diámetro interno de la zona de reacción a 20 mm, se rodeó dicha zona con una carcasa de cobre, tal como se aprecia en la figura 4 y se diluyó el catalizador con material inerte, lográndose de esta manera que el módulo de dispersión,  $D/uL$ , fuera inferior a 0,005 (apartado 1.6.1.) Todos los ensayos cinéticos se realizaron con esta disposición del reactor.

La cabeza del reactor queda fuera del horno de calefacción y se aísla térmicamente mediante una cinta de amianto arrollada. Está constituida por un ensanchamiento del tubo principal para evitar el arrastre de pequeñas partículas sólidas que llegaran hasta aquí con los gases, fuera del reactor. La salida de los productos gaseosos de la reacción tienen lugar por una tubuladura lateral, soldada a esta zona, que queda unida al sistema de condensación mediante una rótula. Por otra parte, la zona superior termina en una boca esmerilada hembra en la que puede ajustarse una sonda de vidrio que alberga un termopar para la medida de temperatura dentro del lecho. Al mismo tiempo, esta boca permite la carga y descarga del catalizador.

#### 2.4. SISTEMAS DE CONDENSACION Y RECOGIDA DE PRODUCTOS

Los productos gaseosos, después de salir del reactor, atraviesan un sistema de refrigeración por agua (h), constituido por dos refrigerantes de 50 cm de longitud cada uno, el primero recto y el segundo con el paso de gases en forma de serpentín (figura 2).

El líquido condensado y los vapores condensables que pudieran quedar sin licuar, pasan a un recipiente (i) enfriado con un baño de hielo y sal, del que puede retirarse periódicamente, para su análisis, el líquido condensado. Ello se logra abriendo una llave intercalada en una tubuladura que comunica el recipiente con el exterior.

Los gases no condensados atraviesan unos borboteadores (j), en los cuales puede retenerse, si se quiere, el amoníaco en exceso o poner agua de bromo con el fin de detectar la posible presencia de buteno entre los gases que escapan.

La instalación termina en una columna (k) graduada en  $\text{cm}^3$ , para efectuar medidas de caudales de gases por desplazamiento de burbuja a la salida del aparato. La conducción hasta ella, suficientemente larga, permite a los gases alcanzar la temperatura ambiente para entrar en la columna que va provista de un termómetro y un tubo en U para

medir presiones.

2.5. SISTEMAS DE CALEFACCION, MEDIDA Y CONTROL DE TEMPERATURAS.

La calefacción del vaporizador tiene lugar por medio de una manta eléctrica (figura 3). Esta consta de una cinta de amianto de 4 metros de longitud, a la que se cosió, con cuerda de amianto, un hilo de resistencia Kanthal de las siguientes características:

Longitud ..... 8 m  
Sección ..... 0,8 mm  
Resistencia unitaria ..... 2,765 ohm/m

De acuerdo con estas características, la resistencia total de la manta resulta ser de 22,12 ohm.

La medida de la temperatura en su interior se realiza en un termómetro de mercurio (0-200°C), cuyo bulbo está situado en el centro del recipiente. La temperatura se regulaba por medio de un potenciómetro de 0 a 125 voltios, conectado a los extremos del hilo de resistencia de la manta.

La calefacción del reactor se efectúa mediante un

horno eléctrico (figura 5) cuyo cuerpo consta de un soporte de acero refractario al cual van soldadas dos carcasas cilíndricas concéntricas. Entre ambas va alojado el material que constituye el aislamiento térmico (termite y polvo de amianto), de 80 mm de espesor. Las dimensiones del horno son:

Altura	460 mm
Diámetro carcasa exterior	270 mm
Diámetro carcasa interior	120 mm

Va tapado por una plancha circular de acero refractario. El cierre se efectúa atornillándola a la carcasa exterior. Esta plancha lleva un orificio central adecuado para el paso del reactor (también está perforada la plancha inferior). Entre la placa superior y la pestaña de la carcasa va colocada una junta de calorit de 10 mm de espesor, de igual forma y dimensiones que aquella, que sirve de aislante térmico y a la vez para dar hermeticidad al cierre del horno.

Dentro de la carcasa interior del horno van colocados dos ladrillos refractarios cilíndricos, uno encima de otro, de dimensiones 200 mm de altura, 100 mm de diámetro externo y 20 mm de espesor, con 20 canales por ladrillo. En cada uno de ellos va alojada una resistencia de 48,4 ohm fabricada con hilo Kanthal A, de 0,8 mm de sección y 2,765

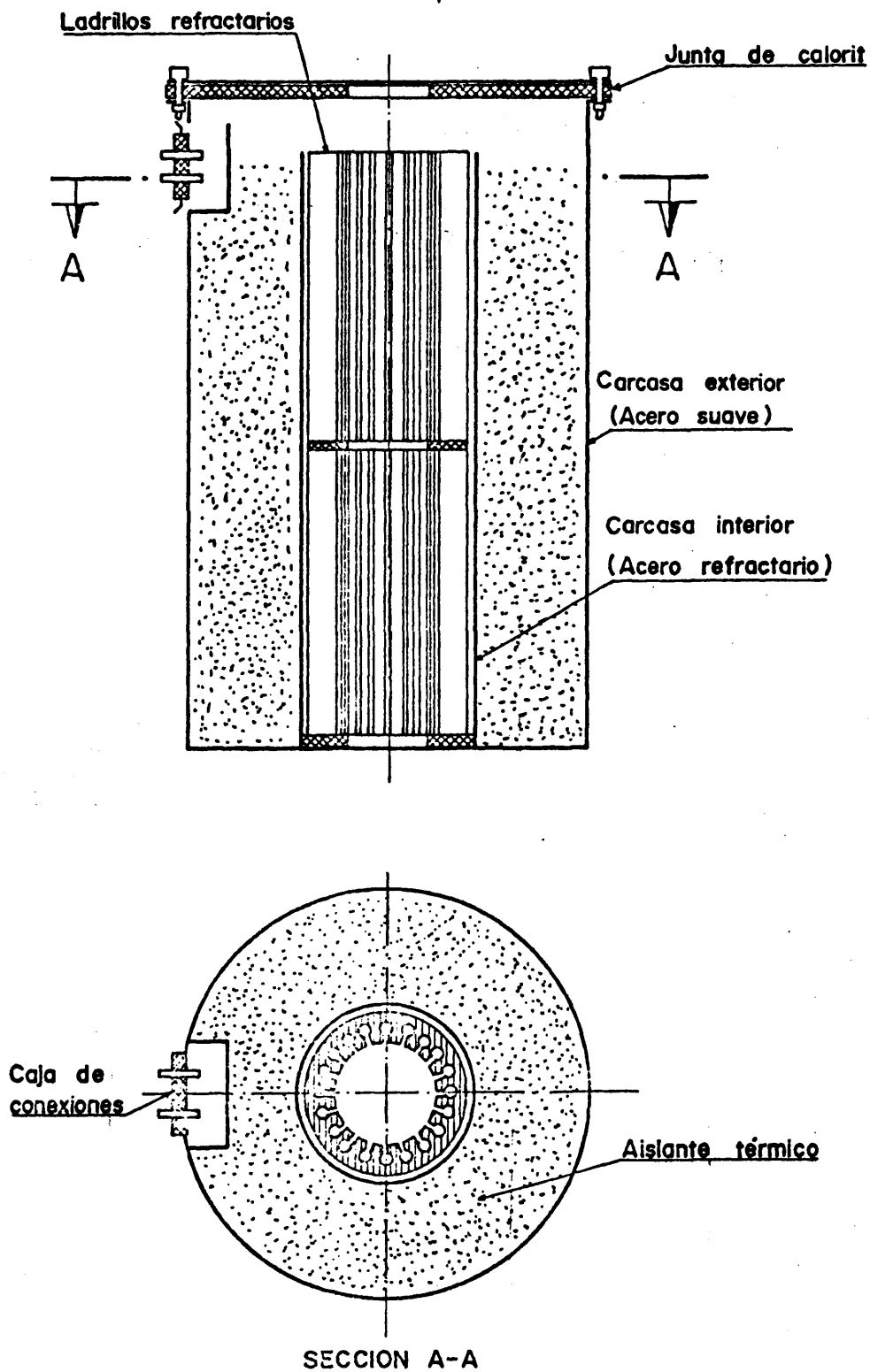


FIG. 5.- HORNO DE CALEFACCION DEL REACTOR

ohm/m de resistencia unitaria. La longitud del hilo de cada resistencia es de 17,5 m. y está arrollado en espiral y distribuido por los canales del ladrillo. La potencia proporcionada por cada resistencia es de 1 kw.

Las resistencias están colocadas de tal forma que la inferior corresponde a la calefacción del precalentador y la superior a la zona de reacción, estando conexas independientemente.

La temperatura se medía a la salida del precalentador, en el centro del lecho a diversas alturas y en la pared del reactor, mediante tres termopares (figura 5) de crómel-alúmel, el segundo de los cuales es móvil a lo largo del eje del reactor. Las lecturas se efectúan en un mismo pirómetro indicador, al cual van conexas los termopares a través de un conmutador de puntos que permite seleccionar la lectura del lugar deseado.

El control de la temperatura de los gases antes de reaccionar y en el lecho catalítico (temperatura de operación) se conseguía regulando la intensidad de la corriente mediante dos potenciómetros de 0 a 220 voltios, conectados a cada una de las dos resistencias.

3.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. METODO DE ANALISIS.

El método de análisis de los productos de la reacción debía ser lo mas rápido y preciso posible, teniendo en cuenta que habían de analizarse, al mismo tiempo, el butironitrilo formado, el butanol no convertido y los distintos subproductos debidos a reacciones intermedias y/o secundarias.

El estudio bibliográfico efectuado (apartado 1.1.) indujo a pensar que la reacción de obtención de butironitrilo podía transcurrir, en principio, por dos caminos diferentes, según que se formaran como productos intermedios butiraldehido o butilamina respectivamente. Así pues, había que elegir la técnica más apropiada para poder analizar conjuntamente tres, cuatro o cinco sustancias en las muestras obtenidas en cada experimento.

### 3.1.1. METODOS PROPUESTOS PARA EL ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE LA CIANACION DEL BUTANOL-1

Popov y Shuikin (27) recogían los productos gaseosos de la reacción entre el butanol-1 y amoniaco en un gasógeno sobre agua, mediante la cual se adsorbía el amoniaco en exceso. El nitrilo presente en los productos líquidos lo determinaban mediante hidrólisis de las muestras con ácido sulfúrico, seguida de destilación del ácido butírico normal. Además, el butironitrilo era aislado en estado puro después de la eliminación previa de las aminas originadas y del butanol no convertido, los cuales aislaban y valoraban independiente y sucesivamente.

También Novak y col. (34) analizaban independiente mente nitrilos y aminas. La determinación del nitrilo la efectuaban a través de la cantidad equivalente liberada de amoniaco, absorbido por una solución valorada de ácido bórico. Las aminas eran determinadas mediante valoración potenciométrica. También proponen, para la determinación de nitrilos, el método basado en la oxidación con peróxido de hidrógeno en medio alcalino a las correspondientes amidas y subsiguiente saponificación a ácidos (56).

Por otra parte, Siggia y Kervenski (57) han descrito un método químico satisfactorio para la determinación de alcoholes en presencia de aminas basado en la acetila-

ción cuantitativa de dichas mezclas por el procedimiento de Ogg, Porter y Willits (58). Si se desea conocer el contenido de las diversas aminas, se puede seguir el método de Siggia (59) o el de Wagner (60).

Estos métodos de análisis basados principalmente en separaciones químicas, resultaban poco ventajosos, debido, entre otras, a las siguientes causas:

- Ser poco rápidos.
- Tener que aplicar una marcha analítica para cada uno de los distintos compuestos presentes en las muestras
- Poder aparecer interferencias de unas sustancias con otras.
- Dependencia de la exactitud del análisis de la precisión con que se lleve a cabo la marcha en cada ocasión.
- Difícil observación de compuestos nuevos, no previstos, en las muestras.

### 3.1.2. METODOS DE ANALISIS UTILIZADOS.

Debido a la dificultad que siempre entraña tener que analizar conjuntamente varias sustancias en todas las muestras extraídas en cada experimento, los pasos dados para la elección del procedimiento de análisis se encamina-

ron, desde un principio, hacia la utilización de métodos instrumentales, dejando a un lado las marchas y separaciones químicas, siempre laboriosas.

### 3.1.2.1. Espectroscopía infrarroja.

Los primeros análisis, de tipo cualitativo, de las muestras, se realizaron obteniendo el espectro infrarrojo de las mismas y comparándolo con los obtenidos para las sustancias puras y sus mezclas de los compuestos que se suponía debían contener los productos de la reacción.

El aparato utilizado fué un espectrómetro Perkin-Elmer, modelo 257, con ventanas de cloruro sódico.

Mediante el estudio de los espectros obtenidos, se observó la presencia de las bandas características de hidroxocompuestos (butanol), butironitrilo (banda fuerte y estrecha a  $2.250 \text{ cm}^{-1}$  (61) como consecuencia de la vibración del enlace CN) y aminas.

### 3.1.2.2. Cromatografía de gases.

Para efectuar el análisis de las mezclas producto de la reacción se eligió esta técnica, pues es la que más

posibilidades y rapidez proporciona para analizar muestras con varios compuestos que, además, hay que identificar previamente.

Todos los análisis han sido realizados en un cromatógrafo Perkin-Elmer, modelo F-7, empleando detectores de ionización.

### 3.1.2.2.1. Elección de la columna.

En primer lugar hubo de conseguirse una columna apropiada para la separación de las distintas sustancias que podían encontrarse presentes en las mezclas como posibles productos de la reacción, tales como: butanol, butironitrilo, dibutilamina, butiraldehído y dibutiléter.

Se probaron las columnas que podían resultar más adecuadas de las disponibles en el laboratorio: EGS (Ethylene Glycol Succinate) al 2,5% sobre Chromosorb G AW-DMCS 80/100, Polyethylenglycol (Carbowax 1500) al 10% sobre Teflon 35/60, Polyphenyl Ether OS-124 al 15% sobre Celite 545 60/100 y DEGS (Diethylene Glycol Succinate) al 10% sobre Chromosorb W AW-DMCS 80/100 con resultados insuficientes debido, principalmente, a que los picos respuesta del butanol y del butironitrilo aparecían solapados en mayor o menor extensión, según la columna (estos dos compuestos

tienen prácticamente el mismo punto de ebullición).

Por ello, se fabricaron dos columnas con Carbowax 20-M y DOWFAX 9N9 como fases estacionarias y se eligió la segunda, pues daba una buena separación de los componentes de las mezclas.

Las características y condiciones de trabajo de la columna elegida son:

Material de tubo:	acero inoxidable
Diámetro interno:	1/8 de pulgada (3,2 mm)
Longitud:	3 m.
Fase estacionaria:	Igepal 630 (Dowfax 9N9) al 10%
Soporte sólido:	Chromosorb W AW-DMCS de 80/100 mallas
Temperatura máxima- de trabajo:	225°C
Temperatura de ope- ración:	75°C
Caudal de gas por- tador (nitrógeno):	25 cm <sup>3</sup> /min.

### 3.1.2.2.2. Identificación cualitativa.

La identificación de los distintos compuestos pre-

sentes en las mezclas producto de la reacción se efectuó observando la coincidencia entre los tiempos de retención de los picos representativos de los respectivos compuestos en los cromatogramas obtenidos a partir de dichas mezclas y de las sustancias puras, aisladamente y mezcladas.

Así mismo, se añadían los compuestos puros separadamente a una mezcla de reacción, comprobando, después de cada inyección, el pico que había aumentado respecto de los del cromatograma inicial, correspondiendo dicho pico al componente añadido.

Estos análisis fueron complementados con los realizados por espectroscopía infrarroja.

En las muestras obtenidas de los experimentos efectuados con distintos catalizadores, haciendo reaccionar butanol y amoniaco, se identificaron los siguientes compuestos: Butiraldehido, butilamina, dibutiléter, butironitrilo, butanol, base de Schiff ( $\text{Pr}\cdot\text{CH} = \text{NH}\cdot\text{Bu}$ ) y dibutilamina. Estas sustancias no se encontraron siempre en todas las muestras, sino que dependían del catalizador empleado en los experimentos y, naturalmente, unos estaban en mayor proporción que otros. En la figura 6 se muestra un cromatograma en el que aparecen todos estos compuestos, con los tiempos de retención correspondientes. Estos tiempos son función de las condiciones de operación de la columna (principal-

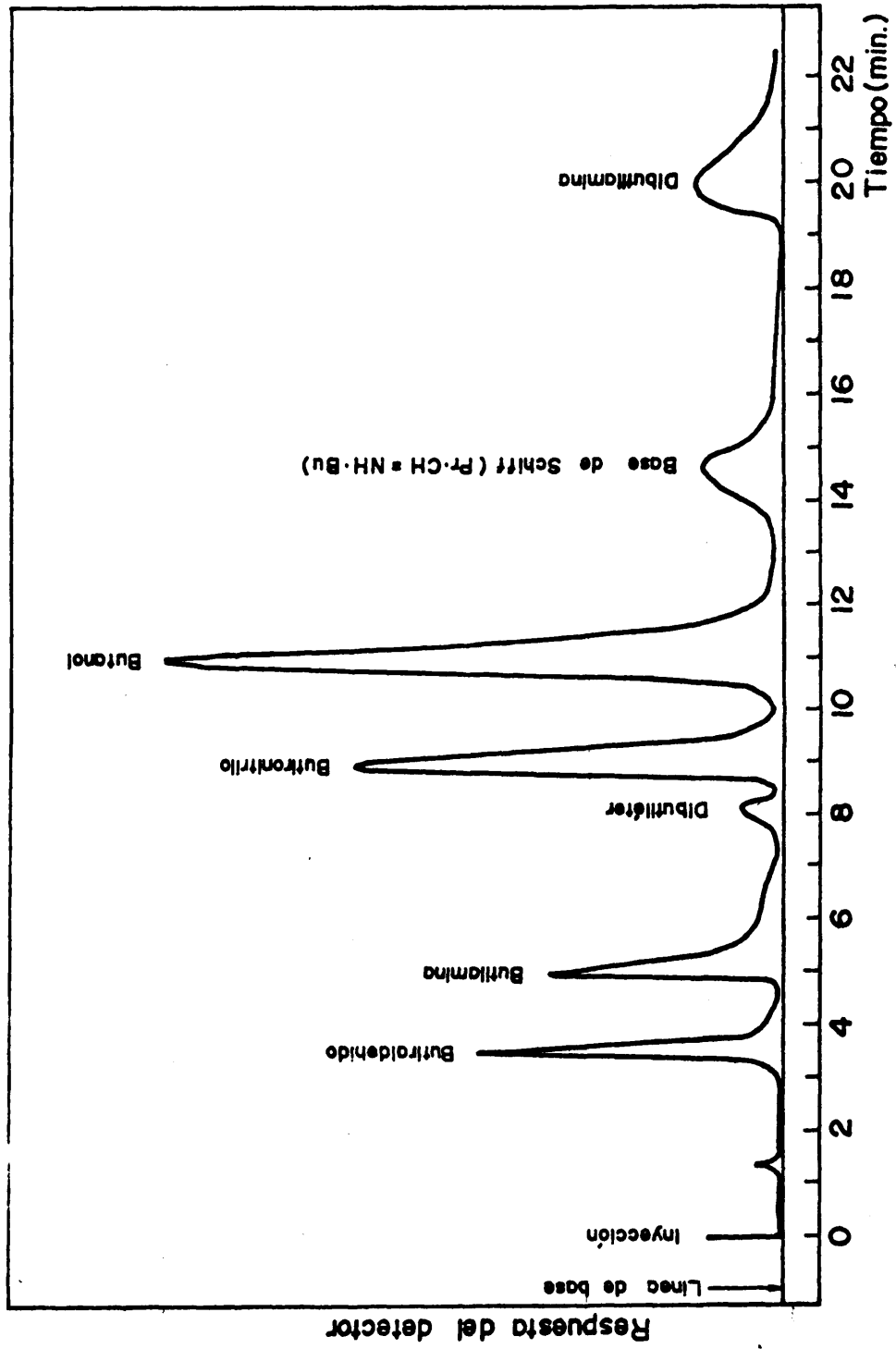


FIG. 6.- CROMATOGRAMA DE TODOS LOS COMPUESTOS ENCONTRADOS

mente temperatura de la misma y caudal del gas portador) y de la edad o tiempo de uso que tenga ésta, pero la posición relativa de los distintos componentes en el cromatograma es constante.

### 3.1.2.2.3. Técnica cuantitativa.

La altura y el área de los picos cromatográficos dependen de la cantidad de muestra inyectada y de factores que influyen en la respuesta del detector, tales como fluctuaciones en el flujo del gas portador o las temperaturas de la columna y del detector. Esto se traduce en que la respuesta (área del pico) de los distintos componentes de una mezcla, para una misma cantidad inyectada de cada uno de ellos, sea distinta de unos a otros.

Para obtener resultados cuantitativos fiables se pueden seguir dos procedimientos: controlar cuidadosamente estas variables, lo cual encierra claras dificultades, o eliminar el efecto de esas fluctuaciones, empleando una técnica adecuada de compensación. Existen varios sistemas, pero el método fiable es el del "patrón interno" (63), sustancia que, añadida a la muestra, además de servir para calcular exactamente los tantos por ciento de cada uno de los componentes, reduce errores por compensación de las pequeñas variaciones de funcionamiento de la columna, en tanto

que estas variaciones ocurran durante la realización del cromatograma, ya que el patrón interno y la muestra están influenciados en igual proporción. Este ha sido el procedimiento seguido en este trabajo.

a) Cálculo de los factores de calibrado.-

La calibración con patrón interno se realizó añadiendo una cantidad pesada del mismo a una cantidad determinada de mezcla sintética que contenía proporciones conocidas de los compuestos a analizar. El cálculo de los resultados se efectuó numericamente. A partir de una muestra que contiene un peso  $w_i$  de cada componente y un peso  $w_o$  del patrón interno, se obtienen cromatogramas que presentan un área  $A_i$ , para cada pico de los componentes y  $A_o$  para el del patrón interno. El factor de calibrado de cada uno de los compuestos viene dado por la expresión:

$$f_i = \frac{w_i A_o}{w_o A_i}$$

33

Como patrón interno se eligió primeramente etanol absoluto Merck, porque, aparte de tener diferente tiempo de retención que el de los compuestos que aparecían en las muestras, servía para homogeneizar las mismas, ya que éstas, cuando la conversión del butanol es grande (como ocu-

rría en los experimentos preliminares de elección del catalizador), salían del reactor constituyendo dos fases, una orgánica y otra acuosa, lo cual significa, en principio, una complicación en los análisis. Posteriormente, al identificar al butiraldehído entre los productos de reacción, que, en las condiciones en que se realizaban los análisis, tiene el mismo tiempo de retención que el etanol, éste se substituyó por propanol-1, cuya respuesta aparece entre la de la butilamina y el butironitrilo. Con éste patrón interno se han realizado los análisis del estudio cinético.

Los factores de calibrado calculados, según el método expuesto anteriormente, empleando una y otra sustancia como patrones internos, fueron los siguientes:

<u>Compuesto</u>	<u>Factor de calibrado (<math>f_i</math>)</u>
butanol .....	{ 0,62 (etanol) 0,99 (propanol-1)
butironitrilo ....	{ 0,63 (etanol) 1,24 (propanol-1)
butilamina .....	1,23 (etanol)
dibutilamina .....	0,59 (etanol)
base de Schiff ...	{ 1,35 (etanol) 0,83 (propanol-1)
butiraldehído ....	1,27 (propanol-1)

b) Cálculo de los porcentajes de las muestras.-

Para determinar los tantos por ciento de los diversos componentes presentes en las mezclas producto de la reacción se añadía a una cantidad de la misma,  $w_m$ , aproximadamente la mitad de su peso de patrón interno,  $w'_o$ , y se obtenían los cromatogramas correspondientes, de los que se deducían los valores de las áreas de los picos de los distintos componentes,  $A'_i$ , y del patrón,  $A'_o$ .

Con el valor de cada  $f_i$ , el tanto por ciento de cada compuesto en las mezclas viene dado por:

$$P_i = \frac{100 A'_i w'_o f_i}{A'_o w_m} \quad 34$$

Según esta expresión, representando  $P_i$  frente a  $10 A'_i w'_o / A'_o w_m$ , se obtienen rectas, de pendiente  $10 f_i$ , que pasan por el origen de coordenadas. Las rectas, representadas en las figuras 7 y 8, permiten el cálculo de los porcentajes en peso de cada componente.

Para la medida de las áreas de los picos obtenidos en los cromatogramas, al principio se aplicó el método que considera que el área de un pico es proporcional al producto de su altura por su anchura a una fracción constante de la altura (generalmente la mitad) (64).

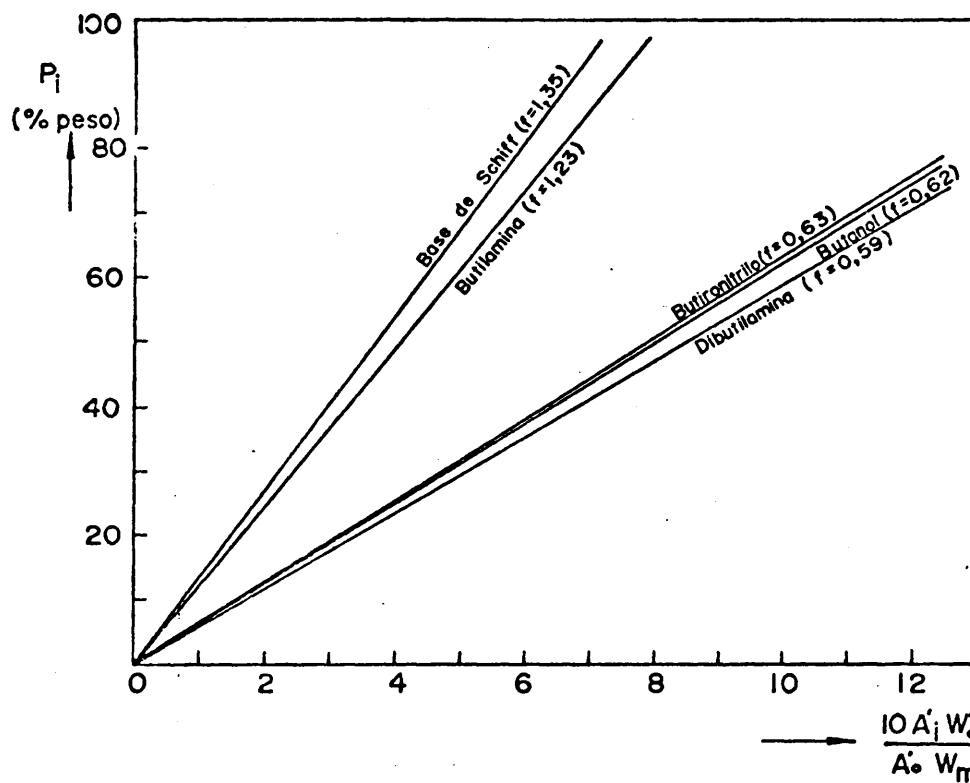


FIG.7.- RECTAS DE CALIBRADO CON PATRON INTERNO ETANOL

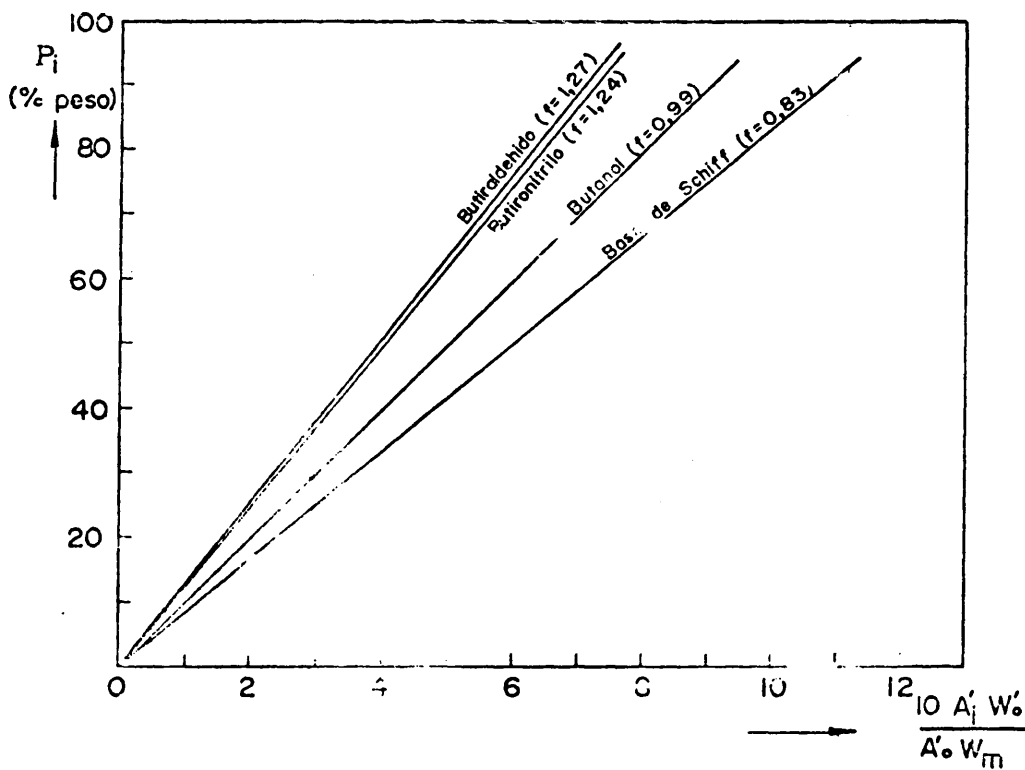


FIG.8.- RECTAS DE CALIBRADO CON PATRON INTERNO PROPANOL-1

Posteriormente, se pudo disponer de un método de integración automática, acoplado a la salida del cromatógrafo un integrador de áreas electrónico, que emplea un convertidor de voltaje a frecuencia (65), transformando en impulsos la señal de salida del detector. Mediante la integración de los mismos da un valor proporcional al área de los picos, que se registra en un impresor. Con este sistema, se ganó en precisión y, sobre todo, en rapidez, al realizar los análisis.

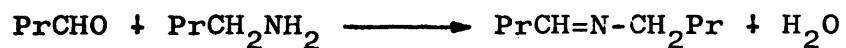
### 3.1.3. PRODUCTOS IDENTIFICADOS EN LOS ANALISIS

De los estudios preliminares de la reacción entre el butanol-1 y amoniaco, se dedujo que en las mezclas producto debían encontrarse una serie de compuestos, tales como el propio butanol, butironitrilo, las aminas primaria, secundaria y terciaria y butiraldehido, así como hidrógeno y butanol-1, junto con el amoniaco, entre los productos gaseosos. Sin embargo, por los análisis que se han llevado a cabo en el presente trabajo, se hicieron las siguientes observaciones:

1º Aún cuando algún investigador (20) cita la presencia de las tres aminas entre los productos de la reacción en este trabajo sólo se ha detectado la primaria y la secundaria y solamente en los ensayos con catalizadores

de alúmina-metal.

- 2º Por el contrario, en casi todos los experimentos se hallaba presente en las muestras un compuesto que se identificó como la base de Schiff (cromatograma de la figura 8) correspondiente a la amina y al aldehído derivados del butanol, por reacción entre ellos:



reacción que se ha comprobado tiene lugar espontánea y rápidamente.

- 3º Otro producto que tampoco citan en la bibliografía es el dibutiléter (figura 8) y que aparecía, en pequeña cantidad, en las muestras de reacción obtenidas con catalizadores de alúmina-metal, como consecuencia de una reacción de deshidratación a partir de dos moléculas de butanol. Con los catalizadores de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$  se observó que con la disminución del contenido de níquel, aumentaba la cantidad de dibutiléter en las mezclas, lo cual es lógico si se tiene en cuenta el poder deshidratante de la alúmina. Así mismo, en varios ensayos se apreció, con estos catalizadores, que la proporción de dicho compuesto aumentaba progresivamente con el tiempo de reacción.

4º Otra forma de deshidratarse el alcohol butílico es a partir de una sola molécula, con formación de buteno. Este compuesto se detectó, en pequeñas cantidades, entre los productos gaseosos en ensayos con catalizadores de alúmina, reteniéndose en el sistema de borboteadores (figura 4, j) mediante agua de bromo.

### 3.2. CATALIZADORES UTILIZADOS.

Los catalizadores estudiados y empleados en la reacción de obtención de butironitrilo fueron los siguientes:

-  $\gamma$ -Alúmina-níquel

con contenidos de 3, 7, 10 y 15% de Ni al estado de metal libre (reducido) respecto del peso total de catalizador.

-  $\gamma$ -Alúmina-cobre

con 10 y 15% en peso de Cu reducido.

- Oxido de cinc

puro.

- Oxido de hierro

al estado de  $Fe_3O_4$ .

### 3.2.1. PREPARACION DE LOS CATALIZADORES.

Los criterios seguidos para la elección de los métodos de preparación de los catalizadores han sido: comodidad de obtención, homogeneidad del producto y facilidad de duplicación.

#### 3.2.1.1. Catalizadores de $\gamma$ -alúmina-níquel y $\gamma$ -alúmina-cobre.

Estos catalizadores se han preparado: A) por coprecipitación y B) por impregnación de la alúmina soporte con una sal de Ni ó Cu.

A) Diversos investigadores (66)(67)(68), han preparado este tipo de catalizadores precipitando conjuntamente los cationes  $Al^{3+}$  y  $Ni^{2+}$  (ó  $Cu^{2+}$ ), a partir de soluciones de los nitratos de estos metales. Siguiendo este camino, se hicieron ensayos de obtención de catalizadores de  $Al_2O_3$ -Ni con 3, 7,5 y 10% en peso de Ni libre, empleando como agentes precipitantes disoluciones de hidróxido sódico y carbonato sódico.

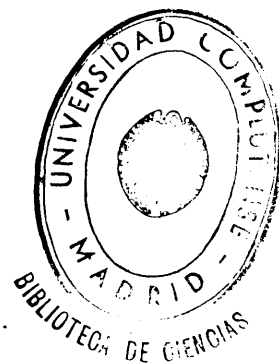
a) Haciendo la dosificación adecuada para que al final hubiera un contenido de 7,5% de Ni elemental respecto al peso total de catalizador, se realizó la coprecipitación preparando previamente dos soluciones,

una de  $(\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  al 13% y otra de NaOH al 16,5% enfriando ambas con un baño de hielo hasta 7°C. Se añadía lentamente la segunda sobre la primera, haciéndola gotear desde una bureta, al mismo tiempo que se agitaba constantemente. Una tercera disolución preparada con 6,12 gr de  $(\text{NO}_3)_2 \text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 36,35 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  y 2,7 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  concentrado, que también se enfriaba, se adicionaba a la solución de aluminato sódico, lentamente y con agitación.

- b) Partiendo de las mismas disoluciones que en el caso anterior se prepararon dos catalizadores de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$  con 3 y 10% en peso de Ni reducido, pero en lugar de añadir la solución de nitrato de níquel sobre la de aluminato sódico constituida previamente, se realizó la coprecipitación adicionando la solución de NaOH, del 16,5%, sobre la mezcla de las soluciones de  $(\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , al 13%, y de  $(\text{NO}_3)_2 \text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , al 10%. El pH final era de 6,5.

El ligero precipitado verde se lavaba cinco veces y una vez troceado, se secaba a 105°C, durante 16 horas. En ambos casos el sólido se calcinó en un horno de mufla a 400°C, durante 6 horas.

