

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Producción de n-butilaminas, estudio cinético

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Enrique Richart Jordá

DIRECTOR:

Enrique Costa Novella

Madrid, 2015

Enrique Richard Jordá

T 66.0

RIC

BIBLIOTECA UCM



5300125198

PRODUCCION DE n-BUTILAMINAS. ESTUDIO CINETICO

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

BIBLIOTECA

N.º Registro

11.801

Departamento de Ingeniería Química

Facultad de Ciencias Químicas

Universidad Complutense de Madrid

1081

© Enrique Richart Jordá
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1981
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-8878-1981

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA

PRODUCCION DE n-BUTILAMINAS
ESTUDIO CINETICO

TESIS DOCTORAL

POR

ENRIQUE RICHART JORDA

Madrid, 1980

Esta TESIS DOCTORAL fué presentada por D. Enrique Richard Jordá, en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, para la obtención del grado de Doctor en Ciencias Químicas. Fué dirigida por el Catedrático de dicha Facultad Dr. D. Enrique Costa Novella.

Leída el día 15 de Octubre de 1980 ante el Tribunal constituido por los Profesores

Dr. D. Enrique Costa Novella	Presidente
Dr. D. Agustín Escardino Benlloch	Vocal
Dr. D. Fernando Camacho Rubio	Vocal
Dr. D. José Luis Sotelo Sancho	Vocal
Dr. D. Guillermo Calleja Pardo	Vocal-secretario

obtuvo la calificación de SOBRESALIENTE CUM LAUDE.

La presente investigación se realizó en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Catedrático Dr. D. Enrique Costa Novella, en quien siempre encontré el estímulo, ayuda y consejos que posibilitaron mi labor, y a quien expreso aquí mi más sincero agradecimiento.

También quiero hacer constar mi reconocimiento a D. José Costa López, D. Fernando Camacho Rubio, D. Gonzalo Vázquez Hña y D. José Luis Sotelo Sancho, todos ellos Doctores y Catedráticos de Química Técnica en distintas Facultades de Ciencias de la Universidad Española, por sus valiosos consejos durante la realización del trabajo.

Además, no sería justo silenciar mi profundo agradecimiento a mi esposa, Esperanza López Morales, actualmente Profesora Agregada de Física y Química de Bachillerato, por su intensa participación en la fase experimental de la presente investigación.

Asimismo, deseo manifestar mi reconocimiento a los Claustros de Profesores de las Facultades de Ciencias Químicas de las Universidades de Valencia y Complutense de Madrid, y en particular al Dr. D. Agustín Escardino Benlloch, Catedrático de Química Técnica en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Valencia, por la formación recibida durante mis estudios de Licenciatura y Cursos de Doctorado en Ciencias Químicas.

Finalmente, debo agradecer a la Comisaría de Protección Escolar las becas otorgadas durante el desarrollo de mi trabajo.

INDICE

	<u>Página</u>
1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCION	6
2.1 APLICACIONES DE LAS n-BUTILAMINAS	6
2.2 METODOS GENERALES DE PREPARACION DE LAS n-BUTILAMINAS	7
2.3 ALCANCE Y OBJETIVO DE LA PRESENTE INVESTIGACION	11
3. APARATO	13
3.1 DESCRIPCION GENERAL	13
3.2 REACTOR	18
3.3 SISTEMA DE CALORIFACCION Y AISLAMIENTO DEL REACTOR	20
3.4 UNIDAD DE ALIMENTACION	22
3.5 CONDENSADORES Y BURBULEADORES	23
4. PROCEDIMIENTO	24
4.1 DESCRIPCION GENERAL	24
4.2 ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCION	28
4.3 DETERMINACION DE LOS RENDIMIENTOS DE LOS PRODUCTOS DE REACCION	32

4.3.1 Rendimientos de butenos	32
4.3.2 Rendimientos de n-butanol y n-butilaminas	35
5. RESULTADOS	38
5.1 EXPERIMENTOS PREVIOS	38
5.2 ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR EN FUNCION DEL TIEMPO	39
5.3 ESTUDIO CINETICO	39
5.3.1 Influencia de las etapas de transferencia de materia	39
5.3.2 Influencia de las distintas variables	39
5.3.3 Velocidades iniciales de reacción	40
6. DISCUSION DE LOS RESULTADOS	55
6.1 EVALUACION DEL CATALIZADOR	55
6.1.1 Rendimientos y selectividades	55
6.1.2 Actividad en función del tiempo	56
6.1.3 Conclusiones	57
6.2 INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACION	58
6.2.1 Análisis de las distintas variables	58
6.2.2 Intervalos de las distintas variables en el estudio cinético	67
6.3 ESTUDIO CINETICO	69
6.3.1 Influencia de las etapas de transferencia de materia	69
6.3.2 Curvas de distribución. Consideraciones generales	71
6.3.3 Velocidades iniciales de reacción	82
6.3.4 Hipótesis simplificativas para el planteamiento de los mecanismos de reacción	85

6.3.5	Mecanismos basados en la formación sucesiva de las n-butilaminas	87
6.3.6	Mecanismos basados en la formación simultánea de las n-butilaminas	98
6.3.7	Formación de las n-butilaminas mediante reacciones sucesivas y simultáneas	111
6.3.8	Ecuaciones empíricas de diseño	115
7.	CONCLUSIONES	144
8.	RECOMENDACIONES	151
9.	APENDICES	152
9.1	MEDIDA DE LA TEMPERATURA	152
9.2	MEDIDA DEL CAUDAL DE AMONIACO	154
9.2.1	Calibrado de los medidores del caudal de amoníaco	155
9.2.2	Determinación del caudal de amoníaco	157
9.3	MEDIDA DEL CAUDAL DE n-BUTANOL	161
9.3.1	Calibrado del rotámetro con n-butanol	161
9.3.2	Determinación del caudal de n-butanol	164
9.4	DETERMINACION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION	165
9.4.1	Temperatura media de reacción	165
9.4.2	Presión media de reacción	165
9.4.3	Relación molar amoníaco/n-butanol	165
9.4.4	Relación M/P _B	165
9.5	PRODUCTOS QUÍMICOS UTILIZADOS	166
9.6	CATALIZADOR	168
9.6.1	Preparación	168

9.6.2 Experimentos de fluidización	169
9.7 ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCION	173
9.7.1 Análisis cualitativo	173
9.7.2 Análisis cuantitativo	181
9.8 ECUACIONES POLINOMICAS DE LAS CURVAS DE DISTRIBUCION Y DE LAS VELOCIDADES NETAS DE FORMACION	193
9.9 CALCULO DE LAS PRESIONES PARCIALES	202
9.10 CALCULO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO	204
9.11 ECUACIONES EMPIRICAS DE DISEÑO	209
9.11.1 Mono-n-butilamina	209
9.11.2 Di-n-butilamina	228
9.11.3 Tri-n-butilamina	248
NOMENCLATURA	260
BIBLIOGRAFIA	263

1. RESUMEN

En esta Memoria se presenta un trabajo de investigación sobre la obtención de n-butilaminas a partir de n-butanol y amoníaco, mediante un reactor tubular provisto de un lecho fluidizado constituido por partículas de silicato aluminico, donde tienen lugar diversas reacciones catalíticas en fase gaseosa.

La revisión bibliográfica efectuada puso de manifiesto los escasos trabajos publicados sobre dicho proceso, a pesar de la creciente importancia de las n-butilaminas. Casi todos estos trabajos han sido descritos en patentes, y se limitan a reflejar algunos datos empíricos aislados, obtenidos con lechos catalíticos fijos. Otros trabajos tienen un marcado carácter cualitativo.

En consecuencia, se pensó que podría tener interés una investigación sistemática sobre la obtención de n-butilaminas en reactores de lecho catalítico fluidizado. La característica uniformidad de temperatura en estos reactores podría permitir controlar y dirigir el proceso, con relativa facilidad, hacia la formación de la amina o aminas más interesantes.

Como catalizador se seleccionó silicato aluminico, pues experimentos previos revelaron que este compuesto permite obtener rendimientos similares, e incluso superiores, a los indicados en la bibliografía para otros catalizadores. Estos primeros resultados confirmaron la excelente actividad catalítica del silicato aluminico en diversas reacciones de deshidratación estudiadas en el Laboratorio de Ingeniería

Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid. Dicha circunstancia aún no habfa sido comprobada en el proceso objeto de la presente investigación.

El trabajo se emprendió con el objetivo de aportar datos cinéticos que permitieran profundizar en el mecanismo del proceso y establecer ecuaciones aplicables al diseño de reactores donde llevarlo a cabo.

Para ello, se montó una instalación, formada esencialmente por un reactor, un sistema de alimentación de las materias primas y un tren de recogida de los productos. Se incorporaron al reactor sistemas de calefacción y aislamiento y medidores de la temperatura y presión de reacción; el sistema de alimentación de las materias primas incluyó un vaporizador del alcohol y los respectivos medidores de caudal; el tren de recogida de productos estaba constituido fundamentalmente por varios condensadores y burbujeadores.

Los diferentes productos de reacción se identificaron mediante análisis cualitativos basados en la cromatografía en fase gaseosa. Estos análisis cualitativos se realizaron con tres columnas cromatográficas y varias temperaturas y caudales de gas portador. Con el catalizador empleado, junto a las aminas y minúsculas proporciones de éter dibutílico normal, se obtuvo también un subproducto constituido por una mezcla de buteno-1, buteno-2 cis y buteno-2 trans. La naturaleza de esta mezcla se estableció mediante varios ensayos químicos y físicos, y con el concurso de una cuarta columna cromatográfica.

Los rendimientos de los butenos se determinaron por un procedimiento directo, y los de los restantes productos, mediante un balance de materia y análisis cuantitativos cromatográficos de muestras procedentes del reactor.

Diferentes experimentos previos demostraron que las reacciones que intervienen en el proceso son catalíticas. Otras pruebas y ensayos permitieron concluir que el n-butano-

no, las tres n-butilaminas y el agua se adsorben considerablemente sobre el silicato aluminico; en cambio, el amoniaco y los butenos (especialmente estos últimos) no se adsorben significativamente sobre dicho catalizador, o se adsorben y desorben rápidamente.

Sin contar los experimentos previos y diversos ensayos y pruebas, se realizaron 114 experimentos válidos. De ellos, 15 tuvieron como objetivo el estudio de la actividad del catalizador a lo largo del tiempo: se concluyó que dicha actividad catalítica permanece inalterada durante prolongados períodos de tiempo. Otros 4 experimentos permitieron observar la influencia de las etapas de transferencia externa de reaccionantes y productos sobre las velocidades de reacción: dicha influencia resultó ser nula.

De los 95 experimentos restantes, 11 se realizaron con pequeñas masas de catalizador, a fin de obtener datos directos sobre las velocidades iniciales de reacción. Los otros 84 constituyen el núcleo de los experimentos más importantes; con ellos se obtuvieron los datos cinéticos en los siguientes intervalos de las variables:

Temperatura de reacción	290-350°C
Relación moles de amoniaco/mol de n-butanol en la mezcla alimentada al reactor	4-9
Relación $\frac{\text{Masa de catalizador}}{\text{Caudal molar de amoniaco y n-butanol}}$	8-210 $\frac{\text{Kg}}{\text{molKg/h}}$

Al interpretar los datos cinéticos correspondientes a dichos intervalos de las variables, surgieron dificultades que aconsejaron introducir progresivamente diversas hipótesis simplificativas. Se han obtenido ecuaciones teóricas de las velocidades netas de formación de los productos, adoptando la hipótesis de la formación sucesiva de las aminas y suponiendo que el mecanismo de reacción está determinado por diferentes etapas controlantes; se procedió análogamente admitiendo la hipótesis de la formación simultánea de las tres aminas, a partir de amoniaco y n-butanol; también se consideró la posibilidad de que tengan lugar am-

dos tipos de reacciones. Se contrastaron las diferentes ecuaciones teóricas con las velocidades netas de formación calculadas con los resultados experimentales. Dicho análisis, y el de otros hechos experimentales, han llevado a la conclusión de que también intervienen otras reacciones, las cuales deben influir considerablemente en el proceso global.

De entre las distintas posibilidades consideradas en el estudio cinético, el mecanismo que mejor puede describir los resultados experimentales consiste en la formación simultánea de los diferentes productos, controlada por las respectivas reacciones químicas superficiales. Sin embargo, suponiendo dicho mecanismo sólo se obtiene una concordancia con los hechos experimentales de tipo cualitativo. Esta circunstancia se atribuye a la participación de otras reacciones en el proceso global, como se ha mencionado anteriormente.

Así pues, no se ha logrado deducir ecuaciones teóricas de las velocidades netas de formación que se ajusten cuantitativamente a los resultados experimentales. Ello exigiría incluir en el tratamiento teórico no menos de 10 reacciones químicas reversibles, en las que intervienen 8 componentes y varias decenas de constantes. En cada caso debería efectuarse un análisis exhaustivo de los diferentes mecanismos y etapas controlantes posibles. Evidentemente, las ecuaciones teóricas finalmente obtenidas serían extremadamente complejas y tendrían escaso valor práctico.

En vista de ello, se decidió establecer unas ecuaciones empíricas sencillas y fácilmente aplicables al diseño de reactores donde llevar a cabo el proceso. Dichas ecuaciones son del tipo:

$$\eta = \eta' (1 - 10^{-k' M/P_{AB}}),$$

donde η' está definido, a su vez, por ecuaciones de la forma general

$$\eta' = k_1 \times 10^{(k_2 - k_3/T - k_4 c_B)}$$

Las ecuaciones anteriores permiten calcular el rendimiento de cada producto, η , que corresponde a determinadas condiciones de reacción (temperatura absoluta, T ; concentración molar de n-butanol en la mezcla de amoníaco y n-butanol alimentada al reactor, c_B ; relación masa de catalizador/caudal molar de amoníaco y n-butanol alimentados al reactor, M/F_{AB}).

En el campo de aplicación de dichas ecuaciones, las desviaciones entre los rendimientos calculados con las mismas y los correspondientes valores experimentales son plenamente aceptables (del orden del 10%). Naturalmente, en lugar de las ecuaciones propuestas también pueden utilizarse las diferentes curvas determinadas experimentalmente.

2. INTRODUCCION

2.1 APLICACIONES DE LAS n-BUTILAMINAS

La fabricación de las alquilaminas inferiores es importante desde un punto de vista industrial. Las aplicaciones de estos compuestos como productos intermedios en diversas síntesis orgánicas son muy variadas, y todo hace prever un progresivo aumento de su consumo.

En general, las aminas alifáticas se utilizan como agentes anticorrosivos, antioxidantes, inhibidores de la polimerización y como catalizadores acelerantes en la vulcanización del caucho.

Se ha demostrado que las aminas inhiben la corrosión del hierro provocada por disoluciones ácidas, debido a la adsorción de iones alquilammonio sobre la superficie metálica. El poder anticorrosivo de las aminas aumenta con la longitud de su cadena y con el número de cadenas hidrocarbonadas de las mismas. Las aminas alifáticas de bajo peso molecular no son muy efectivas como inhibidores de la corrosión, pero la tri-n-butilamina y tri-n-amilamina son ya excelentes inhibidores. En efecto: basta la adición de un 0,66 por 100 de tri-n-butilamina al ácido sulfúrico normal, para reducir la corrosión del hierro provocada por aquél en un 97 por 100. Los fosfatos de dibutilamina y tributilamina inhiben la corrosión provocada por flúidos hidráulicos del tipo del aceite de castor. Las butilaminas inhiben también la corrosión del aluminio por el ácido clorhídrico.

La monobutilamina se utiliza como producto intermedio para fabricar butilaminofenol, inhibidor muy activo de la formación de gomas en la gasolina de craqueo. Ciertos compuestos resultantes de la reacción entre cantidades equimoleculares de monobutilamina y azufre evitan la rotura de las cadenas de aceites lubricantes a temperaturas elevadas. Pequeñas cantidades de dibutilamina o tributilamina impiden la polimerización del tetrafluoretileno líquido durante seis meses a temperatura ambiente, y la tributilamina inhibe la polimerización del tetrafluoretileno gaseoso a 135 atmósferas.

En la preparación de aceleradores de la vulcanización del caucho se utilizan grandes cantidades de aminas. Entre tales aceleradores pueden citarse el oleato de dibutilamonio y el dibutilditiocarbamato de cinc, en cuya preparación se utiliza dibutilamina como una de las materias primas.

Por último, los jabones de mono y di n-butilaminas se utilizan como emulsificantes de mezclas de aceite y agua. La n-butilamina es uno de los productos intermedios en la fabricación de agentes de flotación de minerales no férricos y en la de butilurea, utilizada a su vez para fabricar resinas modificadas de urea-formaldehído. La n-butilamina se utiliza también en fotografía y como disolvente selectivo en algunos procesos de la industria petrolífera (1, 2, 3).

2.2 METODOS GENERALES DE PREPARACION DE LAS n-BUTIAMINAS

Los métodos generales de preparación de aminas se basan en la alquilación del amoníaco con haluros de alquilo o alcoholes, en la reacción entre el amoníaco y compuestos carbonílicos en presencia de hidrógeno, y en la hidrogenación de nitrocompuestos, nitrilos y amidas.

El amoníaco puede alquilarse con gran variedad de alcoholes. El proceso puede llevarse a cabo con los alcoholes y el amoníaco en presencia de un catalizador de deshidratación. La deshidratación entre el amoníaco y los alcoholes in-

feriores suele realizarse en fase vapor, y con el concurso de agentes deshidratantes como la alúmina. Ordinariamente resultan mezclas de aminas primaria, secundaria y terciaria, igual que en la alquilación del amoníaco con cloruros de alquilo.

Actualmente las n-butilaminas se fabrican a partir de n-butanol y amoníaco, los cuales reaccionan en fase vapor sobre un catalizador de deshidratación a 325-370°C (2, 3).

Los catalizadores de deshidratación más estudiados están formados generalmente por gel de sílice, Al_2O_3 , o mezclas de Al_2O_3 con Fe_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 u otros óxidos metálicos.

Popov y Shuikin (4) investigaron la aminación catalítica de varios alcoholes (el n-butanol entre ellos), aldehidos, cetonas y éteres a 290-450°C. En general, obtuvieron rendimientos elevados con los alcoholes, tanto en aminas primarias como secundarias y terciarias. Con los restantes compuestos sólo obtenían trazas de aminas. Por todo ello, estos investigadores llegaron a la conclusión de que los alcoholes son convertidos en aminas por deshidratación directa sobre la superficie catalítica, sin formación de compuestos intermedios tales como aldehidos, cetonas o éteres.

Kozlov y Panova (5) utilizaron Al_2O_3 como catalizador, y observaron que al aumentar la presión aumentaba el rendimiento de aminas y disminuía el de butenos. A 250°C el rendimiento era bajo, pero a 350-380 °C se obtenía un rendimiento total de aminas, referido al alcohol reaccionado, del 37-89 por 100.

Belchev y Shuikin (6, 7) estudiaron el proceso con varios catalizadores, cuyas composiciones fueron:

Catalizador	Al_2O_3 , %	Fe_2O_3 , %	TiO_2 , %
I	100	0	0
II	95	5	0
III	85	15	0
IV	95	0	5
V	85	0	15

Mediante estos catalizadores, a 375, 390, 405 y 420 °C, con velocidades espaciales de 0,60, 0,75 y 0,90 volúmenes de alcohol/hr/volumen de catalizador, y una relación molar n-butanol/amoníaco = 1/4, se producían olefinas en cantidades apreciables. El rendimiento óptimo de aminas se logró con el catalizador III a 390°C, con una velocidad espacial de 0,75. En tales condiciones, el rendimiento de aminas referido al n-butanol alimentado fué del 20-25 por 100, pero se observó que el catalizador perdía actividad después de 6-7 horas. Los catalizadores IV y V perdían actividad al cabo de 2-3 horas de utilización.

Krishnamurthy y Rao (8) estudiaron la amonólisis del n-butanol en presencia de óxido de aluminio como catalizador, obtenido a partir de nitrato de aluminio. Utilizaron presiones de 10 atmósferas aproximadamente, y observaron que la formación de olefinas se iniciaba a 325°C. Con una relación molar amoníaco/alcohol = 2,37 y una temperatura de 300°C, obtuvieron un rendimiento máximo en aminas del 12,8 por 100. Con relaciones molares amoníaco/alcohol más elevadas predominaba la amina primaria, mientras que con relaciones molares inferiores aumentaba la formación de aminas secundaria y terciaria. Con una relación molar igual a 6 llegaron a un rendimiento en aminas del 30 por 100. Según estos investigadores, la presencia de agua en el alimento inhibe la formación de aminas, mientras que la presencia de agua en el catalizador ejercía muy poco efecto. También advirtieron que al incorporar Fe_2O_3 , ThO_2 , ZrO_2 y MoO_3 al catalizador, estos óxidos actuaban como inhibidores, en contradicción con los resultados de Belchev (6, 7); efectivamente, según se ha indicado, Belchev obtuvo un rendimiento óptimo en aminas empleando un catalizador de Al_2O_3 con 15 por 100 de Fe_2O_3 , a pesar de haber experimentado también con Al_2O_3 puro.