- c) Por este mismo camino de la coprecipitación se preparó otro catalizador de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$  (3%) mezclando



una solución de  $(\text{NO}_3)_3 \text{Al} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  al 13% con otra de  $(\text{NO}_3)_2 \text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  al 10% y precipitando el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y  $\text{CO}_3\text{Ni}$  con una disolución saturada de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , con buena agitación mecánica. La precipitación se realizó en un cristalizador introducido en un baño termostatizado a la temperatura de 60°C durante alrede dor de 50 minutos.

La torta precipitada se filtró y lavó cinco veces en caliente (a 60°C aproximadamente). La filtración era rápida. El sólido se secó en la estufa a 120°C, durante 21 horas.

Con una muestra de este catalizador se realizó un análisis termogravimétrico hasta 1000°C, comprobándose que a partir de 600°C ya no había pérdida de peso. El resto se calcinó a 550°C durante 4 horas.

Algunos de estos catalizadores preparados por coprecipitación se ensayaron en la reacción entre el butanol-1 y amoníaco, previa reducción con una corriente de hidrógeno a la temperatura media de 350°C, durante 6 horas. Sin embargo, en conjunto no resultaron adecudos para su utilización posterior, debido a una serie de graves inconvenientes, tales como:

- dificultad en la precipitación y reproducibilidad.
- escasa consistencia mecánica.
- falta de homogeneidad en el producto, en cuanto a la distribución del níquel entre la alúmina.
- escasa eficacia observada en los experimentos realizados con ellos como catalizadores de la reacción de cianación del butanol.

B) Los catalizadores depositados se han preparado por impregnación de  $\gamma$ -alúmina activada con una solución de los nitratos de níquel o cobre.

El soporte se obtenía (69) disolviendo, para cada carga, 563 gr de  $(\text{NO}_3)_3 \text{Al} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  en 5 litros de agua y precipitando esta solución con otra de amoníaco, preparada diluyendo con agua 252 ml de hidróxido amónico concentrado (de alrededor del 28% en  $\text{NH}_3$ ) hasta 435 ml, dejándola caer gota a gota desde una bureta hasta el cristallizador que contenía la disolución de nitrato de aluminio y con agitación para lograr, en cada momento, un pH constante en todo el medio (el pH final era aproximadamente 8).

El gel precipitado de hidróxido alumínico se filtraba y lavaba cinco veces con una solución muy diluida de amoníaco, mezclando y dispersando la torta, cada vez, con

2.800 ml de agua conteniendo 3 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado. Al final de esta operación, la torta troceada se secaba durante 6 horas en la estufa a  $110^\circ\text{C}$ . El hidróxido de aluminio seco se calcinaba en mufla a  $550^\circ\text{C}$ , durante 8 horas, para transformarlo en óxido ( $\gamma$ -alúmina) y activarlo.

Además de esta alúmina preparada por nosotros, también se ha utilizado como soporte, para impregnarla con las sales de Ni ó Cu, alúmina comercial de la firma Rhône-Poulenc (PROLABO).

La alúmina, con un tamaño de partículas determinado, se impregnaba con disoluciones de los nitratos de níquel o cobre al 5% en peso, respecto a las sales  $(\text{NO}_3)_2 \text{Ni} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  ó  $(\text{NO}_3)_2 \text{Cu} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, en proporciones tales que al final del proceso de preparación hubiera en el catalizador el porcentaje de metal libre deseado en cada caso. El agua se avaporaba en rotavapor a baja presión, aproximadamente a 7 cm de Hg, a la temperatura de  $30\text{-}33^\circ\text{C}$ , realizándose las impregnaciones en dos veces para homogeneizar el producto. Este se secaba a  $110^\circ\text{C}$ , durante 6 horas.

Para elegir una temperatura adecuada de calcinación se realizó el análisis termogravimétrico de dos muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  impregnada: una con  $(\text{NO}_3)_2 \text{Ni}$  y la otra con

$(\text{NO}_3)_2 \text{Cu}$ , según salían del rotavapor, obteniéndose los termogramas correspondientes (figura 9) a una velocidad de calentamiento constante,  $300^\circ\text{C}/\text{hr}$ . En ellos se observa cómo por encima de  $570^\circ\text{C}$  no hay ya pérdida de peso en las muestras. No obstante, no sería conveniente calcinar estos sólidos a una temperatura superior a  $500-550^\circ\text{C}$ , pues probablemente se produciría la formación de los aluminatos de los metales.

El producto, una vez seco, se calcinaba manteniéndolo 4 horas en la mufla a  $450^\circ\text{C}$ , para descomponer el nitrato a óxido. Por último el catalizador se reducía en el propio reactor inmediatamente antes de comenzar cada experimento cinético, haciendo pasar una corriente de hidrógeno, durante 6-8 horas, a unos  $400^\circ\text{C}$ .

Se eligió este método para preparar los catalizadores de alúmina-metal, con los distintos porcentajes finales de metal reducido, ya que daba lugar a una deposición del Ni ó Cu sobre la alúmina mucho más uniforme que por co precipitación, teniendo el producto final mejores características de consistencia y actividad.

### 3.2.1.2. Catalizador de óxido de cinc.-

Se preparó el óxido de cinc precipitando el hidró-

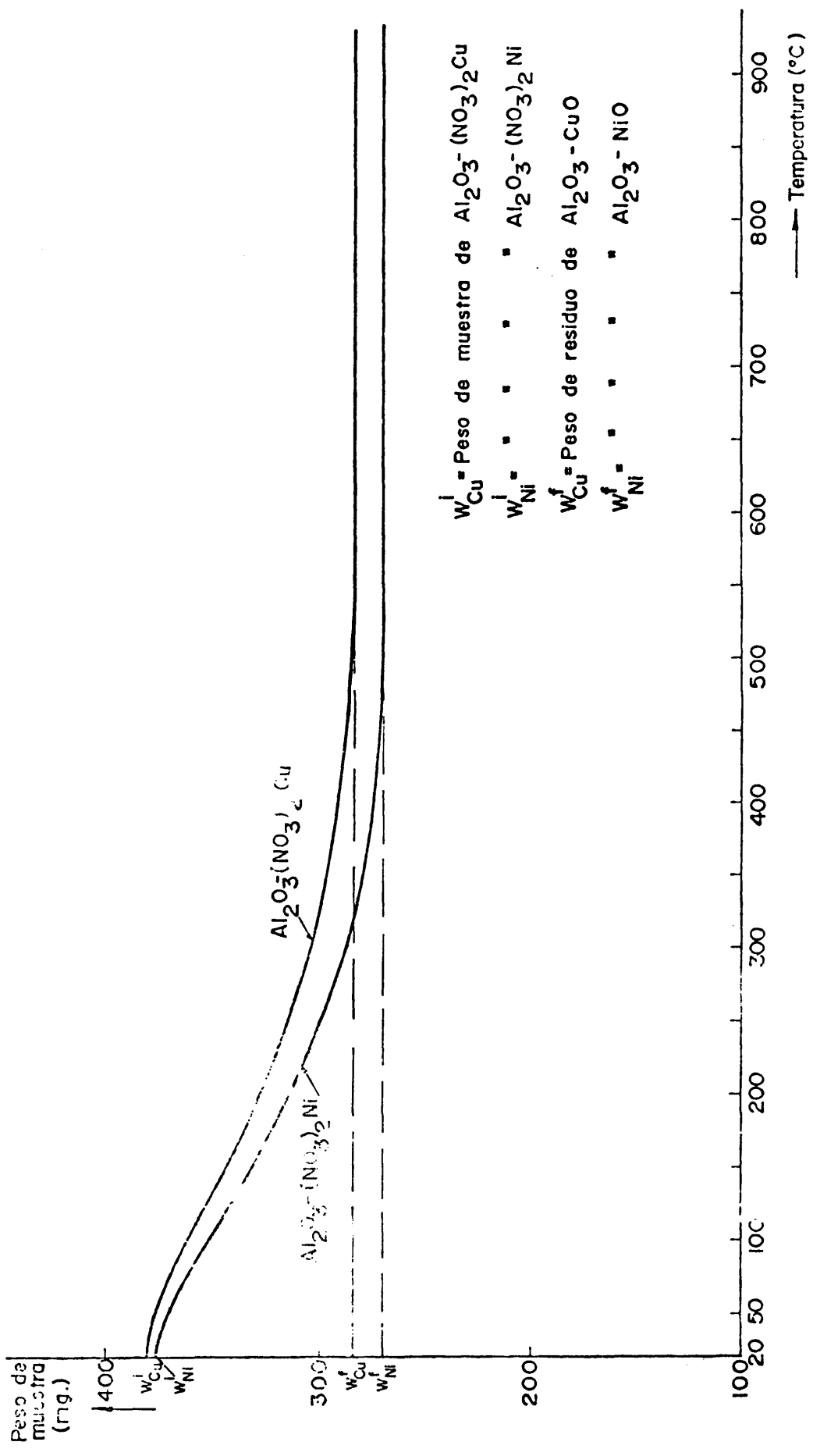


FIG. 9.- TERMOGRAMAS DE MUESTRAS DE  $Al_2O_3 \cdot (NO_3)_2 Ni$  Y  $Al_2O_3 \cdot (NO_3)_2 Cu$  OBTENIDAS POR IMPREGNACION.

xido a partir de una disolución de nitrato de cinc, obtenida disolviendo 226 gr de  $(\text{NO}_3)_2 \text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 2 litros de agua, mediante hidróxido amónico concentrado (24% en volumen de  $\text{NH}_3$ ).

La precipitación, añadiendo el  $\text{NH}_4\text{OH}$  gota a gota, con agitación constante y a temperatura ambiente, empezaba a  $\text{pH}=6,1$  transcurriendo gran parte a un  $\text{pH}$  comprendido entre 6,2 y 6,4; después y a medida que se iba añadiendo más amoniaco el  $\text{pH}$  aumentaba muy lentamente hasta que a  $\text{pH}=7,3$  había precipitado, practicamente, todo el  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

El sólido se dejaba sedimentar y luego se filtraba en Buchner. La torta filtrada se lavaba cuatro veces suspendiéndola y agitándola en 1800 ml de agua cada vez y filtrando de nuevo. Después del último lavado se secaba durante más de 24 horas, a  $105^\circ\text{C}$ . Para transformar el  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  en  $\text{ZnO}$  se calcinó el producto seco a  $400^\circ\text{C}$  durante 8 horas.

Debido al tiempo que llevaba preparar el  $\text{ZnO}$  y a las dificultades de reproducibilidad se optó por emplear  $\text{ZnO}$  comercial, ANALAR, de la firma B.D.H., con una pureza no inferior al 99,80%.

Para utilizar este producto, pulverulento, como catalizador en lecho fijo, es necesario pastillararlo y trocear y tamizar después las pastillas. Se pastilló a presio

nes de 100, 300, 500 y 700 atm.

### 3.2.1.3. Catalizador de magnetita.-

Se ha ensayado, también, un catalizador de hierro bajo la forma de  $Fe_3O_4$ , de la Imperial Chemical Industries, denominación ICI 35-4. Consiste esencialmente en magnetita a la que se han adicionado como promotores alúmina, calcio y potasio.

Este catalizador se presenta en forma de partículas fundidas, duras y resistentes a la atrición, con un tamaño de 3 a 9 mm. La densidad del lecho de estas partículas en estado aflojado es  $2,7 \text{ gr/cm}^3$ .

Antes de realizar un experimento con este catalizador, una vez troceadas y tamizadas las partículas al tamaño deseado, se reducía con hidrógeno, durante 9-10 horas, a temperatura de 400 y  $450^\circ\text{C}$ , siguiendo las normas establecidas por la ICI (70).

### 3.2.2. PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES.

Se determinó la superficie específica, por el método B.E.T. (71), de diversas muestras de los catalizadores

estudiados.

En la tabla 3 aparecen los resultados obtenidos para los catalizadores de alúmina-metal, habiéndose estimado la superficie específica tanto al estado de alúmina-óxido metálico sin reducir ( $S_{g1}$ ), como después de empleados en la reacción, una vez reducidos ( $S_{g2}$ ). Los datos de esta tabla muestran la disminución de la superficie específica de este tipo de catalizadores después de realizado un experimento de dos horas aproximadamente de duración.

También se obtuvieron la superficie específica y la porosidad de óxido de cinc pastillado a cuatro presiones distintas, como se indica en la tabla 4. Según estos resultados se puede afirmar que la presión de compactación no ejerce influencia sobre dichas magnitudes.

De los valores de  $S_g$  y  $V_g$  se deduce, mediante la expresión dada por Wheeler (72),  $\bar{a} = 2 V_g / S_g$ , un radio medio de poro de  $1.030 \text{ \AA}$ .

Por otra parte, se determinó la densidad de partícula del óxido de cinc pastillado, con mercurio, obteniéndose el valor  $2,85 \text{ gr/cm}^3$ . Con este dato y con el del volumen de poros (tabla 5), la porosidad interna de partícula resulta ser del 48% ( $\epsilon_p = 0,48$ ).

TABLA 3

Datos de superficies específicas de catalizadores  
tipo alúmina-metal

Catalizador	Superficie específica, m <sup>2</sup> /gr	
	S <sub>g1</sub>	S <sub>g2</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ni(3%)	203,5	169,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ni(7%)	201,3	172,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ni(10%)	209,6	108,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Cu(10%)	195,0	162,7

TABLA 4

Superficies específicas y volúmenes de poros del  
ZnO.

Presión de compactación (atm)	S <sub>g</sub> (m <sup>2</sup> /gr)	V <sub>g</sub> (cm <sup>3</sup> /gr)
100	3,25	0,16
300	3,43	0,17
500	3,12	0,19
700	3,39	0,16
Valor medio	3,3	0,17

### Propiedades fluidodinámicas del óxido de cinc.

Con el fin de determinar la velocidad lineal máxima de paso de los gases a través del lecho de ZnO para diversos tamaños medios de partícula, sin que se muevan (lecho fijo), se calcularon las velocidades mínimas de fluidización de este producto pastillado a 300 atm y troceado, así como otras propiedades fluidodinámicas, tales como densidad de partículas y propiedades y densidades de lechos en estado empaquetado y aflojado.

Todas estas propiedades se determinaron (73) mediante el empleo de una columna de 30 mm de diámetro interno y 34 cm de altura, equipada con una placa de vidrio poroso soldada interiormente que soporta al lecho de partículas y permite el paso del gas fluidizante, que fué aire en las condiciones de 20°C y 705 mm de presión y cuyo caudal se medía en un orificio previamente calibrado y se regulaba con ayuda de una válvula de aguja. Adosada a la columna había una escala milimétrica para la medida de las alturas de lechos. Las pérdidas de carga en el lecho se medían mediante una toma de presión introducida en el mismo y conectada a un manómetro de agua en U.

La columna de fluidización se cargaba con una cantidad pesada del óxido de cinc, con un tamaño de partícula determinado, sometiéndose a éste a una fluidización completa.

A continuación se interrumpía el flujo de gas lentamente, quedando, de esta forma, el sólido completamente "aflojado", momento en el que se comenzaba a pasar aire, anotándose pé medidas de carga ( $\Delta P$ ), caudales, alturas de lecho (L), etc. Una vez realizadas estas determinaciones, se compactaba el lecho por vibración hasta no obtener una reducción de volu men aparente (lecho "empaquetado"), volviéndose a repetir las anteriores medidas.

En cada caso, la velocidad mínima de fluidización ( $V_{mf}$ ) se obtenía a partir del diagrama de pérdida de carga en el lecho frente a la velocidad lineal del aire a través de la columna;  $V_{mf}$  es la velocidad correspondiente al punto de intersección de la recta característica de la pérdida de carga en lecho fijo, o su prolongación, con la paralela a la abscisa que pasa por el punto de pérdida de carga teórica del lecho plenamente fluidizado o pérdida de cal carga máxima (peso del sólido cargado (W), gr/sección del lecho (S),  $cm^2$ ).

Para el cálculo de la densidad fluidodinámica de las partículas

$$\rho_s = \frac{W}{SL_1 (1 - \epsilon_1)}$$

es preciso conocer la porosidad  $\epsilon_1$  del lecho, que se deter-

mina realizando dos medidas de pérdida de carga del gas cuando atraviesa el lecho de partículas con distinto grado de empaquetamiento, esto es, aflojado y empaquetado, a la misma velocidad superficial. En estas condiciones y a partir de la correlación para el flujo de fluidos en régimen laminar a través de lechos sólidos (74), se cumple

$$\varepsilon_1 = \frac{1 - \frac{L_1}{L_2}}{\sqrt[3]{\frac{\Delta P_1 \cdot L_1}{\Delta P_2 \cdot L_2}} - \frac{L_1}{L_2}} \quad 36$$

En ambas expresiones los subíndices 1 y 2 se refieren a las características de los lechos en estados empaquetado y aflojado, respectivamente.

La porosidad del lecho en estado aflojado también se calcula en función de  $\varepsilon_1$ , de acuerdo con la expresión

$$\varepsilon_2 = 1 - \frac{L_1}{L_2} (1 - \varepsilon_1) \quad 37$$

En las tablas 5 y 6, se muestran los resultados obtenidos para las propiedades fluidodinámicas medidas del óxido de cinc pastillado y reducidas las pastillas a partículas de un tamaño medio de 0,410 mm (granulometría: -500+320  $\mu$ ).

TABLA 5

Velocidades mínimas de fluidización y porosidades de lechos de partículas de ZnO

	L. aflojado	L. empaquetado	L. intermedio
Vmf, cm/sg.	19,7	8,5	14,1
$\epsilon$ .....	0,382	0,295	0,34

TABLA 6

Densidades de partícula y de lechos de ZnO

Densidades de partícula gr/cm <sup>3</sup>		Densidades aparentes de lechos, gr/cm <sup>3</sup>	
Fluidodinámica	Cristalina(36)	Aflojado	Empaquetado
2,4	5,606	1,32	1,54

### 3.3. DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO

Colocado el catalizador en el reactor, si éste es del tipo alúmina-metal ó magnetita, se barre la instalación con nitrógeno, con el fin de crear una atmósfera inerte por eliminación del oxígeno y se calienta el reactor hasta la temperatura programada para la reducción, alcanzada la cual se comienza a pasar la corriente de hidrógeno. Transcurrido el tiempo previsto para la reducción se barre de nuevo con nitrógeno.

A partir de aquí el procedimiento es el mismo para los distintos catalizadores. Mientras el reactor alcanza la temperatura a la que se va a realizar el experimento, se hace pasar amoniaco a la velocidad prevista y se ajusta el caudal de alimentación de butanol.

Conseguidos la temperatura de operación y el caudal de butanol previstos, se pone en comunicación el sistema de alimentación de alcohol con el vaporizador, anotándose el tiempo a partir de este momento.

Durante el experimento se mantiene constante: a) la temperatura en el lecho catalítico, valiéndose del potenciómetro conectado con la resistencia del horno que calienta esta zona y del que regula la calefacción de la zona de precalefacción, la cual se mantiene en cada momento a

la temperatura más adecuada para que los gases conserven constantemente en el lecho la temperatura de operación; b) el caudal de butanol, mediante el borboteador de mercurio, y c) el caudal de amoníaco, ajustándolo con la válvula de aguja que da paso a la instalación mediante indicación de la pérdida de carga observada en el manómetro correspondiente.

La toma de muestras se efectúa abriendo a la atmósfera la llave del recipiente de recogida del producto condensado.

Finalizado el experimento, se cierra la llave que da paso al butanol desde el sistema alimentador, se desconectan las resistencias eléctricas del horno, manteniendo todavía la calefacción del vaporizador y el paso de amoníaco, con el fin de arrastrar las últimas porciones de alcohol y demás productos a lo largo de la instalación. Antes de cortar definitivamente el paso de butanol se comprueba de nuevo el caudal de alimentación, cambiando el recorrido del líquido a la atmósfera. Después se desconecta también la resistencia de la manta eléctrica calefactora del vaporizador y cuando la temperatura del reactor es próxima a la ambiental, se corta el paso de amoníaco, se saca el reactor y de éste se extrae el catalizador. Nunca se hacía necesaria la limpieza de la placa sustentadora del mismo, pues la reacción es limpia y no hay deposiciones apreciables e

indeseables de residuos sólidos formados en el transcurso de ésta.

Las muestras líquidas producto retiradas del reactor durante el experimento se preparaban para su análisis cromatográfico, mediante pesada y adición de la cantidad adecuada de patrón interno. A partir de los cromatogramas obtenidos se deducía, como se indica en el apartado 3.1.2.2.3. la distribución cuantitativa de productos en dichas muestras.

#### 4. ELECCION DE CATALIZADOR

En el estudio bibliográfico (1.1.6.) sobre cianación de alcoholes para la obtención de nitrilos se citan los catalizadores empleados; en 1.2. se enjuicia cómo ha variado cronológicamente su empleo sin que se aprecie un criterio claro y definitivo sobre su idoneidad para sintetizar nitrilos a partir de alcoholes y amoniaco, aunque se observe una mejora en los métodos de síntesis. Por ello y ante la imposibilidad de seleccionar ya desde un principio, a partir de la bibliografía, el mejor catalizador para la obtención de butironitrilo, se consideró necesario ensayar los catalizadores elegidos como más adecuados y que han sido los citados en el apartado 3.2.

##### 4.1. ENSAYOS PREVIOS

Los experimentos cinéticos de comparación de catalizadores se debían realizar en condiciones tales que no controlaran las etapas físicas de difusión externa a través de la capa límite de gas y de difusión interna a través de los poros del sólido. Para ello, el efecto de estas etapas debía ser investigado empleando un catalizador activo y así evitar deducciones erróneas debidas al control de las etapas químicas sobre el proceso que podría tener lugar

utilizando uno poco activo.

Como los catalizadores de alúmina-metal son muy activos para este tipo de síntesis, como lo demuestra la temperatura relativamente baja que hay que aplicar cuando son empleados, se eligió el de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ni (3%) para estos ensayos preliminares, pues según la bibliografía (27) era, de aquellos, el que mejores resultados había proporcionado.

#### 4.1.1. EFECTO DE LA DIFUSION EXTERNA

Por los métodos ordinarios y con la correlación de Petrovic y Thodos (53), descritos en el apartado 1.5.2.1., se calcularon las condiciones de interfase del catalizador a  $320^\circ\text{C}$ , 705 mm Hg de presión, 3 cm/s de velocidad del gas (en proporción de 3 moles de butanol por cada mol de amoniaco) y partículas del sólido catalítico de 1 mm de diámetro. En estas condiciones, el gradiente de presiones del alcohol entre el fluido y la superficie del catalizador es menor de 3 mm Hg, valor muy pequeño respecto a la presión del butanol en el seno del fluido, lo que indica que la influencia de la transferencia de materia a través de la capa límite del gas es prácticamente despreciable.

Esta variable también se estudió con el catalizador  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ni(3%), determinando el efecto de la velocidad li-

neal de paso de los gases a través del catalizador sobre la conversión, en el intervalo 1-7 cm/sg. empleándose en todos los experimentos catalizador nuevo. Las condiciones de operación fueron:

Relación BuOH/NH <sub>3</sub>	1:3
Tiempo espacial	54,13 gr cat.hr/mol BuOH
Temperatura	320°C
Diámetro medio de partícula:	0,410 mm (-500+320 μ)

En la figura 10 se representa la conversión de butanol a la salida del reactor observada a diversos tiempos desde el comienzo de la alimentación de butanol y amoníaco, en función de la velocidad lineal de los gases.

La etapa de difusión externa es prácticamente despreciable para velocidades superiores a 2-3 cm/sg.

El estudio del efecto de esta etapa física de difusión, como posible controlante de la reacción, también se realizó (apartado 5.1.) con óxido de cinc como catalizador a la temperatura de 400°C y en el intervalo 1-10 cm/sg obteniéndose unos resultados que corroboraron que a las velocidades de paso de los gases a las que se había trabajado con cualquiera de los catalizadores probados no influía la difusión externa.

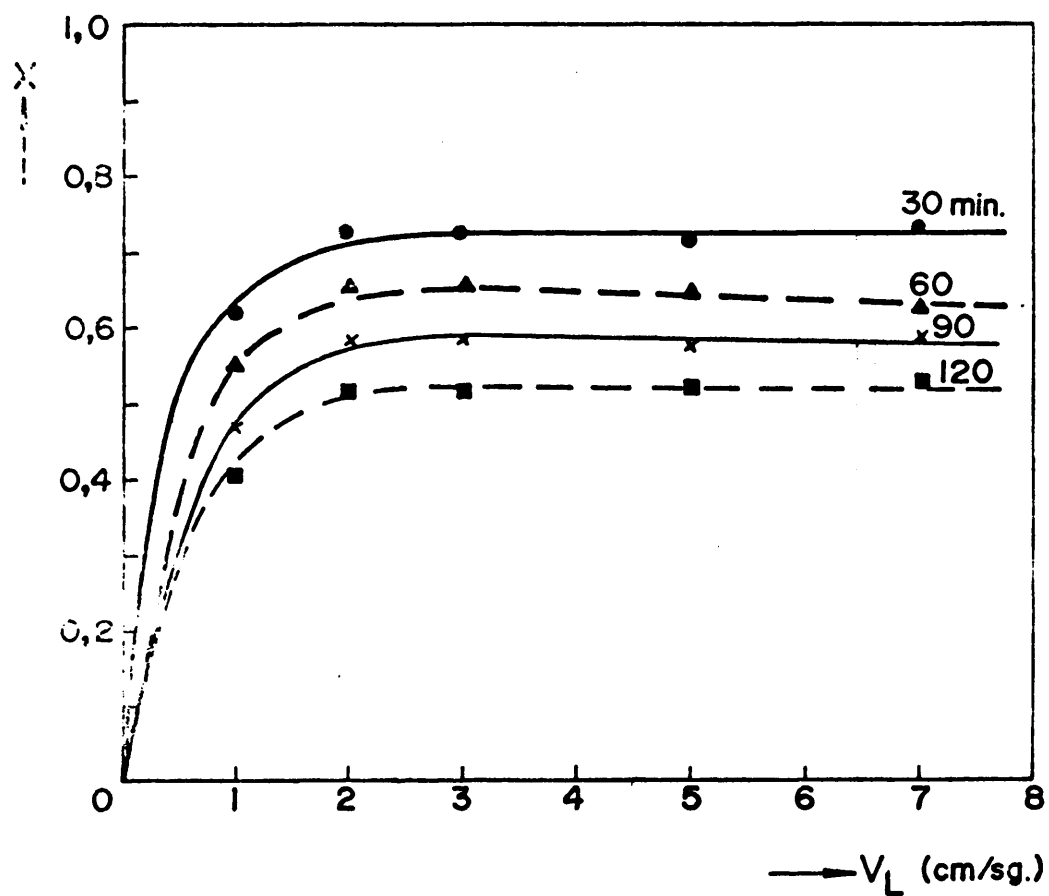


FIG. 10.- INFLUENCIA DE LA TRANSFERENCIA DE MATERIA A TRAVES DE LA CAPA LIMITE DE GAS. CATALIZADOR  $Al_2O_3-Ni(3\%)$

#### 4.1.2. INFLUENCIA DE LA DIFUSION INTERNA

El estudio del efecto del tamaño de partícula sobre la conversión para cada uno de los catalizadores habría resultado demasiado laborioso, por lo cual se estudiaron comparativamente estos catalizadores empleando un diámetro medio de partícula suficientemente pequeño para estar seguros de que el efecto de la difusión interna a través de los poros del sólido es despreciable. Posteriormente, se comprobó experimental y teóricamente el efecto de esta variable con óxido de cinc como catalizador tal y como se indica en el apartado 5.2.; de acuerdo con los resultados obtenidos se pudo asegurar que con los tamaños de partícula empleados en estos ensayos comparativos la difusión interna no fué en ningún caso la etapa controlante del proceso.

#### 4.2. COMPARACION DE LOS CATALIZADORES

Los experimentos programados para comparar los diversos catalizadores se realizaron a velocidades de paso de los gases superiores a 5 cm/sg, con partículas catalíticas de un tamaño medio igual o inferior a 0,65 mm. En todos se mantuvo constante la relación molar de alimentación de  $\text{BuOH}/\text{NH}_3=1:3$ , igual que en los ensayos previos.

#### 4.2.1. ENSAYOS CON MAGNETITA

Se realizaron cuatro experimentos manteniendo constantes las siguientes variables:

Velocidad lineal	5 cm/sg
Diámetro medio de partícula	0,41 mm
Duración del experimento	2 horas

Las demás condiciones de trabajo, así como la conversión media de butanol obtenida a la salida del reactor se indican en la tabla 7.

TABLA 7

Condiciones de trabajo y resultados obtenidos en los ensayos realizados con el catalizador de magnetita.

Ensayo	REDUCCION		OPERACION			Conversión media.
	T <sup>o</sup> (°C)	Tiempo (hr)	T <sup>o</sup> (°C)	F <sub>BuOH</sub> (mol/hr)	W/F $\left(\frac{\text{gr cat.hr}}{\text{mol BuOH}}\right)$	
1	370	5	320	0,508	54,13	--
2	400	6	320	0,508	54,13	0,02
3	450	11	320	0,508	54,13	0,04
4	450	8	360	0,476	19,26	0,02

Dada la baja conversión obtenida, no se realizaron otros ensayos ya que se operó en las condiciones que se consideraban más adecuadas para el empleo del mismo.

No obstante, en estudios realizados posteriormente en esta misma Cátedra, se ha logrado mejorar el empleo de este catalizador. Los estudios fueron encaminados principalmente hacia el establecimiento de las condiciones de reducción, que demostraron ser determinantes de la actividad del catalizador para esta reacción. Así, aparte de la temperatura y tiempo de reducción, se estudió el efecto de la cantidad de hidrógeno introducido para efectuar esta operación; se ha llegado a la conclusión de que se requiere un mínimo de 7 litros  $H_2$ /gr catalizador (con caudales de 15-18 l/hr) para lograr la máxima actividad de la magnetita, cantidad mucho mayor que la empleada en los experimentos reflejados en la tabla 7. La temperatura de reducción adecuada parece estar por encima de  $450^{\circ}C$  y el tiempo de la misma vendrá impuesto por el caudal de hidrógeno.

La temperatura óptima de reacción está comprendida en tre  $320$  y  $340^{\circ}C$ . Por otro lado, para obtener buenas conversiones hay que operar con tiempos espaciales elevados. El orden de valores resulta ser el siguiente:

<u>W/F</u> <u>(gr. hr/mol)</u>	<u>Conversión</u> <u>de BuOH</u>
25	0,30
50	0,45
100	0,57
150	0,63
200	0,65

A pesar de las mejoras posibles del catalizador de magnetita, como lo demuestran estos datos, no resulta interesante para emplear en esta reacción, en principio porque se necesita un gasto elevado de hidrógeno en la reducción y tiempos espaciales muy grandes para obtener conversiones mayores del 50%.

#### 4.2.2. ENSAYOS CON ALUMINA-NIQUEL Y ALUMINA-COBRE

Se emplearon partículas de 0,410 mm (-500+320  $\mu$ ) de diámetro medio y una velocidad lineal de los gases de 5 cm/s.

#### Catalizadores de $Al_2O_3$ -Ni

Se ensayaron con contenidos de níquel reducido entre 3 y 15%.

Primeramente se operó a 320°C, con un tiempo espacial  $W/F=54,1$  gr cat. hr/mol BuOH. Estos experimentos pusieron de manifiesto la influencia del porcentaje de níquel depositado sobre la alúmina, observándose, que tanto la conversión del butanol como la selectividad respecto al butirionitrilo iniciales aumentaban con el porcentaje de metal presente en el catalizador, como muestran las curvas de la figura 11 para contenidos de níquel del 3, 7 y 10%.

Por otra parte en las figuras 12 y 13 se han representado la conversión obtenida y la selectividad, respectivamente, para estos mismos porcentajes de níquel, frente al tiempo pudiéndose observar que ambas disminuían a lo largo del experimento.

Como con este tiempo espacial, con el catalizador de 10% de Ni, ya se alcanzaba la conversión de equilibrio (0,98), el del 15% de Ni se ensayó a un  $W/F=27,1$  gr.hr/mol resultando que, si bien la conversión era elevada, el catalizador perdía actividad rápidamente, tal como muestra la figura 14. Según se observa en esta misma gráfica, donde se representan las curvas de X y  $S_{PrCN}$  frente al tiempo de experimentación para uno de los ensayos realizados a 360°C, también a esta temperatura de operación el catalizador (en este caso del 10% Ni) perdía actividad y selectividad rápidamente durante el transcurso de la reacción.

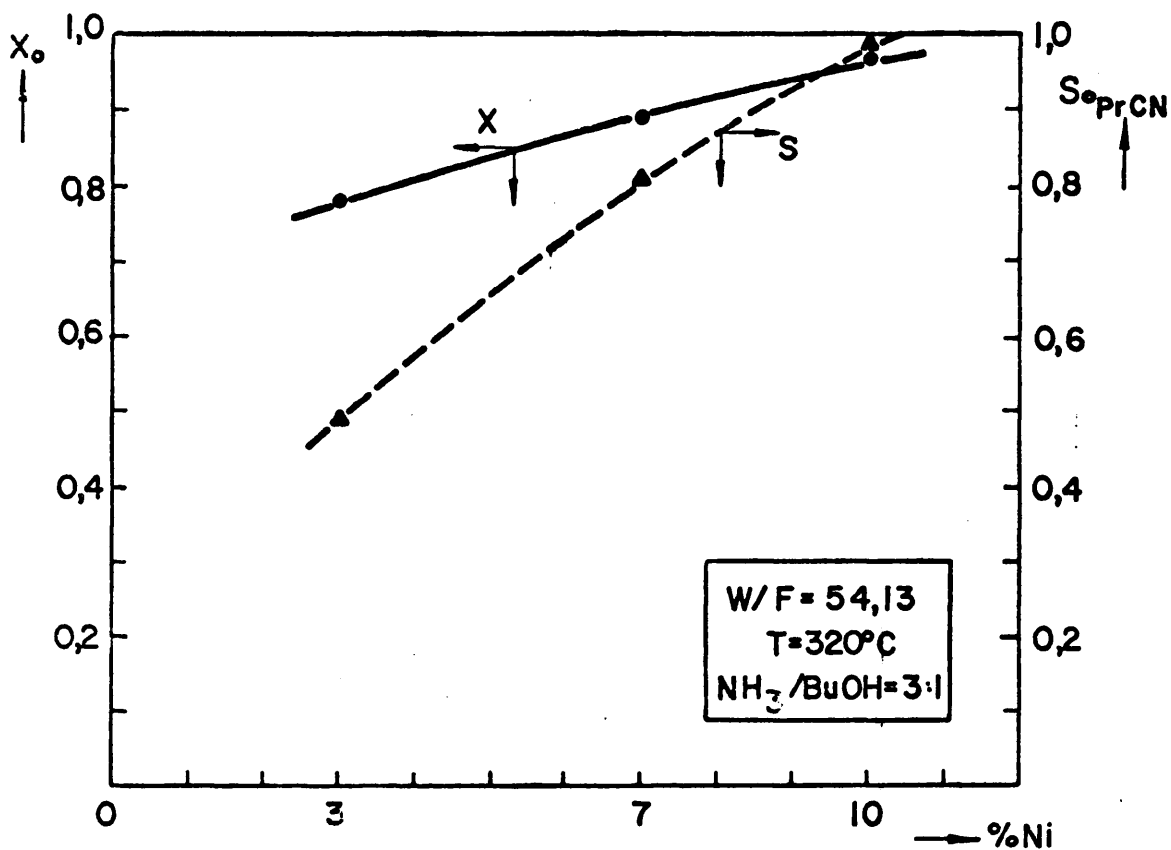


FIG.II .- CONVERSION y SELECTIVIDAD INICIALES vs. PORCENTAJE DE NIQUEL SOBRE ALUMINA.

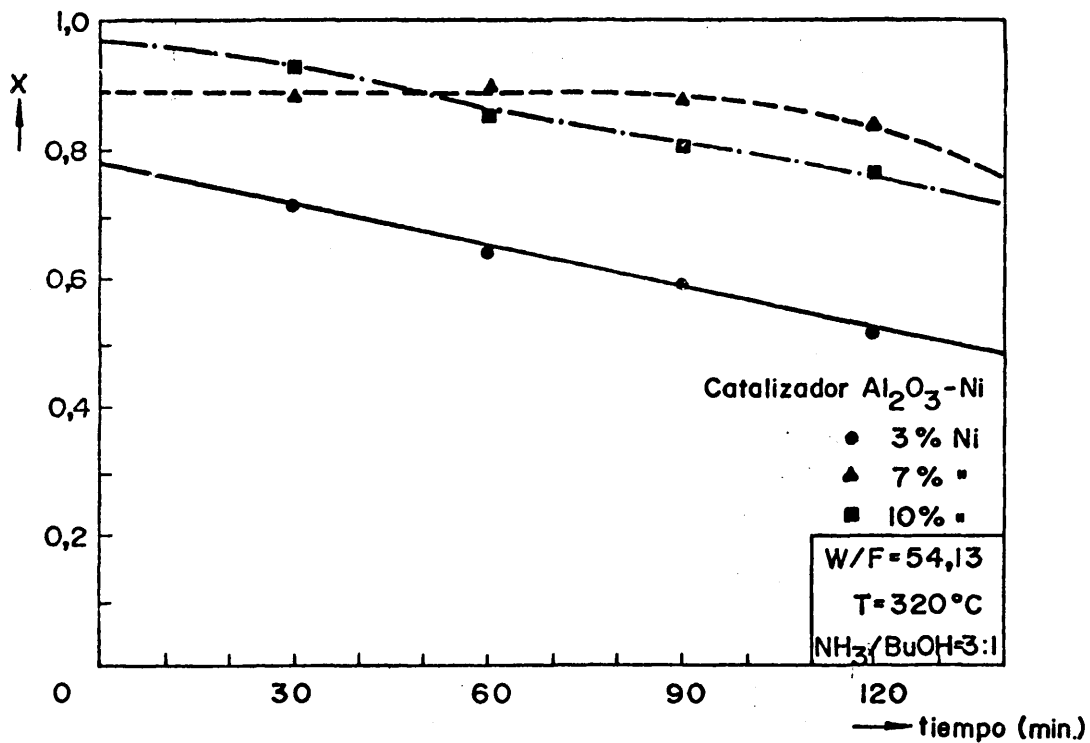


FIG.12.- CATALIZADORES  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ . VARIACION DE LA CONVERSION CON EL TIEMPO

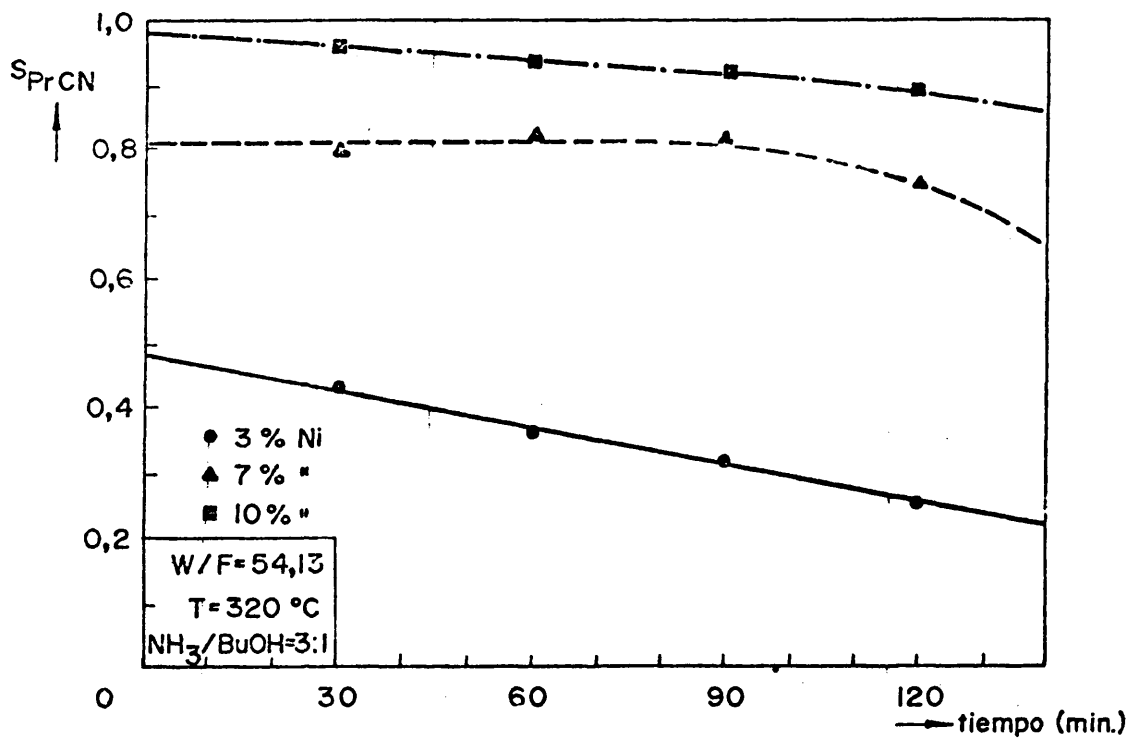


FIG.13.- CATALIZADORES  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ . VARIACION DE LA SELECTIVIDAD CON EL TIEMPO

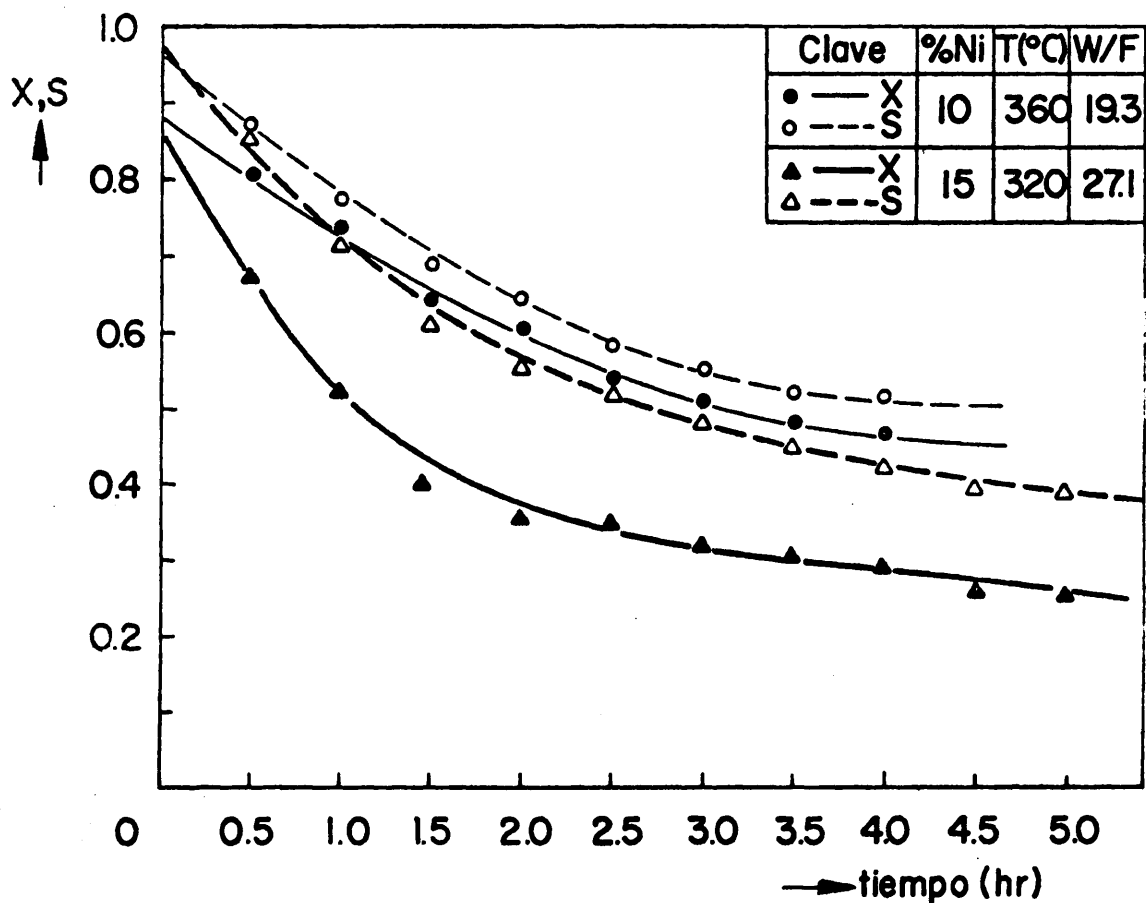


FIG.14.- VARIACION DE LA CONVERSION y SELECCION PARA CATALIZADORES DE 10 % y 15 % Ni SOBRE  $Al_2O_3$ .

### Catalizadores de $Al_2O_3$ -Cu

A la vista de los resultados obtenidos con los catalizadores anteriormente ensayados, el catalizador de alúmina-cobre se probó con contenidos de 10 y 15% de Cu. A 320°C y  $W/F=54,1$  gr hr/mol se obtuvo una conversión del 97-98% y una selectividad del 92%, es decir, prácticamente las condiciones de equilibrio, por lo cual los siguientes experimentos se realizaron a menores tiempos espaciales: 27,1 y 19,3 gr hr/mol.

Los resultados de estos ensayos se reproducen en las figuras 15 y 16, donde, igual que en los experimentos con los catalizadores de  $Al_2O_3$ -Ni, se representan X y  $S_{PrCN}$ , respectivamente, frente al tiempo de experimentación. Estas gráficas muestran que con los catalizadores de alúmina-cobre también disminuían rápidamente la conversión de butano a la salida del reactor y la selectividad respecto al butironitrilo.

Estos resultados permiten afirmar que los catalizadores de alúmina-metal son muy activos, aún a temperaturas no muy elevadas (320°C); los de  $Al_2O_3$ -Cu proporcionan una conversión mayor que los de  $Al_2O_3$ -Ni, quizá debido al mayor poder deshidrogenante del cobre. La gran actividad viene determinada, al menos en parte, por su gran superficie específica (véase 3.2.2.). Por otra parte, la gran actividad, uni

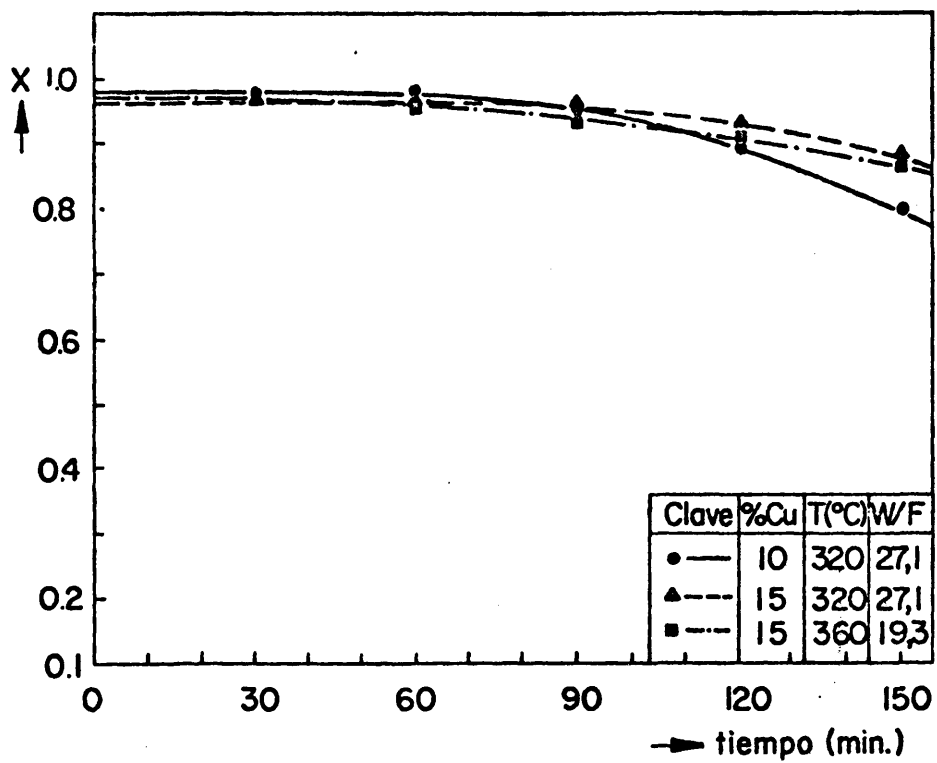


FIG.15.- CATALIZADORES Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu. VARIACION DE LA CONVERSION CON EL TIEMPO.

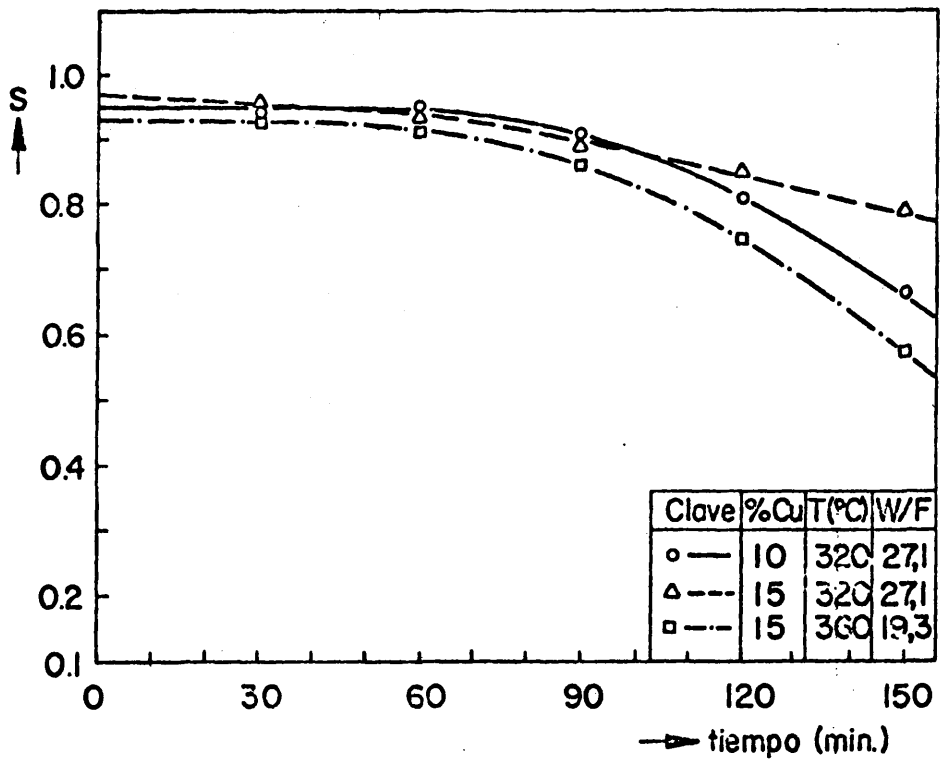


FIG.16.- CATALIZADORES Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu. VARIACION DE LA SELECTIVIDAD CON EL TIEMPO.

da al poder deshidratante de la alúmina, lleva consigo la formación de diversos productos secundarios indeseables (como se indica en 3.1.3.) tales como dibutilamina, dibutyleter, etc., en cantidades apreciables, debido a la catálisis de reacciones secundarias; es decir, la selectividad de estos catalizadores para dirigir la reacción hacia la formación de butironitrilo es relativamente baja, en general.

También se observa con estos catalizadores una disminución gradual de la conversión y de la selectividad con el tiempo de reacción, como ya se ha citado anteriormente, lo cual indica que se deterioran con bastante rapidez; deterioro que también se pone de manifiesto por la disminución de la superficie específica durante cada experimento, tal como muestran los datos de la tabla 3 del apartado 3.2.2.. Esta rápida disminución de la actividad de estos catalizadores puede también ser debida a que, como cita Smith (71), el  $\text{NH}_3$  es un veneno (por quimisorción) de los catalizadores de níquel y cobre.

#### 4.2.3. ENSAYOS CON OXIDO DE CINC

En todos los ensayos se empleó como catalizador  $\text{ZnO}$  "Analar" pastillado a 300 atm. Las velocidades lineales de los gases estuvieron comprendidas entre 5 y 12 cm/s<sub>g</sub> y los

diámetros medios de partícula entre 0,410 y 0,650 mm.

En los primeros experimentos se operó a 320°C y tiempos espaciales de 54,1 y 81,2 gr.hr/mol, obteniéndose una conversión del 20 al 30%, no demasiado elevada y, por el contrario, una gran selectividad tal como muestran las rectas superiores de la figura 17.

Para conseguir una mayor conversión del butanol, se realizaron los siguientes ensayos aumentando la temperatura. A 360°C se operó con un W/F=25 gr.hr/mol y ya la conversión, a este tiempo espacial menor que el empleado en los experimentos precedentes, era del 35%, obteniéndose una selectividad próxima al 100%. A 380°C siguió mejorando el proceso, pues con un W/F=12 gr.hr/mol la conversión del butanol obtenida era del 44%. Y ya a 400°C, tanto X como  $S_{PrCN}$  son muy elevados, incluso a tiempos espaciales no muy grandes, como se puede apreciar en la figura 18.

En todos los ensayos con este catalizador la disminución de la conversión y de la selectividad durante el tiempo de experimentación fué inapreciable.

Se puede afirmar que el catalizador de óxido de cinc es menos activo que los de alúmina-metal y de ahí la necesidad de trabajar con él a mayor temperatura (400°C) para obtener conversiones mayores del 50% con tiempos espacia-

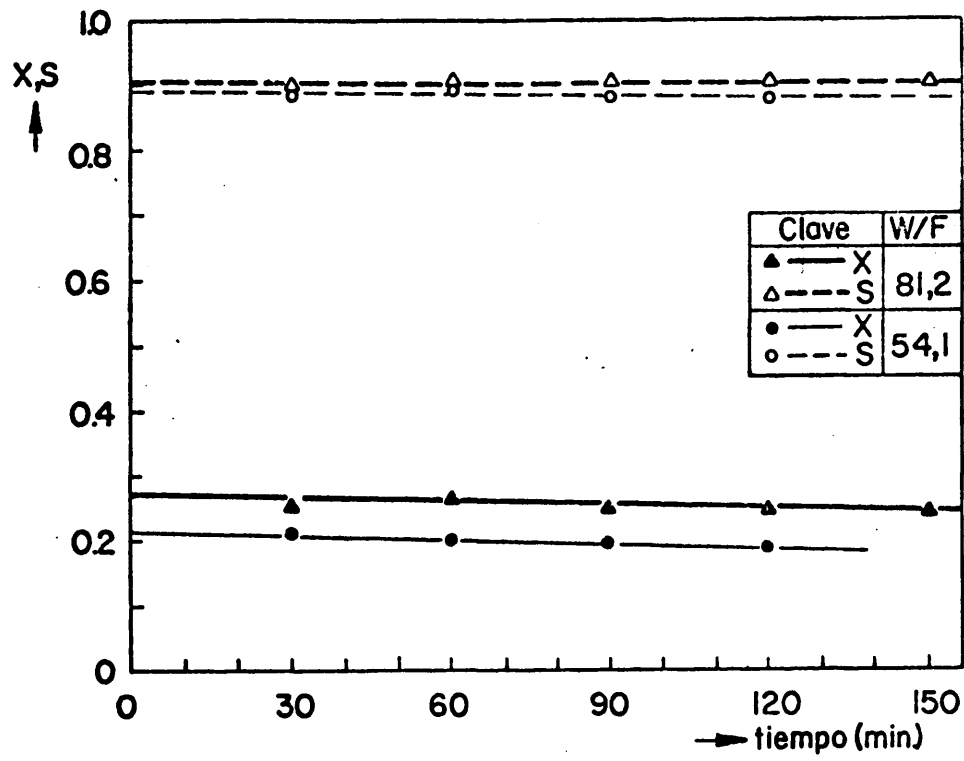


FIG.17 - CATALIZADOR ZnO. CONVERSION y SELECTIVIDAD 320°C

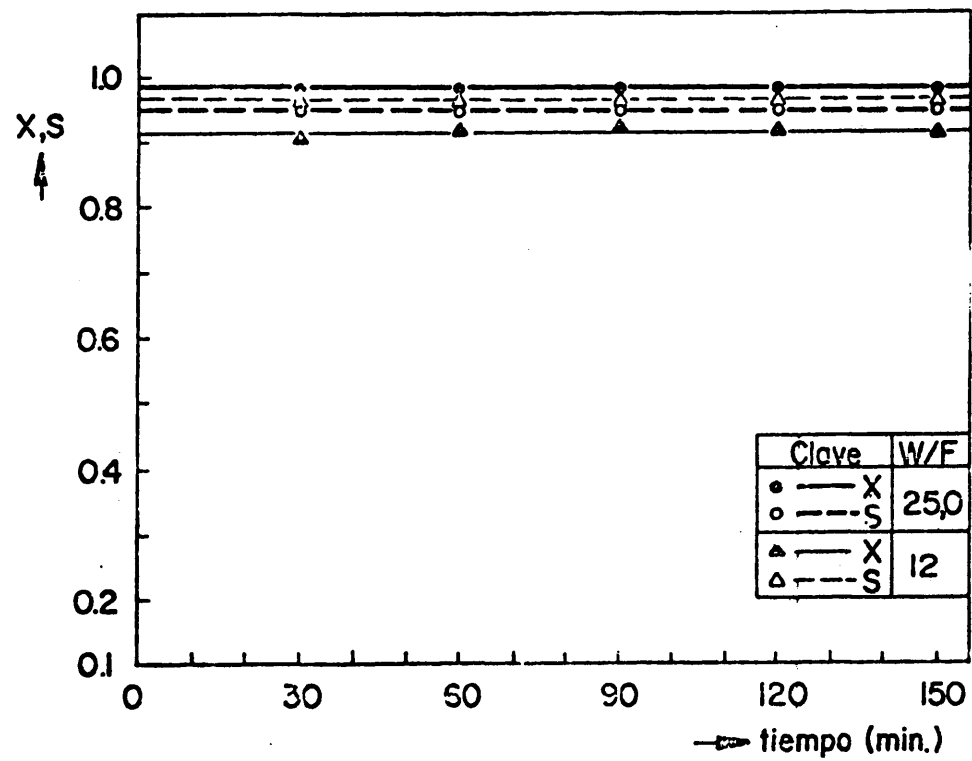


FIG.18.- CATALIZADOR ZnO. CONVERSION y SELECTIVIDAD a 400°C

les pequeños. Sin embargo, da lugar a una gran selectividad de la reacción principal, desaparecen casi todos los productos secundarios y sólo aparece un 2-5% de mezcla de butilamina y butiraldehido (en forma de la base de Schiff correspondiente junto con un pequeño exceso de butiraldehido libre), no habiendo disminución apreciable de la conversión de butanol ni de la selectividad respecto al butironitrilo durante más de diez horas de reacción.

Por ello, junto a la facilidad de preparación, se le ha considerado el mejor catalizador de los ensayados con vistas al estudio de las variables que determinan la velocidad de la reacción considerada.

5. ESTUDIO CINETICO DE LA OBTENCION DE BUTIRONITRILLO A PARTIR DE BUTANOL Y AMONIACO.

El estudio cinético de la reacción en fase gaseosa entre butanol-1 y amoniaco para obtener butironitrilo se ha realizado empleando como catalizador óxido de cinc "Analar" pastillado a 300 atm. Los primeros experimentos se encaminaron a delimitar las condiciones de operación, en cuanto a velocidad lineal de los gases a través del lecho catalítico y tamaño medio de partícula del catalizador, para evitar la influencia de las etapas físicas de difusión externa e interna en todo el estudio cinético referente a las etapas químicas.

5.1. EFEECTO DE LA VELOCIDAD LINEAL DE LOS GASES

Como en todas las reacciones heterogéneas sólido-gas, la primera resistencia que encuentran los gases antes de llegar a los centros activos del catalizador es su difusión a través de la película gaseosa que rodea las partículas del sólido.

Para el estudio del efecto de la velocidad lineal y determinación de las condiciones en que la difusión externa no es la etapa más lenta, se realizaron cinco experimentos,

manteniendo fijas las siguientes variables:

Temperatura	400°C
Relación BuOH/NH <sub>3</sub>	1:3
Tiempo espacial	12 gr hr/mol BuOH
Diámetro medio de partícula	0,41 mm (-500+320 μ)

Para la granulometría del catalizador empleada, la velocidad mínima de fluidización es 14,1 cm/sg, como se indicó en 3.2.2. Así, pues, se investigó el intervalo 1-10 cm/sg de velocidades lineales.

Los resultados obtenidos se expresan en la figura 19, donde se representa la conversión de butanol a la salida del reactor, de cada experimento, frente a la velocidad lineal de los gases correspondiente. En ella se observa que la etapa de difusión externa no controla el proceso para velocidades superiores a 3 cm/sg.

Por tanto los experimentos a realizar para llevar a cabo el estudio cinético de la reacción deben efectuarse a velocidades de los gases iguales o superiores a 3 cm/sg.

Los resultados obtenidos con el catalizador de ZnO con fuerdan con los que se dedujeron a partir de los ensayos previos en la elección del catalizador más adecuado y que ya se indicaron en 4.1.1.

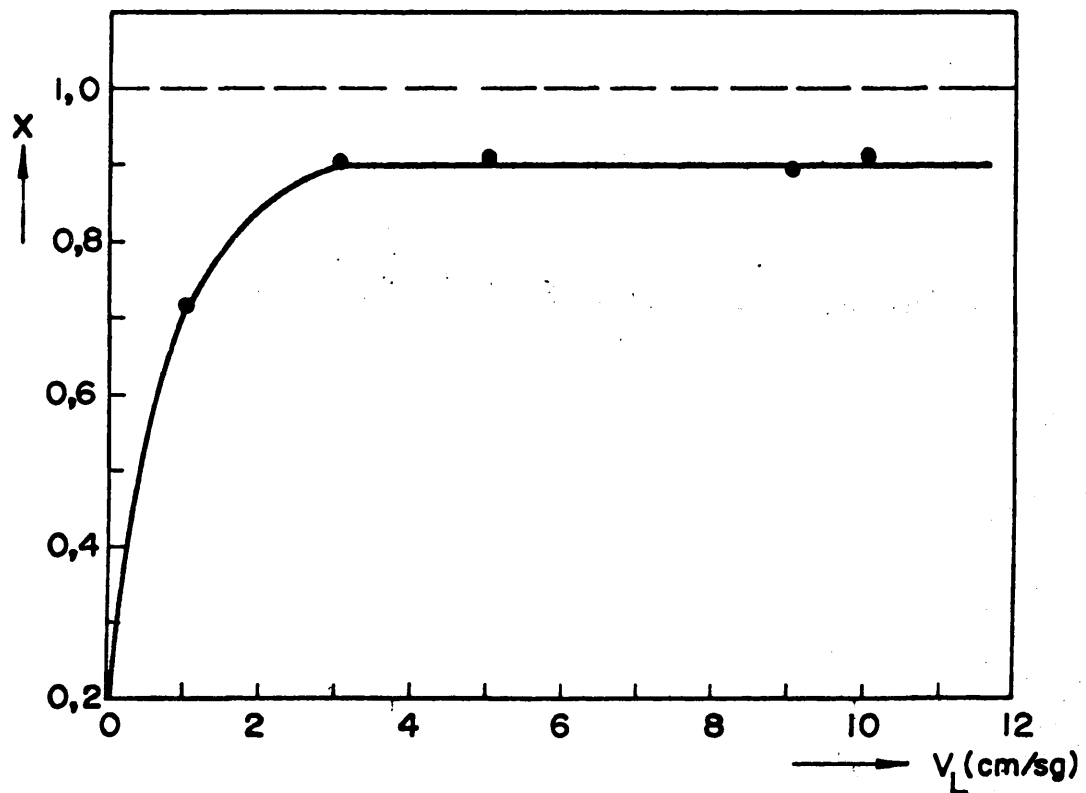


FIG.19.- INFLUENCIA DE LA TRANSFERENCIA DE MATERIA A TRAVES DE LA CAPA LIMITE DE GAS.

## 5.2. EFFECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULA

Eliminado el efecto de la difusión externa, los gases deben difundirse a través de los poros del catalizador. Esta resistencia, para un determinado catalizador y fijadas las condiciones de operación, depende de la longitud de los poros.

Para estudiar la influencia de la difusión interna sobre la reacción se realizaron seis experimentos conducentes a determinar el efecto del tamaño de partícula del catalizador sobre la conversión de butanol a la salida del reactor. Las condiciones que se mantuvieron constantes en todos ellos fueron:

Temperatura	400°C
Velocidad lineal	9 cm/sg
Relación BuOH/NH <sub>3</sub>	1:3
Alimentación de butanol	0,807 mol/hr
Tiempo espacial	12 gr.hr/mol BuOH

El intervalo de tamaños de partícula que se investigó fué 0,41 mm (granulometría: -500+320  $\mu$ ) a 2,6 mm (granulometría: -2+3,2 mm).

La figura 20 muestra los valores obtenidos para la conversión frente al diámetro medio de partícula. Puede de

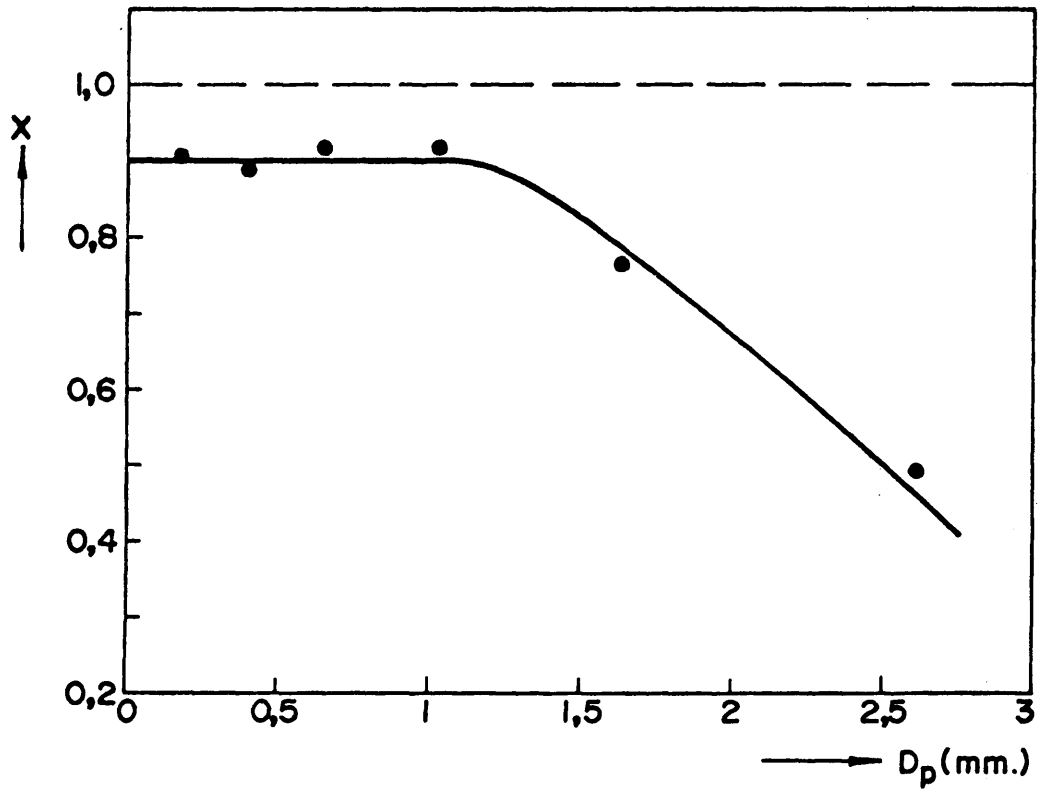


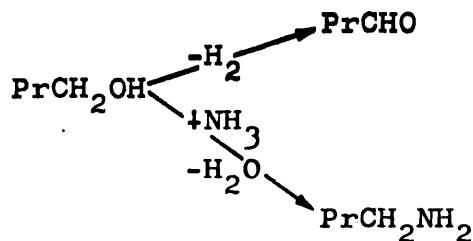
FIG.20.- INFLUENCIA DE LA TRANSFERENCIA DE MATERIA A TRAVES DE LAS PARTICULAS.

ducirse de ella que la etapa de difusión interna no influye para partículas catalíticas con un  $D_p$  inferior a 1,1 mm.

Como complemento de esta experimentación se calculó empíricamente el valor del factor de eficacia (75) para la reacción principal con partículas de  $D_p = 0,65$  mm, que fue el tamaño máximo empleado en los experimentos cinéticos, obteniéndose que era igual a la unidad, lo cual corrobora la conclusión anterior. Así, pues, los experimentos de elección del catalizador se habían realizado en condiciones en que el efecto de la difusión interna no influye en el control de la velocidad de reacción, tal como se pretendía.

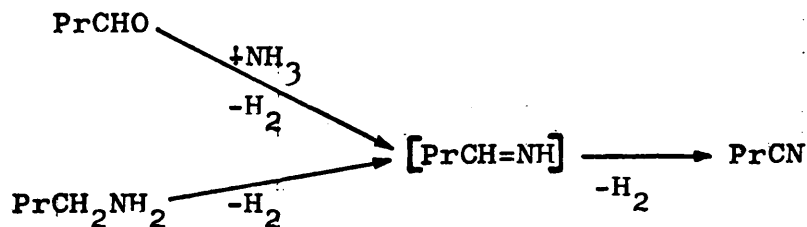
### 5.3. ESTUDIO DEL PROCESO EN REACTOR DIFERENCIAL

Por los compuestos encontrados entre los productos de reacción al emplear los diversos catalizadores probados para llevar a cabo el proceso se pueden postular diversas reacciones posibles. Así, la reacción principal de obtención de butironitrilo podía tener lugar, en principio, mediante dos reacciones en paralelo, con formación de dos compuestos distintos



puesto que, de hecho, se ha observado la presencia, entre los productos de la reacción, tanto de butiraldehído como de butilamina, pero nunca ambos compuestos en un mismo experimento, sino uno de los dos y, además, la base de Schiff correspondiente,  $\text{PrCH=NCH}_2\text{Pr}$ , formada como consecuencia de la reacción entre ellos. Este hecho ya indicaba que dicha reacción tenía lugar instantáneamente, según se van produciendo amina y aldehído, dependiendo la formación de la base de la producción del compuesto que lo haga en menor proporción. Esta instantaneidad se comprobó poniendo en contacto ambas sustancias a temperatura ambiente, observándose que reaccionan espontáneamente y con gran desprendimiento de calor.

Seguidamente, tendría lugar la transformación de uno de los dos productos intermedios (el que se formara en mayor proporción y principal, puesto que a través de él transcurriría la reacción total) en butironitrilo, previa formación de la imina, compuesto inestable y por tanto no observable entre los productos de reacción:



Se observó que en los experimentos realizados con ca-

talizadores de alúmina-metal se producía, junto con la base de Schiff, una pequeña cantidad de butilamina libre, mientras que en los que se empleó óxido de cinc, el producto libre, detectado en las muestras de la reacción, era butiraldehido. Las demás reacciones secundarias quedan eliminadas al emplear ZnO.

Este hecho cabía interpretarlo de la siguiente forma:

- a) Los catalizadores de alúmina-metal hacen que la formación del butironitrilo se produzca a través de la butilamina (producto intermedio principal) y, gracias a la formación de una pequeña cantidad de butiraldehido, siempre aparecerá una cierta proporción de la base de Schiff entre los productos de la reacción.
  