Belchev, Shuikin y Novikov (9, 10), con los mismos catalizadores que en un trabajo anterior (6, 7) y operando a presión, obtuvieron las siguientes condiciones óptimas:

Presión: 8,5 atmósferas
Temperatura: 370°C
Velocidad espacial: 0,37 hr⁻¹
Rendimiento en aminas: 34-36%

Estos investigadores llegaron a la conclusión de que la formación de aminas a partir de alcoholes y amoníaco debe producirse por sustitución directa del grupo OH por el NH_2 , con eliminación de agua.

Las patentes sobre la producción de n-butilaminas a partir de amoníaco y n-butanol son abundantes, lo cual demuestra la importancia de este tipo de proceso. Los catalizadores a que se refieren las patentes suelen consistir en níquel o sus aleaciones (11, 14, 15, 16, 20), gel de sílice impregnada con óxido de aluminio (12), silicato aluminico (13), óxido de aluminio con óxidos de cromo, níquel o cobalto (17), óxido de aluminio junto con sílice y óxidos de vanadio, cromo o níquel (18, 19).

Las condiciones de reacción que figuran en las patentes son muy variables. Arnold (12, 13) indica un intervalo de temperaturas de 250-500°C; en una patente de Kodak Ltd. (14) el intervalo de temperatura es de 135-500°C, y el de presión, de 14-105 Kg/cm^2 ; Davy (16) menciona un intervalo más reducido de temperatura (150-250°C), pero también especifica presiones elevadas (25-100 atmósferas). Hindley y Fisher (20) han informado sobre un proceso en autoclave en el que, a 195 °C y después de 5 horas, la conversión en monobutilamina referida al alcohol fué del 53 por 100.

Goshorn, en diversas patentes (17, 18, 19) indica los resultados que figuran a continuación:

Catalizador	Relación molar Amoníaco n-butanol	t, °C	Rendimiento, %	
			Monobutilamina	Dibutilamina
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	3,98	349	50,3	17,8
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 +$ Óxidos de vanadio	3,91	347	24,9	29,2
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 +$ $+ \text{Cr}_2\text{O}_3$	4,04	330	25,5	17,3

2.3 ALCANCE Y OBJETIVO DE LA PRESENTE INVESTIGACION

Según la revisión bibliográfica efectuada y resumida anteriormente sobre la obtención de n-butilaminas a partir de n-butanol y amoníaco, casi todos los trabajos realizados se limitan a aportar datos empíricos, y no se ha encontrado ningún estudio cinético. Además, todo parece indicar que hasta ahora no se han explorado en este proceso las posibilidades de la técnica del catalizador fluidizado. La característica uniformidad de temperatura del catalizador fluidizado podría permitir controlar y dirigir el proceso, con relativa facilidad, hacia la formación de la amina o aminas más interesantes, lo cual parece más problemático en reactores de lecho fijo y gran diámetro.

Por otra parte, en experimentos preliminares efectuados con silicato aluminico como catalizador, se obtuvieron excelentes rendimientos en aminas, similares e incluso superiores a los reflejados en la bibliografía. Asimismo, se comprobó que el silicato aluminico conservaba su actividad catalítica, incluso en condiciones de operación rigurosas, durante más tiempo que otros catalizadores citados en la bibliografía.

Todas estas circunstancias motivaron la presente investigación. Esta se emprendió con objeto de estudiar el comportamiento catalítico del silicato aluminico, aportando datos cinéticos que permitieran profundizar al máximo en el mecanismo del proceso, poco aclarado hasta la fecha dada su complejidad. Además, dichos datos cinéticos podrían servir de base para establecer las dimensiones de reactores de lecho fluidizado donde desarrollar el proceso, con miras a la fabricación preferente de alguna o algunas n-butilaminas.

Para cumplir estos objetivos, se programó el siguiente plan de trabajo:

- a) Montaje de una instalación con un reactor de lecho catalítico fluidizado, que permitiera controlar adecuadamente las distintas variables.

- b) Fuesta a punto de un método satisfactorio para el análisis de los productos de reacción.
- c) Experimentación con diversos valores de la temperatura, concentración de reaccionantes y relación masa de catalizador/caudal de reaccionantes, a fin de obtener las curvas de distribución de productos que permitiesen profundizar al máximo en el mecanismo y las ecuaciones de valocidad del proceso.

3. APARATO

3.1 DESCRIPCION GENERAL

En esencia, la instalación constaba de un reactor, donde se introducían el amoníaco y n-butanol mediante dos conducciones, y de un tren de recogida de productos. En la Figura 3.1 se muestra el esquema de la instalación utilizada, y en las Figuras 3.2 y 3.3 se ilustran algunos de sus elementos.

El amoníaco procedía de un cilindro de acero. Su caudal se regulaba mediante una válvula de aguja colocada a la salida de aquél, y se medía con un diafragma previamente calibrado (Apéndice 9.2).

El n-butanol procedía de una bureta de 50cc situada a una altura de 1,5 m aproximadamente, respecto de la base del reactor. Su caudal se regulaba con ayuda de tres válvulas, constituidas por pinzas especiales muy anchas, sujetas con tornillos a una placa de madera. La parte móvil de cada pinza se podía aproximar o alejar del elemento fijo con gran precisión, mediante un tornillo de grueso calibre solidario a aquélla; se ejercía así una presión variable sobre un tubo de goma situado entre los elementos estático y móvil de la pinza; de esta forma, se podía variar la sección de paso y modificar, por tanto, el caudal. Actuando sobre las tres pinzas se lograba una regulación perfecta; una de ellas apretaba fuertemente el tubo de goma y, con las otras dos pinzas abiertas, permitía el paso de un caudal bastante superior al deseado; estrangulando la conducción con la segunda pinza se conseguía un caudal ligeramente superior al calculado; por último, mediante la tercera pinza se ajustaba exactamente el caudal deseado.

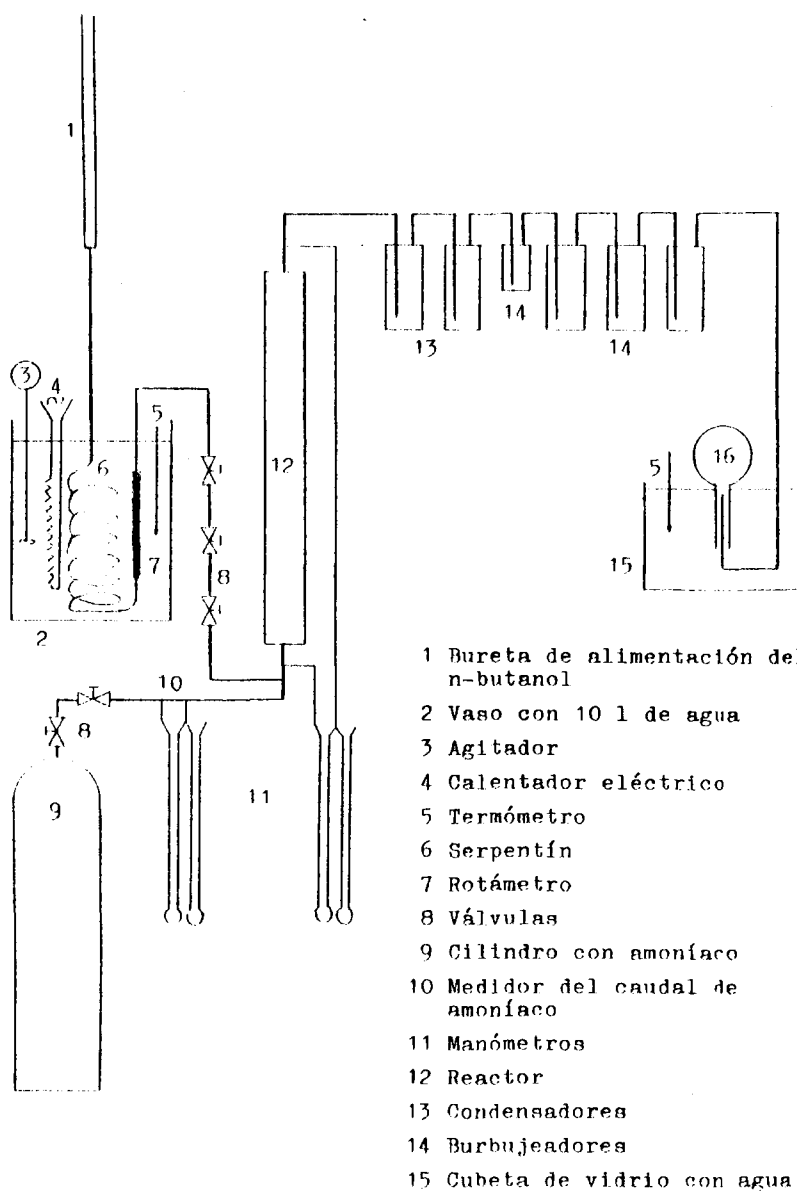


FIGURA 3.1. Esquema de la instalación

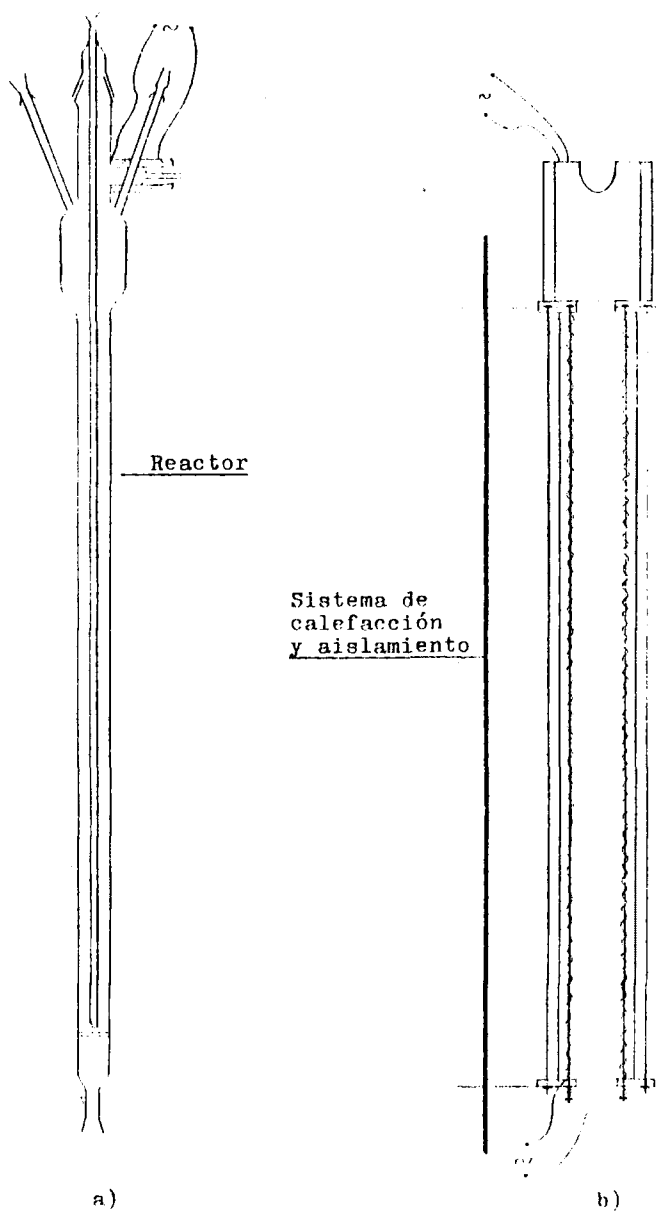
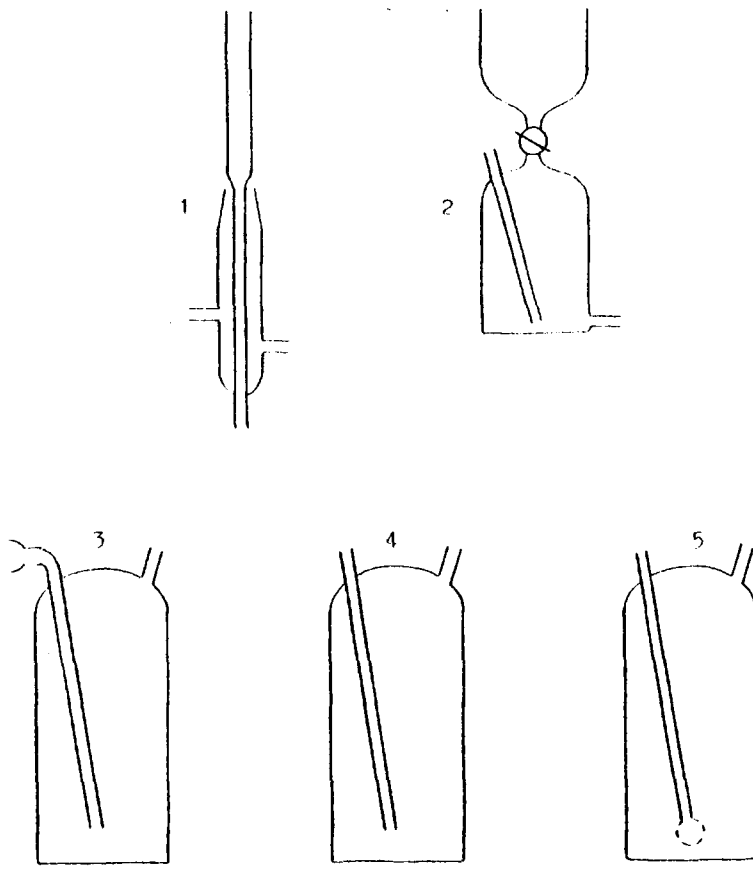


FIGURA 3.2. Reactor y sistema de calefacción



- 1 Unidad de alimentación
- 2 Burbujeador de mercurio
- 3 Primer condensador
- 4 Segundo condensador
- 5 Burbujeador de agua

FIGURA 3.3. Elementos auxiliares

El caudal instantáneo de alcohol se controlaba mediante un rotámetro previamente calibrado (Apéndice 9.3). El caudal medio se calculaba partiendo de los volúmenes de líquido en la bureta en los momentos inicial y final de cada experimento; (también se hubiera podido determinar a partir de las lecturas del rotámetro y del calibrado correspondiente, pero se prefirió este método por ser más exacto).

Entre el rotámetro y la bureta se intercaló un serpentín constituido por un tubo de acero inoxidable de 4 mm de diámetro interior y 2 m de longitud aproximadamente. El rotámetro y el serpentín estaban colocados en un vaso de vidrio de 10 litros de capacidad, lleno de agua, que se calentaba hasta 25°C con una resistencia eléctrica; un agitador mecánico homogeneizaba la temperatura del baño, y un termómetro situado en el mismo permitía medirla. Se lograba así que la temperatura del n-butanol a su paso por el rotámetro fuera siempre constante e igual a la de calibrado de este último. Algunos experimentos realizados durante la época veraniega requirieron enfriar el agua, lo cual se efectuó agregando, cuando procedía, trocitos de hielo. Debido a la gran masa de agua contenida en el vaso, la variación máxima de temperatura en el baño durante el desarrollo de los experimentos fué de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Para garantizar que el agua no se introduciría por la unión entre el serpentín y el rotámetro (efectuado con un trocito de tubo de goma de alta calidad), y evitar posibles roturas de éste, se le protegió con un tubo de vidrio de unos 20 mm de diámetro interior. Este tubo se ajustaba al serpentín mediante un tapón de goma perforado en el centro; de esta manera, la unión entre el serpentín y el rotámetro quedaba dentro de la funda protectora de vidrio, sin posibilidad de contacto con el agua. Una pequeña cantidad de gel de sílice impregnada por una sal de cobalto, fácilmente observable desde el exterior, y colocada entre el rotámetro y la funda de vidrio (sobre el tapón de goma) permitía saber por su color si, debido a alguna anomalía, existía agua dentro de la funda. El extremo superior de ésta quedaba 4-5 cm sobre el nivel del agua en el vaso, y se sujetaba fuertemente a un elemento metálico fijo. Se impidió la posible vibración del rotámetro colo-

cando entre ambos, y en su parte superior, una arandela especial de goma. La visibilidad del rotámetro a través del vaso con agua era perfecta.

Las conducciones de amoníaco y n-butanol se unían a una pieza especial (la unidad de alimentación, que se describe posteriormente), y mediante ella se introducía la mezcla reaccionante en el reactor. A la salida de éste se colocaron dos frascos enfriados exteriormente por una mezcla de hielo y sal, colocada dentro de un pequeño cubo de plástico térmicamente aislado. Los gases y vapores no condensados pasaban a continuación a tres burbujeadores con agua, donde se disolvían el amoníaco sin reaccionar y los vapores no condensados. Los butenos no retenidos en los condensadores ni en los burbujeadores, se llevaban mediante una conducción a una cubeta llena de agua, cuya temperatura se medía con un termómetro. El caudal de butenos se determinaba a partir del tiempo necesario para desalojar, hasta el enrase, el agua contenida en un matraz, cuya capacidad fué de 10, 25, 100, 200 ó 250 cc, según los casos.

A la entrada y salida del reactor existían dos tomas de presión que permitían, mediante conexiones adecuadas a dos manómetros diferenciales, conocer la pérdida de carga de los gases en el lecho catalítico y la presión a la salida del reactor.

3.2 REACTOR

El reactor propiamente dicho estaba constituido por un tubo cilíndrico de vidrio de 27,3 mm de diámetro interior, y 72 cm de longitud, con una placa porosa de vidrio Pyrex soldada transversalmente a unos 5 cm de su extremo inferior. La misión de esta placa era la de soportar el catalizador y distribuir uniformemente la mezcla reaccionante en el lecho catalítico. Un esmerilado B-14, soldado en la base del reactor, permitía conectar fácilmente la unidad de alimentación. En el extremo superior del tubo se unió otro más ancho (diámetro interior = 60 mm; longitud = 100 mm aproximadamente) para elimi-

nar o disminuir la posible salida del polvo que pudiera formarse por el roce o choque de las partículas del catalizador. En este ensanchamiento se soldaron a su vez, según se observa en la Figura 3.2 a), dos tubos de unos 8 mm de diámetro interior; uno de ellos, con un cono esmerilado hembra B-10, permitía introducir un termómetro para conocer la temperatura en la parte superior del reactor; el otro tubo era una toma de presión. Por último, el ensanchamiento llevaba soldado otro tubo de unos 30 mm de diámetro y 100 mm de longitud, con un cono esmerilado macho B-29 en su extremo, por donde se realizaba la carga y descarga del catalizador y la limpieza del reactor.

Transversalmente a este último tubo se soldó la pieza macho de una junta de rótula A, por donde salían los productos, que pasaban al tren de recogida. Dentro de dicha pieza se soldó un corto tubo de 3 mm de diámetro interior, dispuesto concéntricamente con la rótula, y con un extremo libre que sobresalía unos 10 mm del extremo de ésta. La mezcla gaseosa salía del reactor a través de este tubo, y de este modo se evitaba que los productos de reacción entraran en contacto directo con la grasa que lubricaba la rótula. Además, disminuía así considerablemente el riesgo de condensaciones en el conducto situado entre la salida del reactor y los frascos colectores de los productos. Por otra parte, sobre el tubo de salida se arrolló helicoidalmente una resistencia eléctrica conectada al secundario de un transformador a unos 20 volts. Se aisló convenientemente el conjunto para asegurar la ausencia total de condensaciones de productos en la conducción de salida del reactor.

La tubuladura de carga y descarga del catalizador se tapaba con un cono hembra esmerilado B-29 unido a un tubo de vidrio de 5 mm de diámetro interior y 7,3 mm de diámetro exterior, con su extremo inferior cerrado y el superior abierto. Colocada esta pieza en el reactor en su posición normal, la separación entre la placa porosa de vidrio y el extremo inferior del tubo era de 1-2 mm. Deslizando un par termoelectrónico por el interior de este tubo, se podía medir la temperatura en diversos puntos del lecho catalítico a partir de la correspondiente lectura de la f.e.m.