- b) Por el contrario, el catalizador de óxido de cinc origina la formación de butironitrilo a través de la formación previa de butiraldehido, debiéndose la presencia de la base de Schiff a una pequeña cantidad de butilamina producida en las condiciones de operación. Así pues, el butiraldehido que va formándose durante el experimento se gastaría, la mayor parte dando lugar al butironitrilo, por reacción con el amoníaco, y pequeñas cantidades por un lado para reaccionar con la butilamina formada, y por otro constituyendo el compuesto libre que se observaba en las muestras.

Para confirmar el transcurso de la reacción empleando óxido de cinc como catalizador se realizaron diversos experimentos conducentes a estudiar la cinética del proceso, a la vez que se comprobaba si el esquema del proceso propuesto era correcto. En dichos experimentos se emplearon tiempos espaciales bajos para que la conversión de los compuestos fuera pequeña y poder aplicar la condición de reactor diferencial.

### 5.3.1. ESTUDIO CINETICO DE LAS REACCIONES PARCIALES DEL PROCESO.

Primeramente se analizaron las etapas o pasos parciales de la formación de butironitrilo, independientemente unas de otras, estudiándose la cinética de las reacciones en que dicho estudio era posible, tomando como base el esquema supuesto. Es decir, se investigaron los pasos siguientes:

1. Butanol a butiraldehido
2. Butiraldehido a butironitrilo
3. Butanol a butilamina
4. Butilamina a butironitrilo
5. Formación de la base de Schiff

Las condiciones de operación fijadas en todos los ex-

perimentos fueron las siguientes

Temperatura	380°C
Velocidad lineal de los gases	12 cm/sg
Diámetro medio de partícula	0,65 mm (-800+500 $\mu$ )

En todos los casos se empleó el reactor con la sección de paso en la zona de reacción más pequeña (20 mm de diámetro interno) y se diluyó el catalizador con vidrio Pirex (inerte) del mismo tamaño para conseguir módulos de dispersión pequeños sin necesidad de utilizar caudales de gases elevados.

A continuación se indican los pasos del proceso estudiados.

#### 5.3.1.1. Estudio del paso $\text{BuOH} \longrightarrow \text{PrCHO} + \text{H}_2$

Se estudió la deshidrogenación del butanol a butiraldehído alimentándose nitrógeno (del cual se eliminaban las trazas de  $\text{O}_2$  con viruta de cobre a 300°C) simultáneamente con el alcohol a diversas relaciones molares  $\text{BuOH}/\text{N}_2$ . Con ello se varió la presión parcial inicial del butanol entre 0,15 atm y la presión atmosférica. El tiempo espacial empleado fue  $W/F=1$  gr cat.hr/mol BuOH.

En la tabla 8 se muestran las condiciones experimentales, así como los resultados obtenidos en cuanto a conversión de butanol a butiraldehído y presión parcial media de butanol, en cada experimento.

TABLA 8

Estudio del paso  $\text{BuOH} \longrightarrow \text{PrCHO} + \text{H}_2$

$\frac{\text{BuOH}}{\text{N}_2}$	$P_{A0}$ (atm)	$X_A$	$P_A$ (atm)	$-r_A$ $\left(\frac{\text{mol BuOH}}{\text{gr cat hr}}\right)$
1:5	0,154	0,030	0,151	0,030
1:2	0,308	0,054	0,297	0,054
1:1	0,458	0,074	0,433	0,074
2:1	0,609	0,106	0,559	0,106
3:1	0,692	0,114	0,628	0,114
$\infty$	0,923	0,140	0,809	0,140

Las velocidades de reacción (expresada como velocidad de desaparición de butanol),  $-r_A$ , se obtienen como cocientes de la conversión de butanol a la salida del reactor,  $X_A$ , y el tiempo espacial,  $W/F$ .

Suponiendo que este paso está regido por una ecuación del tipo

$$-r_A = k_1 p_A^n \quad 38$$

se ha representado gráficamente la ecuación

$$\log (-r_A) = \log k_1 + n \log p_A \quad 39$$

con el fin de obtener, si los puntos se ajustan a una recta, la constante de velocidad de reacción,  $k_1$ , y el orden de la misma,  $n$ .

Como se observa en la figura 21 los puntos obtenidos al representar los datos de  $-r_A$  y  $p_A$  se ajustan a una recta cuya pendiente es  $n = 1$  y cuya ordenada en el origen vale

$$k_1 = 0,183 \frac{\text{mol BuOH}}{\text{gr cat.hr.atm}} \quad 40$$

Por tanto, la velocidad de reacción de butanol a butiraldehído puede expresarse mediante una ecuación de primer grado que representará una reacción irreversible de primer orden.

### 5.3.1.2. Estudio del paso $\text{PrCHO} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{PrCH} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ .

Se realizaron cinco experimentos haciendo reaccionar

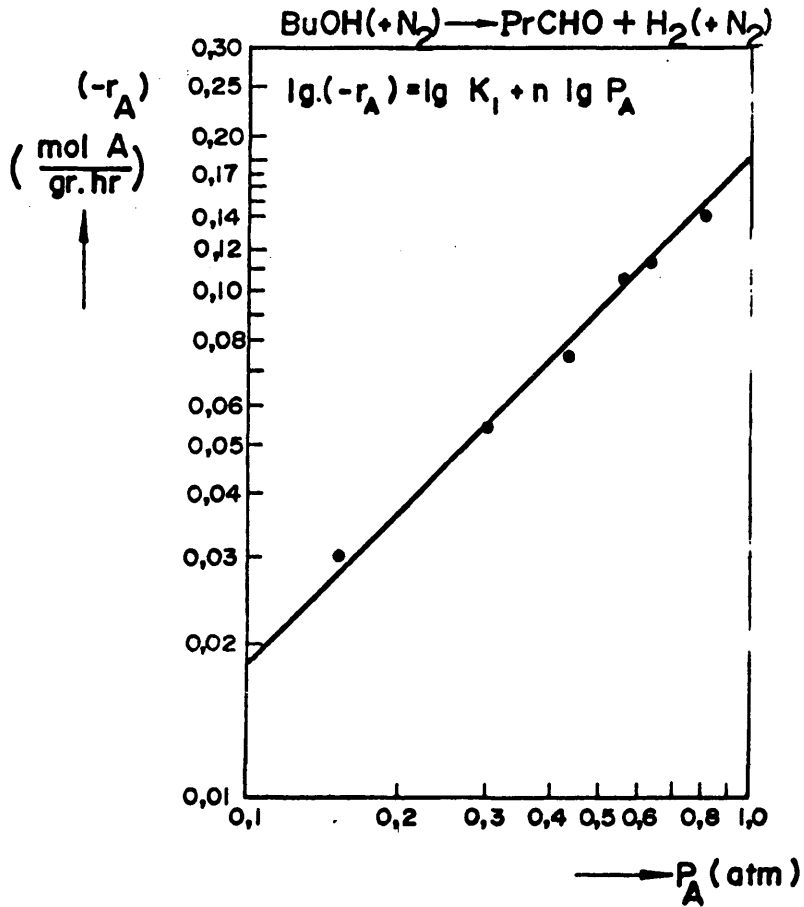


FIG. 21.- REPRESENTACION DEL log. DE LA VELOCIDAD DE DESAPARICION DE BUTANOL vs. EL log. DE LA PRESION PARCIAL MEDIA DEL MISMO, EN EL PASO  $\text{BuOH} \rightarrow \text{PrCN} + \text{H}_2$

butiraldehido con amoniaco sobre el catalizador de óxido de cinc, comprobándose que, efectivamente, se obtenía butironitrilo como único producto.

En dichos experimentos se emplearon diversas presiones parciales iniciales de butiraldehido y de amoniaco variando la relación molar  $\text{PrCHO}/\text{NH}_3$  de alimentación, con el fin de obtener los órdenes parciales de la reacción respecto a cada uno de los reaccionantes.

En la tabla 9 se muestran los datos correspondientes a las condiciones iniciales y a los resultados obtenidos, para cada relación molar de alimentación  $\text{PrCHO}/\text{NH}_3$  ensayada.

TABLA 9

Estudio del paso  $\text{PrCHO} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{PrCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$

Condiciones iniciales			Magnitudes medias entre la entrada y la salida		Datos a la salida	
$\frac{\text{PrCHO}}{\text{NH}_3}$	$P_{\text{Mo}}$ (atm)	$P_{\text{Bo}}$ (atm)	$P_{\text{M}}$ (atm)	$P_{\text{B}}$ (atm)	$X_{\text{M}}$	$-\dot{r}_{\text{M}}$ $\left(\frac{\text{mol PrCHO}}{\text{gr cat} \cdot \text{hr}}\right)$
1:5	0,154	0,768	0,1476	0,7584	0,070	0,0350
1:3	0,231	0,693	0,2176	0,6742	0,095	0,0475
1:2	0,308	0,615	0,2870	0,5891	0,105	0,0525
1:1	0,465	0,465	0,4270	0,4270	0,115	0,0575
2:1	0,617	0,308	0,5686	0,2696	0,100	0,0500

Las velocidades de reacción, referidas a la desaparición de butiraldehído,  $-r_M$ , se obtienen como cocientes entre la conversión de éste,  $X_M$ , y el tiempo espacial empleado,  $W/F=2$  gr cat.hr/mol PrCHO.

A base de estos resultados y para obtener la ecuación de velocidad de reacción en función de las presiones parciales de los reactantes, se supuso una función del tipo

$$-r_M = k_2 p_M^n p_B^m \quad 41$$

y se ajustó esta ecuación con un programa de cálculo de la Cátedra de Fisicoquímica de los Procesos Industriales, mediante el cual se prueban todos los posibles valores de los coeficientes de las presiones parciales, n y m.

De esta forma, se dedujo que la ecuación se cumple para los valores  $n=1$  y  $m=1$ . Para corroborar dicha afirmación se ha obtenido la gráfica de la figura 22 en la cual se representa la ecuación

$$\log (-r_M) = \log k_2 + \log (p_M p_B) \quad 42$$

obteniéndose, como era de esperar, una recta de pendiente la unidad y cuya ordenada en el origen da la constante de velocidad de reacción  $k_2$

$$k_2 = 0,32 \quad \frac{\text{mol PrCHO}}{\text{gr cat. hr atm}^2} \quad 43$$

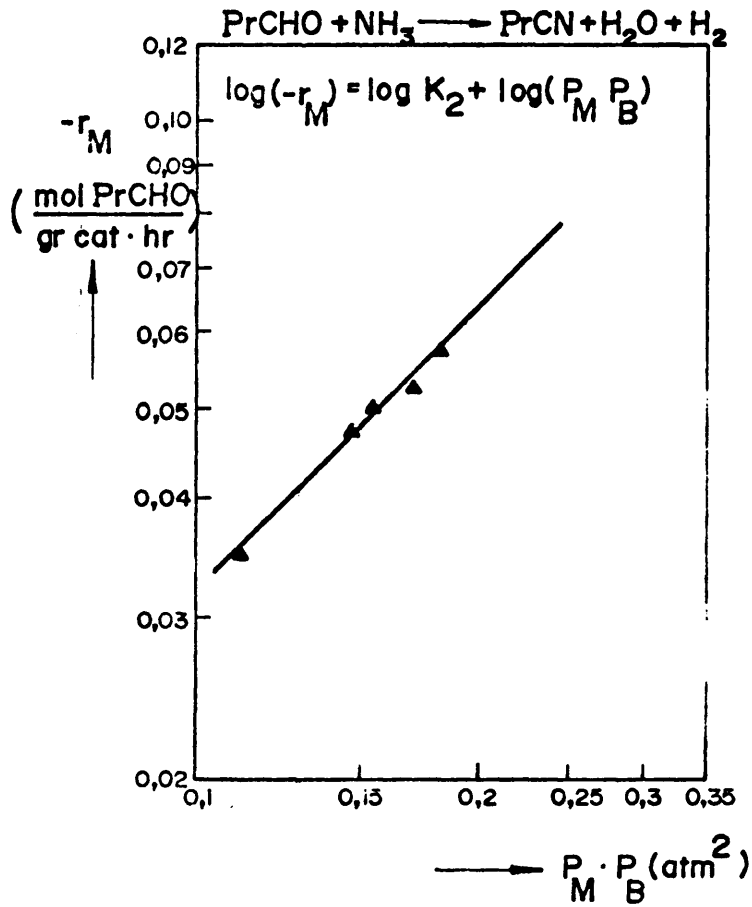


FIG. 22.- REPRESENTACION DEL log DE LA VELOCIDAD DE DESAPARICION DE BUTIRALDEHIDO vs. EL log DEL PRODUCTO DE LAS PRESIONES PARCIALES DE LOS REACCIONANTES, EN EL PASO  $\text{PrCHO} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{PrCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$

5.3.1.3. Paso  $\text{BuOH} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{BuNH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

No se puede estudiar aisladamente esta etapa del proceso, ya que al reaccionar butanol con amoníaco en presencia de óxido de cinc se produce todo el conjunto de reacciones.

5.3.1.4. Paso  $\text{BuNH}_2 \longrightarrow \text{PrCN} + 2\text{H}_2$ .

Se experimentó partiendo de butilamina y alimentando nitrógeno a fin de poder variar la concentración inicial de la amina. Se ensayaron las relaciones molares  $\text{BuNH}_2/\text{N}_2$  de alimentación 1:5, 1:2, 1:1, 2:1 y 3:1, de forma que la presión parcial inicial de butilamina varió entre 0,15 y 0,69 atm. El tiempo espacial empleado en los experimentos fué de 3 gr cat.hr/mol  $\text{BuNH}_2$ .

En ninguno de los cinco experimentos se observó la presencia de butironitrilo, ni de ningún otro producto, en las muestras tomadas a la salida del reactor, lo cual significa que el óxido de cinc no produce ningún efecto sobre la butilamina y, por tanto, en el proceso global, partiendo de butanol, se podía prescindir del paso butilamina a butironitrilo y no tomarlo en consideración.

Esta confirmación de la hipótesis b) indicada al prin

cipio de 5.3. permite aclarar el transcurso de las reacciones que tienen lugar en el proceso de cianación de butanol ( en el presente caso mediante la acción de ZnO ) circunstancia que no había sido determinada en los trabajos citados en la bibliografía.

En efecto, según se analizó en 1.2. en general en los trabajos sobre este tipo de síntesis de nitrilos, los autores se han limitado a determinar las condiciones de operación óptimas, en el sentido de conseguir el máximo rendimiento de nitrilo, mejorando, de unos a otros, la actividad de sucesivos catalizadores, dando conclusiones de tipo cualitativo, basadas en los resultados obtenidos de los experimentos llevados a cabo.

Algunos autores, además, han deducido algunas suposiciones de tipo mecanístico apoyándose en los productos de la reacción. Así, Kryukov y otros tres investigadores rusos (33) informan sobre las experimentaciones realizadas entre un alcohol (partieron de alcoholes del tipo ROH comprendidos entre el  $C_5H_9OH$  y el  $C_{10}H_{21}OH$ ) y amoníaco, empleando como catalizador óxido de hierro, al estado de  $Fe_3O_4$ , con o sin adición de 2% de alúmina y concluyen que la secuencia probable de la reacción era:



con formación de amina como producto secundario e indeseable.

En el presente trabajo se ha dilucidado el esquema de reacciones que intervienen en el proceso, además de estudiar la cinética de las mismas de una forma cuantitativa, para el caso concreto de obtención de butironitrilo empleando óxido de cinc como catalizador.

No obstante, es arriesgado generalizar en este tipo de síntesis, porque los factores que determinan el tipo de mecanismo son varios, aunque los principales, indudablemente, son dos: el alcohol de partida y el catalizador empleado. Este último, fundamentalmente, ejerce una influencia decisiva, ya que el mayor o menor poder deshidratante y/o deshidrogenante del mismo puede hacer que la reacción marche por uno u otro camino de los apuntados anteriormente.

#### 5.3.1.5. Formación de la base de Schiff.

La reacción entre butiraldehído y butilamina

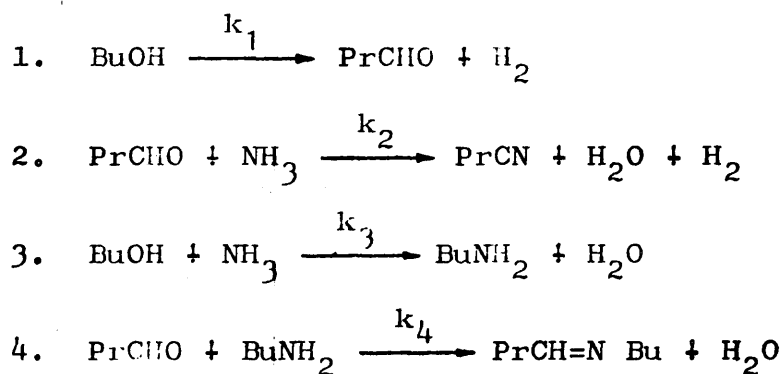


se produce ya a temperatura ambiente, de forma instantánea al poner en contacto ambos compuestos, con desprendimiento

de calor, por lo cual huelga el estudio cinético de este paso. Se puede considerar que la constante de velocidad de esta reacción,  $k_4$ , tiene un valor suficientemente grande para que no puedan coexistir ambos compuestos en cantidades medibles.

### 5.3.1.6. Esquema cinético del proceso.

Del estudio realizado en reactor diferencial de los pasos o reacciones parciales del proceso de obtención de butironitrilo a partir de butanol y amoniac, junto con las deducciones obtenidas en la comparación de los distintos catalizadores ensayados, se dedujo la siguiente secuencia de reacciones que tienen lugar al emplear en el proceso óxido de cinc como catalizador.



secuencia que es equivalente al esquema de la figura 23.

El estudio global del proceso servirá para comprobar

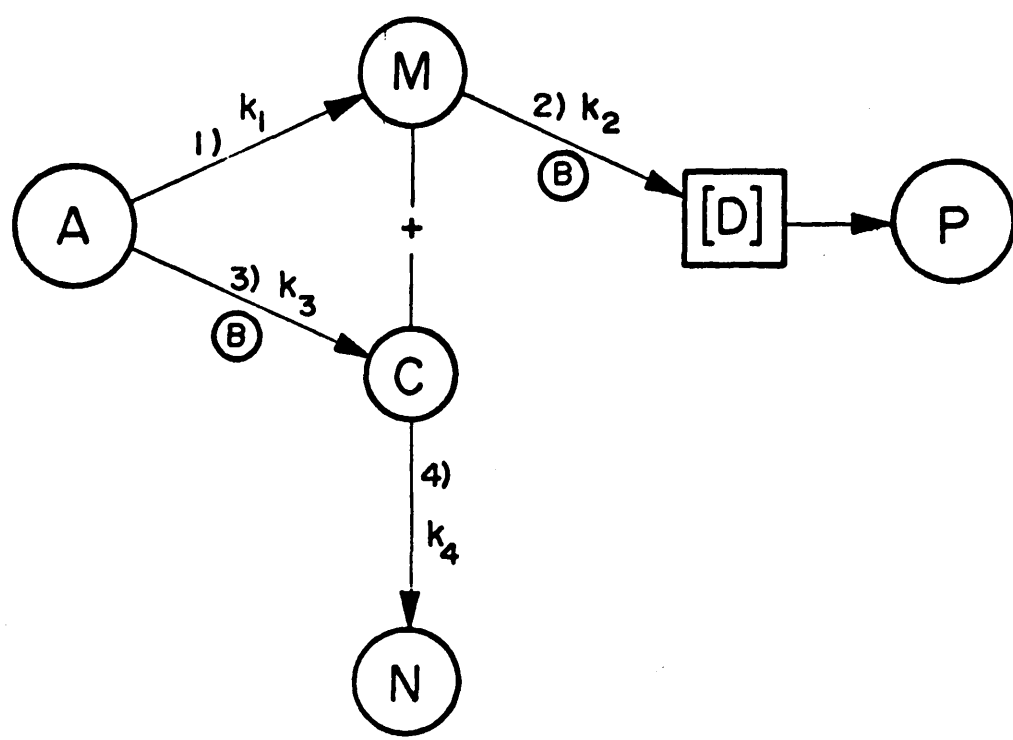


FIG. 23 , - ESQUEMA CINETICO DEL PROCESO

si el esquema de reacciones propuesto a partir del estudio de las reacciones independientes es representativo del proceso total de obtención de butironitrilo a partir de butanol y si es aplicable la simplificación de suponer reacciones irreversibles y ecuaciones de velocidad de reacción empíricas. Al mismo tiempo, se observará si influye en la cinética de formación del nitrilo el hecho de que se parta de aldehído (reacción independiente ya estudiada), el cual tiene que difundirse y adsorberse en la superficie del catalizador, o se parta del alcohol (proceso global), en cuyo caso es este compuesto el que se difunde y se adsorbe, mientras que el aldehído que se forma para pasar a nitrilo está previamente adsorbido.

Las ecuaciones de velocidad de reacción, referidas a la desaparición o a la formación de los distintos compuestos, y de acuerdo con el esquema de reacciones de la figura 23, serán las siguientes:

$$\begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{desaparición} \\ \text{de butanol} \end{array} : -r_A = k_1 p_A + k_3 p_A p_B \quad 44$$

$$\begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{formación de} \\ \text{butiraldehído} \end{array} : r_M = k_1 p_A - k_2 p_M p_B - k_4 p_M p_C \quad 45$$

Ahora bien, en esta última ecuación, el término  $k_4 p_M p_C$  no es medible, porque  $p_C$  es muy pequeña (no obser

vable). Pero dicho término puede ser sustituido por otro, ya que, la velocidad de formación de butilamina se puede expresar mediante:

$$r_C = k_3 P_A P_B - k_4 P_M P_C \quad 46$$

y como la cantidad de amina en los productos de reacción es prácticamente nula, significa que la velocidad de formación ha de ser igual a la velocidad de desaparición, es decir

$$k_3 P_A P_B = k_4 P_M P_C \quad 47$$

por tanto, la ecuación 45 se transforma en

$$r_M = k_1 P_A - k_2 P_M P_B - k_3 P_A P_B \quad 48$$

Velocidad de formación de base de Schiff  $r_N = k_4 P_M P_C$  49

siendo aplicable también en este caso lo indicado anteriormente, esta ecuación se transforma en

$$r_N = k_3 P_A P_B \quad 50$$

Velocidad de formación de butironitrilo  $r_P = k_2 P_M P_B$  51

### 5.3.2. ESTUDIO DEL PROCESO GLOBAL.

Se realizaron siete experimentos haciendo pasar butanol y amoníaco sobre el catalizador de óxido de cinc, variando en cada uno de ellos la relación molar  $\text{BuOH}/\text{NH}_3$  de la alimentación, con el fin de obtener las ecuaciones de velocidad, en conjunto, de las distintas reacciones analizadas ya independientemente.

Las condiciones de operación fijadas, comunes para todos estos experimentos, fueron las siguientes:

Temperatura	380°C
Velocidad lineal de los gases	12 cm/sg
Granulometría del catalizador	-800 + 500 $\mu$ ( $D_p = 0,65$ mm)
Tiempo espacial	3 gr cat.hr/mol BuOH

En la tabla 10 se dan las condiciones iniciales de operación de cada experimento, así como los resultados obtenidos.

Antes de comenzar el estudio cinético se ha representado la distribución de los productos de la reacción como fracciones molares de cada uno de ellos en las muestras líquidas, frente a la fracción molar inicial de butanol en la alimentación, tal como aparece en la figura 24 de acuerdo con los datos de la tabla 10. De ella se deduce que:

TABLA 10

Condiciones de la alimentación y resultados del análisis de las muestras

Condiciones iniciales				Fracciones molares de los productos en las muestras de reacción			
A/B molar	$y_{Ao}$	$P_{Ao}$ (atm)	$P_{Bo}$ (atm)	A	M	N	P
1:8	0,111	0,102	0,817	0,958	0,011	0,007	0,024
1:5	0,167	0,155	0,773	0,930	0,016	0,010	0,044
1:3	0,250	0,235	0,670	0,895	0,022	0,010	0,073
1:2	0,333	0,309	0,620	0,865	0,030	0,012	0,093
1:1	0,500	0,464	0,464	0,805	0,054	0,012	0,129
2:1	0,667	0,618	0,305	0,775	0,075	0,010	0,140
3:1	0,750	0,696	0,232	0,753	0,097	0,008	0,142

TABLA 11

Velocidades de desaparición de butanol y de formación de butiraldehído, base de Schiff y butironitrilo.

Exper.	$-r_A$	$r_M$	$r_N$	$r_P$
1	0,0162	0,0036	0,0023	0,0079
2	0,0264	0,0053	0,0033	0,0145
3	0,0380	0,0073	0,0033	0,0241
4	0,0484	0,0099	0,0040	0,0306
5	0,0682	0,0178	0,0040	0,0425
6	0,0776	0,0248	0,0033	0,0462
7	0,0843	0,0321	0,0026	0,0470

REACCION GLOBAL :

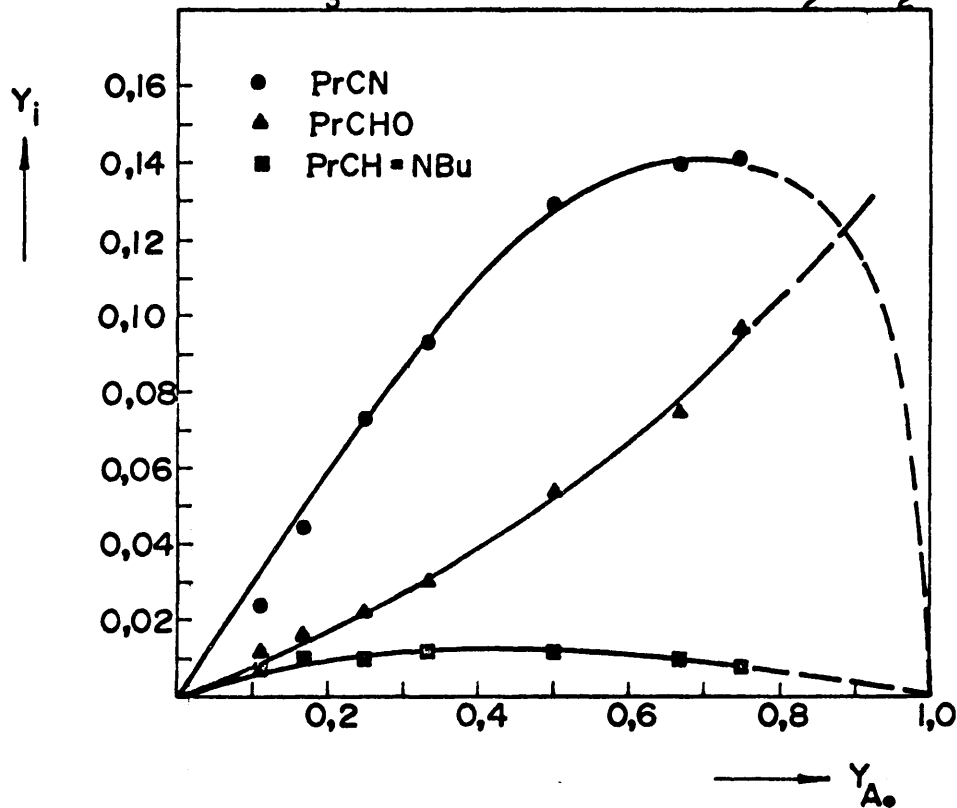


FIG. 24.- REPRESENTACION DE LA DISTRIBUCION DE LOS PRODUCTOS DE REACCION (FRACCIONES MOLARES EN LAS MUESTRAS LIQUIDAS) vs. LA FRACCION MOLAR INICIAL DE BUTANOL.

- a) La curva de variación de la fracción molar de butironitrilo presenta un máximo al aumentar la proporción de butanol alimentado, ya que necesariamente la formación de nitrilo sería nula cuando no se alimenta amoníaco ( $y_{A_0} = 1$ ) y cuando  $y_{A_0} = 0$ .
- b) La proporción de butiraldehído formado aumenta rápidamente al elevarse la relación molar inicial  $BuOH/NH_3$  y en última instancia, cuando  $y_{A_0} = 1$ , todo el butanol convertido se habría transformado en aldehído.
- c) La formación de base de Schiff aumenta ligeramente desde el valor cero inicial, y luego disminuye, también débilmente, hasta desaparecer, cuando no se alimenta amoníaco.

El estudio cinético se basó en los resultados experimentales obtenidos (tabla 10) y tomando en consideración las ecuaciones de velocidad teóricas expuestas en el apartado anterior.

Las velocidades de reacción que aparecen en los primeros miembros de dichas ecuaciones se calcularon dividiendo la conversión de cada compuesto obtenida a la salida del reactor (considerada como el número de moles desaparecidos o formados de cada compuesto) por el tiempo espacial empleado en los experimentos. Hay que tener en cuenta que en

el medio de reacción, para los distintos componentes del sistema, ha de cumplirse en cada instante:

$$N_A = N_{A_0} - N_M - 2 N_N - N_P \quad 52$$

$$N_B = N_{B_0} - N_N - N_P \quad 53$$

$$N_{H_2} = N_M + N_N + 2 N_P \quad 54$$

$$N_{H_2O} = 2 N_N + N_P \quad 55$$

de acuerdo con el esquema de reacciones de la figura 23, donde  $N_{A_0}$  (considerado siempre igual a 1, como base de cálculo) y  $N_{B_0}$  (cuyo valor será el que corresponda, según la relación inicial BuOH/NH<sub>3</sub> de cada experimento) son los números de moles iniciales de los reactantes y  $n_M = N_M / N_{A_0}$ ,  $n_N = N_N / N_{A_0}$  y  $n_P = N_P / N_{A_0}$  son proporcionales a la conversión de butanol en cada uno de los tres productos de la reacción.

A partir de los datos de la tabla 10 y de acuerdo con estas consideraciones, se obtuvieron los valores reflejados en la tabla 11, en la que se tabulan las velocidades de reacción de los distintos productos para cada experimento, expresadas todas ellas en mol/gr cat.hr.

Los segundos miembros de las ecuaciones de velocidad

se obtuvieron calculando las presiones parciales medias de los compuestos entre la entrada y la salida. En la tabla 12 se dan los valores calculados para las presiones parciales de butanol, amoniaco, butiraldehido y los productos  $P_A$ ,  $P_B$  y  $P_M \cdot P_B$ .

TABLA 12

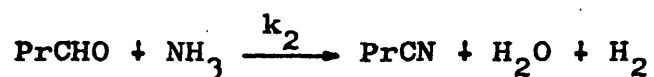
Presiones parciales medias entre la entrada y la salida del reactor

Exper.	$P_A$ (atm)	$P_B$ (atm)	$P_M$ (atm)	$P_A \cdot P_B$	$P_M \cdot P_B$
1	0,0992	0,8124	0,0008	0,0806	0,0007
2	0,1474	0,7620	0,0014	0,1123	0,0011
3	0,2135	0,6511	0,0024	0,1390	0,0016
4	0,2776	0,5831	0,0038	0,1619	0,0022
5	0,3910	0,4041	0,0073	0,1580	0,0029
6	0,4992	0,2396	0,0153	0,1196	0,0036
7	0,5496	0,1658	0,0218	0,0911	0,0036

A continuación se analiza el estudio cinético realizado para cada etapa del proceso global.

5.3.2.1. Velocidad de formación de butironitrilo.

El paso 2



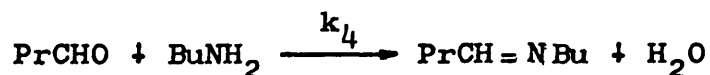
se ha analizado mediante la ecuación 51, que representa la velocidad de formación de butironitrilo,  $r_p$ , en función del producto de las presiones parciales de butiraldehído y de amoníaco,  $p_M p_B$ .

Para ello, se han representado los valores de  $r_p$  de la tabla 11 frente a los correspondientes del producto  $p_M p_B$  de la tabla 12, obteniéndose la recta de la figura 25, que pasa por el origen de coordenadas y que es la representación de la citada ecuación  $r_p = k_2 p_M p_B$ . La pendiente de esta recta proporciona el valor de la constante de velocidad de formación de butironitrilo:

$$k_2 = 13,5 \frac{\text{mol PrCN}}{\text{gr cat.hr.atm}^2} \quad 56$$

#### 5.3.2.2. Velocidad de formación de base de Schiff.

El paso 4



se ha estudiado haciendo uso de la ecuación 50 que expresa la velocidad de formación de base de Schiff,  $r_N$ , como función del producto de las presiones parciales de butanol

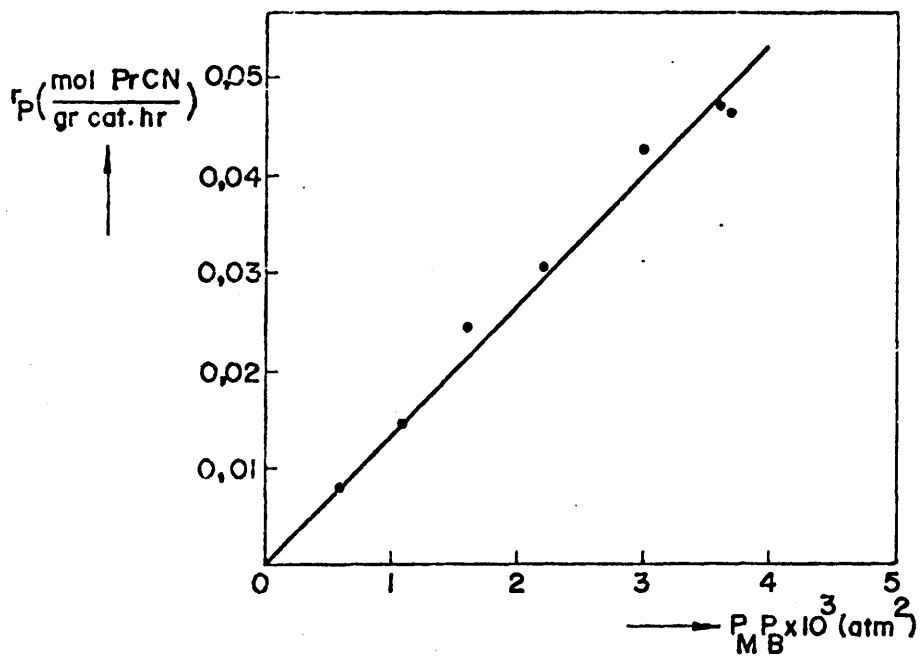


FIG. 25.- REPRESENTACION DE LA ECUACION  $r_P = k_2 \frac{P_A P_B}{M B}$ .  
CALCULO DEL VALOR DE  $k_2$ .