3.3 SISTEMA DE CALEFACCION Y AISLAMIENTO DEL REACTOR

En la Figura 3.2 b) se muestra el sistema de calefacción utilizado. Consistía en seis resistencias eléctricas protegidas por elementos cerámicos, arrolladas helicoidal y uniformemente sobre seis varillas de acero distribuidas según los vértices de un hexágono regular. Las resistencias estaban dispuestas en serie, con sus terminales conectados al secundario de un autotransformador tipo Variac de 1 KVA (tensión de entrada, 220 volts; tensión de salida, 0-250 volts). Las varillas se sujetaban mediante tuercas a unas placas rígidas y circulares de calorit, material elaborado a base de amianto fuertemente prensado, de 10 mm de espesor aproximadamente.

En estas placas se practicaron unas ranuras circulares de 3-4 mm de profundidad, en las que se alojaban los extremos de un tubo de vidrio Pyrex de 70 mm de diámetro y 700 mm de longitud. Este tubo quedaba rígidamente aprisionado al apretar las tuercas de otras tres varillas exteriores, situadas en los vértices de un triángulo equilátero, contra unas arandelas metálicas en contacto con las placas de calorit.

Estas tres varillas sobresalían unos 12 mm de las placas una vez montado el conjunto, y a través de ellas se podía éste sujetar firmemente a una gruesa barra vertical de acero. Para ello se empleaban dos planchas metálicas circulares con tres orificios, provistas cada una de ellas de una varilla corta de acero soldada en sentido diametral y hacia afuera. Estas dos piezas metálicas encajaban en los salientes de las varillas a través de sus orificios; se colocaba una pieza en un extremo, y otra en el otro extremo del sistema calefactor, y se inmovilizaban ambas mediante tuercas. Las barras metálicas soldadas a estas piezas sobresalían del conjunto, y permitían sujetarlo a la barra vertical de acero con dos nueces de laboratorio.

Cuando se comunicaba calor al sistema, las seis varillas interiores, sobre las que se arrollaron las resistencias eléctricas, se dilataban apreciablemente y se curvaban.

Para evitar esto último y asegurar una distribución uniforme del calor, se colocaron seis muelles de elasticidad adecuada en los extremos inferiores de estas varillas. Los muelles sobresalían unos 40 mm de la placa de calorit, y se apretaron mediante arandelas y tuercas. De este modo, al dilatarse las barras aumentaba la longitud de los muelles, quedando aquéllas libres de toda tensión transversal, y perfectamente paralelas.

Las placas de calorit y las de acero en contacto con ellas se perforaron por su centro, con una abertura circular de 33 mm aproximadamente, para poder introducir y sacar el reactor cómodamente.

Finalmente, sobre la plancha superior metálica se colocaron unas arandelas grandes de cartón de amianto, en las cuales se apoyaba directamente el ensanchamiento del reactor. Sobre estas arandelas se colocó un corto tubo de uralita de 80 mm de diámetro, provisto de un arrollamiento constituido por una resistencia eléctrica. Esta se conectaba a un voltaje adecuado para mantener una temperatura elevada en la cabeza del reactor y evitar condensaciones. El tubo se rodeó a su vez por otro, también de uralita, con una capa de aislante a base de fibras minerales, que proporcionaba un buen aislamiento térmico. En la parte superior de estas piezas de uralita se practicó una escotadura semicircular para situar en ella adecuadamente el tubo de salida de productos del reactor.

Una característica interesante de este dispositivo es la aportación indirecta de calor al reactor a través del aire; se consiguió así una gran uniformidad de calefacción.

3.4 UNIDAD DE ALIMENTACION

La unidad de alimentación (Figura 3.3) consistía en un cono esmerilado macho B-14, provisto de un tubo delgado dispuesto concéntricamente por su interior, y con sus dos extremos libres; el tubo del esmerilado se cerraba sobre la parte inferior del tubo interior, sobresaliendo éste unos 30 mm de la unión entre ambos. La conducción del n-butanol se conectaba a esta pequeña prolongación. El tubo interior se prolongaba fuera del esmerilado por otro tubo más ancho, de unos 70 mm de largo, que pasaba perfectamente a través del cono hembra B-14 adaptado en la base del reactor. Este ensanchamiento funcionaba como calderín de vaporización del alcohol. Lateralmente, sobre el tubo del esmerilado macho, se soldaron dos tubitos de vidrio: el inferior se conectaba a la conducción del amoníaco, y el superior se utilizaba como toma de presión en la base del reactor.

En su posición normal, el reactor estaba dentro del sistema de calefacción, y la placa porosa de vidrio quedaba a unos 60 mm de la placa de calorit. Al adaptar la unidad de alimentación al reactor mediante la unión esmerilada, el calderín quedaba situado, prácticamente en toda su longitud, en una zona donde las espiras de las resistencias eléctricas estaban ligeramente más concentradas que en el resto del sistema de calefacción.

En régimen normal de trabajo, el amoníaco ascendía por el espacio concéntrico disponible, y se precalentaba progresivamente. Del mismo modo, al ascender el n-butanol por la unidad de alimentación, aumentaba la temperatura de éste; pero a una altura determinada, dependiente de los caudales de alcohol y amoníaco y del calor suministrado, se producía la vaporización. Los vapores del alcohol se mezclaban íntimamente con el amoníaco gaseoso, atravesando a continuación la placa porosa de vidrio y el lecho catalítico.

3.5 CONDENSADORES Y BURBUJEADORES

Cada uno de los condensadores tenía un volumen útil de 200 cc aproximadamente. El volumen de cada uno de los burbujeadores era de unos 120 cc, y en cada uno de ellos se introdujeron unos 90 cc de agua. Los detalles de los mismos se aprecian en la Figura 3.3, de modo que no es necesario insistir sobre el particular.

El orden en que se colocaron fué el siguiente: a la salida del reactor, el condensador con rótula (número 3 en la figura); a continuación, el condensador simple (número 4 en la figura), donde condensaban las últimas gotas de productos. Finalmente se colocaron 3 burbujeadores con agua (número 5 en la figura), donde se absorbían el amoníaco y los gases no retenidos en los condensadores. El caudal de butenos se determinaba mediante el matraz colocado al final de este tren de retención de productos.

Entre los condensadores y los tres burbujeadores con agua se colocó otro burbujeador especial con mercurio (número 2 en la figura). En este burbujeador se podía introducir mercurio a través del embudo superior solidario con el mismo, abriendo una llave de vidrio; el tubo inferior estaba habitualmente cerrado mediante una pinza que abrazaba un corto tubo de goma unido a aqu el, y permitía sacar cierta cantidad de mercurio cuando convenía. Se intercaló el burbujeador de mercurio en el tren de retención, para lograr realizar todos los experimentos con una presión media de reacción constante de 760 mm Hg. Esto se conseguía introduciendo o extrayendo del burbujeador una cantidad adecuada de mercurio.

4. PROCEDIMIENTO

4.1 DESCRIPCION GENERAL

En cada experimento se operó del modo siguiente: se carga el reactor con un peso conocido de catalizador, se abre el cilindro del amoníaco, y se ajusta la válvula de aguja para que circule por el lecho un pequeño caudal de este gas. Al mismo tiempo, se conecta el sistema de calefacción del reactor a un autotransformador variable tipo Variac; se pone en marcha el agitador mecánico del baño de agua donde están sumergidos el serpentín y el rotámetro por cuyo interior ha de circular el n-butanol; simultáneamente, se calienta el baño mediante una resistencia eléctrica (o se enfría con hielo) hasta alcanzar una temperatura de 25°C. Esta temperatura se mantuvo constante en todos los experimentos, con una variación máxima de $\pm 0,5^\circ\text{C}$, mediante calefacción o enfriamiento intermitentes según los casos.

Se pesan los condensadores (vacíos) y los burbujeadores (con agua), y se dispone el tren de retención de productos conectando sus elementos entre sí mediante tubos de goma. Los condensadores se colocan dentro de un recipiente de plástico que contiene una mezcla de hielo, agua y cloruro sódico. Este recipiente está aislado mediante una caja de uralita cuya cara superior y la cara opuesta al reactor están abiertas, para facilitar la manipulación en el momento de conectar al reactor el tren de recogida de productos. Completaban el aislamiento varias placas de corcho dispuestas en el interior de la caja de uralita, en la pared situada frente al reactor, y en el fondo de la caja.

Cuando la temperatura del reactor estaba próxima al valor previsto, se conectaba a 20 volts la resistencia eléctrica arrollada al tubo de salida del reactor, para evitar condensaciones en esta zona durante el desarrollo de los experimentos; se abrían las llaves de la conducción del n-butanol, y se ajustaba su caudal y el de amoníaco manipulando en las válvulas correspondientes y observando las lecturas de los medidores de caudal.

Las tomas de presión inferior y superior del reactor permitían medir, mediante manómetros de mercurio en U, la pérdida de presión de los gases al atravesar el lecho catalítico, ΔP_L , y la presión manométrica a la salida del reactor, ΔP_S . Se consideró como presión media de reacción el valor de la suma

$$P_a + \Delta P_S + \frac{1}{2}\Delta P_L$$

siendo P_a la presión atmosférica.

Debido a las fluctuaciones naturales de presión, P_a no fué constante en todos los experimentos (en el transcurso de esta investigación se han observado variaciones de 15 mmHg en el valor de la presión atmosférica). Por otra parte, se efectuaron diversas series de experimentos con diferentes masas de catalizador y, por consiguiente, con diferentes pérdidas de presión de los gases (la variación máxima fué de 20 mm Hg). Para compensar estas variaciones y lograr en todos los experimentos una presión media de reacción de 760 mm Hg, se intercaló entre los condensadores y burbujeadores con agua un burbujeador especial, que ha sido descrito en el apartado anterior.

Cuando en el reactor se había alcanzado y estabilizado la temperatura deseada, y se tenía la evidencia de que el n-butanol se vaporizaba y atravesaba el lecho catalítico, se conectaba el primer condensador al reactor uniendo firmemente la junta de rótula con una pinza. En ese momento se disparaba el cronómetro y se anotaba el nivel de alcohol en la bureta. Los productos de reacción pasaban a los condensadores,

y los gases burbujecaban en el frasco con mercurio y en los burbujeadores con agua, donde se absorbía el amoníaco.

Antes de conectar al reactor el tren de retención, los productos líquidos se retenían en dos condensadores semejantes a los utilizados en los experimentos propiamente dichos, y los gases se descargaban a la atmósfera a través de una conducción. Por ello, al conectar el tren de recogida de productos, la presión en el reactor se incrementaba en el valor correspondiente a la pérdida de presión de los gases al atravesar los burbujeadores.

En cada experimento, P_a y ΔP_L estaban fijados de antemano, y se podía calcular el valor que debería tener ΔP_S para que la presión media de reacción, definida por la suma $P_a + \Delta P_S + (1/2)\Delta P_L$, fuera igual a 760 mm Hg. Se conseguía leer en el correspondiente manómetro el valor calculado de ΔP_S , introduciendo o extrayendo una pequeña cantidad de mercurio del burbujeador construido con este fin. Para ello bastaba abrir la llave superior o la inferior del mismo.

Debido a la fluctuación de presión que tenía lugar al efectuar la conexión, disminuían los caudales de amoníaco y n-butanol. Por ello, antes de conectar los colectores de productos se hacían circular unos caudales ligeramente superiores a los previstos, y éstos se ajustaban definitivamente poco después de efectuar la conexión. Una vez adquirida experiencia en la técnica operatoria, se empleaban unos dos minutos en los ajustes de presión y caudales, mientras que la duración de los experimentos ordinarios fué de 90-150 minutos.

La temperatura de reacción se medía cada 3-4 minutos, y se mantenía constante elevando o disminuyendo ligeramente el voltaje con el autotransformador, según que la temperatura tendiese a bajar o a subir. El caudal de amoníaco se mantenía esencialmente constante, y prácticamente no requería vigilancia; pero el de n-butanol tendía a disminuir lentamente con el tiempo, porque al ir bajando el nivel de líquido en la bureta disminuía la fuerza impulsora que le o-

bligaba a circular. Por ello, fué necesario actuar constantemente sobre las válvulas reguladoras de caudal, a fin de mantener el flotador del rotámetro en la posición adecuada. Además, cada 10-15 minutos se leía el nivel de n-butanol en la bureta, y se calculaba su caudal medio inmediatamente; de esta manera se tenía una información periódica de su valor.

Medio hora después de iniciado el experimento aproximadamente, se introducía un tubo de plástico de 2 mm de diámetro interior y 2,5 mm de diámetro exterior en un matraz aforado lleno de agua e invertido, con su cuello sumergido en el agua contenida en una cubeta de vidrio. En ese momento se disparaba otro cronómetro. El otro extremo de este tubo comunicaba con el tercer burbujeador, de forma que los gases no absorbidos en agua (butenos) desalojaban la contenida en el matraz. Cuando el nivel de agua llegaba al ensase, se paraba el cronómetro y se anotaban la temperatura del agua y el tiempo transcurrido. A partir de estos datos se determinaba posteriormente el caudal de butenos. En cada experimento se efectuaron 2-3 determinaciones de este caudal, y se emplearon 10-20 minutos en las correspondientes medidas.

Transcurrido el tiempo previsto, se desconectaban los colectores, se paraba el cronómetro, y se leía simultáneamente el nivel de n-butanol en la bureta. A continuación, se desconectaban los burbujeadores, se tapaban los tubos de entrada y salida de estos últimos, y se anotaban sus pesos. Los condensadores se sacaban de la mezcla frigorífica, se secaban cuidadosamente sus paredes, y se pesaban para determinar la masa de condensado obtenido. Frecuentemente, el condensado estaba constituido por dos capas líquidas; para homogeneizar el condensado y formar una fase líquida única, se añadía al primer condensador un volumen de n-propanol expresado en centímetros cúbicos numéricamente igual a la mitad de la masa de condensado expresada en gramos. Se procedió así en todos los experimentos, aún cuando en algunos de ellos, sobre todo en los efectuados a temperaturas relativamente bajas, no se formaban dos capas. Se agitaba el líquido del primer condensador, se introducía en el segundo, agitando también

el líquido en éste, y se repetía esta operación dos veces. La muestra, representativa del experimento realizado, se guardaba en un tubo de ensayo con boca esmerilada, y se cerraba herméticamente con un tapón de polietileno.

Finalizado el experimento, se desconectaba eléctricamente el aparato y se cerraba el paso de n-butanol. Unos 15 minutos después se cerraba el paso de amoníaco.

Para simplificar la labor, se procuró cargar el reactor con catalizador el menor número de veces posible. Un estudio experimental efectuado en el laboratorio sobre la actividad del catalizador, reveló que ésta se mantenía constante durante 28 horas como mínimo, por lo que aquél podía emplearse con seguridad en 8 experimentos. Habitualmente se cargaba el reactor con una masa conocida de catalizador, y se realizaban 6 pruebas, variando la temperatura y la relación molar amoníaco/alcohol. Finalizada esta serie de experimentos, se vaciaba el reactor y se cargaba otra vez con una masa de catalizador virgen, iniciándose otra serie.

En los Apéndices 9.1 a 9.3 se detallan los métodos seguidos para medir la temperatura y los caudales de amoníaco y n-butanol; en el Apéndice 9.4 se explica la forma en que se determinaron las condiciones de operación; en el Apéndice 9.5 se detallan los productos químicos utilizados; finalmente, en el Apéndice 9.6 se indica el método de preparación del catalizador.

4.2 ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCION

El producto condensado procedente del reactor debía estar constituido fundamentalmente por mono, di y tri-n-butilaminas, agua y n-butanol sin reaccionar. Además, existía la posibilidad de que se formase también algún otro producto (butenos, éter dibutílico normal, butironitrilo, etc.).

Para analizar estas mezclas se escogió la técnica de Cromatografía en Fase Gaseosa, por las indudables ventajas

que ofrece, sobre todo en el análisis de muestras complejas como éstas. En el laboratorio se disponía de un fractómetro proporcionado por la firma Perkin-Elmer, modelo 16/4HP, y de diversas columnas cromatográficas suministradas por esta misma empresa.

Empezaron los ensayos con una columna W (polietilenglicol, carbowax 1500, sobre teflón), de naturaleza polar, igual que los componentes cuya separación había que lograr. Se variaron las condiciones experimentales: temperatura de la columna, caudal del gas portador y cantidad de muestra inyectada; pero con esta columna sólo se consiguió una separación muy imperfecta de las mezclas preparadas con las tres aminas y n-butanol.

Continuaron los ensayos con una columna macrogolay de marlofeno. Se modificaron las condiciones indicadas anteriormente, pero tampoco se obtuvo una buena separación. Se pensó que la columna W tenía una polaridad demasiado elevada, mientras que la de marlofeno era poco polar.

Se realizaron nuevas pruebas con una columna de poliglicol 4000, polímero semejante al de la columna W, pero de mayor peso molecular y, por tanto, de menor polaridad. Se realizaron varios ensayos con mezclas constituidas por las tres aminas y n-butanol, y se obtuvo una separación satisfactoria con esta columna. Mediante pruebas adicionales se localizaron intervalos de temperatura y caudal de gas portador en los que la separación de los picos era excelente, empleando en cada cromatograma 7-17 minutos.

Según se ha indicado, en todos estos ensayos las muestras estaban formadas por las tres aminas y el alcohol butílico normal. Ahora bien, las muestras reales procedentes del reactor contendrían además, entre otros productos, agua originada en las reacciones de deshidratación. Esto aumentaba la complejidad del problema analítico. En efecto: el n-butanol y la mono-n-butilamina son bastante solubles en el agua, pero la di y tri-n-butilaminas son insolubles en ésta; por ello, el producto líquido obtenido en los diversos expe-

rimentos cinéticos estaría formado frecuentemente por dos fases líquidas. Solamente se tendría un producto condensado constituido por una fase única, en aquellos experimentos efectuados a temperaturas relativamente bajas y con tiempos de contacto pequeños; sólo en estos casos se obtienen rendimientos pequeños de aminas, con poca formación de agua, y queda sin reaccionar un elevado porcentaje de alcohol. De hecho, en casi todos los experimentos cinéticos se obtuvieron dos fases líquidas.

Para analizar el condensado, cuando estuviera constituido por dos capas líquidas, podían seguirse dos procedimientos:

- 1º) Separar las dos fases, pesar cada una de ellas, e inyectarlas después por separado en el cromatógrafo.
- 2º) Seleccionar un disolvente adecuado que hiciese desaparecer la interfase, y analizar la única fase líquida resultante.

El segundo método ofrece ventajas indiscutibles sobre el primero y, por ello, se efectuaron ensayos para encontrar una sustancia homogeneizadora adecuada. Esta sustancia debía cumplir dos condiciones fundamentales:

- 1ª) Actuar como disolvente de las dos fases líquidas.
- 2ª) No interferir en el análisis de las aminas y el n-butanol.

Esta segunda condición implicaba que en los cromatogramas no debía solaparse el pico del disolvente introducido en las muestras, con ninguno de los picos correspondientes a los componentes de éstas.

Se realizaron pruebas con las siguientes sustancias: metanol, etanol, isopropanol, n-propanol e isobutanol. Todos estos alcoholes satisfacían la primera condición, al agregarse en una proporción adecuada. El etanol y el n-propanol cumplían además la segunda condición; entre ambos se seleccionó el n-propanol, porque su separación respecto a los otros com-

ponentes de las muestras era mucho mejor que la del etanol.

Todos estos estudios se realizaron empleando el detector de ionización; como es sabido, éste no detecta el agua ni el amoníaco, productos que también se encontraban en el condensado procedente del reactor. Para estudiar la posibilidad de obtener en los cromatogramas los picos de todos los componentes del condensado, en un intento de conseguir la máxima información analítica, se efectuaron nuevos ensayos en el cromatógrafo con el detector de conductividad, que sí detecta el agua y el amoníaco. Para ello, se preparó una muestra constituida por una sola fase, cuyos componentes eran: las tres aminas, n-butanol, n-propanol y agua. Se variaron ampliamente las condiciones experimentales de análisis: temperatura de la columna, caudal de gas portador y cantidad de muestra inyectada; pero no se pudo lograr la separación de todos los componentes: el pico del agua presentaba una gran cola que se solapaba considerablemente con casi todos los componentes orgánicos de la muestra; en estas condiciones, el análisis cuantitativo era imposible.

Así pues, la columna de poliglicol 4000 no separa el agua de los restantes componentes de la muestra. Ahora bien: la columna W, adecuada para separar el agua de otros componentes polares, no permite la separación de las aminas. La dificultad de encontrar una columna cromatográfica que separase todos los componentes era extraordinaria, y había que simplificar el problema. Como era suficiente obtener picos separados de los componentes orgánicos, para poder medir sus áreas y determinar a partir de éstas los rendimientos de aquéllos, se decidió utilizar la columna de poliglicol 4000 y el detector de ionización. De este modo, aunque el agua no se separaba de otros componentes con esta columna, su presencia no era acusada por el detector de ionización, y su pico no se dibujaba en el papel registro; en definitiva, no se tenía ninguna interferencia, y los picos de las sustancias orgánicas quedaban perfectamente trazados y separados.