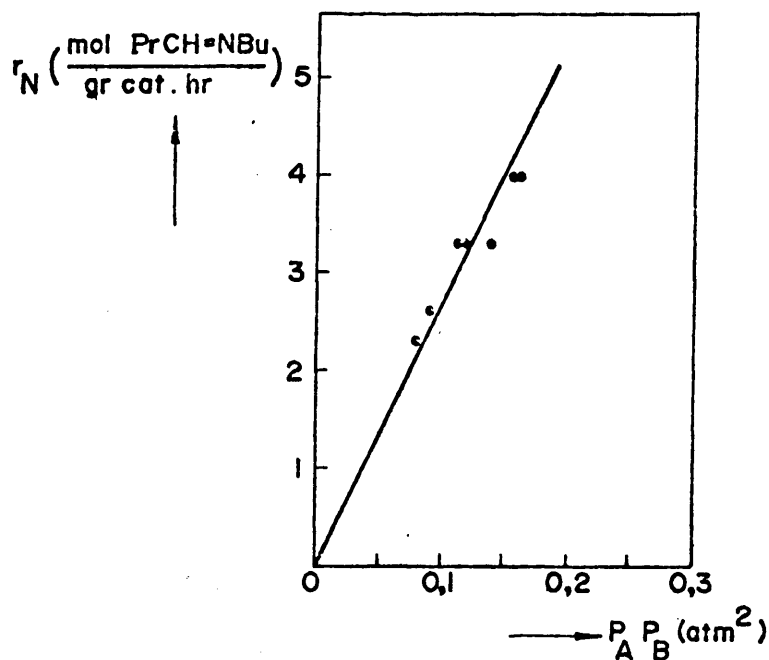
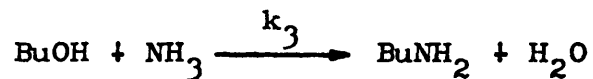


FIG. 26.- REPRESENTACION DE LA ECUACION  $r_N = k_3 \frac{P_A P_B}{3 A B}$ .  
CALCULO DEL VALOR DE  $k_3$ .

y amoniaco,  $p_A p_B$ . Es decir, la velocidad de reacción  $r_N$  resulta ser equivalente, como ya se dedujo en 5.3.1.6., a la velocidad de formación de butilamina en el paso 3



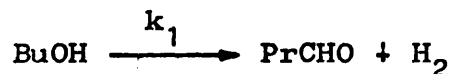
Para analizar ambas cinéticas, se han representado los valores de  $r_N$  (que son los medibles), citados en la tabla 11, frente a los correspondientes del producto  $p_A p_B$  de la tabla 12. También, como en el apartado anterior, los puntos pueden ajustarse a una recta que pasa por el origen de coordenadas, como se observa en la figura 26 y que representa la ecuación  $r_N = k_3 p_A p_B$ . La pendiente de esta recta proporciona el valor de la constante de velocidad de formación de butilamina a partir de butanol y amoniaco.

$$k_3 = 0,027 \frac{\text{mol PrCH} = \text{NBu}}{\text{gr cat} \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}^2}$$

57

### 5.3.2.3. Velocidad de reacción de butanol.

Los pasos 1



y 3 indican la transformación del butanol en butiraldehído y en butilamina. La cinética de ambas etapas se relacionan

mediante la ecuación 44,  $-r_A = k_1 p_A + k_3 p_A p_B$ , que expresa la velocidad de desaparición del alcohol, transformándose en uno y otro compuesto.

El estudio se ha efectuado poniendo esta ecuación en la forma

$$-r_A - k_3 p_A p_B = k_1 p_A \quad 58$$

y representando los valores que adquiere la diferencia  $(-r_A - k_3 p_A p_B)$  frente a los correspondientes de  $p_A$ . Estos valores, obtenidos asignando a  $k_3$  el valor calculado, 0,027, se dan en la tabla 13. Los puntos se ajustan a la recta de la figura 27, que pasa por el origen de coordenadas y cuya pendiente es la constante de la velocidad de transformación de butanol en butiraldehido.

$$k_1 = 0,154 \frac{\text{mol BuOH}}{\text{gr cat} \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}} \quad 59$$

#### 5.3.2.4. Velocidad de reacción de butiraldehido.

La cinética de los pasos 1, 2 y 4, en los que interviene el butiraldehido, se puede analizar en conjunto mediante la ecuación 48,  $r_M = k_1 p_A - k_2 p_M p_B - k_3 p_A p_B$ , que representa la velocidad de formación del aldehido junto con la de transformación de este compuesto en nitrilo y la de reac-

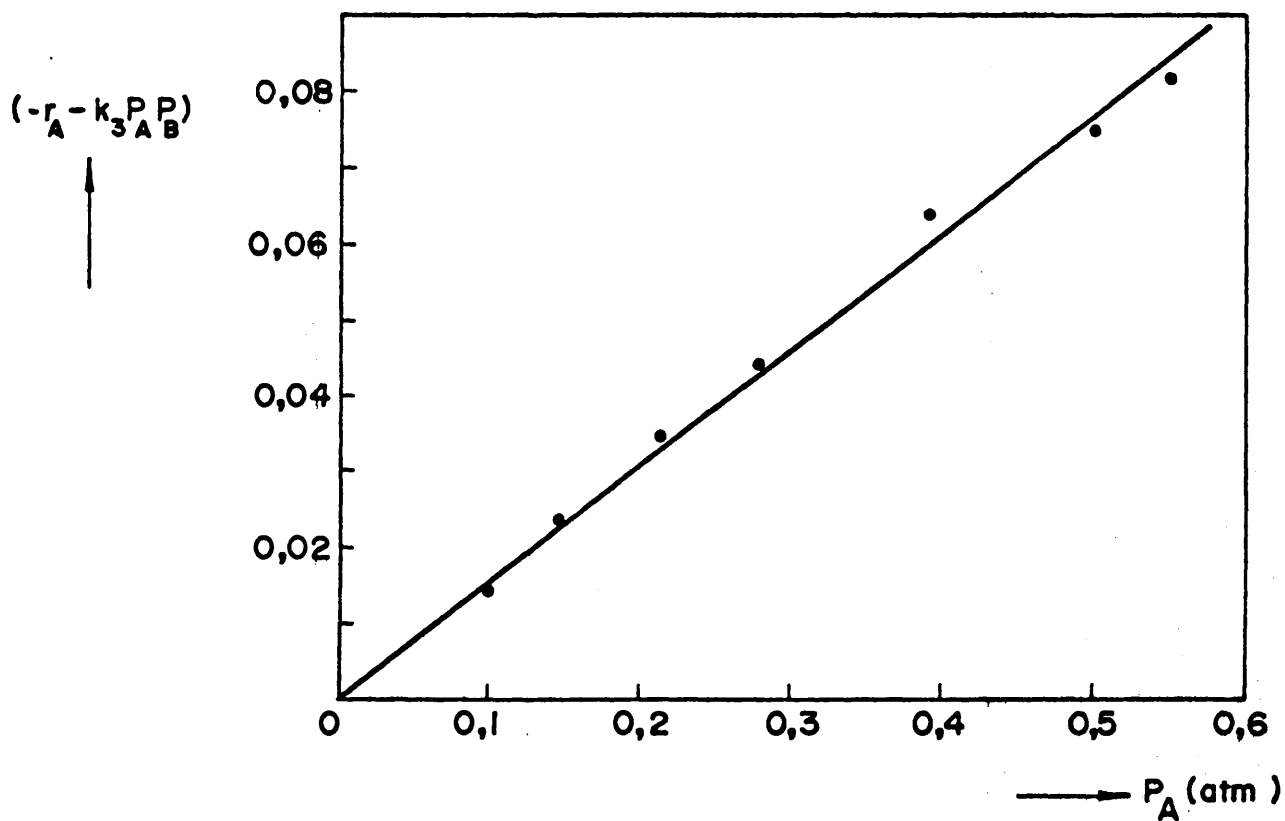


FIG. 27. - REPRESENTACION DE LA ECUACION  $-r_A - k_3 P_A P_B = k_1 P_A$ .  
CALCULO DEL VALOR DE  $k_1$ .

ción con butilamina.

El empleo de dicha ecuación constituye una comprobación de los valores calculados para las tres constantes que intervienen en ella. En efecto, en la tabla 13 se muestran los valores de  $r_M$  calculados mediante la expresión 48, donde las magnitudes de  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$  son las obtenidas en anteriores apartados. Por otra parte, en la tabla 11 se muestran los valores experimentales de  $r_M$ . Representando gráficamente ambas series de datos (figura 28) se observa una concordancia de valores, puesto que los puntos se ajustan a una recta que pasa por el origen de coordenadas y tiene 1 de pendiente.

TABLA 13

Exp	$k_3 P_A P_B$	$(-r_A - k_3 P_A P_B)$	$k_1 P_A$	$k_2 P_M P_B$	$r_M$ calc
1	0,0022	0,0140	0,0153	0,0094	0,0037
2	0,0030	0,0234	0,0227	0,0148	0,0049
3	0,0037	0,0343	0,0329	0,0216	0,0076
4	0,0044	0,0440	0,0428	0,0297	0,0087
5	0,0043	0,0639	0,0602	0,0391	0,0168
6	0,0032	0,0744	0,0769	0,0485	0,0252
7	0,0025	0,0818	0,0846	0,0486	0,0335

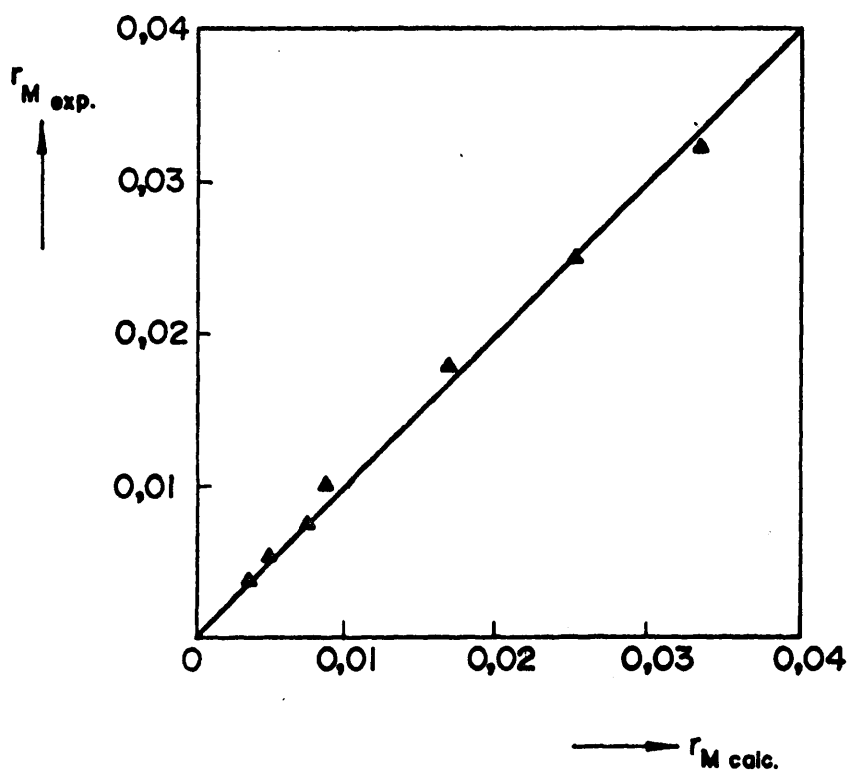


FIG. 28.- REPRESENTACION DE LOS VALORES EXPERIMENTALES DE  $r_M$  vs. LOS CALCULADOS MEDIANTE LA ECUACION  $r_M = k_1 P_A - k_2 P_M P_B - k_3 P_A P_B$

#### 5.4. ESTUDIO DEL PROCESO EN REACTOR INTEGRAL.

El reactor tubular integral funciona en condiciones tales que la velocidad de reacción es variable a lo largo del mismo. En estas circunstancias la conversión obtenida a la salida del reactor dependerá del tiempo que los gases estén en contacto con el catalizador. Este tiempo de contacto es función de la relación  $W/F$  (peso de catalizador/caudal de alimentación) y, por tanto, en última instancia, la conversión de salida dependerá de dicha relación.

Los diversos valores del tiempo espacial a ensayar pueden lograrse variando cualquiera de las dos magnitudes  $W$  ó  $F$ . En el presente estudio se ha mantenido constante en cada serie de experimentos el caudal de alimentación,  $F$ , para lo cual había que fijar previamente la velocidad lineal de la mezcla de gases, para una sección determinada del reactor, variándose, en consecuencia, el peso de catalizador de unos experimentos a otros.

La magnitud  $F$  se ha referido siempre al caudal de alimentación del reactante principal, el butanol,  $F_{A_0}$ . Una vez determinado éste, para cada temperatura ensayada, a partir de la velocidad lineal de la mezcla gaseosa y de la relación molar  $BuOH/NH_3$  de la alimentación, se deduce el caudal de amoníaco a emplear en cada caso.

Tomando en consideración las deducciones obtenidas en 5.3.2. a partir de los datos de la tabla 10 y de la figura 24, se decidió emplear la relación molar de alimentación  $\text{BuOH}/\text{NH}_3 = 1:3$ , en todos los experimentos realizados en reactor integral, con el fin de trabajar con un exceso de amoníaco y evitar una gran proporción de butiraldehído en los productos finales, es decir, operando en condiciones de una buena selectividad respecto a la reacción principal deseada.

Para evitar gradientes de temperatura y, al mismo tiempo, que la desviación del flujo de pistón de los gases fuera elevada para pesos de catalizador pequeños, éste se diluía con vidrio en partículas del mismo tamaño que las del sólido catalítico, de manera que se lograra un módulo de dispersión ( $D/uL$ ) constante y pequeño, manteniendo en todos los experimentos la misma altura de lecho.

#### 5.4.1. EXPERIMENTOS REALIZADOS Y RESULTADOS OBTENIDOS.

Se ha estudiado la variación de la conversión de butanol y de la distribución de los productos de la reacción con el tiempo espacial, a las temperaturas de 360, 380 y 400°C.

En todos los experimentos efectuados se mantuvieron

constantes las siguientes magnitudes de operación:

Granulometría del catalizador  $-800 + 500 \mu (D_p = 0,65 \text{ mm})$

Velocidad lineal de los gases 12 cm/sg

Relación molar BuOH/NH<sub>3</sub> de alimentación 1:3

#### 5.4.1.1. Influencia de las variables tiempo espacial y temperatura sobre la conversión.

De las diversas variables de operación que pueden influir sobre la conversión, no se han considerado ni la presión (todos los experimentos de la presente investigación se han realizado aproximadamente a presión atmosférica), ni el efecto de la composición de los reactantes, el cual sí fue considerado y estudiado en los experimentos efectuados en reactor diferencial, mientras que en reactor integral, como se ha indicado anteriormente, se ha mantenido constante dicha composición de alimentación  $\text{BuOH/NH}_3 = 1:3$ .

El efecto de las otras variables  $-W/F_{A_0}$  y temperatura depende de las magnitudes de cada una. En la experimentación realizada para cada nivel de temperatura estudiado, se han considerado siete u ocho valores del tiempo espacial.

Los diversos valores del tiempo espacial ( $W/F_{A_0}$ ) para cada serie de experimentos se obtuvieron variando el peso de catalizador y manteniendo constante el caudal de alimentación.

La conversión total de butanol obtenida a la salida del reactor para los distintos valores de  $W/F_{A_0}$ , a las temperaturas de 360°, 380° y 400°C, se muestran en la figura 29.

5.4.1.2. Influencia de las variables tiempo espacial y temperatura sobre la distribución de los productos de reacción.

Se ha estudiado la variación de la distribución de productos, en la reacción de obtención de butironitrilo a partir de butanol y amoniacó, con el tiempo espacial a las tres temperaturas experimentadas. Dicha distribución se expresa mediante el número de moles finales de cada producto en los experimentos, teniendo en cuenta que

$$N_A + N_M + 2N_N + N_P = N_{A_0} \quad 60$$

consecuencia de la expresión 52 de 5.3.2.

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 14

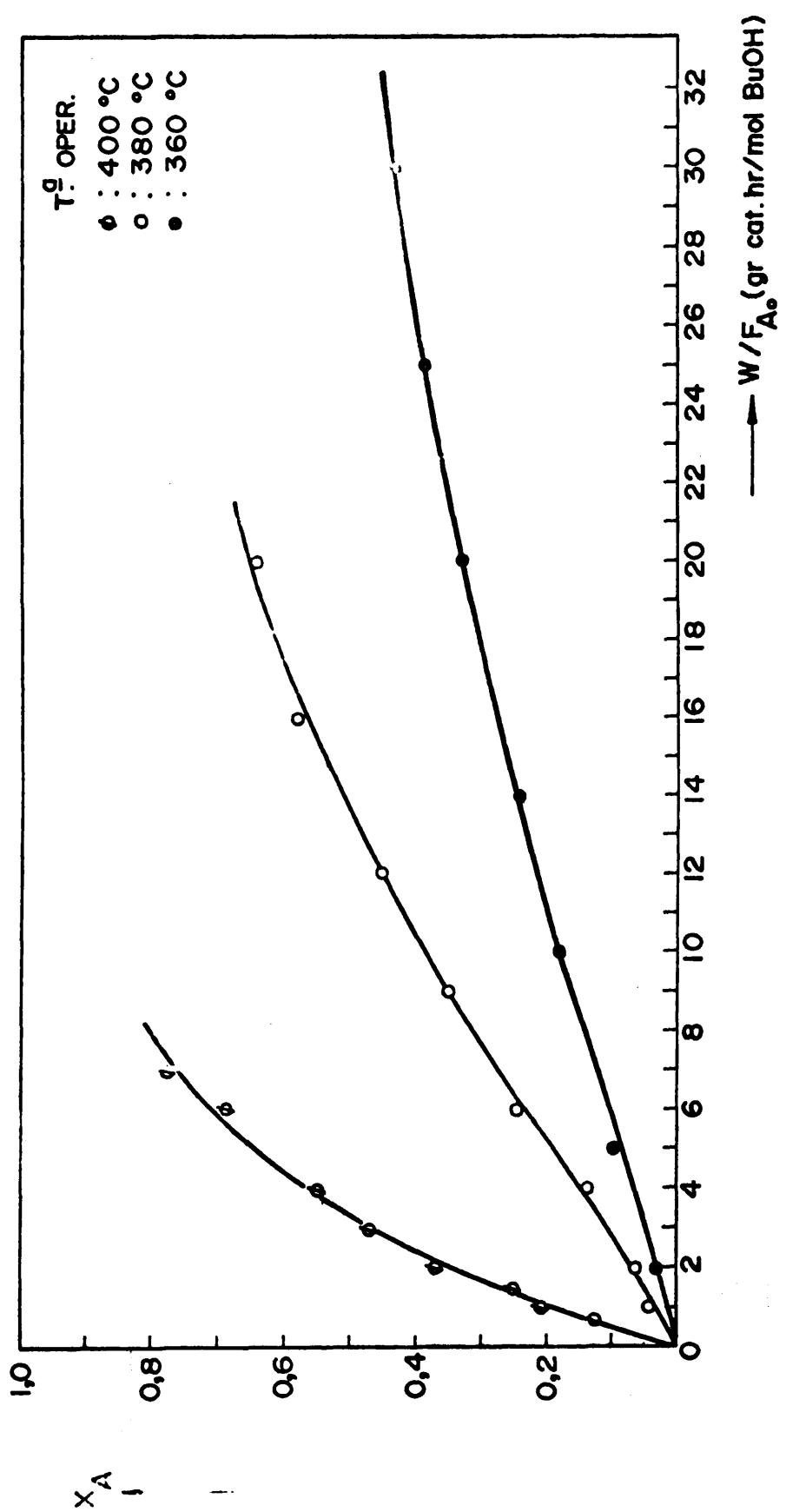


FIG. 25. - CONVERSION DE BUTANOL. vs. TIEMPO ESPACIAL A VARIAS TEMPERATURAS

a 16 y en las figuras 30 - 35. Estos datos resultan de con  
siderar que

$$n_A = \frac{N_A}{N_{Ao}} \quad n_M = \frac{N_M}{N_{Ao}} \quad n_N = \frac{N_N}{N_{Ao}} \quad n_P = \frac{N_P}{N_{Ao}} \quad 61$$

y al mismo tiempo se complementan con los de la figura 29,  
teniendo en cuenta la definición de conversión.

TABLA 14

Datos de conversión total y de distribución de productos  
a la temperatura de 360°C

$W/F_{Ao}$	$X_A$	$n_A$	$n_M$	$n_N$	$n_P$
2	0,030	0,970	0,010	0,005	0,010
5	0,095	0,905	0,013	0,014	0,055
10	0,178	0,822	0,013	0,023	0,120
14	0,240	0,760	0,012	0,027	0,174
20	0,330	0,670	0,010	0,035	0,250
25	0,385	0,615	0,010	0,042	0,291
30	0,427	0,573	0,010	0,045	0,327

TABLA 15

Datos de conversión total y de distribución de productos a la temperatura de 380°C

$W/F_{A0}$	$X_A$	$n_A$	$n_M$	$n_N$	$n_P$
1	0,040	0,960	0,015	0,005	0,015
2	0,058	0,942	0,020	0,010	0,020
4	0,135	0,865	0,020	0,013	0,090
6	0,245	0,755	0,020	0,023	0,180
9	0,350	0,650	0,020	0,028	0,275
12	0,452	0,548	0,017	0,037	0,360
16	0,578	0,422	0,018	0,040	0,480
20	0,640	0,360	0,015	0,040	0,545

TABLA 16

Datos de conversión total y de distribución de productos a la temperatura de 400°C

$W/F_{A0}$	$X_A$	$n_A$	$n_M$	$n_N$	$n_P$
0,7	0,123	0,877	0,033	0,005	0,080
1,0	0,205	0,795	0,040	0,005	0,155
1,5	0,250	0,750	0,037	0,010	0,193
2,0	0,365	0,635	0,040	0,005	0,315
3,0	0,470	0,530	0,035	0,010	0,415
4,0	0,548	0,452	0,030	0,010	0,498
6,0	0,688	0,312	0,025	0,015	0,633
7,0	0,777	0,223	0,020	0,015	0,727

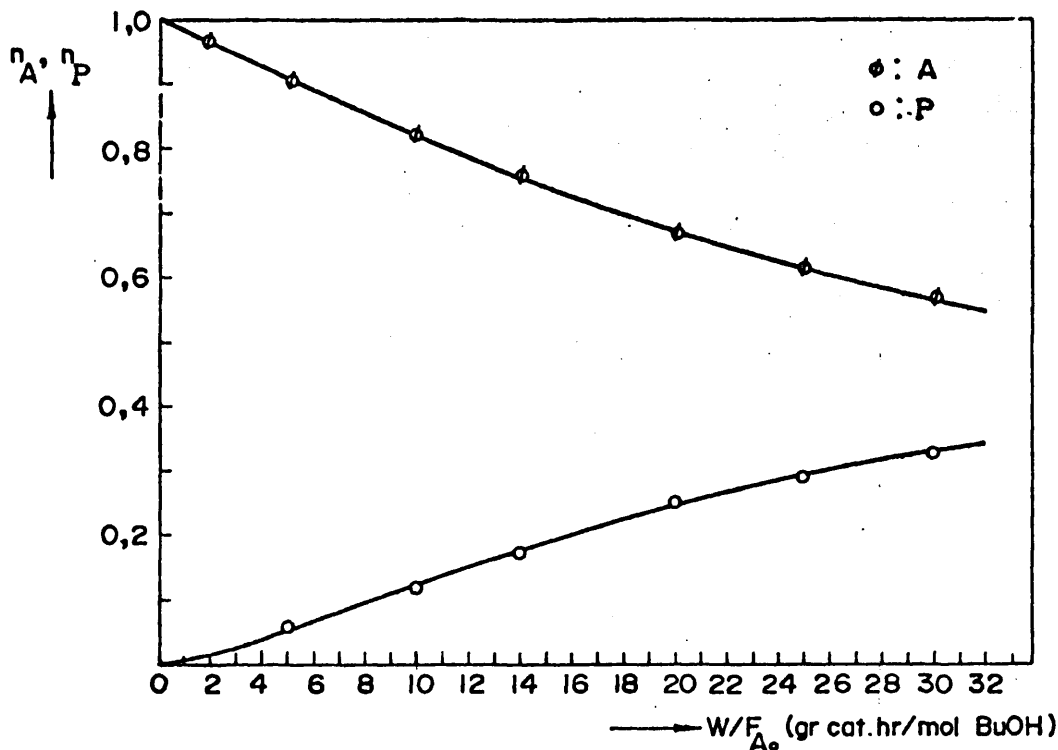


FIG.30.- REPRESENTACION DE LA DISTRIBUCION DE LOS PRODUCTOS BUTANOL Y BUTIRONITRILLO vs. EL TIEMPO ESPACIAL (T<sup>o</sup> OPERACION = 360 °C)

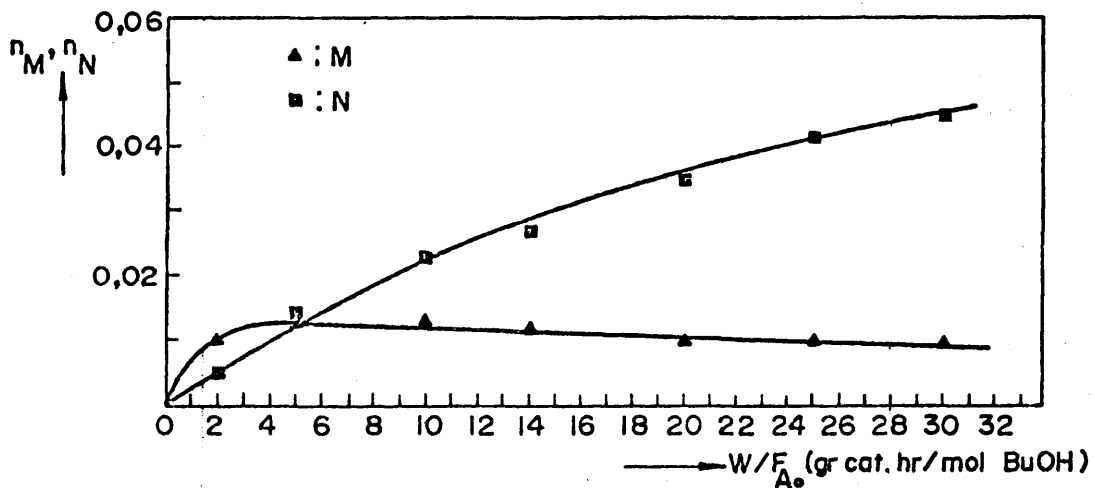


FIG.31.- REPRESENTACION DE LA DISTRIBUCION DE LOS PRODUCTOS BUTIRALDEHIDO Y BASE DE SCHIFF vs. EL TIEMPO ESPACIAL (T<sup>o</sup> OPERACION = 360 °C)

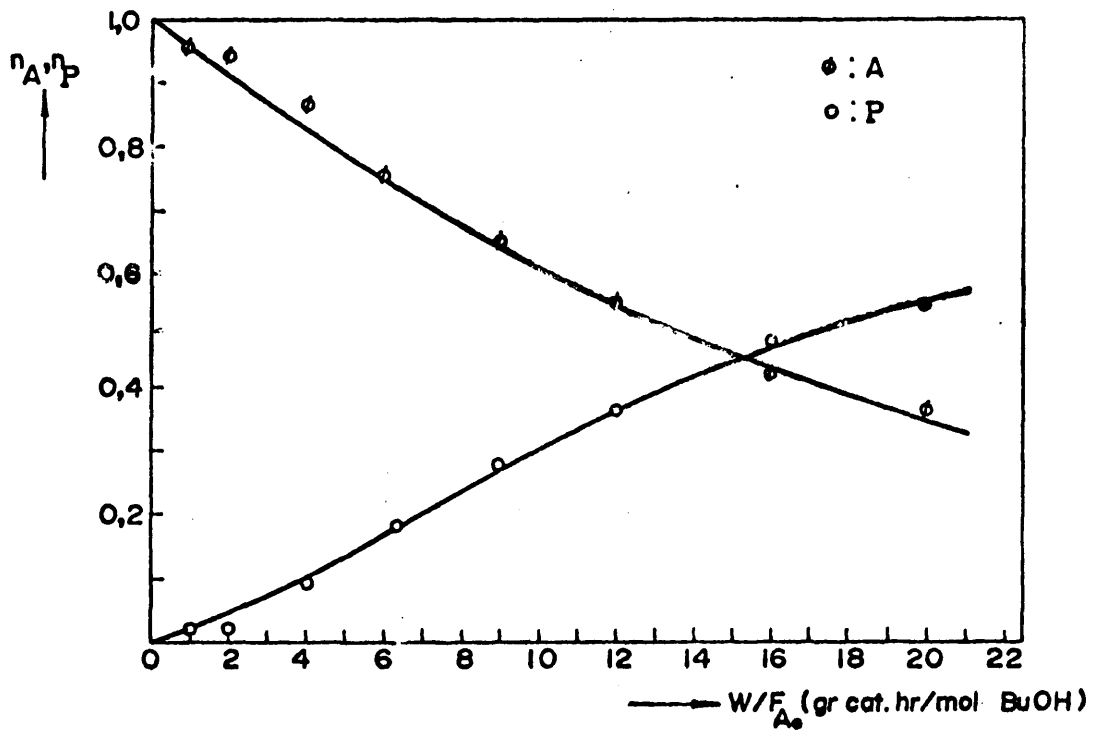


FIG. 32.- REPRESENTACION DE LA DISTRIBUCION DE LOS PRODUCTOS BUTANOL Y BUTIRONITRILLO vs. EL TIEMPO ESPACIAL ( T<sup>o</sup> OPERACION = 380 °C )

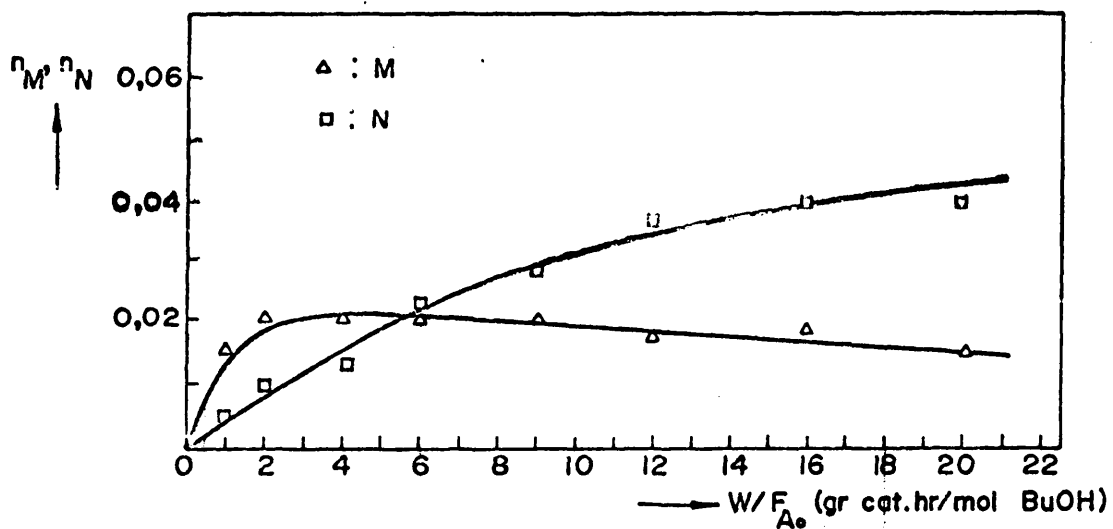


FIG. 33.- REPRESENTACION DE LA DISTRIBUCION DE LOS PRODUCTOS BUTIRONITRILLO Y BASE DE SCHIFF CON EL TIEMPO ESPACIAL ( T<sup>o</sup> OPERACION = 380 °C )

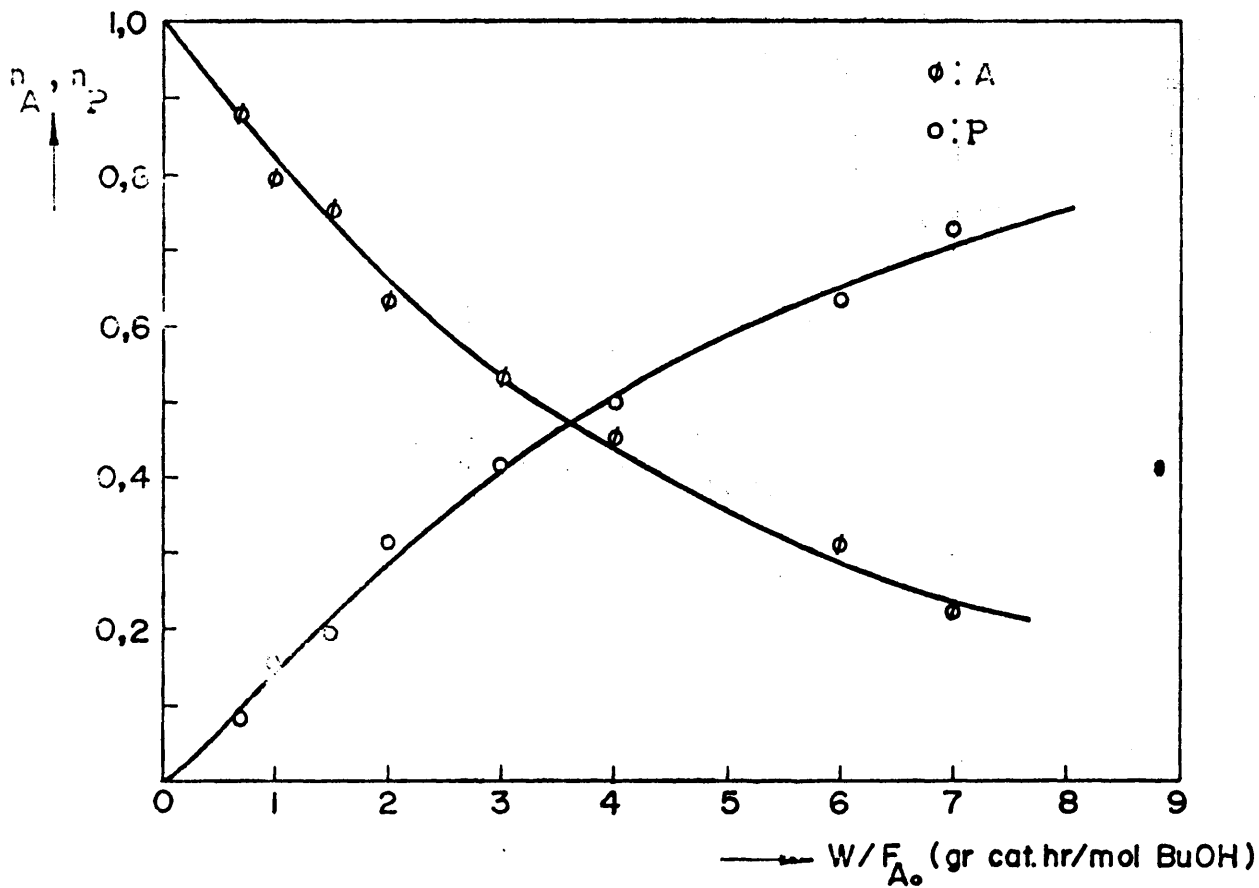


FIG. 34.- REPRESENTACION DE LA DISTRIBUCION DE LOS PRODUCTOS BUTANOL Y BUTIRONITRILLO vs. EL TIEMPO ESPACIAL (T<sup>o</sup> OPERACION = 400 °C )

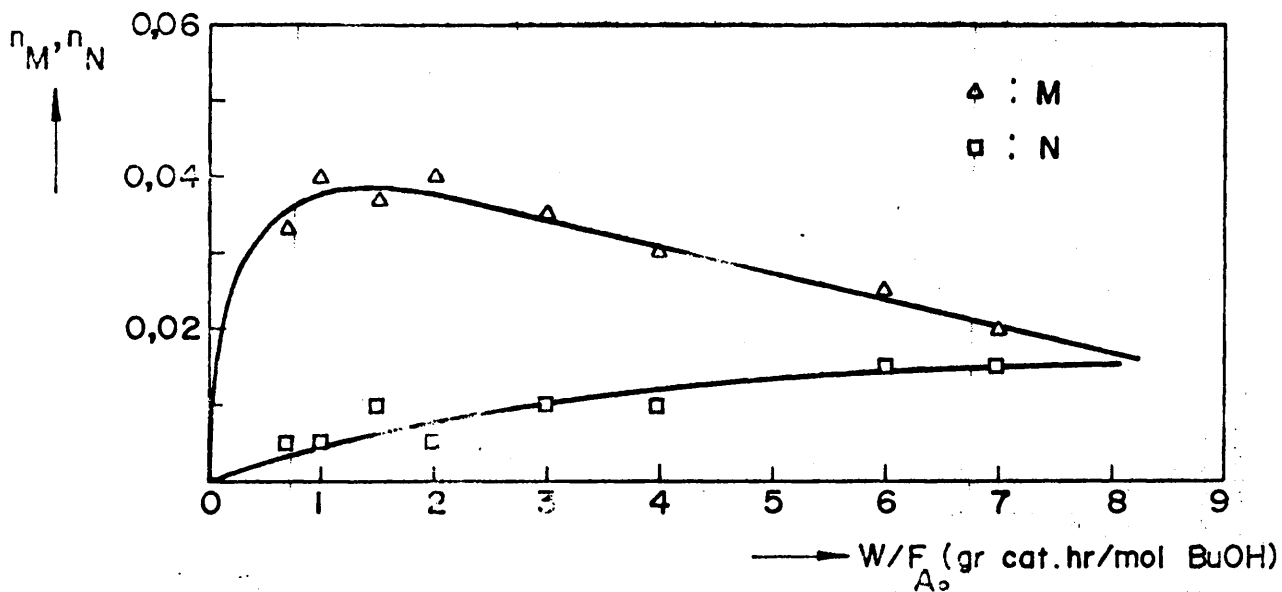


FIG. 35.- REPRESENTACION DE LA DISTRIBUCION DE LOS PRODUCTOS BUTIRALDEHIDO Y BASE DE SCHIFF vs. EL TIEMPO ESPACIAL (T<sup>o</sup> OPERACION = 400 °C )

### 5.3.2. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

La interpretación de los resultados obtenidos en el reactor integral se efectuó comprobando si se ajustaban a las ecuaciones de velocidad propuestas en 5.3.1.6., según el esquema de reacciones deducido del proceso en reactor diferencial.