En el Apéndice 9.7 se explica con todo detalle el método analítico empleado.

4.3 DETERMINACION DE RENDIMIENTOS DE LOS PRODUCTOS DE REACCION

El cálculo de los rendimientos se efectuó como se indica a continuación.

4.3.1 RENDIMIENTO DE BUTENOS

Datos:

V_b = Volumen de agua desalojado por los gases después de atravesar los burbujeadores de agua, cm^3

θ_b = Tiempo necesario para desalojar el agua contenida en un matraz aforado hasta su enrase, seg.

t_b = Temperatura del agua sobre la que se recoge el gas, $^{\circ}\text{C}$

p_v = Presión del vapor de agua a la temperatura t_b , mm Hg

P_a = Presión atmosférica, mm Hg

i) Fundamento

Cuando la mezcla gaseosa procedente del reactor atraviesa los frascos burbujeadores, el amoníaco sin reaccionar se absorbe rápidamente. Al mismo tiempo, tiene lugar un aumento de volumen del líquido contenido en los mismos, que depende de la concentración de amoníaco en la disolución y de la temperatura de ésta.

Como los butenos que acompañan al amoníaco no se absorben en el agua, el gas que sale de los burbujeadores corresponde a las olefinas producidas en el reactor. Ahora bien, durante los experimentos, la absorción del amoníaco origina una corriente gaseosa adicional, debido al desplazamiento del gas existente sobre la disolución contenida en los burbujeadores, como consecuencia del aumento de volumen de la misma. Por esta razón, al volumen de gas medido, V_b , hay que restarle el aumento de volumen de la disolución amoniacal en el tiempo θ_b . Si esta corrección de volumen se representa por v cm^3 , el cociente $(V_b - v)/\theta_b$ representará el caudal volumétrico de butenos a la temperatura t_b , y a la presión $P_a - p_v$.

No se consideró el efecto de la diferencia entre los niveles de agua en el matraz aforado y en la cubeta, pues nunca fué superior a 15 mm, por lo que su influencia sobre la presión fué despreciable.

Para absorber el amoníaco se utilizaron, como se ha indicado anteriormente, tres frascos burbujeadores. En todos los casos se comprobó por pesada que la masa de amoníaco absorbida en el tercer burbujeador fué siempre inferior a 0,06 g; esta cifra equivale al 0,3 por 100 como máximo de la masa total absorbida, por lo que era completamente innecesario utilizar un cuarto burbujeador. Además, la presencia de amoníaco se puede detectar por su olor hasta con diluciones de 50 ppm; como en el gas recogido en el matraz nunca se apreció olor a amoníaco, era seguro que la corriente gaseosa cuyo caudal se medía estaba exenta de amoníaco.

ii) Cálculo

Aplicando la ecuación de los gases perfectos, se obtiene la siguiente expresión para calcular el caudal molar de butenos, F_b :

$$F_b = \frac{P_a - P_v}{62,366} \cdot \frac{V_b - v}{T_b \theta_b}, \text{ mmol/g/seg}$$

siendo

T_b = Temperatura del gas, °K

$62,366 = 760 \times R = 760 \times 0,08206$ (R = constante universal de los gases perfectos)

El rendimiento de butenos (porcentaje molar) se calculó mediante la expresión:

$$\eta_b = (F_b/F_R) \times 100$$

donde

F_R = Caudal molar de n-butanol alimentado, mmol/g/seg

iii) Estimación de la corrección de volumen

En la bibliografía (21) se encuentran tablas que dan la densidad de disoluciones acuosas de amoníaco para di-

versus temperaturas y concentraciones de amoníaco. A partir de estos datos puede calcularse fácilmente el aumento de volumen que experimenta una cantidad determinada de agua, al absorberse en ella un porcentaje de amoníaco dado.

En los experimentos no se midió la temperatura de los burbujeadores que contenían las disoluciones amoniacales, pues aumentaba con el tiempo (debido al calor de disolución), y era distinta en cada burbujeador. Para concentraciones de amoníaco comprendidas entre 1 y 30 por 100 en peso, se han calculado aumentos de volumen a 20°C comprendidos entre 1,65 y 1,40 cm³/gramo de amoníaco absorbido. En los cálculos asociados con cada experimento se adoptó el valor medio 1,5 cm³ por gramo de amoníaco absorbido.

La corrección de volumen se determinó mediante la expresión

$$v = 1,5(m_A/\theta)\theta_b$$

siendo

v = Corrección de volumen, cm³

m_A = Masa de amoníaco absorbido durante un experimento, g

θ = Duración del experimento, seg

θ_b = Tiempo necesario para desalojar, hasta su enfase, el volumen de agua contenido en un matraz aforado, seg.

iv) Errores de los rendimientos calculados

Los cálculos de v en los diversos experimentos dieron resultados comprendidos entre 3 y 9 cm³. Indudablemente, el error relativo de los valores calculados de v es elevado; no obstante, si no existieran otras causas de error, el error relativo de la diferencia $V_b - v$ sería pequeño; esto es especialmente cierto en los experimentos efectuados a 350°C, en los que se utilizaron matraces aforados de 100, 200 y 250 cm³. En los experimentos efectuados a 290°C, en los cuales $V_b = 10$ cm³, el error relativo de $V_b - v$ fué mayor.

Por otro lado, existen otras causas de error, apar-

te de las correspondientes a las medidas de V_b , θ_b , etc. Entre ellas cabe citar el efecto de la solubilidad de los butenos en el agua (aunque es muy pequeña) y su variación con la temperatura; también se puede mencionar la posible presencia de aire en la corriente de butenos (cuando la temperatura de reacción era baja), por no haber sido desplazado aquél totalmente de los espacios superiores de los burbujeadores, a pesar de que estas medidas se realizaban aproximadamente 1- $\frac{1}{2}$ h después de iniciado el experimento cinético.

Considerando los diversos factores, se estima que los valores de los rendimientos de butenos están afectados por un error relativo inferior al 8 por 100 en el peor de los casos.

4.3.2 RENDIMIENTOS DE n-BUTANOL Y n-BUTILAMINAS

Datos:

c_B , c_M , c_D , c_T , concentraciones de n-butanol y de las tres aminas en el condensado, tal como se definen en el apartado "Análisis cuantitativo" (Apéndice 9.7.2), porcentaje en peso.

η_b , rendimiento de butenos, porcentaje molar.

i) Fundamento

Un balance de materia referido a los componentes orgánicos, y expresado en moles de n-butanol, reales o equivalentes, conduce a la expresión:

$$N_{BE} = N_{BS} + N_M + 2N_D + 3N_T + N_b$$

siendo N_{BS} , N_M , N_D , N_T y N_b , respectivamente, los moles de n-butanol, mono, di y tri-n-butilaminas, y los de butenos, obtenidos a partir de N_{BE} moles de n-butanol alimentado, y representando E, la entrada, y S, la salida del reactor.

Supóngase que se representa por g la masa en gramos

de n-butanol y aminas en el condensado obtenido a partir de N_{BE} moles de n-butanol; sea c el porcentaje en peso de uno de estos productos en el condensado, supuesto formado exclusivamente por estos componentes; la expresión $gc/100$ equivale a los gramos del producto en cuestión presentes en el condensado. Si M representa la masa molecular del compuesto en consideración, los moles correspondientes vendrán dados por $N = gc/100M$. Por consiguiente, se puede escribir la expresión anterior del siguiente modo:

$$N_{BE} = \frac{g}{100} \left(\frac{c_B}{M_B} + \frac{c_M}{M_M} + \frac{2c_D}{M_D} + \frac{3c_T}{M_T} \right) + N_b$$

o bien,

$$100 = \frac{g}{N_{BE}} \left(\frac{c_B}{M_B} + \frac{c_M}{M_M} + \frac{c_D}{M_D/2} + \frac{c_T}{M_T/3} \right) + 100 \frac{N_b}{N_{BE}}$$

El término $100N_b/N_{BE}$ es igual al rendimiento de butenos, η_b ; por otra parte, haciendo $g/N_{BE} = G$ y sustituyendo los correspondientes valores de M , resulta:

$$100 - \eta_b = G \left(\frac{c_B}{74,12} + \frac{c_M}{73,14} + \frac{c_D}{64,62} + \frac{c_T}{61,78} \right)$$

En esta expresión, G representa la masa de n-butanol y aminas obtenida a partir de un mol de n-butanol alimentado. Los productos de G por cada uno de los términos que figuran en el paréntesis representan los porcentajes del n-butanol alimento transformado en cada producto, es decir, los rendimientos de cada amina.

ii) Cálculo

Sustituyendo en cada caso los valores de c_B , c_M , c_D , c_T y η_b en la ecuación anterior, se calculó primeramente el valor de G . A continuación se determinaron los diversos rendimientos mediante las fórmulas:

$$\begin{aligned} \eta_B &= Gc_B/74,12 & \eta_M &= Gc_M/73,14 \\ \eta_D &= Gc_D/64,62 & \eta_T &= Gc_T/61,78 \end{aligned}$$

iii) Errores de los rendimientos calculados

Considerando los errores con que vienen afectadas las diversas magnitudes, los errores relativos de los rendimientos de n-butanol y las n-butilaminas están comprendidos entre 2 y 7 por 100. Los errores menores corresponden a los resultados obtenidos con temperaturas de reacción bajas (o con tiempos de contacto pequeños), pues en estos casos el error del término $100 - \eta_b$ es muy pequeño.

5. RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados experimentales obtenidos en la presente investigación, en forma de tablas. En ellas se indican los valores de las variables independientes correspondientes a los diversos experimentos: temperatura de reacción, t , relación molar amoníaco/*n*-butanol en el alimento, RM , y relación masa de catalizador/caudal molar de *n*-butanol, M/P_B , o bien, masa de catalizador/caudal total molar de amoníaco y *n*-butanol alimentado, M/P_{AB} . Figuran también los rendimientos de los diferentes productos: *n*-butanol sin reaccionar, η_B , mono-*n*-butilamina, η_M , di-*n*-butilamina, η_D , tri-*n*-butilamina, η_T , y butilenos, η_b ; el primero se define como el porcentaje de *n*-butanol alimentado que quedó sin reaccionar, y los otros cuatro, como el porcentaje de *n*-butanol alimento transformado en cada uno de los productos.

Como se ha indicado anteriormente, la presión media de reacción fué de 760 mm Hg en todos los experimentos; se exceptúan los experimentos efectuados para determinar la actividad del catalizador en función del tiempo, cuya presión media fué de 730 mm Hg.

5.1 EXPERIMENTOS PREVIOS

Las Tablas 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4, corresponden a los experimentos previos llevados a cabo para observar a grandes rasgos el efecto de las variables t , RM y M/P_B o M/P_{AB} , y seleccionar un intervalo de valores adecuado para el estudio

cinético. En estas tablas, C representa la conversión total del n-butanol, es decir, el porcentaje de n-butanol transformado en productos, y S representa la selectividad, es decir, el porcentaje del n-butanol reaccionado que se ha transformado en un producto determinado. Los subíndices M, D y T representan las aminas primaria, secundaria y terciaria, respectivamente.

5.2 ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR EN FUNCION DEL TIEMPO

En la Tabla 5.5 se resumen los experimentos realizados para investigar la actividad del catalizador en función del tiempo, representado este último por θ .

5.3 ESTUDIO CINETICO

5.3.1 INFLUENCIA DE LAS ETAPAS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA

La Tabla 5.6 se refiere a los experimentos desarrollados para estudiar la influencia de las etapas de transferencia de materia sobre las velocidades de reacción. En ella, la letra u representa la velocidad lineal de los gases en las condiciones de presión y temperatura de reacción, referida a la sección transversal del reactor.

5.3.2 INFLUENCIA DE LAS DISTINTAS VARIABLES

Las Tablas 5.7 a 5.14, ambas inclusive, corresponden a las series de experimentos realizadas con cuatro valores de la temperatura, y tres de la relación molar; estos experimentos constituyen el punto de partida del estudio cinético. En las Tablas 5.7 a 5.10 se presentan las concentraciones de los productos orgánicos contenidos en la fase líquida obtenida al enfriar los productos de reacción por debajo de 0°C . Estas concentraciones están referidas a la fase líquida,

considerada formada exclusivamente por el n-butanol y las tres butilaminas. En dichas tablas, c_B representa la concentración de n-butanol, y c_M , c_D y c_T , las de mono, di y tri-n-butilamina respectivamente. Por último, en las Tablas 5.11, 5.12, 5.13 y 5.14 figuran los rendimientos de los diversos productos, calculados como se ha indicado en el Apartado 4.3.

5.3.3 VELOCIDADES INICIALES DE REACCION

La Tabla 5.15 corresponde a cuatro series de experimentos efectuados con masas pequeñas de catalizador. Estos experimentos tuvieron la finalidad de obtener datos directos sobre velocidades iniciales de reacción, las cuales constituyen generalmente una valiosa ayuda para interpretar los resultados experimentales.

TABLA 5.1

EXPERIMENTOS PREVIOS

INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACION

t, °C	290	310	330	351	370
RM	4,02	4,02	4,00	4,02	4,01
$M/F_B \cdot \frac{Kg}{molKg/hr}$	602	602	597	603	601
$M/F_{AB} \cdot \frac{Kg}{molKg/hr}$	120	120	119	120	120
<u>Rendimientos</u>					
η_B , %	83,6	72,1	53,1	26,7	13,3
η_M , %	6,24	9,28	14,3	21,8	28,1
η_D , %	7,52	12,6	21,5	28,1	22,5
η_T , %	1,36	2,89	4,14	5,49	2,09
η_b , %	1,30	3,10	6,90	18,0	34,0
$\eta_M + \eta_D$, %	13,8	21,9	35,8	49,8	50,6
$\eta_M + \eta_D + \eta_T$, %	15,1	24,8	40,0	55,3	52,7
<u>Conversión</u>					
C, %	16,4	27,9	46,9	73,3	86,7
<u>Selectividad</u>					
S_M , %	38,1	33,3	30,5	29,7	32,4
S_D , %	45,8	45,2	45,9	38,3	26,0
S_T , %	8,29	10,4	8,85	7,49	2,41
$S_M + S_D$, %	83,9	78,5	76,4	68,0	58,4
$S_M + S_D + S_T$, %	92,1	88,9	85,3	75,5	60,8

TABLA 5.2

EXPERIMENTOS PREVIOS

<u>INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACION</u>						
t, °C	290	290	290	310	310	310
RM	4,02	6,04	8,92	4,01	6,05	8,98
$M/F_B, \frac{Kg}{molKg/hr}$	1057	1481	2110	1054	1482	2104
$M/F_{AB}, \frac{Kg}{molKg/hr}$	211	210	213	211	210	211
<u>Rendimientos</u>						
$\eta_B, \%$	82,5	78,9	73,3	69,3	63,2	54,8
$\eta_M, \%$	5,27	7,07	9,32	7,93	12,1	15,4
$\eta_D, \%$	9,06	10,6	13,1	16,1	18,3	21,1
$\eta_T, \%$	1,92	2,10	2,53	3,31	2,49	3,89
$\eta_b, \%$	1,30	1,40	1,70	3,30	3,90	4,80
$\eta_M + \eta_D, \%$	14,3	17,6	22,4	24,0	30,4	36,5
$\eta_M + \eta_D + \eta_T, \%$	16,2	19,7	24,9	27,3	32,8	40,4
<u>Conversión</u>						
C, %	17,5	21,1	26,7	30,7	36,8	45,2
<u>Selectividad</u>						
$S_M, \%$	30,2	33,5	35,0	25,9	32,9	34,1
$S_D, \%$	51,7	50,0	49,2	52,5	49,7	46,7
$S_T, \%$	10,9	9,95	9,50	10,8	6,78	8,62
$S_M + S_D, \%$	81,9	83,5	84,2	78,4	82,6	80,8
$S_M + S_D + S_T, \%$	92,7	93,5	93,6	89,2	89,4	89,4

TABLA 5.3

EXPERIMENTOS PREVIOS

INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACION

t, °C	330	330	330	330	330	330
RM	4,00	6,02	9,06	4,02	5,98	9,05
$M/F_B, \frac{Kg}{molKg/hr}$	597	839	1200	1085	1509	2158
$M/F_{AB}, \frac{Kg}{molKg/hr}$	119	120	119	216	216	215
<u>Rendimientos</u>						
$\eta_B, \%$	53,1	44,3	39,9	44,4	35,1	31,3
$\eta_M, \%$	14,3	18,6	25,6	13,5	18,6	23,8
$\eta_D, \%$	21,5	24,5	22,3	28,3	30,5	29,5
$\eta_T, \%$	4,14	4,17	2,18	5,77	5,83	3,39
$\eta_b, \%$	6,90	8,40	10,0	8,00	10,0	12,0
$\eta_M + \eta_D, \%$	35,8	43,1	47,9	41,8	49,1	53,3
$\eta_M + \eta_D + \eta_T, \%$	40,0	47,3	50,1	47,6	54,9	56,7
<u>Conversión</u>						
C, %	46,9	55,7	60,1	55,6	64,9	68,7
<u>Selectividad</u>						
$S_M, \%$	30,5	33,5	42,7	24,3	28,7	34,7
$S_D, \%$	45,9	44,0	37,1	51,0	47,0	42,9
$S_T, \%$	8,84	7,49	3,63	10,5	8,99	4,43
$S_M + S_D, \%$	76,4	77,5	79,8	75,3	75,7	77,6
$S_M + S_D + S_T, \%$	85,3	84,9	83,4	85,6	84,7	82,5

TABLA 5.4

EXPERIMENTOS PREVIOS

INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACION

t, °C	351	350	350	350	350	350	350
RM	4,02	6,00	9,05	1,96	4,00	6,01	9,00
$M/F_B, \frac{KG}{molKR/hr}$	603	839	1202	571	983	1384	1960
$M/F_{AB}, \frac{KG}{molKR/hr}$	120	120	120	193	197	198	196
$r_B, \%$	26,7	22,7	16,7	26,2	16,7	12,3	7,80
$r_M, \%$	21,8	29,6	31,6	14,9	29,0	37,2	39,0
$r_D, \%$	28,1	25,8	23,6	38,0	31,5	26,1	24,8
$r_T, \%$	5,49	2,90	2,02	8,91	2,75	1,32	0,39
$r_b, \%$	18,0	19,0	26,0	12,0	20,0	23,0	28,0
$r_M + r_D, \%$	49,8	55,4	55,2	52,9	60,5	63,3	63,8
$r_M + r_D + r_T, \%$	55,3	58,3	57,2	61,8	63,3	64,6	64,2
<u>Conversión</u>							
C, %	73,3	77,3	83,3	73,8	83,3	87,7	92,2
<u>Selectividad</u>							
$S_M, \%$	29,5	38,3	38,0	20,2	34,9	42,4	42,3
$S_D, \%$	38,3	33,4	28,4	51,5	37,8	29,8	26,9
$S_T, \%$	7,49	3,75	2,43	12,1	3,31	1,51	0,42
$S_M + S_D, \%$	67,8	71,7	66,4	71,7	72,7	72,2	69,2
$S_M + S_D + S_T, \%$	75,5	75,4	68,8	83,8	76,0	73,7	69,7

TABLA 5.5

ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR EN FUNCION DEL TIEMPO

t, °C	RM	M/P _{AB} , Kg molKg/hr	θ, hr	η _B , %	η _M , %	η _D , %	η _T , %	η _b , %
350	4,60	46,7	0,2-1,5	37,4	15,6	16,1	2,12	29
351	4,61	46,7	1,8-3,2	36,9	16,0	16,7	2,28	28
349	4,63	46,6	4,0-5,0	37,8	15,3	16,0	2,11	29
350	4,59	46,6	6,0-7,0	36,1	16,0	16,9	2,15	29
350	4,61	46,8	8,0-8,8	37,0	16,1	16,5	2,31	28
351	4,62	46,7	9,5-10,5	35,2	16,1	16,6	2,20	30
349	4,66	46,8	11,5-12,5	35,9	15,7	16,2	2,28	30
349	4,59	46,8	13,2-14,1	35,9	14,9	16,8	2,35	31
349	4,59	46,8	14,7-15,7	36,9	15,7	16,3	2,10	29
349	4,61	46,7	16,7-17,7	37,1	16,6	17,0	2,23	27
350	4,61	46,8	18,8-19,8	37,2	16,1	17,1	2,50	27
349	4,58	46,7	20,6-21,6	37,5	16,1	17,0	2,36	27
349	4,64	46,8	22,4-23,8	38,4	16,0	16,7	2,41	26
351	4,52	46,6	24,8-26,0	35,8	16,7	17,2	2,16	28
350	4,63	46,7	27,3-28,9	36,6	16,2	16,9	2,19	28