A continuación se expone el camino seguido en dicha interpretación de datos.

#### 5.4.2.1. Cálculo de las velocidades de reacción.

En el presente estudio, las velocidades de reacción respecto a los componentes butanol, base de Schiff y butironitrilo, se expresan como:

$$-r_A = - \frac{d N_A}{W dt'} \quad 62$$

$$r_N = \frac{d N_N}{W dt'} \quad 63$$

$$r_P = \frac{d N_P}{W dt'} \quad 64$$

Un balance de materia indica que los valores de las velocidades de reacción se pueden obtener transformando estas expresiones en otras equivalentes, como son:

$$-r_A = - \frac{d n_A}{d (W/F_{A0})} \quad 65$$

$$r_N = \frac{d n_N}{d (W/F_{A0})} \quad 66$$

$$r_P = \frac{d n_P}{d (W/F_{A0})} \quad 67$$

donde  $n_i$  representa el cociente  $N_i/N_{A0}$ , como ya se indicó anteriormente.

Para calcular estas velocidades de reacción, se ajustaron por el método de mínimos cuadrados las curvas de distribución de estos productos respecto al tiempo espacial,  $W/F_{A0}$ , de las figuras 30-35, a ecuaciones del tipo

$$n_i = a + b (W/F_{A0}) + c (W/F_{A0})^2 + d (W/F_{A0})^3 \quad 68$$

mediante un programa de cálculo que proporciona los coeficientes de estas funciones, el coeficiente de correlación y los valores teóricos calculados, ajustando los puntos da

dos a ecuaciones hasta el grado 20.

En la tabla 17 se dan los valores de los coeficientes a, b, c y d, obtenidos para las nueve curvas.

Derivando las ecuaciones 68, para los valores de  $W/F_{A0}$  estudiados a cada temperatura, se calcularon las velocidades de reacción que se muestran en la tabla 18.

TABLA 17

Coeficientes de las ecuaciones de ajuste a las curvas de distribución de los productos de reacción A, N y P.

Tª OPERAC. (°C)		$n_A$	$n_N$	$n_P$
360	a	1,00198	$-1,2435 \cdot 10^{-4}$	$-5,0091 \cdot 10^{-3}$
	b	$-1,9752 \cdot 10^{-2}$	$2,7902 \cdot 10^{-3}$	$1,1965 \cdot 10^{-2}$
	c	$1,3415 \cdot 10^{-4}$	$-6,1679 \cdot 10^{-5}$	$1,4460 \cdot 10^{-4}$
	d	$1,4687 \cdot 10^{-6}$	$6,5085 \cdot 10^{-7}$	$-5,6659 \cdot 10^{-6}$
380	a	1,00283	$-2,0396 \cdot 10^{-4}$	$-3,3929 \cdot 10^{-3}$
	d	$-4,6335 \cdot 10^{-2}$	$4,5793 \cdot 10^{-3}$	$2,3219 \cdot 10^{-2}$
	c	$6,5365 \cdot 10^{-4}$	$-1,7283 \cdot 10^{-4}$	$1,1926 \cdot 10^{-3}$
	d	$1,1106 \cdot 10^{-6}$	$2,6316 \cdot 10^{-6}$	$-4,9197 \cdot 10^{-5}$
400	a	1,00114	$1,2597 \cdot 10^{-4}$	$-1,0352 \cdot 10^{-2}$
	b	$-2,0492 \cdot 10^{-1}$	$4,9306 \cdot 10^{-3}$	$1,6924 \cdot 10^{-1}$
	c	$1,0492 \cdot 10^{-2}$	$-6,1345 \cdot 10^{-4}$	$-1,0720 \cdot 10^{-2}$
	d	$-6,6699 \cdot 10^{-4}$	$3,0065 \cdot 10^{-5}$	$1,7230 \cdot 10^{-4}$

TABLA 18

Valores de las velocidades de reacción de butanol, base de Schiff y butironitrilo para distintas relaciones  $W/F_{A0}$  a las temperaturas estudiadas.

$T^{\circ} 360^{\circ}C$

$W/F_{A0}$	2	5	10	14	20	25	30
$-r_A$	0,0176	0,0177	0,0155	0,0135	0,0122	0,0098	0,0090
$r_N$	0,0024	0,0022	0,0018	0,0014	0,0011	0,0010	0,0010
$r_P$	0,0122	0,0150	0,0130	0,0125	0,0105	0,0090	0,0080

$T^{\circ} 380^{\circ}C$

$W/F_{A0}$	1	2	4	6	9	12	16	20
$-r_A$	0,045	0,044	0,042	0,036	0,031	0,028	0,023	0,015
$r_N$	0,0041	0,0040	0,0033	0,0029	0,0019	0,0016	0,0009	0,0008
$r_P$	0,025	0,034	0,036	0,036	0,029	0,026	0,022	0,016

$T^{\circ} 400^{\circ}C$

$W/F_{A0}$	0,7	1	1,5	2	3	4	6	7
$-r_A$	0,187	0,168	0,158	0,138	0,105	0,089	0,054	0,042
$r_N$	0,0046	0,0044	0,0032	0,0027	0,0021	0,0015	0,0009	0,0006
$r_P$	0,148	0,152	0,149	0,136	0,111	0,088	0,057	0,050

#### 5.4.2.2. Cálculo de las constantes cinéticas.

Las ecuaciones cinéticas deducidas al estudiar el proceso en reactor diferencial son aplicables en el presente estudio en reactor integral, definiendo la velocidad de reacción de cada compuesto como se ha indicado en el apartado anterior. Así pues, para el cálculo de las constantes de velocidad de reacción se tomaron como base las ecuaciones ya expuestas, 44, 48, 50 y 51.

El proceso seguido para el cálculo de las constantes de velocidad,  $k_1$ ,  $k_2$ , y  $k_3$ , ha sido el mismo que el seguido en la interpretación de datos en reactor diferencial.

Para cada temperatura se partió de las ecuaciones 51 y 50, ya que estas incluyen solamente una constante de velocidad de reacción cada una,  $k_2$  y  $k_3$ , respectivamente. Estas dos constantes se obtuvieron introduciendo en dichas ecuaciones los distintos valores de  $r_p$  y  $r_N$  (calculados a partir de las curvas de  $n_p$  y  $r_N$  vs.  $W/F_{A0}$ , respectivamente) y los correspondientes de  $p_A$ ,  $p_B$  y  $p_M$ .

Las presiones parciales se obtuvieron a partir de la presión total y de las fracciones molares respectivas, teniendo en cuenta que en la reacción se produce un aumento del número de moles. En la tabla 19 se dan los valores de las presiones parciales de butanol, amoniaco y butiraldehi-

TABLA 19

Presiones parciales de butanol, amoniaco y butiraldehido a las temperaturas estudiadas.

Tª 360°C

W/F <sub>Ao</sub>	2	5	10	14	20	25	30
PA	0,2220	0,2050	0,1765	0,1596	0,1378	0,1233	0,1157
PB	0,6850	0,6500	0,6166	0,5893	0,5564	0,5337	0,5156
PM	0,0024	0,0028	0,0027	0,0026	0,0024	0,0022	0,0022

Tª 380°C

W/F <sub>Ao</sub>	1	2	4	6	9	12	16	20
PA	0,2205	0,2058	0,1819	0,1624	0,1320	0,1085	0,0863	0,0705
PB	0,6803	0,6560	0,6206	0,5948	0,5461	0,5048	0,4620	0,4324
PM	0,0028	0,0040	0,0043	0,0042	0,0038	0,0033	0,0035	0,0025

Tª 400°C

W/F <sub>Ao</sub>	0,7	1	1,5	2	3	4	6	7
PA	0,1965	0,1760	0,1538	0,1320	0,1054	0,0815	0,0533	0,0466
PB	0,6363	0,6107	0,5765	0,5425	0,4917	0,4547	0,4047	0,3878
PM	0,0070	0,0081	0,0074	0,0080	0,0068	0,0059	0,0047	0,0038

do para cada uno de los experimentos realizados.

En las figuras 36 - 41 se han representado los valores de  $r_P$  y  $r_N$  frente a los productos  $p_A p_B$  y  $p_M p_B$ , respectivamente. En todos los casos los puntos resultantes pueden ajustarse a rectas que pasan por el origen de coordenadas. Las pendientes de estas seis rectas proporcionan los valores de  $k_2$  y  $k_3$  a las tres temperaturas estudiadas.

Los valores de la constante  $k_1$  se determinaron haciendo uso de la ecuación 44. Para ello se representaron las magnitudes de la diferencia  $(-r_A - k_3 p_A p_B)$ , frente a cada valor de  $p_A$ , introduciendo los valores calculados para  $k_3$ , así como los de  $(-r_A)$ ,  $p_A$  y  $p_B$  de las tablas. Los resultados se muestran en las figuras 42 - 44, obteniéndose rectas que pasan por el origen de coordenadas y cuyas pendientes son las tres magnitudes de  $k_1$  a las tres temperaturas.

En la tabla 20 se dan los resultados obtenidos a cada temperatura

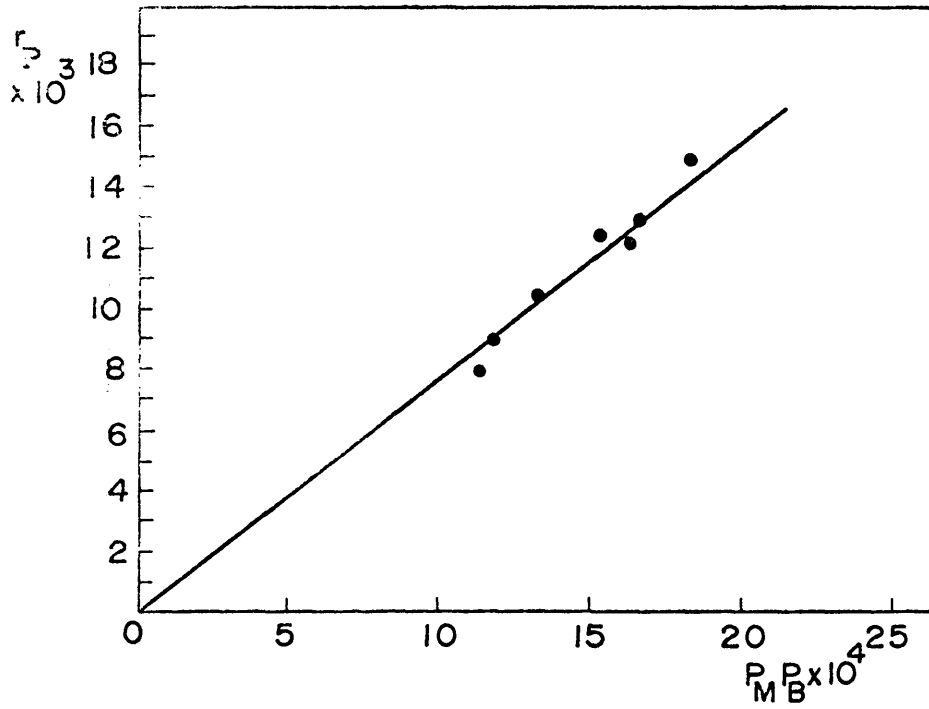


FIG.36.- REPRESENTACION DE LA ECUACION  $r_p = k_2 \frac{P_P}{P_M} \frac{P_B}{P_B}$ . CALCULO DE LA CONSTANTE  $k_2$  A 360°C

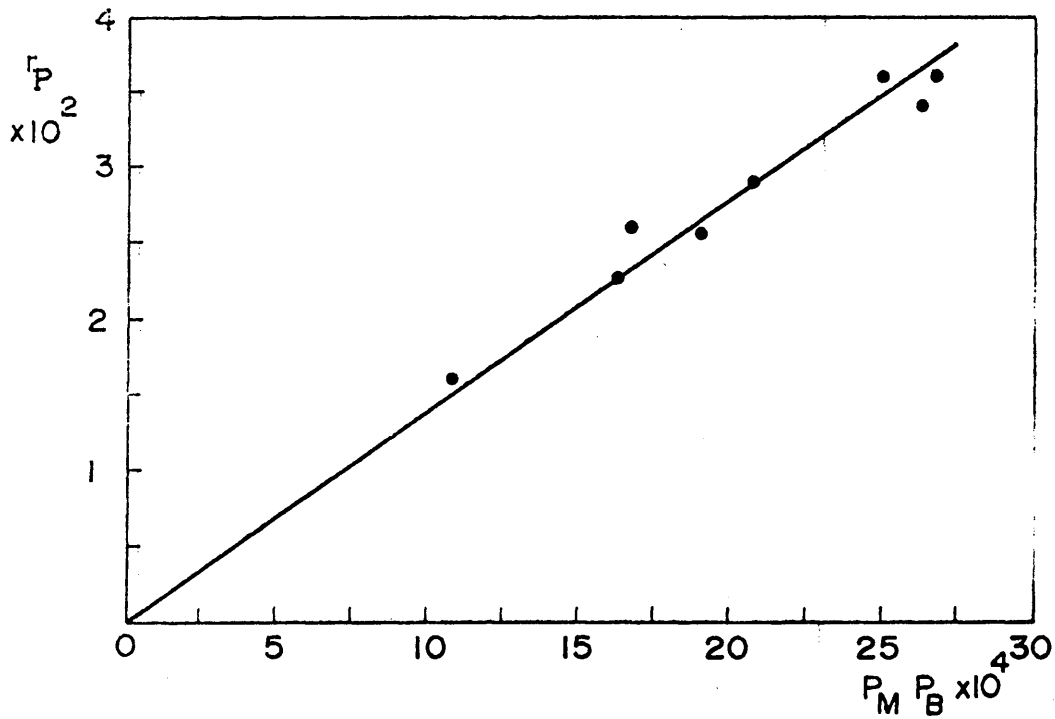


FIG.37.- REPRESENTACION DE LA ECUACION  $r_p = k_2 \frac{P_P}{P_M} \frac{P_B}{P_B}$ . CALCULO DE LA CONSTANTE  $k_2$  A 380°C

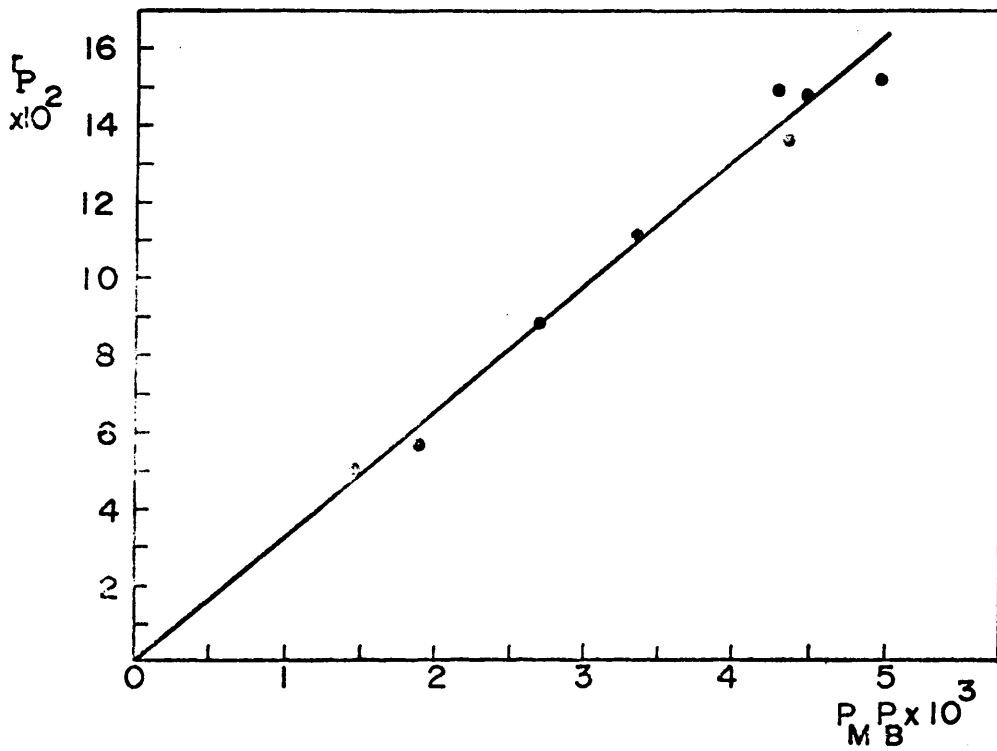


FIG. 38.- REPRESENTACION DE LA ECUACION  $r_P = k_2 \frac{P_A P_B}{M B}$ . CALCULO DE LA CONSTANTE  $k_2$  A 400°C.

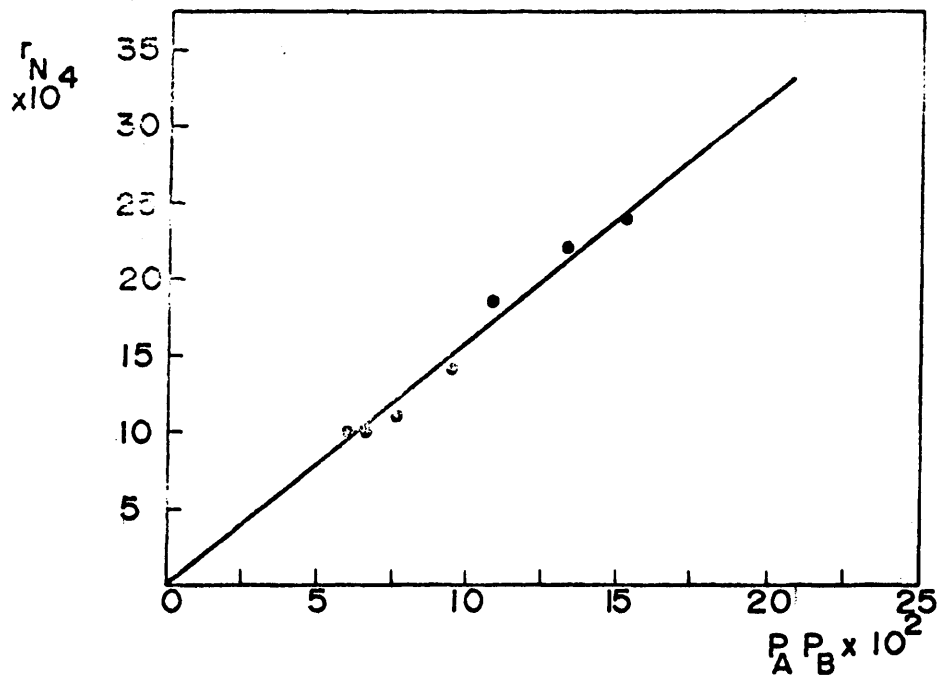


FIG. 39.- REPRESENTACION DE LA ECUACION  $r_N = k_3 \frac{P_A P_B}{A B}$ . CALCULO DE LA CONSTANTE  $k_3$  A 360°C.

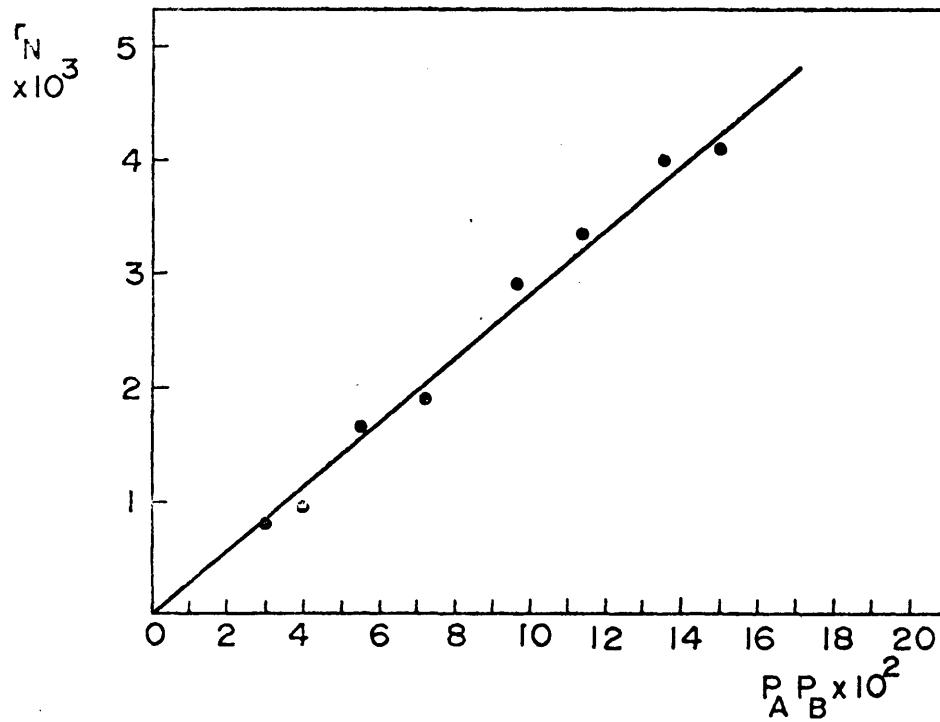


FIG. 40.- REPRESENTACION DE LA ECUACION  $r_N = k_3 \frac{P_A P_B}{P_A^3 P_B}$ . CALCULO DE LA CONSTANTE  $k_3$  A 380 °C.

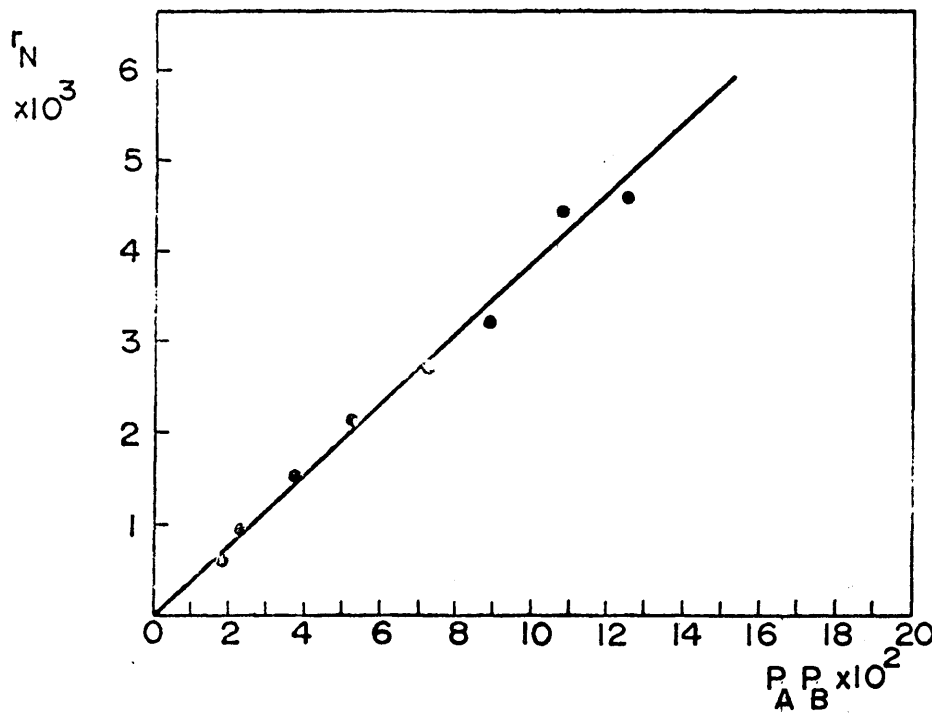


FIG. 41.- REPRESENTACION DE LA ECUACION  $r_N = k_3 \frac{P_A P_B}{P_A^3 P_B}$ . CALCULO DE LA CONSTANTE  $k_3$  A 400 °C.

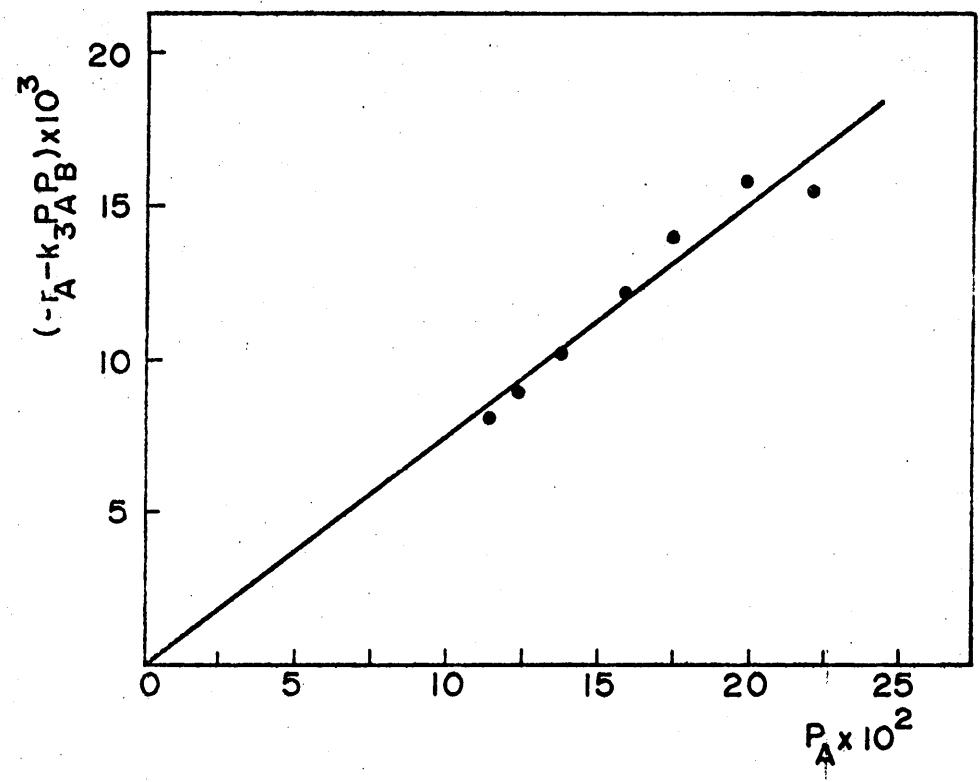


FIG.42.- REPRESENTACION DE LA ECUACION  $(-r_A - k_3 P_A P_B) = k_1 P_A$ .  
CALCULO DE LA CONSTANTE  $k_1$  A 360°C.

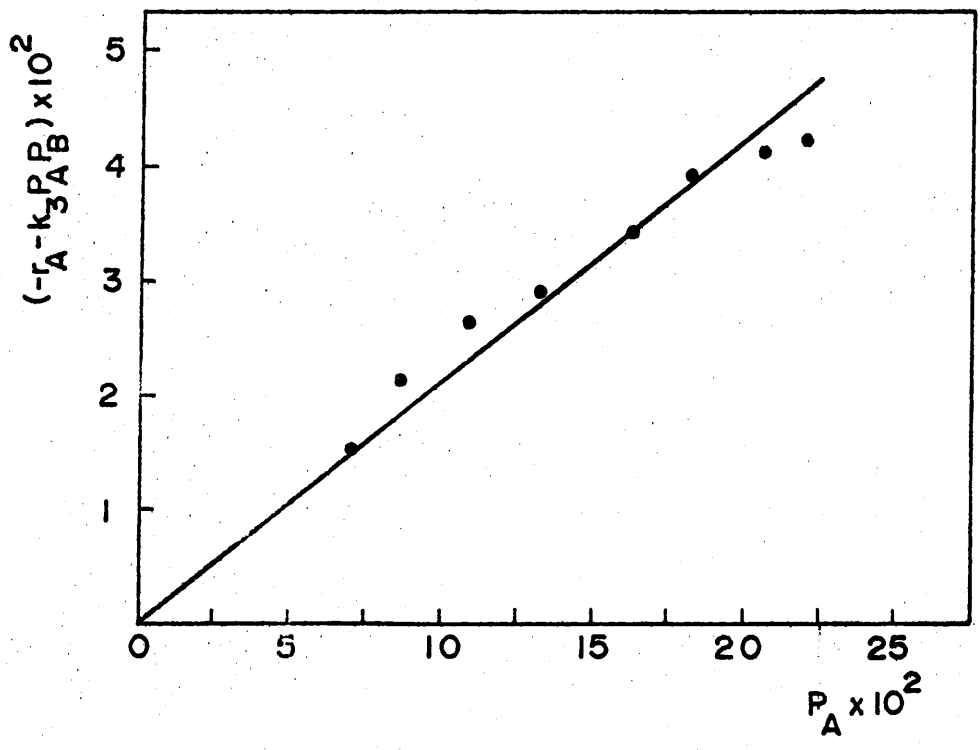


FIG.43.- REPRESENTACION DE LA ECUACION  $(-r_A - k_3 P_A P_B) = k_1 P_A$ .  
CALCULO DE LA CONSTANTE  $k_1$  A 380°C

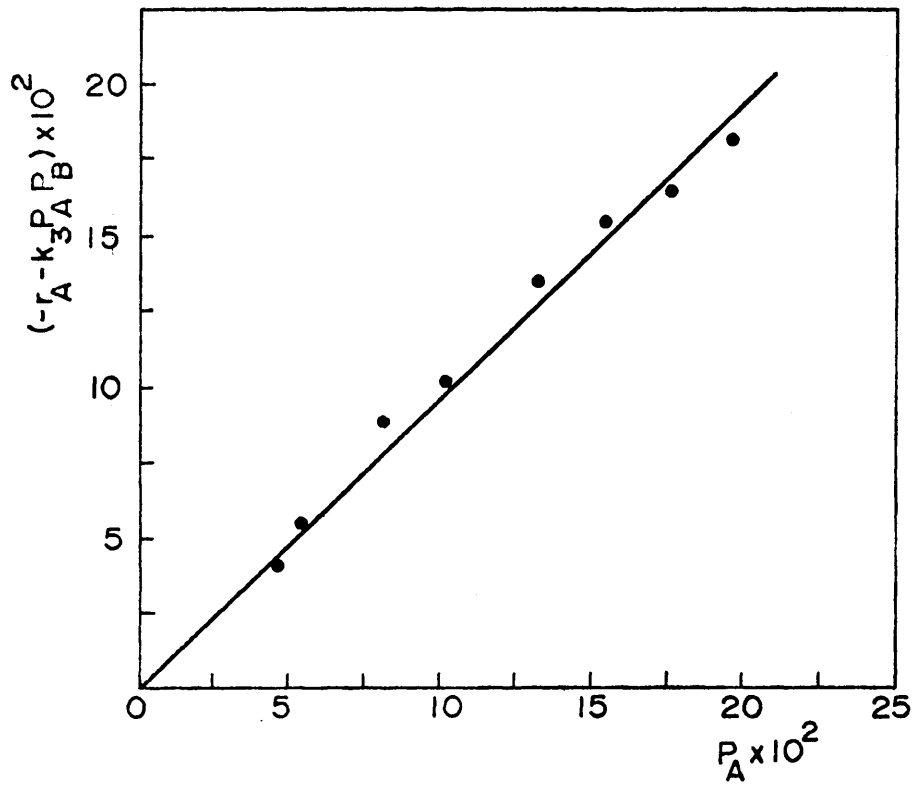


FIG. 44.- REPRESENTACION DE LA ECUACION  $(-r_A - k_3 P_A P_B) = k_1 P_A$ .  
CALCULO DE LA CONSTANTE  $k_1$  A 400 °C.

TABLA 20

Valores de las constantes cinéticas obtenidas para las temperaturas estudiadas.

Tª OPE- RACION (°C)	$k_1$ $\left(\frac{\text{mol BuOH}}{\text{gr cat}\cdot\text{hr}\cdot\text{atm}}\right)$	$k_2$ $\left(\frac{\text{mol BuOH}}{\text{gr cat}\cdot\text{hr}\cdot\text{atm}^2}\right)$	$k_3$ $\left(\frac{\text{mol BuOH}}{\text{gr cat}\cdot\text{hr}\cdot\text{atm}^2}\right)$
360	0,07	7,8	0,016
380	0,21	13,9	0,028
400	0,97	32,6	0,039

Comprobación de los valores de las constantes.-

La ecuación 48, que no se había utilizado en el cálculo de las constantes, se empleó para la comprobación de los valores obtenidos.

Igual que las otras velocidades de reacción,  $r_M$  puede obtenerse, en la práctica, mediante la expresión

$$r_M = \frac{d n_M}{d (W/F_{A_0})} \quad 69$$

donde  $n_M$  representa el cociente  $N_M/N_{A_0}$ . Es decir,  $r_M$ , para cada valor de  $W/F_{A_0}$ , es la pendiente de la curva de

distribución del producto M respecto a este factor, en cada punto.

Los distintos valores de  $n_M$  se calcularon despejando esta variable de la anterior ecuación e integrando la expresión resultante:

$$n_M = \int_0^{W/F_{A0}} r_M d(W/F_{A0}) \quad 70$$

la cual queda en la forma:

$$n_M = \int_0^{W/F_{A0}} (k_1 p_A - k_2 p_M p_B - k_3 p_A p_B) d(W/F_{A0}) \quad 71$$

al sustituir  $r_M$  por su expresión según la ecuación 48.

En la tabla 21 se muestran los valores de  $n_M$  calculados, al introducir en 71 los datos de  $W/F_{A0}$  y  $p_A, p_B, p_M$  y los obtenidos para  $k_1, k_2$  y  $k_3$ , así como los  $n_M$  experimentales.

#### 5.4.2.3. Determinación de las energías de activación.

La constante específica de velocidad está relaciona-

TABLA 21

Valores de  $n_M$  experimentales y calculados.

Tª 360°C

W/F <sub>Ao</sub>	2	5	10	14	20	25	30
$n_M$ exp.	0,010	0,013	0,013	0,012	0,010	0,010	0,010
$n_M$ calc	0,015	0,017	0,015	0,013	0,011	0,010	0,008

Tª 380°C

W/F <sub>Ao</sub>	1	2	4	6	9	12	18	20
$n_M$ exp.	0,015	0,020	0,020	0,020	0,020	0,017	0,018	0,015
$n_M$ calc	0,020	0,025	0,026	0,025	0,023	0,020	0,017	0,014

Tª 400°C

W/F <sub>Ao</sub>	0,7	1	1,5	2	3	4	6	7
$n_M$ exp.	0,033	0,040	0,037	0,040	0,035	0,030	0,025	0,020
$n_M$ calc	0,041	0,045	0,042	0,043	0,038	0,034	0,023	0,020

da con la temperatura mediante la ecuación de Arrhenius.

$$k = k_0 \exp (-E/RT) \quad 72$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad 73$$

La representación del logaritmo de las tres constantes específicas de velocidad frente al inverso de la temperatura se muestran en las figuras 45 - 47. Aunque las rectas se han obtenido con tres valores solamente de cada constante, cada uno de éstos se obtuvo con diversos puntos experimentales.