TABLA 5.6

INFLUENCIA DE LAS ETAPAS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA

t, °C	RM	M/P _{AB} , Kg molKg/hr	u, cm/seg	η _B , %	η _M , %	η _D , %	η _T , %	η _b , %
349	4,00	45,1	1,69	47,5	14,8	20,8	3,97	13
351	3,97	45,2	2,37	46,8	14,4	20,2	3,60	15
350	4,02	45,0	3,13	47,6	14,4	20,8	4,21	13
351	3,99	44,8	4,35	47,2	14,4	19,8	3,62	15

TABLA 5.7

EXPERIMENTOS CINETICOS

CONCENTRACIONES DE PRODUCTOS EN LA FASE LIQUIDA

<u>t,</u> <u>°C</u>	<u>RM</u>	<u>M/P_B,</u> <u>KG</u> <u>mol KG_F/HR</u>	<u>c_B,</u> <u>% peso</u>	<u>c_H,</u> <u>% peso</u>	<u>c_D,</u> <u>% peso</u>	<u>c_T,</u> <u>% peso</u>
290	4,01	151	93,9	3,22	2,60	0,26
290	4,02	286	89,2	4,33	5,19	1,17
290	4,06	418	87,3	6,05	5,68	1,00
290	4,02	602	85,8	6,32	6,73	1,16
290	4,04	765	84,9	6,79	7,13	1,30
290	4,02	1057	84,7	5,34	8,11	1,64
291	5,94	211	92,2	4,44	3,14	0,25
291	6,03	400	87,1	5,87	5,77	1,15
291	6,08	587	85,2	7,82	6,10	1,00
290	6,02	843	83,2	8,12	7,64	1,15
290	6,05	1075	80,0	9,55	9,10	1,65
290	6,04	1481	81,5	7,21	9,50	1,81
290	9,06	268	90,8	5,53	3,38	0,50
290	9,11	573	86,6	7,10	5,76	0,68
290	9,07	835	82,4	9,87	7,03	0,98
290	9,07	1208	79,4	11,1	8,78	1,06
290	9,12	1533	77,2	11,7	9,90	1,53
290	8,92	2110	76,4	9,58	11,9	2,20

TABLA 5.8

EXPERIMENTOS CINETICOS

CONCENTRACIONES DE PRODUCTOS EN LA FASE LIQUIDA

t, °C	RM	M/P _B ' $\frac{Kg}{molKg/hr}$	C _B ' % peso	C _M ' % peso	C _D ' % peso	C _T ' % peso
310	3,99	150	88,8	5,56	4,95	0,75
310	4,01	286	81,8	7,26	8,97	2,08
310	4,04	416	77,2	9,36	11,1	2,55
310	4,02	602	76,3	9,69	11,6	2,55
311	4,01	763	74,6	10,1	12,7	2,80
310	4,01	1054	73,6	8,31	14,9	2,93
310	5,93	211	87,3	7,03	5,10	0,75
310	6,04	401	78,5	9,71	10,2	1,82
310	6,08	586	75,0	11,9	11,3	2,10
310	6,04	845	70,6	13,8	13,6	2,40
310	6,06	1075	69,0	14,4	14,4	2,42
310	6,05	1482	67,9	12,8	17,1	2,23
310	9,06	144	91,4	5,73	2,78	0,21
310	9,04	269	82,9	9,28	7,09	1,10
310	9,05	567	75,7	12,1	10,9	1,65
311	9,10	838	69,8	16,0	12,8	2,01
310	9,13	1209	63,8	19,2	15,7	2,00
310	9,12	1538	62,4	19,6	16,6	2,04
310	8,98	2104	60,0	16,6	20,1	3,55

TABLA 5.9

EXPERIMENTOS CINETICOS

CONCENTRACIONES DE PRODUCTOS EN LA FASE LIQUIDA

$t,$ °C	RM	$M/P_B,$ $\frac{Kg}{molKg/hr}$	$C_B,$ % peso	$C_M,$ % peso	$C_D,$ % peso	$C_T,$ % peso
330	4,01	72	90,9	5,00	3,73	0,43
330	3,97	150	81,2	8,28	8,98	1,70
330	3,97	285	72,2	10,6	14,4	2,93
330	4,01	419	66,6	13,6	16,4	3,61
330	4,00	597	59,5	15,8	21,0	3,86
330	4,04	782	54,9	17,2	23,3	4,65
330	4,02	1085	50,8	15,2	28,2	5,50
330	6,06	101	88,6	6,78	4,20	0,57
330	6,05	212	77,9	10,8	10,1	1,54
330	6,02	401	66,0	14,8	16,4	3,03
330	6,02	588	59,8	18,1	19,2	3,35
330	6,02	839	50,8	21,1	24,5	3,99
330	6,07	1097	47,8	25,3	24,6	3,43
330	6,12	1376	41,2	26,8	29,6	3,50
330	5,98	1509	41,5	21,7	31,4	5,74
330	9,09	144	85,5	8,84	5,52	0,48
330	9,02	291	74,2	14,5	10,4	1,34
330	8,99	569	61,8	20,2	16,6	2,07
330	9,07	841	55,6	23,4	19,6	2,31
330	9,06	1200	46,8	29,7	22,8	2,13
330	9,07	1564	41,6	33,6	24,3	2,10
330	9,05	2158	37,8	28,4	31,1	3,41

TABLA 5.10

EXPERIMENTOS CINETICOS

CONCENTRACIONES DE PRODUCTOS EN LA FASE LIQUIDA

t, °C	RM	M/F _B ,	C _B , % peso	C _M , % peso	C _D , % peso	C _T , % peso
		$\frac{KG}{molKG/hr}$				
350	3,99	40	90,0	6,01	3,86	0,21
350	3,98	71	84,9	8,06	6,29	1,02
350	3,95	149	69,0	12,7	15,6	2,87
350	3,97	224	57,4	17,4	21,5	3,74
350	4,02	286	52,6	16,9	25,5	5,00
350	4,04	421	45,2	21,8	28,5	5,21
351	4,02	603	34,8	28,0	31,9	5,97
350	4,04	782	32,0	32,3	32,1	4,23
350	4,00	983	22,2	38,1	36,5	3,05
351	4,01	1245	13,8	39,4	43,1	2,01
350	6,04	101	83,1	9,45	6,96	0,80
350	6,03	187	63,3	16,4	16,5	2,49
351	6,02	401	49,0	24,4	24,2	3,56
350	6,00	587	39,6	30,1	27,8	3,62
350	6,00	839	29,8	38,4	29,6	3,18
350	6,08	1100	26,3	43,4	29,5	1,93
351	6,01	1384	16,9	50,2	31,2	1,50
350	5,98	1737	10,1	50,6	37,1	0,93
350	8,91	145	78,9	13,0	8,14	0,74
351	9,03	269	56,0	25,3	18,2	1,87
350	9,01	562	41,6	30,8	26,0	3,03
350	8,96	834	35,1	36,9	26,9	2,45
350	9,05	1202	24,1	44,9	29,6	2,42
350	8,88	1772	13,8	53,9	31,0	0,59
350	9,01	2198	8,50	59,1	31,4	0,38

TABLA 5.11

EXPERIMENTOS CINETICOS. RENDIMIENTOS DE PRODUCTOS

t, °C	RM	$\frac{M/P_R}{\text{molKg/hr}}$	η_B , %	η_M , %	η_D , %	η_T , %	η_b , %
290	4,01	151	92,9	3,23	2,95	0,31	0,6
290	4,02	286	87,5	4,30	5,84	1,38	1,0
290	4,06	418	85,3	5,99	6,36	1,17	1,2
290	4,02	602	83,6	6,24	7,52	1,36	1,3
290	4,04	765	82,6	6,70	7,96	1,52	1,2
290	4,02	1057	82,5	5,27	9,06	1,92	1,3
291	5,94	211	90,9	4,44	3,55	0,30	0,8
291	6,03	400	85,3	5,83	6,48	1,35	1,0
291	6,08	587	82,9	7,71	6,81	1,17	1,4
290	6,02	843	80,9	8,00	8,52	1,34	1,2
290	6,05	1075	77,3	9,36	10,1	1,91	1,3
290	6,04	1481	78,9	7,07	10,6	2,10	1,4
290	9,06	268	89,2	5,51	3,81	0,59	0,9
290	9,11	573	84,4	7,02	6,44	0,80	1,3
290	9,07	835	79,8	9,68	7,81	1,14	1,6
290	9,07	1208	76,7	10,9	9,73	1,23	1,5
290	9,12	1533	74,3	11,4	10,9	1,77	1,6
290	8,92	2110	73,3	9,30	13,1	2,53	1,7

TABLA 5.12

EXPERIMENTOS CINETICOS. RENDIMIENTOS DE PRODUCTOS

<u>t,</u> <u>°C</u>	<u>RM</u>	<u>M/P_B,</u> <u>Kg</u> <u>molKg/hr</u>	<u>η_B,</u> <u>%</u>	<u>η_M,</u> <u>%</u>	<u>η_D,</u> <u>%</u>	<u>η_T,</u> <u>%</u>	<u>η_b,</u> <u>%</u>
310	3,99	150	86,5	5,49	5,53	0,88	1,6
310	4,01	286	78,6	7,07	9,88	2,40	2,1
310	4,04	416	73,5	9,03	12,1	2,91	2,4
310	4,02	602	72,1	9,28	12,6	2,89	3,1
311	4,01	763	70,3	9,64	13,7	3,16	3,2
310	4,01	1054	69,3	7,93	16,1	3,31	3,3
310	5,93	211	84,4	6,89	5,65	0,87	2,2
310	6,04	401	74,6	9,36	11,1	2,08	2,8
310	6,08	586	70,9	11,4	12,3	2,38	3,0
310	6,04	845	66,1	13,1	14,6	2,70	3,5
310	6,06	1075	64,6	13,7	15,5	2,72	3,5
310	6,05	1482	63,2	12,1	18,3	2,49	3,9
310	9,06	144	89,6	5,69	3,13	0,25	1,3
310	9,04	269	79,7	9,04	7,82	1,27	2,2
310	9,05	567	71,7	11,6	11,8	1,87	3,0
311	9,10	838	65,1	15,1	13,7	2,25	3,9
310	9,13	1209	58,9	18,0	16,6	2,22	4,3
310	9,12	1538	57,4	18,3	17,5	2,25	4,5
310	8,98	2104	54,8	15,4	21,1	3,89	4,8

TABLA 5.13

EXPERIMENTOS CINETICOS. RENDIMIENTOS DE PRODUCTOS

<u>t,</u> <u>°C</u>	<u>RM</u>	<u>M/P_B,</u> <u>Kg</u> <u>molKg/hr</u>	<u>η_B,</u> <u>%</u>	<u>η_M,</u> <u>%</u>	<u>η_D,</u> <u>%</u>	<u>η_T,</u> <u>%</u>	<u>η_b,</u> <u>%</u>
330	4,01	72	86,9	4,84	4,09	0,49	3,7
330	3,97	150	76,0	7,85	9,64	1,91	4,6
330	3,97	285	66,2	9,85	15,1	3,22	5,6
330	4,01	419	60,3	12,5	17,0	3,92	6,3
330	4,00	597	53,2	14,3	21,5	4,14	6,9
330	4,04	782	47,9	15,2	23,3	4,87	8,7
330	4,02	1085	44,4	13,5	28,3	5,77	8,0
330	6,06	101	83,7	6,49	4,55	0,65	4,6
330	6,05	212	71,8	10,1	10,7	1,70	5,8
330	6,02	401	59,5	13,5	16,9	3,28	6,8
330	6,02	588	53,0	16,3	19,5	3,56	7,6
330	6,02	839	44,3	18,6	24,5	4,17	8,4
330	6,07	1097	41,2	22,1	24,3	3,54	8,9
330	6,12	1376	35,0	23,0	28,8	3,56	9,6
330	5,98	1509	35,1	18,6	30,5	5,83	10
330	9,09	144	79,3	8,31	5,87	0,53	6,0
330	9,02	291	67,2	13,3	10,8	1,46	7,2
330	8,99	569	54,8	18,2	16,9	2,20	7,9
330	9,07	841	48,4	20,7	19,6	2,41	8,9
330	9,06	1200	39,9	25,6	22,3	2,18	10
330	9,07	1564	34,9	28,6	23,4	2,11	11
330	9,05	2158	31,3	23,8	29,5	3,39	12

TABLA 5.14

EXPERIMENTOS CINÉTICOS. RENDIMIENTOS DE PRODUCTOS.

t, °C	RM	M/P _B ,	η_B , %	η_M , %	η_D , %	η_T , %	η_b , %
		$\frac{Kg}{molKg/hr}$					
350	3,99	40	82,9	5,61	4,08	0,23	7,2
350	3,98	71	76,0	7,31	6,46	1,10	9,1
350	3,95	149	59,5	11,1	15,4	2,97	11
350	3,97	224	47,4	14,6	20,4	3,70	14
350	4,02	286	43,1	14,0	24,0	4,91	14
350	4,04	421	35,7	17,5	25,9	4,94	16
351	4,02	603	26,7	21,8	28,1	5,49	18
350	4,04	782	24,3	24,9	28,0	3,86	19
350	4,00	983	16,7	29,1	31,5	2,75	20
351	4,01	1245	10,5	30,3	37,5	1,83	20
350	6,04	101	73,8	8,51	7,10	0,85	9,7
350	6,03	187	52,8	13,9	15,8	2,49	15
351	6,02	401	38,5	19,4	21,8	3,35	17
350	6,00	587	30,5	23,5	24,6	3,35	18
350	6,00	839	22,7	29,6	25,8	2,90	19
350	6,08	1100	19,5	32,7	25,1	1,72	21
351	6,01	1384	12,4	37,2	26,2	1,32	23
350	5,98	1737	7,31	37,1	30,8	0,81	24
350	8,91	145	67,1	11,2	7,94	0,76	13
351	9,03	269	44,4	20,3	16,5	1,78	17
350	9,01	562	30,1	22,6	21,6	2,63	23
350	8,96	834	25,1	26,7	22,1	2,10	24
350	9,05	1202	16,7	31,6	23,6	2,02	26
350	8,88	1772	9,62	38,1	24,8	0,49	27
350	9,01	2198	5,76	40,5	24,4	0,31	29

TABLA 5.15

RENDIMIENTOS DE PRODUCTOS CON TIEMPOS DE CONTACTO PEQUEÑOS

<u>t,</u> <u>°C</u>	<u>RM</u>	<u>M/P_B,</u> <u>KG</u> <u>molKG/hr</u>	<u>η_B,</u> <u>%</u>	<u>η_M,</u> <u>%</u>	<u>η_D,</u> <u>%</u>	<u>η_T,</u> <u>%</u>	<u>η_b,</u> <u>%</u>
290	2,01	24,3	99,18	0,66	0,16	0,00	0,0
289	0,99	12,4	99,46	0,42	0,13	0,00	0,0
290	0,32	8,03	99,77	0,14	0,09	0,00	0,0
310	2,02	24,4	96,46	1,68	1,29	0,07	0,5
310	0,99	12,3	98,68	0,53	0,18	0,00	0,6
310	0,32	8,08	99,57	0,18	0,17	0,07	0,0
330	2,02	24,4	94,07	2,17	2,26	0,20	1,3
330	1,00	16,1	97,41	1,04	0,68	0,07	0,8
330	0,31	8,04	99,38	0,23	0,28	0,11	0,0
350	2,03	24,5	87,61	3,53	3,46	0,31	5,1
350	1,00	16,1	91,18	1,96	2,97	0,39	3,5

6. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

6.1 EVALUACION DEL CATALIZADOR

6.1.1 RENDIMIENTOS Y SELECTIVIDADES

En este trabajo se ha utilizado silicato aluminico como catalizador. Se seleccionó esta sustancia, porque su eficacia ha sido plenamente confirmada en nuestro laboratorio mediante diversas reacciones de deshidratación: formación de etileno y propileno a partir de etanol e isopropanol; formación de los nitrilos de los ácidos acético y pelargónico, a partir de estos últimos y de amoníaco (22, 23); esterificación del ácido p-toluico con metanol (24) y obtención de metilaminas a partir de metanol y amoníaco (25). Además, experimentos preliminares con dicho catalizador, amoníaco y n-butanol, revelaron que pueden obtenerse rendimientos de n-butilaminas similares, e incluso superiores, a los indicados en la bibliografía con otros catalizadores.

Por ejemplo, en la Tabla 5.4 puede observarse que a 350°C, con una relación masa de catalizador/caudal molar de mezcla alimento igual a 120 Kg/molKg/hr, y relaciones molares amoníaco/n-butanol de 4,02, 6,00 y 9,05, los rendimientos totales de aminas ascienden a 55,3%, 58,3% y 57,2%, respectivamente. Con tiempos de contacto mayores se han obtenido rendimientos totales de aminas superiores al 65%, según puede comprobarse en la Tabla 5.14. Con otros catalizadores y en condiciones de operación similares, el rendimiento total de aminas obtenido por diversos investigadores es inferior al 60%.

Otro factor importante en la selección de un catalizador es la selectividad. A este respecto, los resultados que figuran en la bibliografía, obtenidos con otros catalizadores, y los de este trabajo, no muestran diferencias significativas; las selectividades individuales de las diversas aminas son similares y, probablemente, las pequeñas diferencias se deben, más bien, a condiciones de operación algo distintas.

6.1.2 ACTIVIDAD EN FUNCION DEL TIEMPO

La actividad es un factor clave cuando se plantea el problema de seleccionar el catalizador de una reacción determinada, pero no es el único. También hay que considerar la posible variación de la misma a lo largo del tiempo; un catalizador con un nivel de actividad moderadamente alto y constante, o lentamente decreciente con el tiempo, puede ser más interesante que otro de mayor actividad inicial, pero fuertemente decreciente.

En la Tabla 5.5 se han detallado los resultados obtenidos al estudiar la actividad catalítica del silicato aluminico en función del tiempo. En la Figura 6.1 se han representado los rendimientos de los diversos productos frente al tiempo. En dicha figura puede observarse que la actividad de este catalizador permanece constante durante 28 horas como mínimo. Después de 29 horas de operación, el aspecto visual del silicato aluminico era idéntico al que presentaba al principio; por ello, cabe esperar que su actividad permanezca constante durante un tiempo muy superior al comprobado experimentalmente. En esta investigación de laboratorio, no resultaba aconsejable estudiar la actividad del catalizador para mayores periodos de tiempo; este aspecto parece más apropiado para un trabajo de tipo industrial.

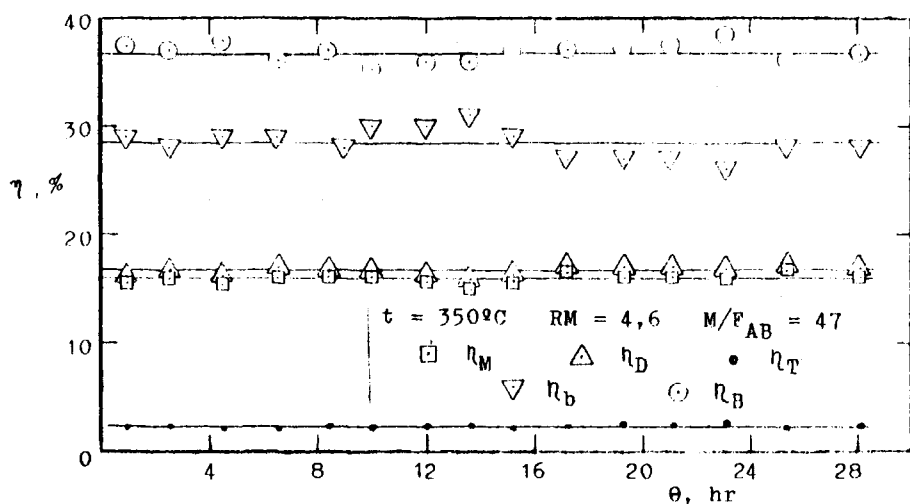


FIGURA 6.1. Actividad del catalizador en función del tiempo

6.1.3 CONCLUSIONES

En resumen, el silicato aluminico presenta un nivel de actividad satisfactorio, que probablemente se mantiene constante durante un período de tiempo muy superior al comprobado experimentalmente, pues no se han observado visualmente modificaciones de su aspecto después de 29 horas de operación. Por estas razones, y puesto que su selectividad es similar a la de otros catalizadores, se juzgó interesante el estudio de su acción sobre el sistema n-butanol-amoniaco.

6.2 INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACION

6.2.1 ANALISIS DE LAS DISTINTAS VARIABLES

En las Figuras 6.2 a 6.9, ambas inclusive, se han representado gráficamente los resultados experimentales indicados en las Tablas 5.1 a 5.4.

En las Figuras 6.2 y 6.3 puede observarse la influencia de la temperatura sobre los rendimientos, selectividades y conversión total, para $RM = 4$ y $M/F_{AB} = 120$ aproximadamente. Según la Figura 6.2, el rendimiento de butilenos, muy pequeño a 290°C y a 310°C , crece exponencialmente con la temperatura;

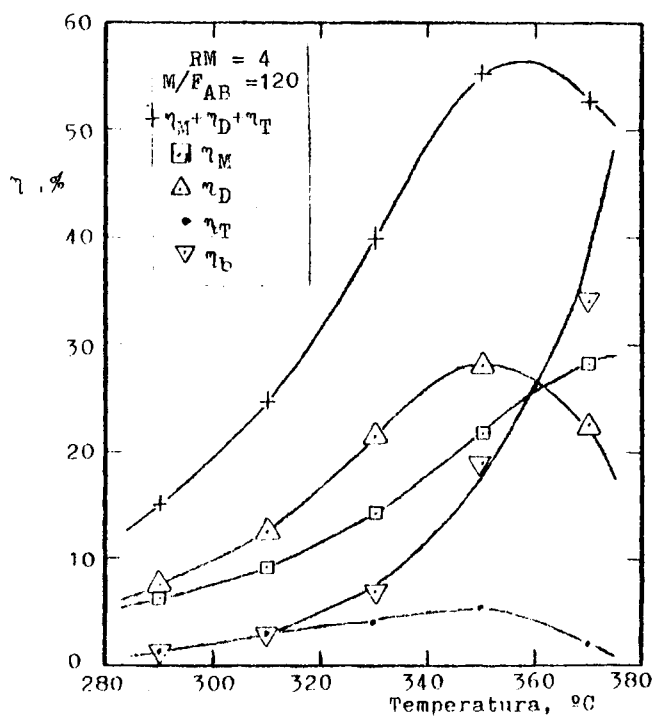


FIGURA 6.2. Experimentos previos. Rendimientos de productos. Influencia de la temperatura

los rendimientos de aminas en cambio, bastante elevados a 300°C, aumentan más lentamente con la temperatura; se alcanza un máximo en los de las aminas secundaria y terciaria hacia los 350°C, y otro máximo en el rendimiento global de aminas a 360°C aproximadamente.

Por otro lado, según la Figura 6.3, la conversión total del n-butanol aumenta apreciablemente al elevar la temperatura de reacción, a partir de 300°C aproximadamente. A 320-350°C el aumento de la conversión con la temperatura es más pronunciado, y para temperaturas superiores a 360°C es más suave. También se aprecia en esta misma figura que, al aumentar la temperatura, disminuye la selectividad de la formación de aminas, individual o colectivamente consideradas.

En las Figuras 6.4 y 6.5 se han representado los rendimientos, las selectividades y la conversión total, en

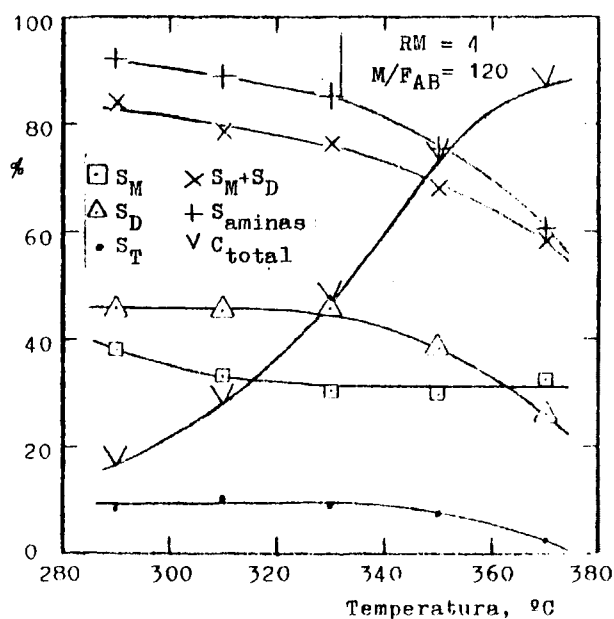


FIGURA 6.3. Experimentos previos. Selectividad y conversión total. Influencia de la temperatura

función de la relación molar, para $M/F_{AB} = 211$, a 290 y 310 °C. A estas temperaturas, los rendimientos de los productos y la conversión total del n-butanol crecen con la relación molar, aunque este crecimiento es insignificante en los butilenos y la amina terciaria. Al aumentar la relación molar amoniaco/n-butanol, la selectividad de la formación de la amina primaria aumenta, mientras que la de las aminas secundaria y terciaria disminuye; la selectividad conjunta de las aminas primaria y secundaria aumenta ligeramente con la relación molar, y la de las tres aminas se mantiene prácticamente constante.

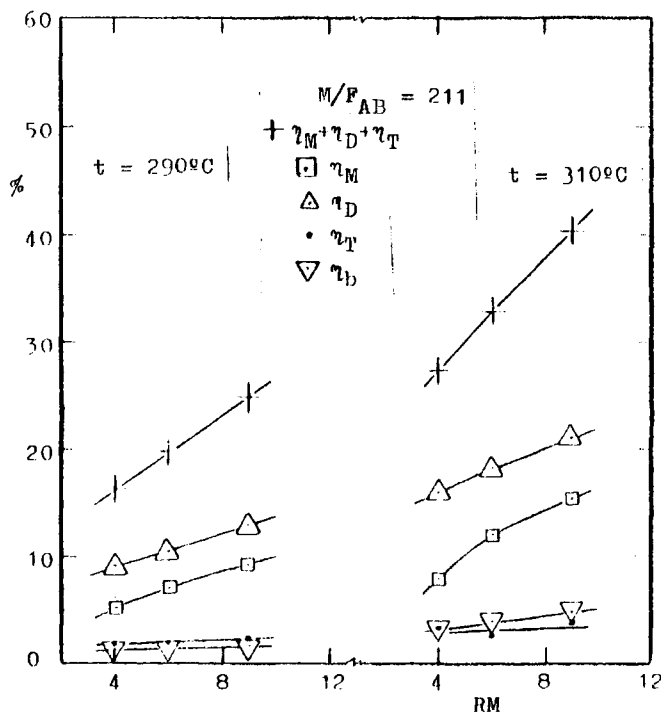


FIGURA 6.4. Experimentos previos. Rendimientos de productos. Influencia de las condiciones de operación.

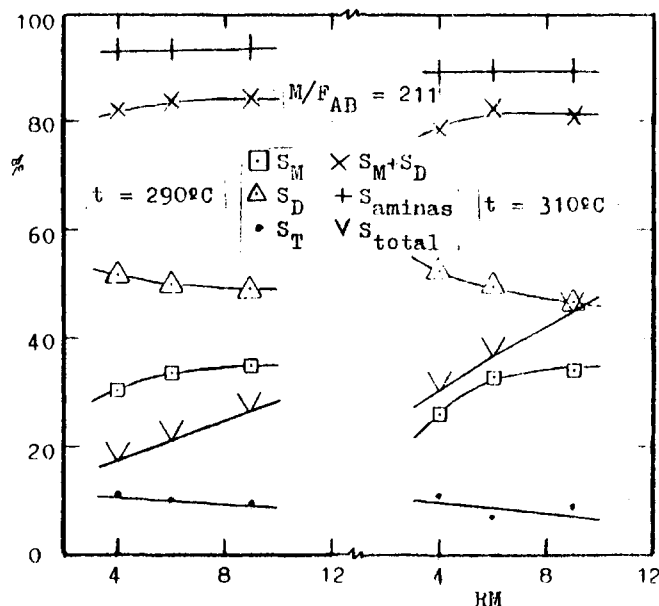


FIGURA 6.5. Experimentos previos. Selectividad y conversión total. Influencia de las condiciones de operación.

En las Figuras 6.6 y 6.7 se presentan gráficas análogas, para $t = 330^\circ\text{C}$ y $M/F_{AB} = 120$ y 216. En la Figura 6.6 puede observarse que los rendimientos de mono-n-butilamina y butilenos aumentan con la relación molar, mientras que el de tri-n-butilamina disminuye, y el de la di-n-butilamina presenta un máximo para $RM = 6$ aproximadamente; de acuerdo con esto, se observa también que el rendimiento total de aminas crece rápidamente con la relación molar, para valores de ésta inferiores a 6, y más lentamente para relaciones molares superiores a este valor. A 330°C , y para los dos valores de M/F_{AB} seleccionados, la conversión total de n-butanol también aumenta rápidamente con RM para relaciones molares inferiores a 6, y más lentamente para valores de esta magnitud superiores. Por último, al aumentar la relación molar amoníaco/n-butanol, la selectividad de la formación de la mono-n-butilami-

na aumenta, mientras que la de las aminas secundaria y terciaria disminuye; la selectividad conjunta de las aminas primaria y secundaria aumenta, mientras que la de las tres aminas disminuye al aumentar la relación molar.

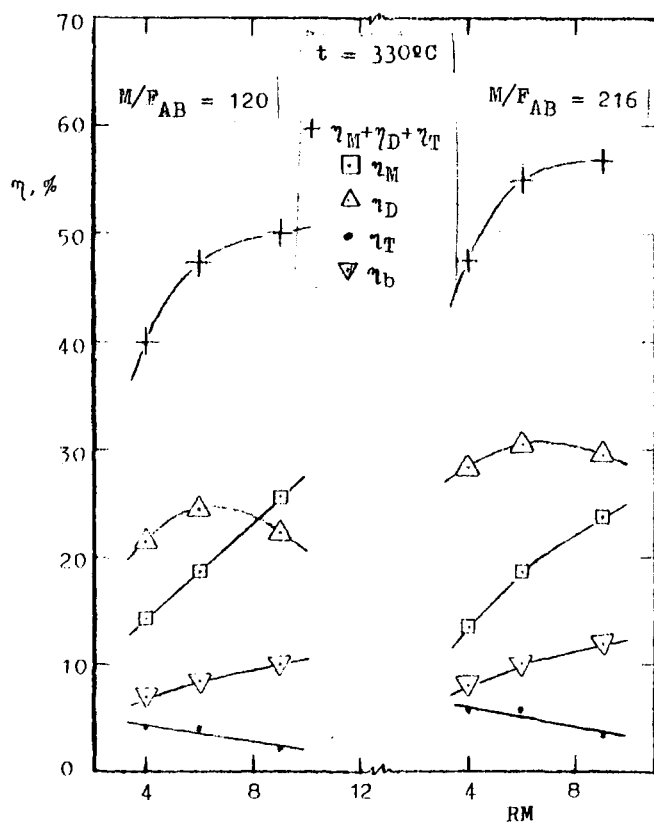


FIGURA 6.6. Experimentos previos. Rendimientos de productos. Influencia de las condiciones de operación

Finalmente, en las Figuras 6.8 y 6.9 se muestran gráficamente los resultados obtenidos a 350°C, con $M/F_{AB} = 120$ y $M/F_{AB} = 196$, al variar la relación molar. Las curvas

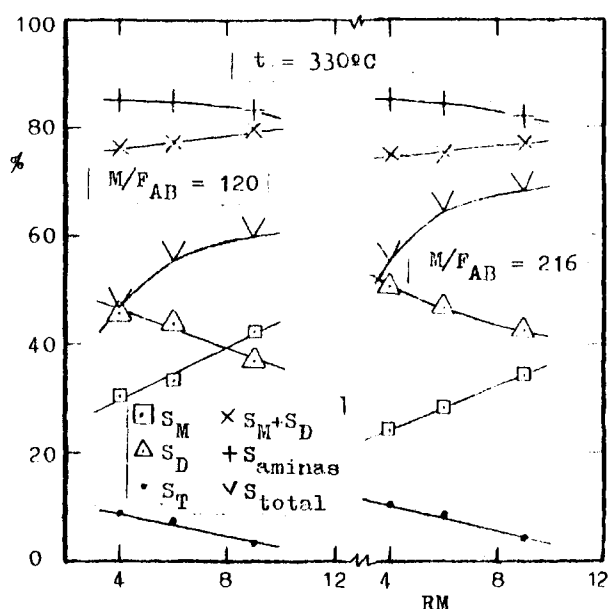


FIGURA 6.7. Experimentos previos. Selectividad y conversión total. Influencia de las condiciones de operación.

de los rendimientos de mono-n-butilamina y butilenos son crecientes, aunque sus pendientes son decrecientes, y las de las aminas secundaria y terciaria son decrecientes, con pendientes también decrecientes; el rendimiento total de aminas presenta un máximo para $RM = 6-7$. A 350°C , la conversión total del n-butanol sigue la tendencia general observada en otras condiciones, y se puede repetir lo mismo respecto de las selectividades de las aminas secundaria y terciaria. En cambio, se observa un máximo en las curvas de selectividad de la mono-n-butilamina (para $RM = 7-8$), y otro en las de la selectividad conjunta de mono y di-n-butilaminas (para $M/F_{AB} = 120$ y $RM = 6$, y para $M/F_{AB} = 196$ y $RM = 4$); por el contrario, la selectividad conjunta de las tres aminas disminuye continuamente con la relación molar.

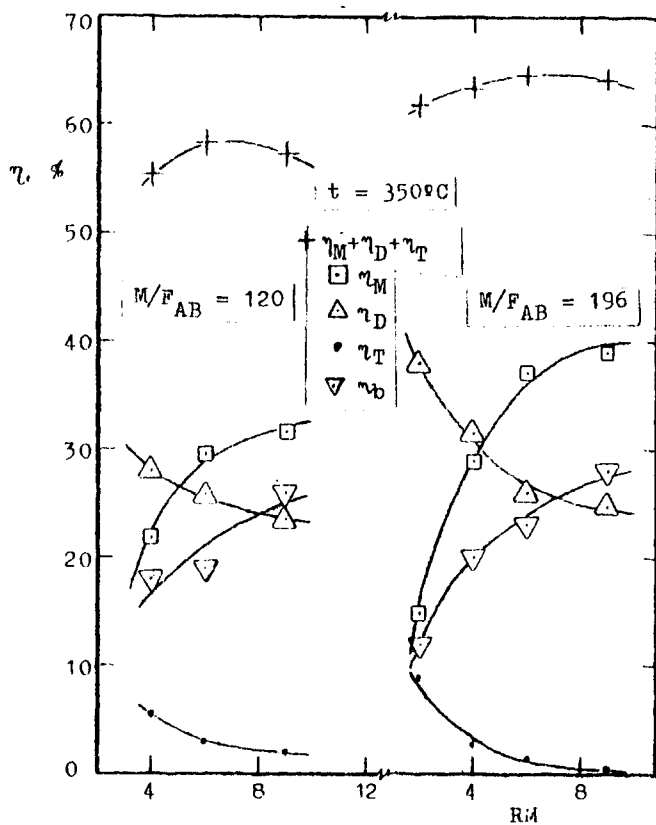


FIGURA 6.8. Experimentos previos. Rendimientos de productos. Influencia de las condiciones de operación.

El examen de todas estas gráficas permite extraer algunos comentarios generales. Cualesquiera que sean los valores de t y M/F_{AB} , las curvas de conversión total del n-butanol en función de RM (para un intervalo de esta variable suficientemente amplio) presentarán un aspecto similar a las de la Figura 6.7; es decir, tendrán un tramo ascendente de pendiente pronunciada, seguido de otro tramo ascendente de menor pendiente. Las curvas de conversión total de la Figura 6,5 deben cumplir también este comportamiento general,

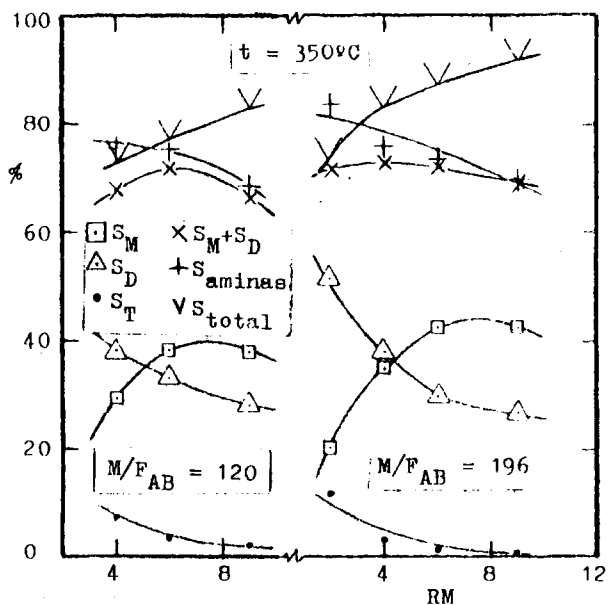


FIGURA 6.9. Experimentos previos. Selectividad y conversión total. Influencia de las condiciones de operación

pero el tramo ascendente de menor pendiente aparecerá para valores de RM superiores a 9. No cabe esperar que las curvas de conversión total presenten máximos, pues al disminuir la concentración de n-butanol en el alimento debe aumentar la proporción de alcohol que reacciona.

Asimismo, independientemente del valor de las otras variables independientes, las curvas de rendimientos y selectividades de aminas en función de RM deben presentar máximos para ciertos valores de esta variable. En las gráficas de las figuras anteriores se pueden observar unos 8 máximos; algunas curvas sólo presentan el tramo ascendente y otras, el descendente; en algunas de ellas se percibe la proximidad del máximo. Así pues, todas las curvas deben seguir el comportamiento general indicado, el cual se hubiera observado palpablemente

en todas ellas, si se hubiera experimentado con mayores intervalos de la relación molar. Dichos máximos serán aplastados para temperaturas de reacción bajas, y más agudos para temperaturas más elevadas.

En cuanto a esta última variable, inicialmente sólo se estudió su influencia para un par de valores de RM y M/F_{AB} . No obstante, el intervalo de temperatura investigado es suficientemente amplio para apreciar la tendencia de las curvas. En la Figura 6.2 se observa que la pendiente de la curva del rendimiento de butilenos frente a t , para temperaturas de unos 340°C o más, es mayor que la de cualquiera de las tres aminas, y que hacia los 370°C dicha pendiente es francamente grande; por ello, se puede afirmar que la curva de η_M frente a t deberá presentar también un máximo para una temperatura algo superior a 370°C. Por otra parte, no existen indicaciones de que la forma de las curvas cambie para otros valores de RM y M/F_{AB} ; por ello, es de esperar que las curvas de los rendimientos de aminas en función de la temperatura presenten siempre ciertos máximos para determinados valores de t ; asimismo, cabe esperar que las curvas de selectividades de aminas en función de t sean siempre decrecientes, y que las curvas de conversión total tengan forma de S, con un punto de inflexión que se presentará para un valor de t dependiente de los valores de RM y M/F_{AB} .

Por último, la influencia de la variable M/F_{AB} o M/F_B será objeto de un comentario posterior. Sin embargo, conviene hacer notar aquí que esta variable influye poco para valores de M/F_{AB} del orden de 100-200 kg/molKg/hr. Para valores inferiores, el efecto de M/F_{AB} es considerable.

6.2.2 INTERVALOS DE LAS DISTINTAS VARIABLES EN EL ESTUDIO CINÉTICO

Los resultados presentados en las gráficas anteriores se tomaron como punto de partida para seleccionar los valores de las variables independientes en los experimentos cinéticos.

En primer lugar, las temperaturas seleccionadas fueron 290, 310, 330 y 350°C. En la Figura 6.2 se puede observar que los rendimientos obtenidos a 290°C son ya muy bajos; por este motivo, no debe tener interés práctico el estudio del comportamiento del sistema a temperaturas inferiores. A 350°C aproximadamente, se presenta un máximo en la curva del rendimiento de la amina secundaria, y otro en la del rendimiento total de aminas. El límite superior de temperatura de los experimentos cinéticos se fijó en 350°C, debido al gran impacto que la temperatura ejerce sobre el rendimiento de butilenos: a 370°C se observa un rendimiento de butilenos muy elevado, y con tendencia fuertemente creciente; además, se aprecia una disminución del rendimiento total de aminas, y del de las aminas secundaria y terciaria.

Aunque a 310 y 290°C los rendimientos de aminas no son muy altos, se incluyeron estas temperaturas para el estudio cinético, porque en estas condiciones el rendimiento de butilenos es insignificante; a estas temperaturas se tiene una elevada selectividad en la formación total de aminas y, por otra parte, mayor exactitud en los rendimientos de las aminas. (El error relativo del rendimiento de butilenos influye muy poco sobre los límites de error de los restantes productos, cuando el rendimiento de butilenos es del 1-3%; en cambio, su influencia es apreciable cuando los rendimientos de butilenos son superiores al 20%).