A partir de las pendientes de las tres rectas se obtuvieron los valores de las energías de activación correspondientes

$$E_1 = 51,1 \text{ kcal/mol} \quad 74$$

$$E_2 = 29,5 \quad " \quad 75$$

$$E_3 = 16,0 \quad " \quad 76$$

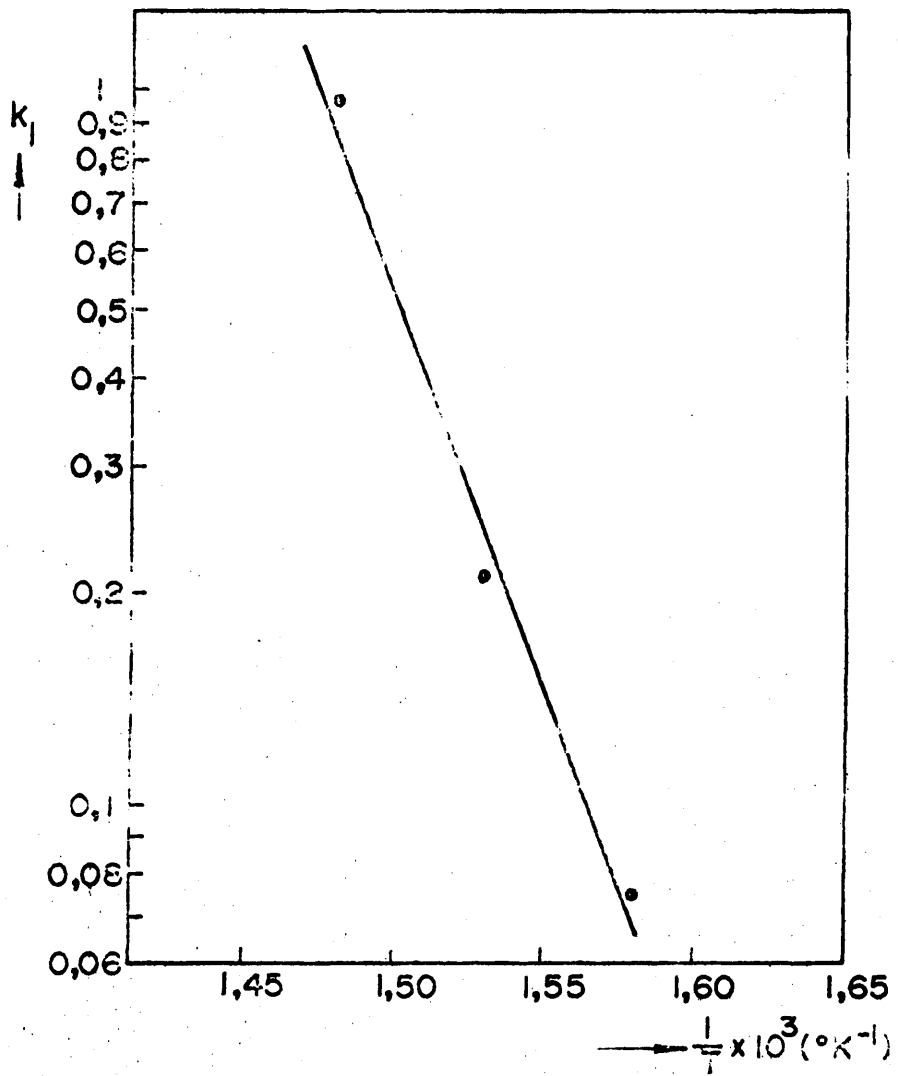


FIG. 45 .-REPRESENTACION DE LA CONSTANTE ESPECIFICA DE VELOCIDAD  $k_1$  vs. EL INVERSO DE LA TEMPERATURA.

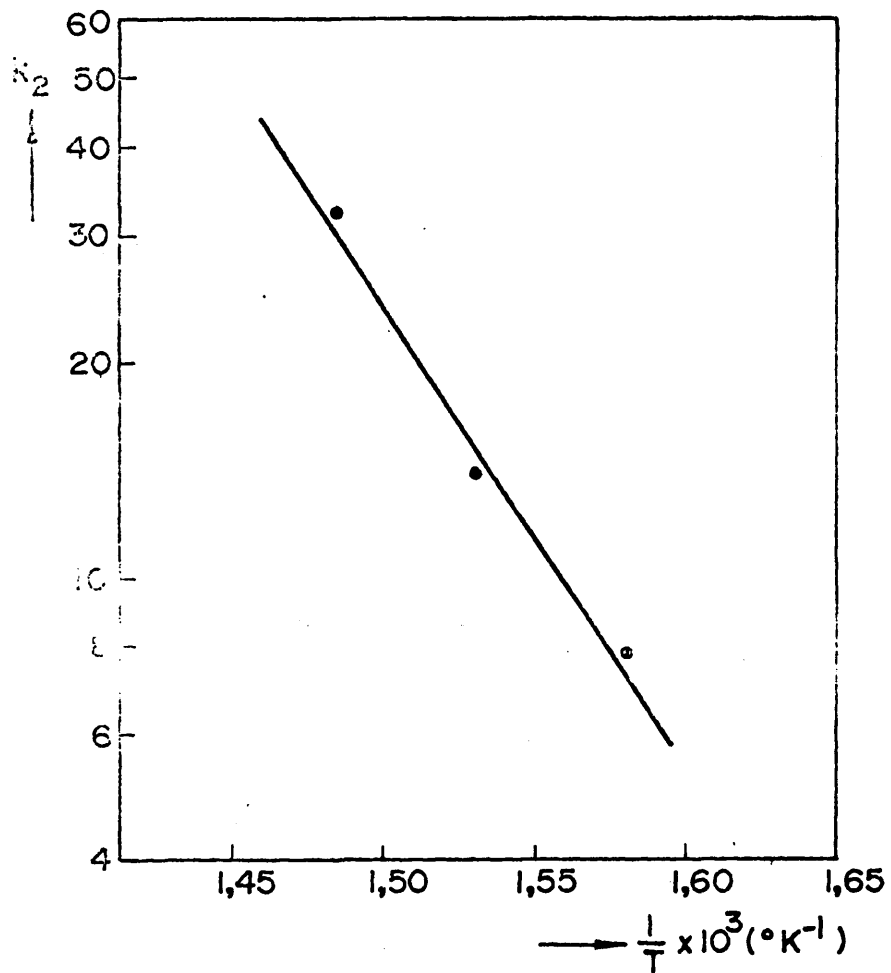


FIG. 46.- REPRESENTACION DE LA CONSTANTE ESPECIFICA DE VELOCIDAD  $k_2$  vs. EL INVERSO DE LA TEMPERATURA.

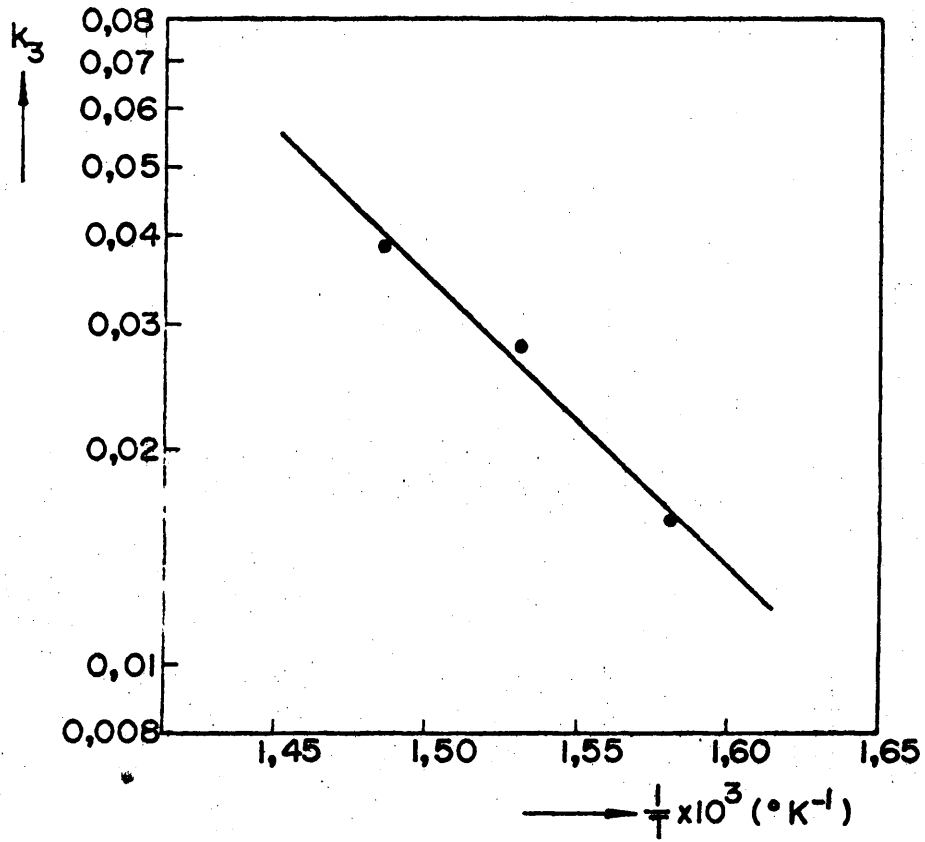


FIG. 47.- REPRESENTACION DE LA CONSTANTE ESPECIFICA DE VELOCIDAD  $k_3$  vs. EL INVERSO DE LA TEMPERATURA.

## 5.5. MECANISMO DE LA REACCION DE SINTESIS DE BUTIRONITRILLO

### 5.5.1. COMPARACION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.

En la tabla 22 se muestran, en síntesis, los resultados obtenidos al estudiar la reacción de obtención de butironitrilo a partir de butanol y amoniaco a la temperatura de 380°C.

En esta tabla se indica los distintos tipos de estudios realizados: primeramente el de las etapas independientes o parciales del proceso y posteriormente el proceso global en conjunto, tanto en reactor diferencial como en reactor integral.

Por un lado, se obtuvieron y se aplicaron en el análisis de datos las mismas ecuaciones cinéticas empíricas en ambos tipos de reactores.

Respecto a los valores de las constantes específicas de velocidad, un estudio comparativo indica lo siguiente:

- a) De los tres valores obtenidos de la constante específica de velocidad  $k_1$ , los dos deducidos con reactor diferencial discrepan en un 16%. El valor obtenido con reactor integral es mayor que los anteriores y la discrepancia

TABLA 22

Comparación de resultados ( $T^a=380^{\circ}\text{C}$ )

TIPO DE ESTUDIO	ETAPAS DEL PROCESO	ECUACIONES CINÉTICAS	VALORES DE LAS CONSTANTES	React. difer.	React. integ.
Etapas independientes (r, difere.	$\text{BuOH} \longrightarrow \text{PrCHO} + \text{H}_2$	$-r_A = k_1 P_A$ $-r_M = k_2 P_M P_B$	$k_1 = 0,183$ $k_2 = 0,32$ $k_4 = \text{muy grande}$		
	$\text{PrCHO} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{PrCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$				
	$\text{BuOH} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{BuNH}_2 + \text{H}_2\text{O}$				
	$\text{PrCHO} + \text{BuNH}_2 \longrightarrow \text{PrCH} = \text{NBu} + \text{H}_2\text{O}$				
Proceso		$-r_A = k_1 P_A + k_3 P_A P_B$ $r_p = k_2 P_M P_B$ $r_M = k_1 P_A - k_2 P_M P_B - k_3 P_A P_B$ $r_N = k_3 P_A P_B$		$k_1$	0,154
				$k_2$	13,5
Glob.				$k_3$	0,027
bal.					0,028

cia respecto a un valor medio de aquellos es del 25%.

b) Los valores de  $k_2$  obtenidos mediante el estudio del proceso global son prácticamente iguales con ambos tipos de reactores (menos del 2% de diferencia). Sin embargo, el valor 0,32 obtenido a partir del estudio del paso de butiraldehído a butironitrilo, independientemente del resto del proceso, en reactor diferencial, es muy inferior a aquellos dos valores.

Se pensó que la influencia de alguna de las etapas físicas de difusión (externa a través de la capa límite de gas a interna a través de los poros del catalizador) podía explicar tal discrepancia de valores, dependiendo de que se partiera de butiraldehído, en el estudio de la etapa parcial, o de butanol, en el estudio del proceso global, para el cual dichas etapas no eran controlantes de la velocidad de reacción en las condiciones de realización de los experimentos.

Para comprobarlo, primeramente se calculó el valor del coeficiente de transferencia de materia,  $k_g$ , del amoníaco y del butiraldehído en la mezcla de ambos, por el procedimiento que se cita en 1.5.2.1. Se efectuó el cálculo para las dos relaciones molares  $\text{PrCHO}/\text{NH}_3$  de alimentación 1:5 y 2:1, obteniéndose, respectivamente, los valores  $1,88 \cdot 10^4$  y  $2,42 \cdot 10^{-4}$  mol gr/cm<sup>2</sup>.sg.atm, los cuales indican que para

la reacción entre butiraldehído y amoniaco, en las condiciones experimentadas, la etapa de difusión externa es despreciable y no influirá en la velocidad de reacción.

A continuación, se calculó el factor de eficacia para esta reacción, mediante el tercer método citado en 1.5.2.2. tomando como valor de  $-r_M$  0,0525 molgr/gr cat.hr (tabla 9). Se dedujo que el factor de eficacia era igual a la unidad, por lo que en las condiciones experimentadas la difusión interna tampoco era la etapa controlante de la velocidad de reacción.

La explicación de la discrepancia de los valores de la constante  $k_2$  debe radicar, pues, en la diferencia, desde el punto de vista de la quimiadsorción de productos, entre ambas situaciones. En la formación de butironitrilo a partir de butiraldehído y amoniaco (estudio de esta etapa individual del proceso) ambos reactantes tienen primeramente que adsorberse en los centros activos del catalizador, para que puedan reaccionar. Sin embargo, cuando el proceso transcurre en su totalidad desde el principio (los reactantes iniciales son, ahora, butanol y amoniaco) el butiraldehído que se va formando está ya adsorbido en la superficie del catalizador y no tiene más que reaccionar con el amoniaco para transformarse en butironitrilo.

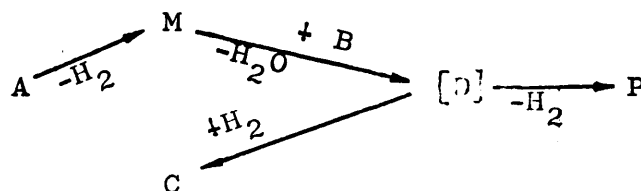
Así podía explicarse que, mientras que en el estudio

del proceso global, tanto con reactor diferencial como con reactor integral, se obtiene el mismo valor de la constante específica de velocidad  $k_2$ , en el análisis del paso que se ha denominado 2, aisladamente considerado, se obtenga un valor de  $k_2$  mucho menor, por controlar dicha reacción un proceso de quimiadsorción de reaccionantes.

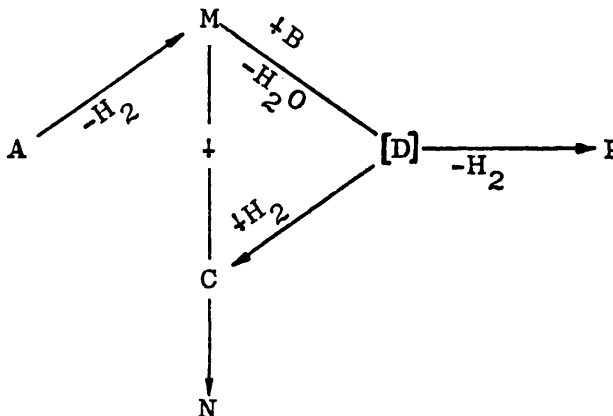
- c) El valor de la constante específica de velocidad  $k_3$  obtenido con reactor integral, es un 3,5% mayor que el obtenido con reactor diferencial.

### 5.5.2. SECUENCIA DE REACCIONES

Además del esquema de reacciones propuesto y aplicado en el presente trabajo (figura 23), podía haberse tomado en consideración la secuencia de reacciones que Kryukov y otros (33) postularon como más probable para la reacción entre un alcohol y amoniaco con formación de nitrilo y amina (apartado 1.1.6.). Esta secuencia, para el caso concreto de butanol y amoniaco se traduce en el siguiente esquema



Sin embargo, como dichos autores no detectaron la presencia de base de Schiff entre los productos de reacción, lo que ha quedado totalmente demostrado en esta investigación, este esquema habría que completarlo de la siguiente forma



para aplicarlo en la interpretación de los datos cinéticos obtenidos.

De acuerdo con este esquema de reacciones, las ecuaciones cinéticas que difieren de las deducidas en este trabajo son las siguientes

$$-r_A = k_1 P_A \quad 77$$

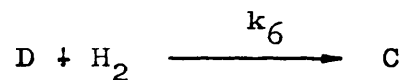
$$r_N = k_2 k_6 \frac{P_M P_B P_{H_2}}{k_5 + k_6 P_{H_2}} \quad 78$$

$$r_P = k_2 k_5 \frac{P_M P_B}{k_5 + k_6 P_{H_2}} \quad 79$$

onde  $k_5$  y  $k_6$  serían las constantes específicas de velocidad de las reacciones



y



respectivamente.

Para comprobar si los datos experimentales obtenidos se pueden interpretar mediante este otro esquema de reacciones, las ecuaciones 77 - 79 se han transformado en las siguientes

$$-r_A = k_1 p_A \quad 77$$

$$\frac{P_M P_B P_{H_2}}{r_N} = \frac{k_5}{k_2 k_6} + \frac{1}{k_2} P_{H_2} \quad 80$$

$$\frac{P_M P_B}{r_P} = \frac{1}{k_2} + \frac{k_6}{k_2 k_5} P_{H_2} \quad 81$$

y se han representado

$$-r_A \text{ frente a } p_A \text{ (figura 48)}$$

$$p_M p_B p_{H_2} / r_N \text{ frente a } p_{H_2} \text{ (figura 49)}$$

$$p_M p_B / r_P \text{ frente a } p_{H_2} \text{ (figura 50)}$$

La primera debía ser una recta de pendiente  $k_1$  que pasara por el origen de coordenadas y las otras dos, rectas de pendiente  $1/k_2$  y  $k_6/k_2k_5$  y ordenadas en el origen  $k_5/k_2k_6$  y  $1/k_2$ , respectivamente.

La discordancia de las representaciones obtenidas, respecto a lo que debía resultar, indica que esas ecuaciones cinéticas y como consecuencia el esquema de reacciones del que derivan, no son aplicables en la interpretación de los datos experimentales obtenidos.

La secuencia de reacciones que explica cómo transcurre el proceso es, pues, la que se dedujo y citó en el apartado 5.3.1.6.

De acuerdo con esto se puede afirmar que, en general, aquellos procesos de síntesis de butironitrilo que originen butilamina como subproducto, el nitrilo, producto princi-

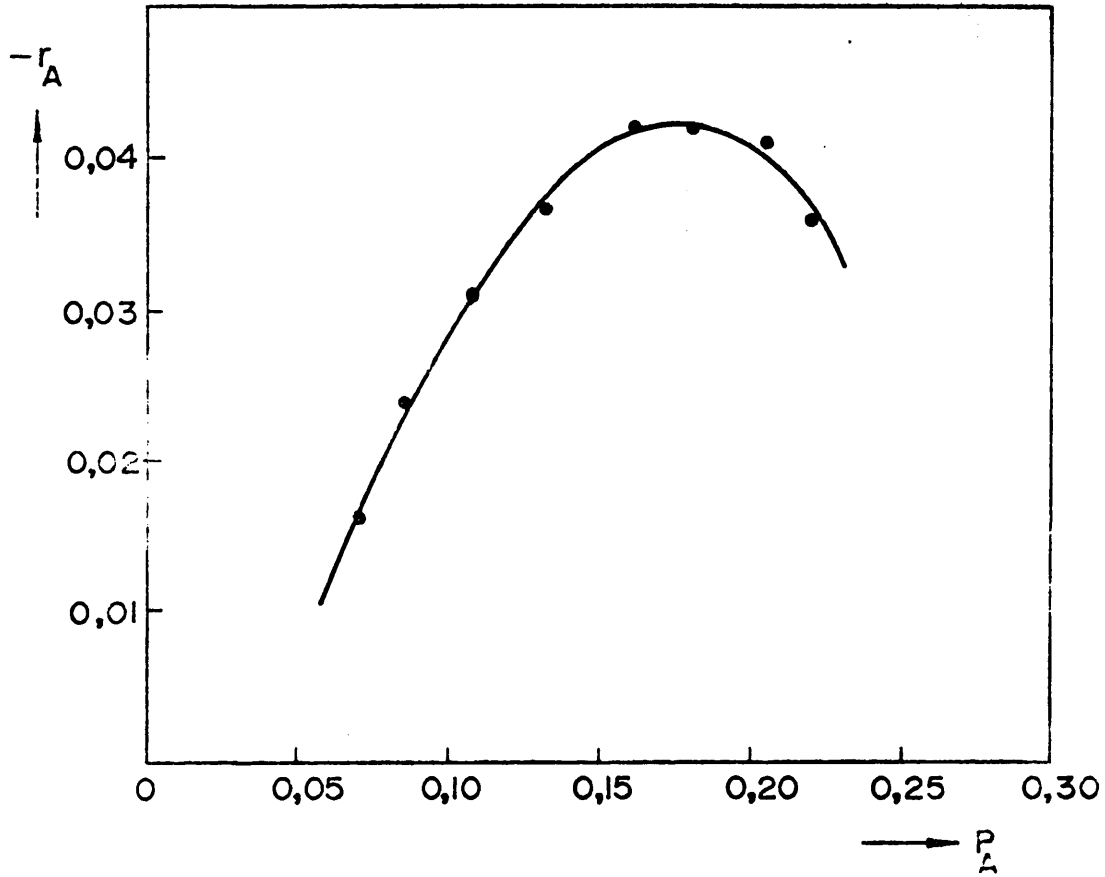


FIG. 48 .- REPRESENTACION DE LA ECUACION  $-r_A = k_1 P_A$

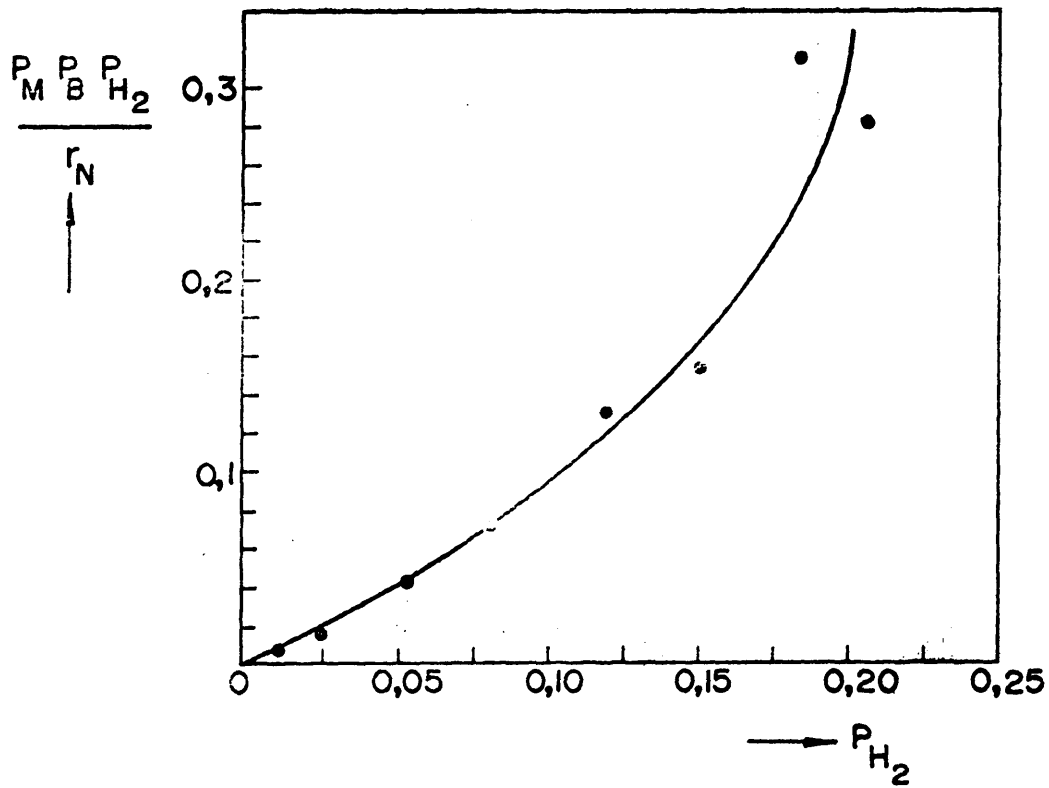


FIG. 49.- REPRESENTACION DE LA ECUACION

$$\frac{P_M P_B P_{H_2}}{r_N} = \frac{k_5}{k_2 k_6} + \frac{1}{k_2} P_{H_2}$$

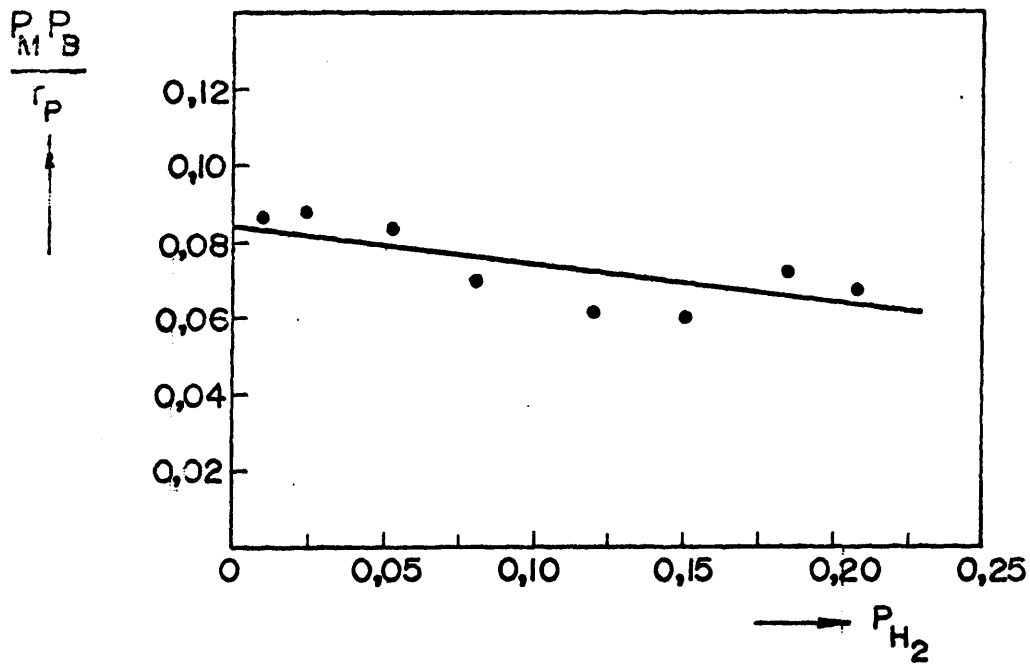
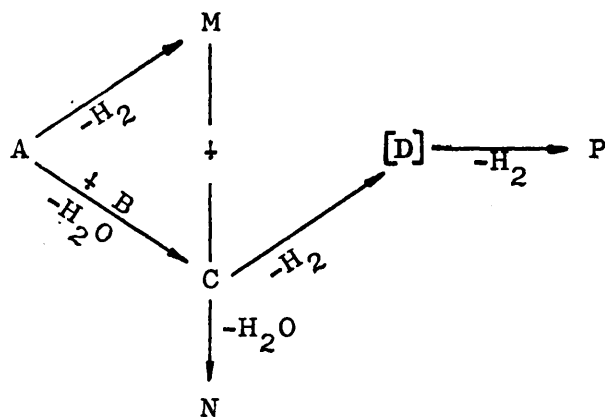


FIG. 50.- REPRESENTACION DE LA ECUACION

$$\frac{P_M P_B}{r_P} = \frac{1}{k_2} + \frac{k_6}{k_2 k_5} P_{H_2}$$

pal, no se formará a través de butiraldehido como paso intermedio, ya que la reacción entre la amina y el aldehido es mucho más rápida que la que da lugar a la formación del nitrilo y, por tanto, no sería posible la presencia de amina entre los productos de reacción.

No obstante, todo lo anterior es aplicable principalmente al caso aquí estudiado: alcohol de partida butanol, catalizador óxido de cinc y temperatura de operación de 360-400°C pues, como se apunta en 5.3.1.4., el empleo de otro tipo de catalizador y de menores temperaturas puede determinar que la formación del nitrilo tenga lugar a través de la amina, según el esquema



En este caso el subproducto de la reacción sería butilamina, aparte de la base de Schiff formada a costa de la pequeña proporción de butiraldehido que fuera originándose en el transcurso de la reacción.

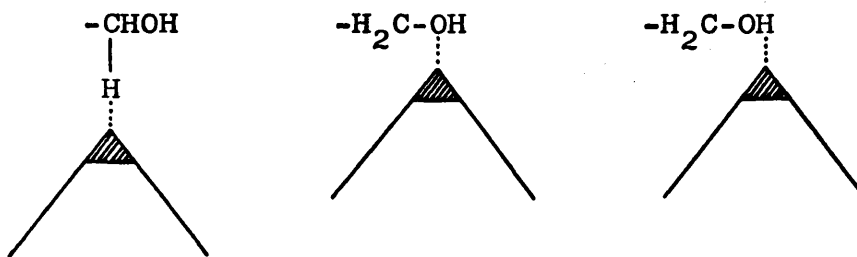
### 5.5.3. HIPOTESIS MECANISTICA DEL PROCESO.

Es indudable que a partir de las ecuaciones cinéticas obtenidas para las distintas etapas del proceso de obtención de butironitrilo a partir de butanol y amoniaco no puede establecerse con certeza el mecanismo de las reacciones que implica, debido a la ausencia de los términos de adsorción en dichas ecuaciones de velocidad. No obstante, y aunque no es el objeto de este trabajo llegar a esclarecer el mecanismo exacto que rige este conjunto de reacciones complejas, se considera adecuado desarrollar someramente una interpretación mecanística basada en las ecuaciones cinéticas deducidas para las distintas reacciones, aunque por las causas citadas anteriormente no pasa de ser una hipótesis.

#### Etapas 1 y 3

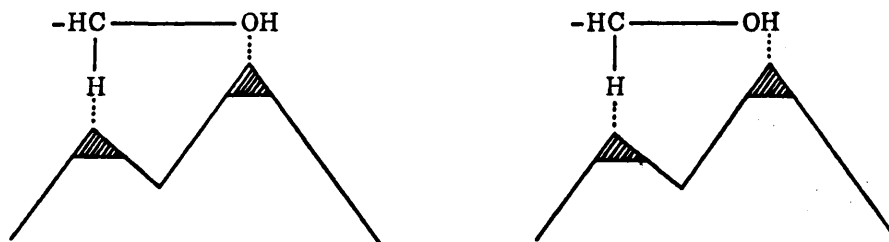
El hecho experimental observado de que tanto el aldehído como la amina se forman a partir del alcohol puede deberse a dos causas:

- 1º.- Que todas las moléculas de alcohol se quimiadsorban de la misma manera, pudiendo existir dos posibilidades:
  - a) Que cada molécula se adsorba en un solo centro activo del catalizador. La localización en el centro podría ser, en principio, de las siguientes maneras



La primera forma de adsorción no permite establecer una interpretación sencilla de la formación de la amina y con la segunda no se explica la deshidrogenación. La tercera forma es, por tanto, la única que permite ambas transformaciones, ya que la adsorción del H del grupo OH origina que se debilite el enlace C-O, con lo cual el C puede ser atacado por el par de electrones libres que posee el átomo de N del NH<sub>3</sub>.

- b) Que cada molécula se adsorba en dos centros. Esta forma de adsorberse las moléculas de butanol podría tener lugar de dos maneras

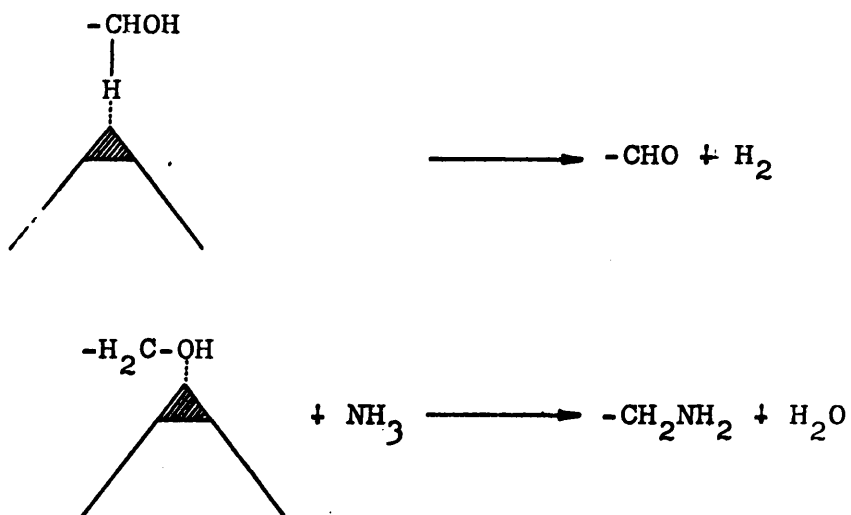


pero únicamente la segunda situación permite expli-

car la formación de los dos compuestos, aldehído y amina.

Tanto en el caso de adsorción en un centro como en dos la etapa que diferencia el que exista formación de aldehído o de amina es la de reacción química.

2º.- Pudiera suceder también que unas moléculas del alcohol se quimiadsorban de una manera produciéndose la deshidrogenación y otras de distinta forma para dar lugar a la formación de amina. Por ejemplo:



De los resultados experimentales obtenidos pueden deducirse los siguientes hechos:

Como en las ecuaciones cinéticas obtenidas no aparecen términos de adsorción en el denominador se puede suponer que las constantes de quimiadsorción de los distintos reactivos y productos de la reacción son muy pequeños.

No obstante, esta afirmación no es lógica para el caso del amoníaco, ya que se ha obtenido la isoterma de adsorción-desorción de amoníaco sobre ZnO (a 380°C) comprobándose que al pasar de 0,2 a 0,8 atm de presión el volumen de amoníaco adsorbido por unidad de masa de ZnO se duplica. Por otra parte, la constante de velocidad de reacción obtenida al estudiar la etapa de deshidrogenación independientemente de las demás (el butanol se alimentaba junto con nitrógeno) es del mismo orden que la obtenida para esta misma etapa al estudiar el proceso global (en este caso se alimentaba amoníaco). Estos hechos solo pueden explicarse considerando que el amoníaco se quimiadsorbe pero en distintos centros activos en los que lo hace el alcohol. (El considerar diversos tipos de centros activos en un mismo catalizador ya ha sido admitido por diferentes autores (76)-(78)).