En segundo lugar, se seleccionaron las relaciones molares amoníaco/n-butanol, 4, 6, y 9; para estos valores, la proporción de amina terciaria que se obtiene es relativamente pequeña, mientras que la de las aminas primaria y secundaria (productos de mayor consumo) es mayor. En las Figu-

ras 6.8 y 6.9 se observa efectivamente, que el rendimiento y selectividad de la tributilamina para $RM = 2$, son similares a los de la monobutilamina. Asimismo, puede observarse que el rendimiento y selectividad conjuntos de las aminas primaria y secundaria ya no puede aumentar mucho para relaciones molares superiores a 9. Por otra parte, aunque con relaciones molares superiores a 9 el rendimiento en aminas primaria y secundaria sería ligeramente superior al obtenido con $RM = 9$, la producción de aminas sería menor; además, en la industria esto exigiría recircular una gran proporción de amoníaco sin reaccionar; por ello, las condiciones más deseables desde un punto de vista industrial deben encontrarse en las proximidades de las relaciones molares seleccionadas, de acuerdo con las orientaciones que se indican en la bibliografía.

Por último, la variable M/F_{AB} o M/F_B está fijada en cierto modo por el tamaño del reactor, condicionado en nuestro caso al habitual en reactores de laboratorio. Otro factor decisivo de los valores permisibles para esta variable, en los reactores catalíticos de lecho fluidizado, es el tamaño de partícula del catalizador; éste determina las velocidades lineales mínima y máxima de los gases y, por tanto, los caudales mínimo y máximo para una sección dada del reactor. En el presente trabajo se ha elegido un tamaño de partícula relativamente pequeño ($105-210\mu$); de esta forma, se pueden utilizar velocidades lineales reducidas y, por consiguiente, tiempos de contacto relativamente elevados, dentro de la restricción impuesta por el tamaño del reactor.

En definitiva, los valores de M/F_{AB} quedaron limitados por un valor máximo ligeramente superior a 200 Kg/mol-Kg/hr. Este límite equivale a valores de M/F_B de 1000, 1500 y 2000 Kg/molKg/hr aproximadamente, para las respectivas relaciones molares utilizadas, 4, 6 y 9.

En los intervalos de valores de M/F_{AB} abarcados en esta investigación, las curvas de los rendimientos de productos presentaban máximos, o mostraban una suave tendencia ascendente en su tramo final, según puede observarse en las

Figuras 6.11 y siguientes (Apartado 6.3.2). Por ello, cabe pensar que un posterior incremento en el valor de M/F_B respecto a los valores máximos utilizados tendría muy poca importancia práctica.

6.3 ESTUDIO CINETICO

6.3.1 INFLUENCIA DE LAS ETAPAS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA

Se efectuaron experimentos para estudiar la posible influencia de las etapas de transferencia de materia de los reaccionantes desde la masa gaseosa hasta la superficie del catalizador, y de los productos desde la superficie catalítica hasta la masa gaseosa. En esta serie de experimentos se varió el caudal de los gases reaccionantes, manteniendo constantes las demás variables. Los resultados obtenidos se han presentado en la Tabla 5.6, y se muestran gráficamente en la Figura 6.10; en ella se han representado los diversos rendimientos, η , frente a la velocidad lineal de los gases, u .

En este caso, en el intervalo de velocidades investigado resultan rectas horizontales, lo cual demuestra que las etapas de transferencia de materia no afectan a las velocidades de reacción. De haber influido, al incrementar la velocidad del gas hubieran resultado líneas ascendentes, indicativas del aumento de los rendimientos al disminuir el espesor de la película estacionaria de gas existente sobre la superficie catalítica.

Por otro lado, esta conclusión es válida en las condiciones experimentales estudiadas; en particular, es válida para una temperatura de reacción de 350°C, que fue la temperatura máxima seleccionada para los experimentos cinéticos. Ahora bien, la posibilidad de que estas etapas de transferencia ejerzan alguna influencia sobre la velocidad de reacción es mayor para temperaturas elevadas; efec-

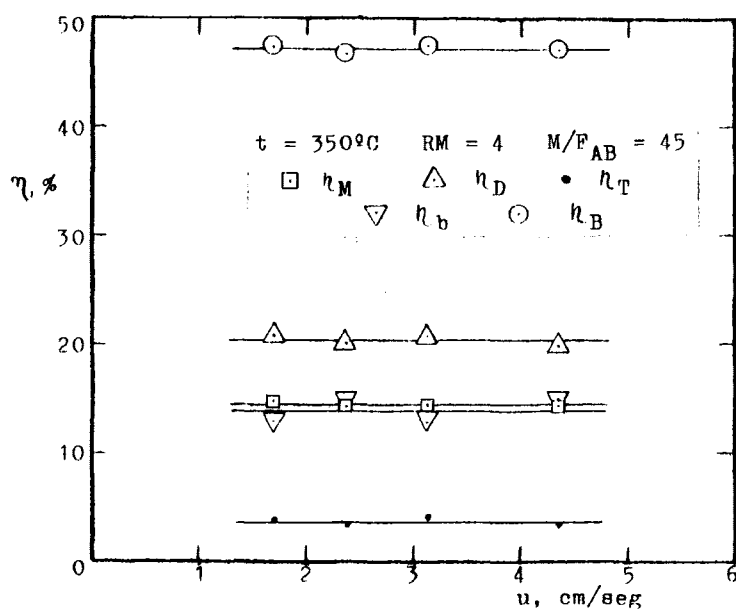


FIGURA 6. 10. Influencia de las etapas de transferencia de materia.

tivamente, la velocidad de reacción aumenta con la temperatura mucho más rápidamente que la de transferencia de materia, por la dependencia exponencial de aquélla con la temperatura; se deduce, pues, que si a 350°C las etapas de transferencia de materia no influyen sobre la velocidad del proceso, tampoco influirán a temperaturas menores.

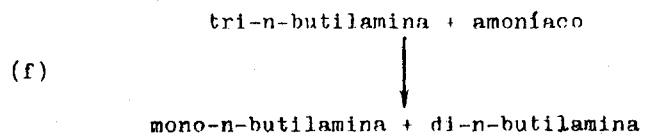
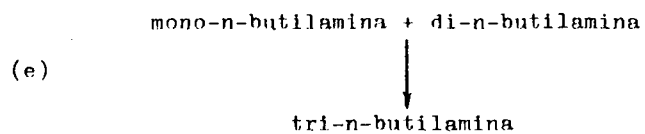
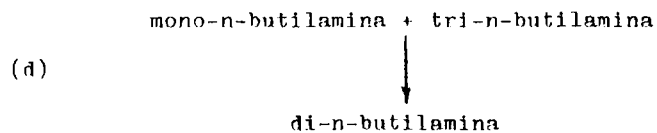
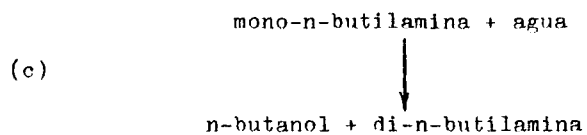
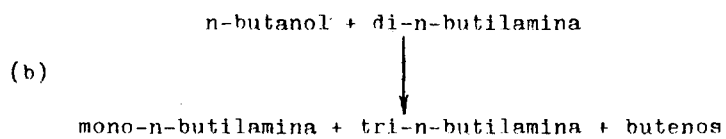
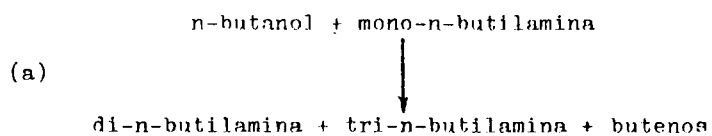
Como los experimentos cinéticos se efectuaron a temperaturas iguales o inferiores a 350°C , y con velocidades lineales situadas en la zona central del intervalo estudiado, se tiene la seguridad de que la influencia de las etapas de transferencia sobre los datos cinéticos presentados, y sobre las velocidades de reacción, es nula.

6.3.2 CURVAS DE DISTRIBUCION. CONSIDERACIONES GENERALES

En las Figuras 6.11 a 6.22 se han representado gráficamente los resultados experimentales reflejados en las Tablas 5.11 a 5.14. En el Apéndice 9.8 se da cuenta de las representaciones analíticas de estas curvas mediante ecuaciones polinómicas, y de sus pendientes o velocidades netas de reacción.

Con objeto de facilitar la interpretación de dichos resultados, y fijar puntos de partida razonables para tratar de establecer el mecanismo y las ecuaciones de velocidad, se destacan los siguientes hechos experimentales:

- 1) Al introducir en el reactor caudales semejantes a los de los experimentos cinéticos, con una relación molar amoníaco/n-butanol igual a 4,40, la formación de aminas y butilenos es nula a 350°C y en fase homogénea; por el contrario, en presencia de silicato aluminico sí se producen estos compuestos. En consecuencia, dichas reacciones son catalíticas.
- 2) Haciendo pasar vapores de n-butanol a través de la masa catalítica a 350°C y en ausencia de amoníaco, se obtienen butilenos. Por tanto, no cabe duda de que el alcohol se adsorbe sobre el catalizador.
- 3) Se ha comprobado experimentalmente que, en presencia de silicato aluminico, tienen lugar las reacciones (a), (b), (c), (d), (e) y (f) indicadas en el esquema adjunto. En este esquema figuran los reaccionantes introducidos en el reactor en diversas pruebas y los productos correspondientes a cada caso, los cuales se detectaron por cromatografía en fase gaseosa. La reacción (c) puede interpretarse en el sentido de que en una primera etapa la mono-n-butilamina y el agua forman butanol y amoníaco. En una segunda etapa, el alcohol producido reacciona con la n-butilamina primaria para dar lugar a la amina secundaria.