La energía de activación de la reacción de deshidrogenación (51 kcal/mol) es mucho mayor que la energía de activación de la reacción de formación de amina (16 kcal/mol). Si se compara el valor obtenido en este trabajo con el que citan diferentes autores para la misma reacción de deshidrogenación, se observa que dicha energía de activación es muy

grande. Una revisión bibliográfica de la deshidrogenación de alcoholes muestra que diversos autores, (79), (80), citan la existencia de una reacción secundaria de deshidrogenación y, aunque ninguno de ellos da una interpretación del fenómeno, indican que la reactividad de dicha deshidratación aumenta al elevarse la temperatura. Es decir, lo contrario de lo que ocurre en el caso de la formación de aldehído y de amina.

Resumiendo, se puede suponer, aunque no de forma categórica puesto que para ello serían necesarios estudios posteriores, que, o bien las moléculas de butanol se adsorben de dos maneras diferentes (unas que se transformarían en butiraldehído y otras en butilamina) o bien se adsorben todas de la misma manera para originar butiraldehído, formándose la butilamina a partir del amoníaco adsorbido (en centros activos distintos a los del alcohol) y del butanol.

A favor de esta última hipótesis pueden aducirse los siguientes hechos experimentales:

- La presencia o ausencia de amoníaco en la corriente de alimentación no hace variar la velocidad de la reacción de deshidrogenación.
  
- La ecuación de velocidad de formación de amina depende de la presión parcial de amoníaco.

- El pequeño valor del factor de frecuencia de la reacción de formación de amina, lo cual es lógico, puesto que para que el choque resulte eficaz es preciso que la molécula de butanol colisione con la de amoniaco por el grupo  $\text{CH}_2\text{OH}$ .
- El elevado valor de la constante de quimiadsorción del amoniaco.
- El hecho de que al emplear catalizadores más ácidos (tales como cobre en pequeña proporción soportado sobre alúmina) se favorezca la formación de la amina, hasta el punto de que con determinados catalizadores la reacción de formación del nitrilo transcurra a través de la amina como producto intermedio.

El gran valor obtenido para la energía de activación de la reacción de deshidrogenación (anómalo comparado con el que citan otros autores) puede deberse a un cambio en el control del proceso, ya que las temperaturas empleadas en este trabajo son superiores a las utilizadas generalmente en el estudio de dichas deshidrogenaciones.

A la vista de lo expuesto anteriormente, se puede considerar que el butanol se adsorbe sobre centros activos deshidrogenantes para dar lugar a la formación de butiraldehído, controlando la reacción la etapa de reacción química

ca, mientras que el amoniaco se adsorbe sobre centros acti  
vos ácidos y reacciona con el butanol formando butilamina.  
Esta segunda reacción también estaría controlada por la  
etapa de reacción química.

#### Etapas 2 y 4

Los pasos siguientes son, por una parte, la reacción  
entre la amina y el aldehído para formar la base de Schiff  
y, por otra, la reacción del aldehído con amoniaco originán  
dose butironitrilo.

La primera de las reacciones no merece comentario es-  
pecial, ya que la velocidad a la que transcurre es suficien-  
temente rápida para que no puedan coexistir simultáneamente  
el aldehído y la amina, incluso a temperatura ambiente.

Para esclarecer el mecanismo de la segunda de estas  
reacciones se dispone de los siguientes resultados experi-  
mentales:

- Elevado valor de la energía de activación.
- Gran diferencia entre las constantes específicas de velo-  
cidad de reacción cuando la formación de butironitrilo  
tiene lugar en el proceso global ( $k_2 \simeq 14$ ) y la obteni-  
da cuando se estudió independientemente esta etapa  
( $k_2 = 0,32$ )

La gran diferencia entre dichas constantes no era debida a que en el segundo caso controle el proceso una de las etapas de difusión (apartado 5.5.1.). Por consiguiente esta diferencia sólo puede explicarse, bien mediante un cambio en el mecanismo de la reacción, o bien, si en ambas existe el mismo mecanismo, mediante un cambio en el control de una de las tres etapas, quimiadsorción, reacción química o quimidesorción.

Si se comparan ambos procesos (individual y global) se observa que en el caso de que la imina previa al nitrilo se forme al alimentar el aldehído, éste debe quimiadsorberse y posteriormente reaccionar, una vez superadas las resistencias de las etapas físicas difusionales. En el caso de que el nitrilo se obtenga partiendo del alcohol, el aldehído intermedio aparece ya adsorbido en los centros activos del catalizador, por lo que la única etapa que debe tener lugar para que se origine la imina es la de reacción química.

La otra posibilidad apuntada, cambio de mecanismo, se ría considerar que la reacción tiene lugar entre el amoniaco adsorbido sobre los centros activos y el butanol. Es indudable que el amoniaco debe seguir los mismos pasos en un caso que en otro, por lo que la única forma de explicar los resultados sería considerar que cuando se alimenta aldehído el mecanismo tiene lugar con el amoniaco adsorbido y

cuando se alimenta alcohol con el aldehido adsorbido. Aunque no se dispone del valor del factor de frecuencia de la reacción entre butiraldehido y amoniaco (sólo se estudió a una temperatura), parece más lógico suponer que la reacción tiene lugar entre el aldehido adsorbido y el amoniaco (aunque tampoco se puede descartar la posibilidad de que ocurra lo contrario), si bien en el caso en que se alimenta alcohol controla la reacción química y si se alimenta aldehido controla la quimiadsorción.

## 6. RESUMEN Y CONCLUSIONES

### 6.1. RESUMEN

En esta memoria se informa de los resultados obtenidos al estudiar el proceso de síntesis catalítica de butironitrilo por reacción en fase gaseosa entre butanol-1 y amoniaco.

Los experimentos se realizaron en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica, para lo cual se montó el equipo necesario para llevar a cabo la reacción.

Los productos de reacción se analizaron por cromatografía de gases, empleándose una columna rellena de IGEPAL 630 al 10% sobre Chromosorb W AW-DMCS, con la que se identificaron los distintos productos obtenidos en los experimentos preliminares.

Se prepararon y ensayaron catalizadores de  $\gamma$ -alúmina-níquel (con contenido de Ni entre 3 y 15%),  $\gamma$ -alúmina-cobre (con 10 y 15% de Cu), óxido de cinc y óxido de hierro (al estado de  $Fe_3O_4$ ), de los cuales se estudiaron diversas características físicas y fluidodinámicas.

Los experimentos de comparación de los distintos catalizadores estudiados se realizaron a velocidades de paso de los gases superiores a 5 cm/sg, con partículas de un tamaño medio igual o inferior a 0,65 mm. En todos se mantuvo constante la relación molar  $\text{BuOH}/\text{NH}_3 = 1:3$ .

El catalizador de magnetita se ensayó reduciéndolo previamente a entre 370 y 450°C, operando a 320 y 360°C y  $W/F_{A_0}$  de 19,26 y 54,13 gr cat·hr/mol BuOH. Se obtuvo una conversión muy baja, por lo que no resultó aconsejable su utilización.

Los catalizadores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ni se ensayaron primeramente a 320°C y  $W/F_{A_0}$  de 54,1 gr cat·hr/mol BuOH. En estas condiciones con el catalizador de 10% de Ni se alcanzaba la conversión de equilibrio (0,98). Se operó también a un  $W/F_{A_0}$  de 27,1 gr cat·hr/mol BuOH y a la temperatura de operación de 360°C. En todos los experimentos se observó que tanto la conversión como la selectividad disminuían con el tiempo de experimentación, en unos casos más rápidamente que en otros.

Con los catalizadores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Cu a 320°C y  $W/F_{A_0} = 54,1$  gr cat·hr/mol BuOH se obtuvo una conversión del 97%. Como se estaba operando en condiciones de equilibrio se experimentó posteriormente con relaciones  $W/F_{A_0}$  menores (27,1 y 19,3 gr cat·hr/mol BuOH). También con estos catalizadores

disminuía la conversión y la selectividad con el tiempo de reacción.

No resultó aconsejable la utilización de los catalizadores de alúmina-metal porque daban lugar a varias reacciones secundarias indeseables y disminuía progresivamente su vida con el tiempo de empleo.

El catalizador de óxido de cinc se ensayó primeramente a 320°C y  $W/F_{A_0}$  de 54,1 y 81,2 gr cat·hr/mol BuOH, obteniéndose una conversión del 20 al 30%. A 360°C y  $W/F_{A_0}=25$  se obtuvo una conversión del 35% y selectividad próxima al 100%. A 380°C siguió aumentando la actividad del catalizador. A 400°C se pueden conseguir prácticamente las condiciones del equilibrio con relaciones  $W/F_{A_0}$  relativamente bajas. Este catalizador evitaba varias reacciones secundarias, originando una gran selectividad respecto al producto deseado, el butironitrilo, no observándose disminución apreciable en la conversión y selectividad durante el tiempo que duraron los experimentos.

Para llevar a cabo el estudio cinético del proceso se eligió como catalizador más adecuado ZnO "Analar" pastillado a la presión de 300 atm.

Primeramente se estudió el efecto de la transferencia de materia a través de la capa límite de gas y a través de

los poros del catalizador, para evitar en el estudio cinético la influencia controlante de las etapas físicas de difusión. Para ello se realizaron dos series de experimentos a 400°C y  $W/F_{A_0}$  de 12 gr cat·hr/mol BuOH, empleando una relación molar de alimentación  $BuOH/NH_3 = 1:3$ . En la primera se investigó el intervalo 1-10 cm/sg de velocidades de paso de los gases (con  $D_p = 0,41$  mm) y en la segunda el de 0,41 - 2,6 mm de diámetros medios de partícula (con  $V_L = 9$  cm/sg). Se comprobó que para velocidades lineales superiores a 3 cm/sg y tamaños de partícula inferiores a 1,1 mm, las etapas de difusión son despreciables, siendo las etapas químicas las controlantes del proceso.

De los resultados obtenidos en los estudios preliminares se dedujo que la reacción principal de formación de butironitrilo podía tener lugar, en principio, mediante dos reacciones en paralelo, a través del aldehído o de la amina, como productos intermedios. No obstante, en los experimentos con óxido de cinc como catalizador, la butilamina no aparecía entre los productos de reacción, pero sí la base de Schiff correspondiente a la amina y al aldehído derivados del butanol.

El estudio cinético en reactor diferencial se realizó a 380°C y 12 cm/sg de velocidad lineal de los gases, empleándose un lecho de 20 mm de diámetro con partículas catalíticas de 0,65 mm, diluidas con un material inerte. En

estas condiciones se estudiaron los diversos pasos independientes posibles, de acuerdo con las deducciones anteriores, variando en cada serie de experimentos las presiones parciales de los reactantes. A partir de los resultados obtenidos se dedujo un esquema de reacciones representativo del proceso global y un sistema de ecuaciones cinéticas empíricas, una para cada etapa del mismo. Este esquema de reacciones y las ecuaciones que implica, se aplicó a los resultados obtenidos en otra serie de experimentos del proceso global, en cada uno de los cuales se varió la relación molar  $\text{BuOH}/\text{NH}_3$  de la alimentación en las mismas condiciones citadas para los estudios parciales y con  $W/F_{A_0}$  de 3 gr cat·hr/mol BuOH.

Así mismo, para confirmar los resultados obtenidos en reactor diferencial, se empleó un reactor integral con el que se realizaron experimentos para el estudio del proceso global a 360, 380 y 400°C. Todos los experimentos se llevaron a cabo empleando una relación molar  $\text{BuOH}/\text{NH}_3$  de alimentación de 1:3. Para cada temperatura se determinó la conversión y la distribución de productos al variar el cociente  $W/F_{A_0}$ . A partir de las curvas  $n_i$  vs.  $W/F_{A_0}$  se determinaron las velocidades de reacción de los distintos compuestos que intervienen en el proceso, las cuales se introdujeron en las ecuaciones de velocidad derivadas del esquema de reacciones propuesto, igual que en el estudio realizado en reactor diferencial.

Se efectuó el estudio comparativo de las distintas constantes de velocidad de reacción obtenidas con el reactor diferencial y con el reactor integral. Se calcularon las energías de activación a partir de los valores de las constantes de velocidad obtenidas en reactor integral.

Por último, se realizó un somero estudio mecanístico del conjunto de reacciones que implica el proceso de obtención de butironitrilo.

## 6.2. CONCLUSIONES

El resultado de la investigación desarrollada permite establecer las siguientes conclusiones:

1º.- Se ha desarrollado un método para analizar una mezcla de los siguientes productos: BUTANOL, BUTIRONITRILLO, BUTILAMINA, BUTIRALDEHIDO, BASE DE SCHIFF ( $\text{PrCH}=\text{NBu}$ ), DIBUTILAMINA y DIBUTILETER. Todos estos compuestos pueden ser analizados conjuntamente de una manera cuantitativa por cromatografía de gases, empleando una columna rellena de Igepal 630 al 10% sobre Chromosorb W AW-DMCS.

2º.- Los catalizadores más activos, de los probados, para obtener butironitrilo a partir de butanol-1 y amonia-

co son los de alúmina-níquel y alúmina-cobre.

2º.1. Los de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Cu proporcionan una mayor conversión que los de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ni.

2º.2. Ambos tipos de catalizadores dan lugar a la formación de diversos productos indeseables, tales como mono y dibutilamina, dibutiléter, base de Schiff y buteno, en cantidades apreciables, debido a reacciones secundarias.

2º.3. Se envenenan progresivamente a medida que transcurre la reacción, lo que origina una disminución gradual de la conversión y en mayor medida de la selectividad respecto a la reacción principal, aumentando la proporción de productos secundarios con el tiempo de experimentación.

3º.- El óxido de cinc resultó el catalizador más adecuado para llevar a cabo la síntesis de butironitrilo.

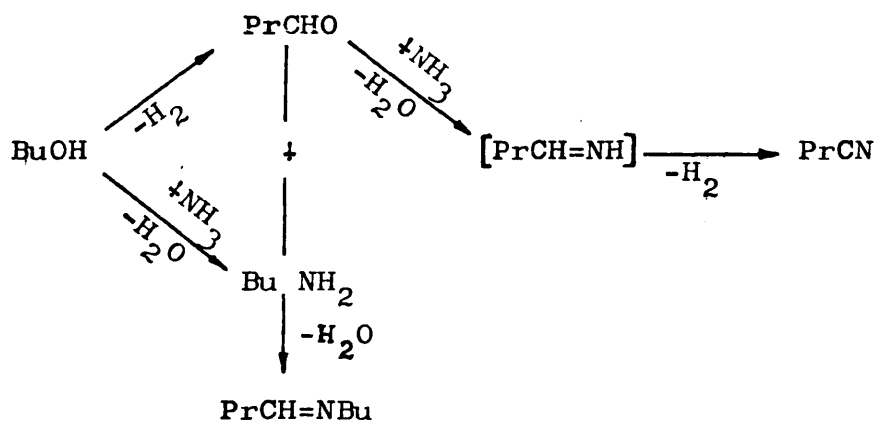
3º.1. La temperatura de operación debe ser mayor que la empleada con los catalizadores de alúmina-metal para obtener conversiones semejantes para la misma relación W/F, ya que es menos activo que aquellos.

3º.2. Proporciona una gran selectividad respecto a la reac-

ción principal. Desaparecen varios productos secundarios de los que se forman con los catalizadores de alúmina (butilaminas, dibutiléter y buteno).

3º.3.No hay disminución apreciable tanto de la conversión como de la selectividad respecto al tiempo de experimentación.

4º. Del estudio del proceso, tanto en reactor diferencial (a 380°C) como en reactor integral (en el intervalo 360-400°C), se dedujo el siguiente esquema de reacciones representativo del proceso global



demostrándose al mismo tiempo, que la reacción de formación de butironitrilo no podía transcurrir, al menos en las condiciones de trabajo aquí estudiadas, a través de la butilamina como producto intermedio, co-

mo se postula en los trabajos publicados sobre este tipo de síntesis de nitrilos.

5º. Del estudio de las etapas o reacciones que constituyen el proceso global, independientemente y en conjunto, se dedujeron las siguientes ecuaciones de velocidad de reacción:

5º.1. Velocidad de desaparición de butanol

$$-r_A = k_1 p_A + k_3 p_A p_B$$

5º.2. Velocidad de reacción de butiraldehido

$$r_M = k_1 p_A - k_2 p_M p_B - k_3 p_A p_B$$

5º.3. Velocidad de formación de base de Schiff

$$r_N = k_3 p_A p_B$$

5º.4. Velocidad de formación de butironitrilo

$$r_P = k_2 p_M p_B$$

6º.- Los valores de las constantes específicas de velocidad de reacción encontrados para estas reacciones ci-

néticas fueron

$$k_1 = 3,02 \cdot 10^{16} \exp(-51,1 \cdot 10^3 / 1,987 T)$$

$$k_2 = 1,16 \cdot 10^{11} \exp(-29,5 \cdot 10^3 / 1,987 T)$$

$$k_3 = 5,90 \cdot 10^3 \exp(-16,0 \cdot 10^3 / 1,987 T)$$

7º.- El mecanismo de reacción que permite interpretar los resultados es el siguiente:

Las moléculas de alcohol se quimiadsorben sobre los centros activos del óxido de cinc para dar lugar a butiraldehído y el amoniaco se quimiadsorbe en otro tipo de centros activos para dar lugar, por reacción con el butanol, a la butilamina, controlando, en ambos casos, la etapa de reacción química. La formación de butironitrilo tiene lugar por reacción entre el butiraldehído quimiadsorbido y el amoniaco, por lo que la etapa controlante es la reacción química.

7. NOMENCLATURA

- A Butanol.
- $A_i, A_i'$  Area del pico correspondiente al compuesto  $i$  en las muestras de calibrado y en las mezclas producto.
- $A_0, A_0'$  Area del pico correspondiente al patrón interno en las muestras de calibrado y en las mezclas producto.
- $\bar{a}$  Radio medio de poros (  $\text{Å}$  )
- $a_e$  Superficie externa del catalizador por unidad de masa ( $\text{cm}^2/\text{gr}$ ).
- B Amoniaco.
- Bu Radical butilo
- C Butilamina.
- $C_p$  Capacidad calorífica ( $\text{kcal/grado-mol}$ ).
- $C_s$  Concentración en la superficie de la partícula.
- D Coeficiente de difusión longitudinal ( $\text{mm}^2/\text{sg}$ ).
- Butilimina.
- $D_{AB}$  Coeficiente de difusión de A en B ( $\text{cm}^2/\text{sg}$ ).
- $D_{Aj}$  Coeficiente de difusión de A en j ( $\text{cm}^2/\text{sg}$ ).
- $D_{Am}$  Coeficiente de difusión de A en m ( $\text{cm}^2/\text{sg}$ ).
- $D_e$  Coeficiente de difusión efectiva ( $\text{cm}^2/\text{sg}$ ).

$D_k$	Coeficiente de difusión de Knudsen ( $\text{cm}^2/\text{sg}$ ).
$D_{k,e}$	Coeficiente de difusión de Knudsen efectiva ( $\text{cm}^2/\text{sg}$ )
$D_{ord}$	Coeficiente de difusión ordinaria ( $\text{cm}^2/\text{sg}$ ).
$D_p$	Diámetro medio de partícula del catalizador (mm).
$E$	Energía de activación (kcal/mol).
$E_1$	Energía de activación de la reacción de deshidrogenación de butanol.
$E_2$	Energía de activación de la reacción de formación de butironitrilo.
$E_3$	Energía de activación de la reacción de amonolisis de butanol.
$Et$	Radical etilo
$F$	Caudal molar de alimentación (moles/hr).
$F_{Ao}$	Caudal de alimentación del componente A (moles A/hr)
$\Delta F$	Energía libre (kcal/mol).
$f_i$	Factor de calibrado (cromatografía) del compuesto $i$
$G_M$	Velocidad molar ( $\text{moles}/\text{cm}^2.\text{hr}$ )
$\Delta H$	Entalpía de la reacción (kcal/mol)
$J_D$	Función adimensional del número de Reynolds para correlacionar coeficientes de transferencia de materia.
$K_e$	Conductividad térmica efectiva.

$K_p$	Constante de equilibrio referida a presiones parciales
$k$	Constante específica de velocidad de reacción.
$k_0$	Factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius.
$k_1$	Constante específica de la velocidad de transformación de butanol en butiraldehido
$k_2$	Constante específica de velocidad de la reacción de amonolisis de butiraldehido.
$k_3$	Constante específica de velocidad de la reacción de formación de butilamina por amonolisis de butanol.
$k_4$	Constante específica de velocidad de la reacción entre butiraldehido y butilamina.
$k_5$	Constante específica de velocidad de la reacción de deshidrogenación de butilamina.
$k_6$	Constante específica de velocidad de la reacción de hidrogenación de butilamina.
$L$	Altura del reactor (mm).
$M$	Peso molecular.
	Butiraldehido
$M_A$	Peso molecular de A
$M_B$	Peso molecular de B
$m$	Orden de reacción.
$N$	Número de moles.

Base de Schiff.

$N_A$	Número de moles de butanol.
$N_{A0}$	Número de moles iniciales de butanol.
$N_B$	Número de moles de amoniaco.
$N_{B0}$	Número de moles iniciales de amoniaco.
$N_M$	Número de moles de butiraldehido.
$N_N$	Número de moles de base de Schiff.
$N_P$	Número de moles de butironitrilo.
$n$	Orden de reacción.
$n_A$	Número de moles de A por mol de A alimentado
$n_M$	Número de moles de M por mol de A alimentado.
$n_N$	Número de moles de N por mol de A alimentado.
$n_P$	Número de moles de P por mol de A alimentado.
$P$	Presión (atm). Butironitrilo.
$\Delta P$	Pérdida de carga en el lecho de partículas (mm Hg)
$P_i$	Tanto por ciento del componente i en las mezclas producto.
$P_0$	Presión total en el orificio medidor de gases (mm Hg)
$Ph$	Radical fenilo.

Pr	Radical propilo.
$p_A$	Presión parcial de A en la corriente de fluido (atm)
$p_B$	Presión parcial de B en la corriente de fluido (atm)
$p_M$	Presión parcial de M en la corriente de fluido (atm)
$p_C$	Presión parcial de C en la corriente de fluido (atm)
$p_{Ai}$	Presión parcial de butanol en la interfase sólido-gas (atm).
$p_{Ao}$	Presión parcial de butanol a la entrada del reactor
$p_{Bo}$	Presión parcial de amoniaco a la entrada del reactor.
$q_o$	Caudal de aire ( $\text{cm}^3/\text{sg}$ ).
R	Constante de los gases (cal/mol. $^{\circ}$ K)
	Agua
R'	Radio de la partícula de catalizador (cm).
Re	Número de Reynolds.
r	Velocidad de reacción.
$(-r_A)$	Velocidad de reacción correspondiente a la desaparición de butanol.
$r_C$	Velocidad de reacción correspondiente a la formación de butilamina.

$u$	Velocidad lineal de los gases al atravesar el catalizador (mm/sg).
$V_L$	Velocidad lineal de los gases al atravesar la placa difusora (cm/sg).
$V_b$	Volumen molar a la temperatura de ebullición (l/mol)
$V_g$	Volumen de poros del catalizador (cm <sup>3</sup> /gr).
$V_{mf}$	Velocidad mínima de fluidización (cm/sg).
$W$	Peso de catalizador (gr).
$w_i$	Peso del componente $i$ (gr).
$w_o, w'_o$	Peso de patrón interno añadido a las muestras de calibrado y a las mezclas producto (gr).
$w_m$	Peso de la mezcla producto a analizar (gr).
$X$	Conversión.
$X_A$	Conversión referida al componente A.
$X_E$	Conversión a la entrada del reactor.
$X_S$	Conversión a la salida del reactor.
$X_e$	Conversión de equilibrio.
$Y_A$	Fracción molar del componente A.
$Y_j$	Fracción molar del componente $j$ .
$Y_{Ao}$	Fracción molar de A en la alimentación.

- $r_M$  Velocidad de reacción correspondiente a la formación de butiraldehído.
- $(-r_M)$  Velocidad de reacción correspondiente a la desaparición de butiraldehído.
- $r_N$  Velocidad de reacción correspondiente a la formación de la base de Schiff.
- $r_P$  Velocidad de reacción correspondiente a la formación de butironitrilo.
- $r_s$  Velocidad de reacción en el exterior de la partícula
- $S$  Sección del reactor ( $\text{cm}^2$ ).  
Hidrógeno.
- $\Delta S$  Variación de entropía ( $\text{cal/mol } ^\circ\text{K}$ )
- $S_g$  Superficie específica del catalizador ( $\text{m}^2/\text{gr}$ ).
- $S_{PrCN}$  Selectividad respecto al butironitrilo, definida como número de moles de butironitrilo formados/número de moles de butanol reaccionados.
- $Sc$  Número de Schmidt.
- $T$  Temperatura ( $^\circ\text{K}$ ).
- $T_c$  Temperatura crítica ( $^\circ\text{K}$ ).
- $T_s$  Temperatura en la superficie de la partícula ( $^\circ\text{K}$ ).
- $t$  Temperatura ( $^\circ\text{C}$ ).
- $t'$  Tiempo (sg).

$\beta, \gamma$	Parámetros relativos a la intervención de los gradientes internos de temperatura.
$\varepsilon$	Porosidad del lecho
$\varepsilon_p$	Porosidad de la partícula ( $=V_g \rho_p$ )
$\varepsilon'$	Constante de fuerza.
$\eta$	Factor de eficacia.
$\mu$	Viscosidad de los gases (gr/cm.sg)
$\rho$	Densidad de los gases (gr/l).
$\rho_c$	Densidad del catalizador (gr/cm <sup>3</sup> ).
$\rho_s$	Densidad fluidodinámica o de partícula (gr/cm <sup>3</sup> ).
$\sigma$	Constante de fuerza.
$\tau$	Factor de tortuosidad.
$\Xi$	Módulo de Thiele modificado.
$\phi_s$	Módulo de Thiele.
$\Omega_D$	Integral de colisión.

8. BIBLIOGRAFIA

- (1) SABATIER Y GANDION; Ber., 165, 224 (1917).
- (2) MAIHLE, A.; Ann. Chim., 13, 216 (1919)
- (3) MAIHLE, A. y DE GODON, F.; J. Pharm. et Chim. (7), 16, 225 (1917).
- (4) MIGNONAC; Ann. Chimie, 2, 242 (1934).
- (5) DUMAS, MALAGUTI y BLANC; Ber., 25, 473 (1847).
- (6) BUKTON y HOFMANN; Ann., 100, 148 (1856).
- (7) KRAFFT y STAUFFER; Ber., 15, 1782 (1882).
- (8) BOEHNER y ANDREWS; J. Am. Chem. Soc., 38, 2503 (1916).
- (9) VAN EPPS y REID; J. Am. Chem. Soc., 38, 2128 (1916) y MITCHELL y REID; Idem, 53, 321 (1931).
- (10) NICODEMUS, O. y WULLF, O. (para I. G. Farbenind); Pat. U.S. 2.037.389 (1936).
- (11) I. G. Farbenind; Pat. Brit. 451.594 (1936).
- (12) KIRCHER, R.; Bull. Soc. Chim. Fr., 445 (1955).
- (13) HEINEMANN, P.W., WERT, H. y MC CARTER, W.; Ind. Eng. Chem., 41, 2928 (1949).
- (14) GRESHAM, W.F. (para E. I. du Pont de Nemours & Co.); Pat. U.S. 2.452.187 (1948).
- (15) PLATE, A.F. y VOLPIN, M.E.; DAN, 89, 317, 491 (1953).
- (16) YAMAUCHI, T. y MATSUDA, S.; Bull. Japan Petrol. Inst., 2, 76-84 (1950).
- (17) Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alaie. Proges et Camargue; Pat. Brit. 590.768 (1947).

- (18) SPENCE, L.U., BUTTERBAUGH, D.J. y ROBINSON, F.W. (para Rohm and Haas Co.); Pat. U.S. 2.337.422 (1943).
- (19) SPENCE, L.U., WASHBURNE, R.N. y BUTTERBAUGH, D.J. (para Rohm and Haas Co.); Pat. U.S. 2.337.421 (1943).
- (20) CHITWOOD, H.C. y FREURE, B.T.; Pat. U.S. 2. 795.600 (1957).
- (21) POPOV, M.A. y SHUIKIN, N.I.; Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk, 1855-8 (1961).
- (22) MAX, N. (para N. V. de Bataafche Petroleum Maatschappij); Pat. Holand. 70.864 (1952).
- (23) MAX, N. (para Shell Developement Co.); Pat. U.S. 2.644.834 (1953).
- (24) Ruhrchemie A.-G.; Pat. Brit. 729.005 (1955).
- (25) PAUSHKIN, Ya.M., OSIPOVA, L.V. y KHERSHKOVITS, N.; Doklady. Akad. Nauk S.S.S.R., 113, 832-5 (1957).
- (26) JAKOB, R. (para Lonza Elektrizitatswerke and Chemische Fabriken A.-G.); Pat. Suiza 324.670 (1957).
- (27) POPOV, M.A. y SHUIKIN, N.I.; Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R. Otdel. Khim. Nauk., 713-8 (1958).
- (28) Idem; Idem, 1992-8 (1959).
- (29) Idem; Idem, 1451-6 (1960).
- (30) Idem; Idem, 645-8 (1961).
- (31) Lonza Elektrizitatswerke and Chemische Fabriken A.-G.; Pat. Brit. 806.902 (1959).
- (32) DATOW, J. y WIMMER, K. (para Badische Anilin und Soda-Fabrik Akt.-Ges.); Pat. Alem. 1.098.941 (1961).
- (33) KRYUKOV, Yu.B., BASKIROV, A.N., ZAKIROV, N.S. y NOVAK, F.I.; Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 170(4), 852-4 (1966).

- (34) Idem; Neftekhimiya, 6(2), 297-301 (1966).
- (35) POPOV, M.A. y STARODUB, N.P.; Zh. Prikl. Khim., 40(3), 697-8 (1967).
- (36) PERRY, J.H. (ed.); "Chemical Engineers Handbook", 4<sup>a</sup> ed., sec.3, Mc Graw-Hill, Kogakushe (1963).
- (37) KIRK-OTHMER; "Encyclopedia of Chemical Technology", 2<sup>a</sup> ed., vol. 3, John Wiley and Sons, Inc., New York (1964).
- (38) "International Critical Tables", III, Mc Graw-Hill, New York (1928).
- (39) STULL, D.R.; Ind. Eng. Chem., 39, 517 (1947)
- (40) WINNACKER, K. y WEINGAERTNER, E.; "Tecnología Química" II, cap. 3, Ed. Gustavo Gili, S.A. Barcelona (1954).
- (41) WILSON, T.U.; Univ. Illinois, Bull., 146 (1925).
- (42) LUCKE, C.E.; "Engineering Thermodynamics", Mc Graw-Hill, New York (1912).
- (43) HEIM, H.; Bull. Soc. Chim. Belg., 42, 467 (1933).
- (44) HOUGEN, O.A., WATSON, K.M. y Ragatz, R.A.; "Chemical Progress Principles", 2<sup>a</sup> ed., 2, 1004-13, John Wiley and Sons, New York (1959).
- (45) CARBERRY, J.J. y otros; Ind. Eng. Chem. Fund., 5, 171 (1966).
- (46) LEVENSPIEL, O. y BISCHOFF, K.B.; Ind. Eng. Chem., 51, 1431 (1959). Idem., 53, 313 (1961).
- (47) LEVENSPIEL, O.; "Chemical Reaction Engineering", 2<sup>a</sup> ed. John Wiley, Inc., New York (1972).
- (48) VAN DE BLECK, C.M. y col.; Chem. Eng. Sci., 24, 681 (1969).

- (49) HOUGEN, O.A. y WILKIE, C.R.; Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 45, 445 (1945)
- (50) GAMSON, B.W.; Chem. Eng. Progr., 47, 19 (1951).
- (51) ERGUN, S.; Chem. Eng. Progr., 48, 227 (1952).
- (52) CHILTON, T.C. y COLBURN, A.P.; Ind. Eng. Chem., 26, 1183 (1934).
- (53) PETROVIC, L.J. y THODOS, G.; Ind. Eng. Chem. Fund., 7, 274 (1968).
- (54) SATTERFIELD, C.N. y SHERWOOD, T.K.; "The Role of Diffusion in Catalysis". Addison-Wesley Publishing Co., Inc. Massachusetts (1963).
- (55) CURRIE, J.A.; Brit. Jl. Appl. Phys., 11, 318 (1960).
- (56) WHITEHURST, D.H. y JOHNSON, J.B.; Anal. Chem., 27, 550-552 (1957).
- (57) SIGGIA, S. y KERVENSKI, I.R.; Anal. Chem., 23, 117-118 (1951)
- (58) OGG, C.L., PORTER, W.L. y WILLITS, C.O.; Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 394 (1945).
- (59) SIGGIA, S., HANNA, J.G. y KERVENSKI, I.R.; Anal. Chem., 22, 1295 (1950).
- (60) WAGNER, C.D., BROWN, R.H. y PETERS, E.D.; J. Am. Chem. Soc., 69, 2609-14 (1947).
- (61) KITSON, R.E. y GRIFFITH, N.E.; Anal. Chem., 24, 334-337 (1952)
- (62) GRUNDFELD, M.; Ann. Chim., 20, 317 (1933).
- (63) GASCO, L.; "Teoría y práctica de la cromatografía en fase gaseosa", Ed. J.E.N., Madrid (1969).

- (64) SCOTT, R.P.W. y GRANT, D.W.; Analyst, 89, 179 (1964).
- (65) JOHNSON, R.D., HAVLIK, A.J. y LAWSON, D.D.; J. Gas. Chromatog., 3, 303 (1965).
- (66) ZELIŃSKIJ, M. y KOMEREWKY, A.; Ber., 57, 667 (1924), en EMMETT, P.H. (ed.); "Catalysis", 7 vol., Reinhold P. Corporation, New York (1955).
- (67) SHUIKIN, N.I., MINACHEV, Kh.U. y FEOFANOVA, L.M.; Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk, 96-99 (1953).
- (68) YAMANAKA, T.; J.Sci.Resarch Inst. (Tokyo), 49, 243-248 (1955)
- (69) EMMETT, P.H. (ed.); "Catalysis", 7 vol., Reinhold P. Corporation, New York (1955).
- (70) Imperial Chemical Industries Ltd.; "ICI Catalyst 35-4 for Ammonia Synthesis". Billingham Press Ltd.
- (71) SMITH, J.M.; "Chemical Engineering Kinetics", 2<sup>a</sup> ed., cap. 8, Mc Graw-Hill, Inc., New York (1970).
- (72) WHEELER, A., en EMMETT, P.H. (ed.); "Catalysis", vol. II, cap. 2, Reinhold P. Corporation, New York (1955).
- (73) OTERO, A.R. y CORELLA, J.; An. de la R.S.E. de Fis. y Quim., QUÍMICA, 67, 1207 (1971).
- (74) LEVA, M.; "Fluidization", Mc Graw-Hill Book Co., New York (1959).
- (75) SATTERFIELD, J.M.; "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", The Colonial Press Inc., Chinton, Massachusetts (1970).
- (76) BURWELL, R.L. (Jr.) y LONER, C.J.; Publicaciones previas al III Congreso Internacional de Catálisis, I.50,

Amsterdam (1964).

- (77) KURIACOSE, J.C. y SASTRI, M.V.C.; Publicaciones previas al III Congreso Internacional de Catálisis, I, 27, Amsterdam (1964).
- (78) GARCIA DE LA BANDA, J.F.; "Coloquio sobre Química Física de procesos en superficies sólidas" (XXV Aniversario del C.S.I.C.) 255-276, Librería Científica Medinaceli, Madrid (1964).
- (79) RAO, U.R., KUMAR, R y KULLOOR, N.R.; Ind. Eng. Chem. Process and Development, 8, nº 1, 9-16 (1969).
- (80) FRANCKAERTS, J. y FROMENT, G.F.; Chem. Eng. Sci., 19, 807-818 (1964).