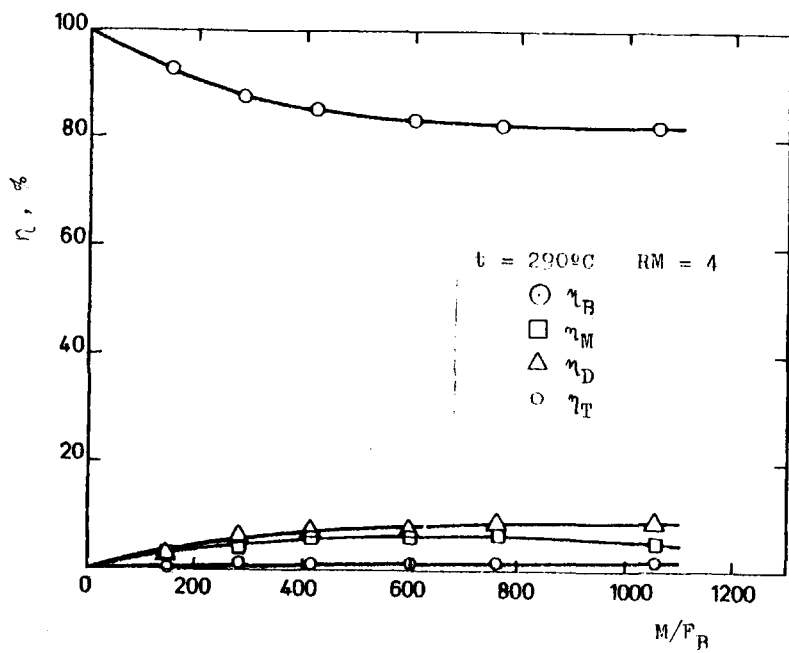


FIGURA 6.11. Experimentos cinéticos. Curvas de rendimientos

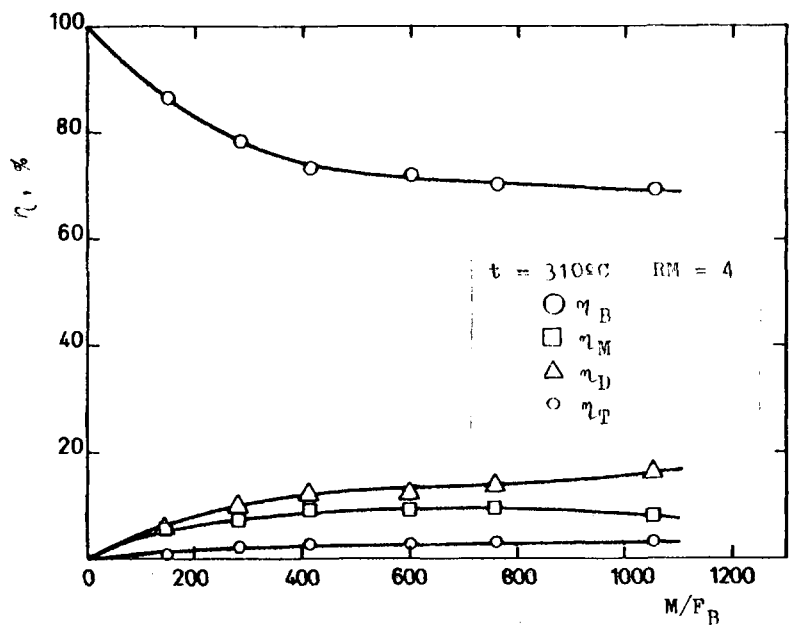


FIGURA 6.12. Experimentos cinéticos. Curvas de rendimientos

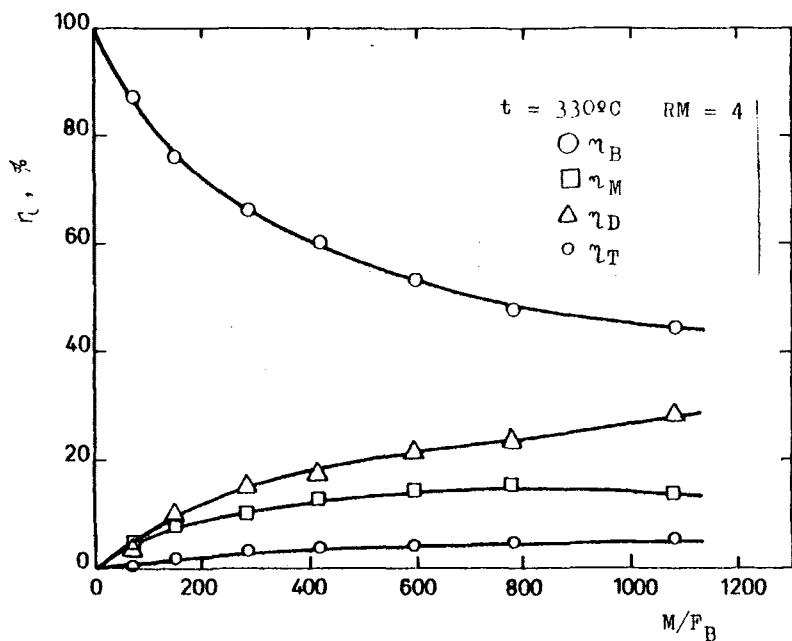


FIGURA 6.13. Experimentos cinéticos. Curvas de rendimientos

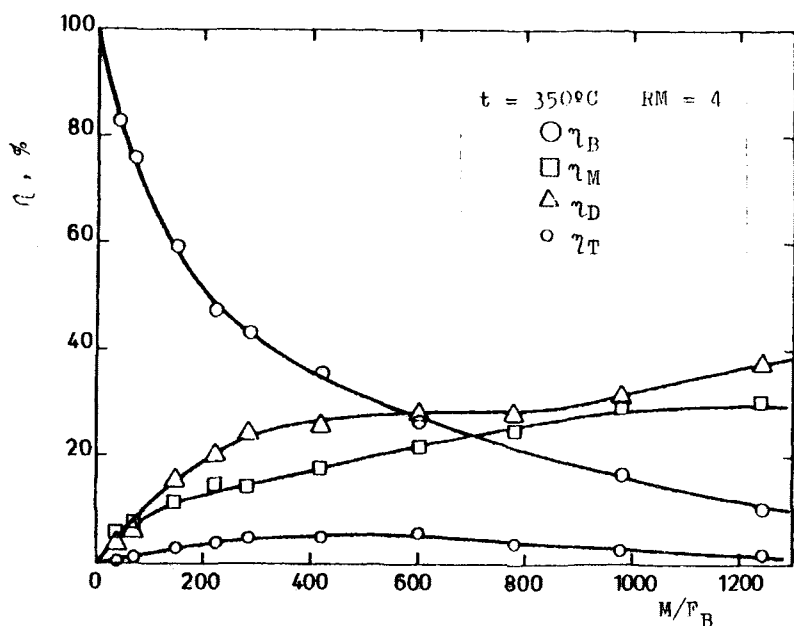


FIGURA 6.14. Experimentos cinéticos. Curvas de rendimientos

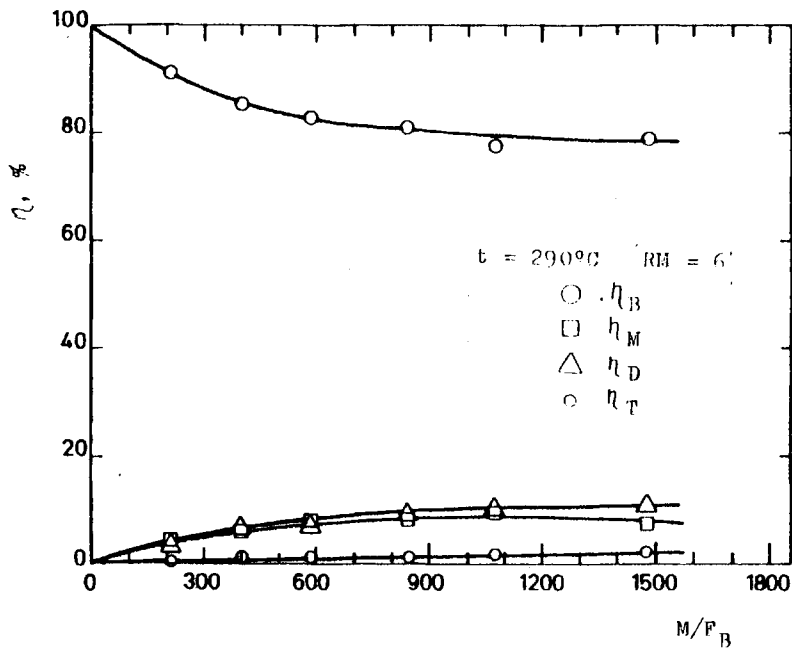


FIGURA 6.15. Experimentos cinéticos. Curvas de rendimientos

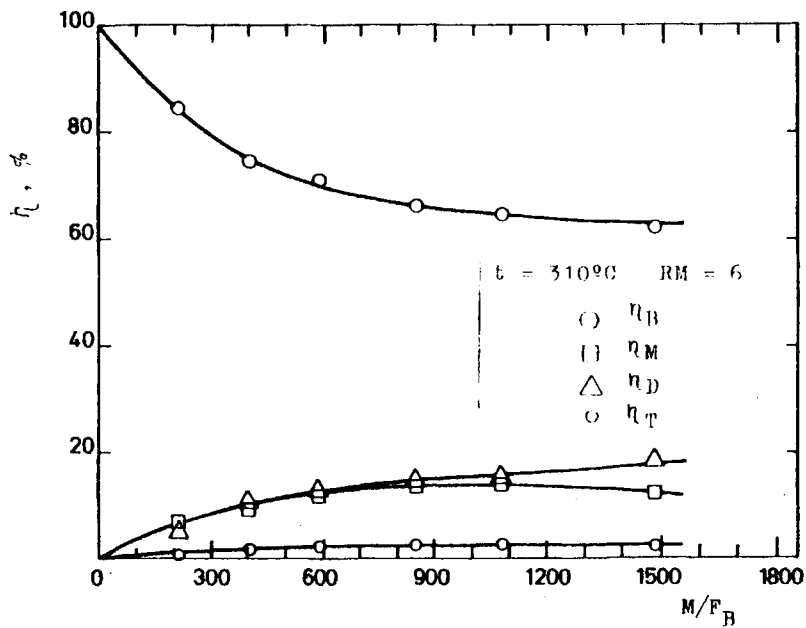


FIGURA 6.16. Experimentos cinéticos. Curvas de rendimientos

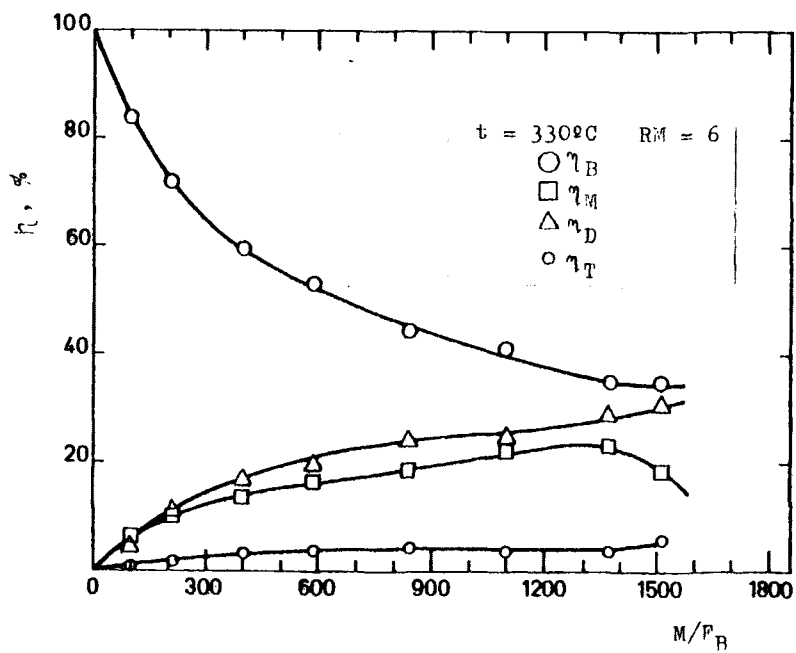


FIGURA 6.17. Experimentos cinéticos. Curvas de rendimientos

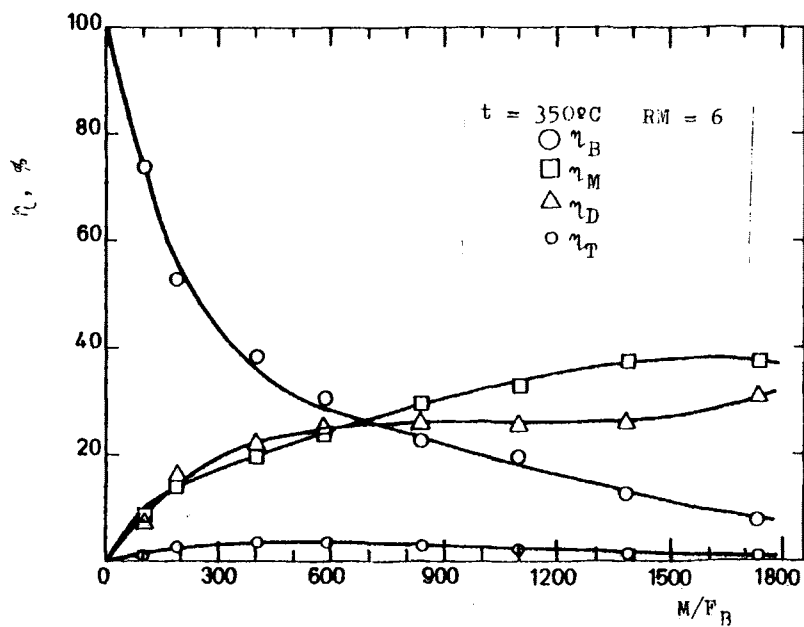


FIGURA 6.18. Experimentos cinéticos. Curvas de rendimientos

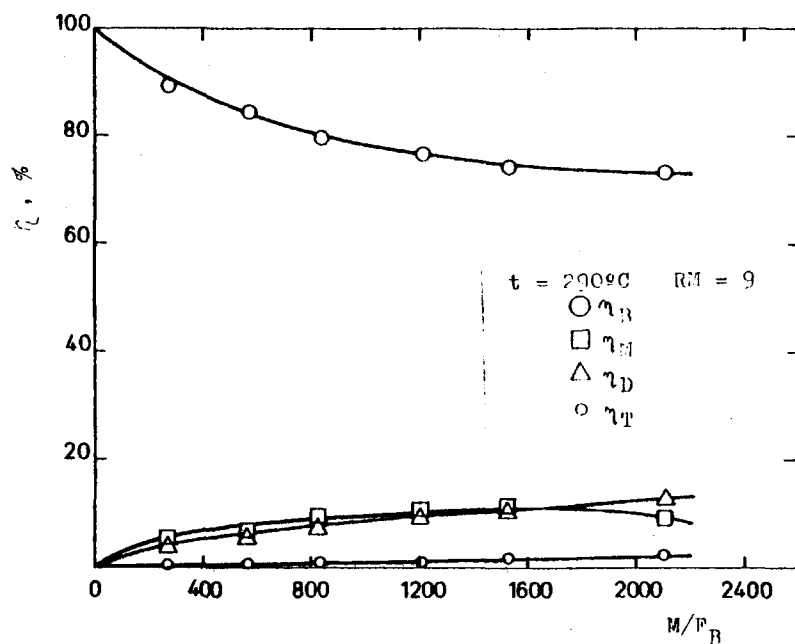


FIGURA 6. 19. Experimentos cinéticos. Curvas de rendimientos

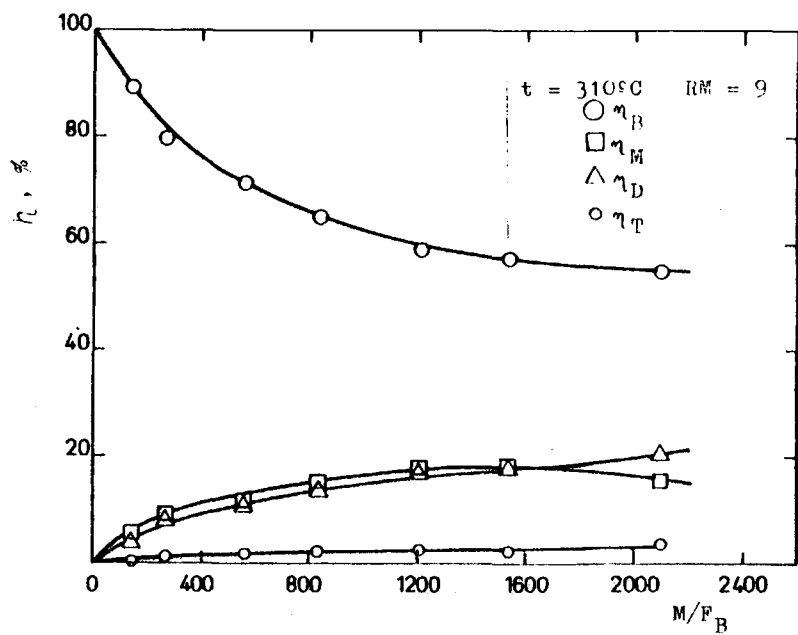


FIGURA 6. 20. Experimentos cinéticos. Curvas de rendimientos

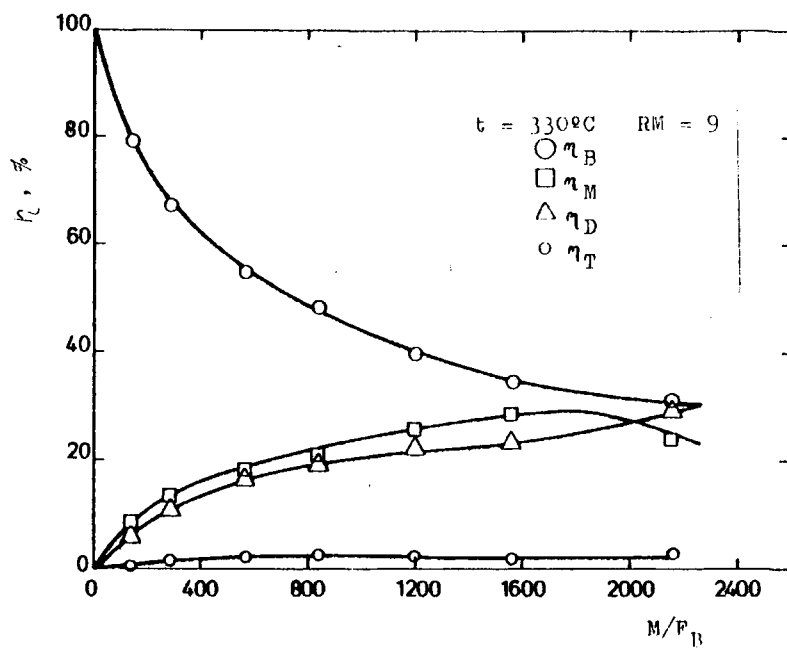


FIGURA 6.21. Experimentos cinéticos. Curvas de rendimientos

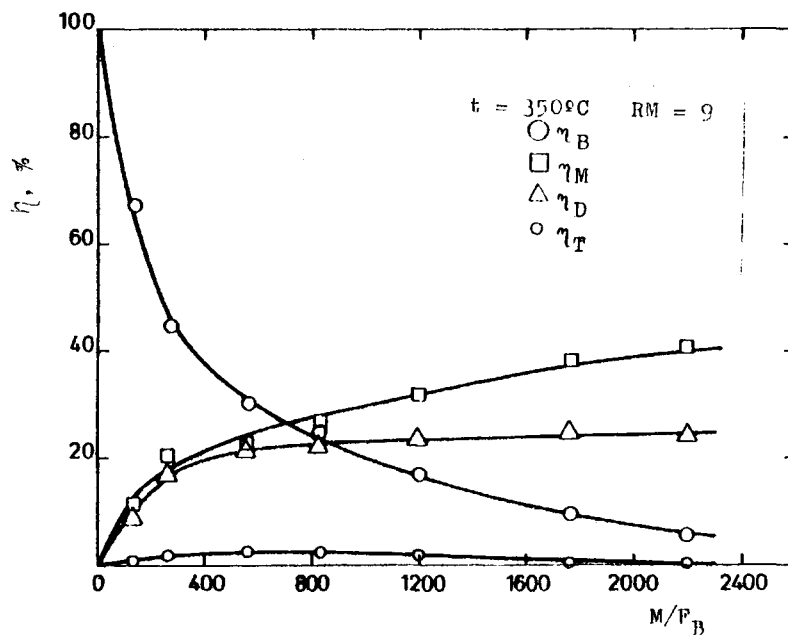


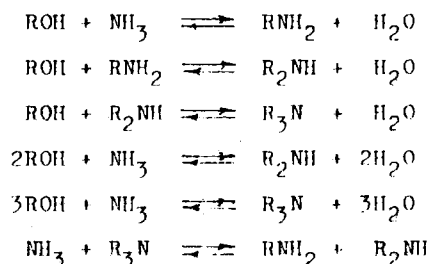
FIGURA 6.22. Experimentos cinéticos. Curvas de rendimientos

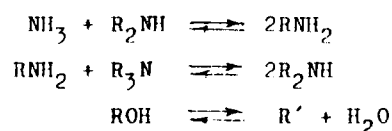
4) Se preparó una columna cromatográfica especial, con un tubo de acero inoxidable de 4 mm de diámetro interior y 1650 mm de longitud; el relleno de esta columna estaba constituido por las partículas del silicato aluminico que se empleaba como catalizador. Una vez colocada en el cromatógrafo, se calentó hasta 350° y 400°C, y se inyectaron muestras de los diversos reaccionantes y productos. Al inyectar amoníaco y butenos, a dichas temperaturas se obtuvieron cromatogramas con picos muy agudos y simétricos, con tiempos de retención muy pequeños. Los compuestos líquidos (n-butanol, las tres aminas y el agua) se comportaron de modo distinto, aunque semejante entre sí: los picos aparecían relativamente pronto a 400°C, pero eran muy anchos y presentaban una "cola" prolongada; a 350°C, los picos de los compuestos líquidos se achataban extraordinariamente, y la línea de base tardaba mucho tiempo en recuperar su posición normal.

De estos ensayos cromatográficos pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- A temperaturas elevadas, el amoníaco y el buteno no se adsorben apreciablemente sobre el catalizador o, en todo caso, se adsorben y desorben muy rápidamente.
- La desorción de los compuestos líquidos mencionados es lenta, sobre todo a temperaturas inferiores a 400°C.

En principio, cabe pues explicar los resultados obtenidos en los experimentos cinéticos admitiendo que tienen lugar las siguientes reacciones:





donde R representa el grupo $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, y R', una molécula de buteno.

Sin entrar en más detalles, resulta evidente que -en principio- este conjunto de reacciones está de acuerdo con los hechos experimentales; asimismo, podría explicar los máximos de las curvas de distribución, mediante las diversas reacciones de formación y desaparición de aminas.

Aunque en el reactor se producen tres butenos (buteno-1, buteno-2,cis y buteno-2,trans) según se ha comprobado experimentalmente, no se han determinado los rendimientos de cada uno de ellos. Carecía esto de interés, pues los productos principales de este proceso de deshidratación son las aminas, y era suficiente considerar los tres isómeros conjuntamente. Por esta razón, se considera una sola reacción de formación de butenos en lugar de tres (una para cada isómero).

Teniendo en cuenta las observaciones anteriores, y considerando los diferentes pasos a través de los cuales se admite que tiene lugar una reacción catalizada por sólidos, las diversas reacciones transcurrirán en general mediante las siguientes etapas:

- 1) Transferencia externa de los reaccionantes, desde la masa principal del fluido hasta la superficie externa del catalizador.
- 2) Difusión interna de los reaccionantes en los poros del catalizador.
- 3) Adsorción química del n-butanol sobre la superficie del catalizador.
- 4) Adsorción química del amoníaco sobre el catalizador.
- 5) Reacción superficial del alcohol adsorbido, con formación de butenos.

- 6) Reacción simultánea con la anterior, entre el n-butanol adsorbido y el amoníaco (este último, adsorbido o en fase gaseosa) seguida de reacción entre los compuestos adsorbidos, para originar finalmente las tres aminas.
- 7) Desorción química de los butenos.
- 8) Desorción química de las aminas y el agua.
- 9) Difusión interna de los productos de reacción en los poros del catalizador.
- 10) Transferencia externa de los productos de reacción desde la superficie del catalizador hasta la masa principal del fluido.

Aunque la velocidad de una reacción depende de la de cada una de las etapas sucesivas que intervienen en aquélla, una de éstas es a veces mucho más lenta que las demás. Esta etapa más lenta o controlante es entonces la que determina esencialmente la velocidad de la reacción global. Por tanto, si en una reacción existe una etapa controlante, puede admitirse que su velocidad es igual a la de la etapa controlante.

Ciertamente, no existe razón alguna, en principio, para que una sola etapa controle una reacción determinada; pueden ser dos o más las etapas controlantes, o no existir ninguna por influir todas ellas apreciablemente en la reacción global. No obstante, siempre conviene intentar describir el comportamiento cinético admitiendo que hay una etapa controlante, porque entonces resultan ecuaciones de velocidad más sencillas que al considerar varias etapas controlantes.

Se trata ahora de determinar lógicamente qué etapas tienen mayores probabilidades de ser controlantes en este sistema. A este respecto, las conclusiones son las siguientes:

- a) Anteriormente se ha demostrado que en las condiciones experimentales utilizadas, las etapas de transferen-

cia externa de reaccionantes y productos carecen de influencia sobre las velocidades de reacción. Por lo tanto, estas etapas no pueden ser controlantes.

- b) Considerando el reducido tamaño de las partículas del catalizador, la influencia de la difusión interna sobre la velocidad de reacción será despreciable. Por ello, se descartan como posibles etapas controlantes la difusión interna de los reaccionantes y la difusión interna de los productos.
- c) Tampoco debe ser controlante la etapa de adsorción del n-butanol, ni la del amoníaco, ni las de las aminas, dada la rapidez o facilidad con que tienen lugar estos fenómenos, según se ha indicado con anterioridad.
- d) En cambio, tienen posibilidades de ser controlantes la desorción del agua o la de las aminas, fenómenos mucho más lentos que los de adsorción. También es probable que actúen como controlantes las etapas de reacción química superficial.

6.3.3 VELOCIDADES INICIALES DE REACCION

Las velocidades iniciales de reacción se han determinado de dos formas. Para relaciones molares amoníaco/n-butanol iguales a 4,6 y 9, se han calculado las pendientes de las tangentes a las curvas de los rendimientos frente a M/F_B , en el origen de coordenadas; estas pendientes se han averiguado matemáticamente, sustituyendo el valor $M/F_B = 0$ en las correspondientes funciones parabólicas representativas de las velocidades de reacción (Apéndice 9.8).

Con objeto de tener más datos de las velocidades iniciales, se efectuaron diversos experimentos con tiempos de contacto pequeños y relaciones molares inferiores a 4. En la Tabla 5.15 se reflejaron los correspondientes rendimientos. Para relaciones molares amoníaco/n-butanol iguales a 0,3, 1 y 2 aproximadamente, las velocidades iniciales se han calcu-

lado con los datos de la Tabla 5.15, dividiendo los rendimientos por la relación M/F_B . A fin de expresar todas las velocidades como moles de los productos que se forman por cada 100 moles de alcohol, el cociente anterior se ha dividido por 2 ó por 3 en el caso de las aminas secundaria o terciaria, respectivamente.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.1. En esta tabla, RM representa la relación molar amoníaco/n-butanol en el alimento; p_B , la presión parcial del n-butanol en el alimento (atmósferas); R_B , R_M , R_D , R_T y R_o , las velocidades de reacción correspondientes al butanol, a las aminas primaria, secundaria y terciaria, y a los butenos, respectivamente; el subíndice o indica que se trata de los correspondientes valores iniciales. Estas velocidades se representaron gráficamente frente a p_{Bo} , y se observó una gran dispersión de los puntos. Probablemente, esta dispersión se debe al gran error relativo con que vienen afectados los resultados de los análisis en estas condiciones (concentraciones de aminas del orden de 0,1-1%). Por otro lado, todos los experimentos se efectuaron a 1 atmósfera de presión; esto significa que la variación de la presión parcial de los reaccionantes se realizó modificando solamente la concentración de los reaccionantes; en consecuencia, de acuerdo con Yang y Hougen (26, 27), las velocidades iniciales de reacción así evaluadas son insuficientes para establecer el mecanismo en este problema concreto, en el que intervienen reacciones del tipo $A + B \rightleftharpoons R + S$.

Por estas dos razones, no se presentan las gráficas aludidas en el párrafo anterior; además, su utilidad es limitada, y las conclusiones que pueden extraerse con ellas se pueden obtener igualmente mediante la Tabla 6.1.

Interesa hacer notar que en dicha tabla no se observa que R_{Do} tienda a anularse. Esto no sucede para $RM = 4, 6$ y 9 , ni para relaciones molares inferiores; (naturalmente, R_{Mo} , R_{Do} y R_{To} tenderán a ser nulas para relaciones molares muy pequeñas o muy grandes). En general, cabe afir-

TABLA 6.1

VELOCIDADES INICIALES DE REACCION

<u>RM</u>	<u>P_{Bo}</u>	<u>R_{Bo}</u>	<u>R_{Mo}</u>	<u>R_{Do}</u>	<u>R_{To}</u>	<u>R_{bo}</u>
<u>Temperatura de reacción = 290°C</u>						
9,06	0,099	-0,0397	0,0185	0,0076	0,0007	0,0038
6,03	0,142	-0,0477	0,0207	0,0097	0,0010	0,0045
4,03	0,199	-0,0595	0,0222	0,0133	0,0017	0,0053
2,01	0,332	-0,0338	0,0272	0,0033	0,00	0,00
0,99	0,503	-0,0436	0,0339	0,0052	0,00	0,00
0,32	0,758	-0,0286	0,0174	0,0056	0,00	0,00
<u>Temperatura de reacción = 310°C</u>						
9,07	0,099	-0,0761	0,0318	0,0150	0,0019	0,0085
6,03	0,142	-0,0879	0,0338	0,0183	0,0021	0,0112
4,01	0,200	-0,1101	0,0388	0,0251	0,0035	0,0106
2,02	0,331	-0,1450	0,0689	0,0264	0,0010	0,0205
0,99	0,503	-0,1073	0,0431	0,0073	0,00	0,0488
0,32	0,758	-0,0532	0,0220	0,0105	0,0029	0,0
<u>Temperatura de reacción = 330°C</u>						
9,05	0,099	-0,1217	0,0445	0,0224	0,0022	0,0258
6,04	0,142	-0,1482	0,0458	0,0296	0,0044	0,0303
4,00	0,200	-0,1718	0,0535	0,0358	0,0050	0,0315
2,02	0,331	-0,2430	0,0890	0,0463	0,0027	0,0533
1,00	0,500	-0,1610	0,0646	0,0211	0,0015	0,0497
0,31	0,764	-0,0772	0,0286	0,0174	0,0046	0,0
<u>Temperatura de reacción = 350°C</u>						
8,98	0,100	-0,2020	0,0655	0,0301	0,0026	0,0688
6,02	0,142	-0,2310	0,0652	0,0424	0,0046	0,0671
4,00	0,200	-0,2986	0,0733	0,0601	0,0082	0,0805
2,03	0,330	-0,5060	0,1440	0,0706	0,0042	0,2080
1,00	0,500	-0,5480	0,1220	0,0923	0,0081	0,2170

mar que los valores de R_{Do} son similares a los de R_{Mo} (del orden de la mitad). No ocurre lo mismo con R_{To} , pues estos valores son mucho más pequeños que los de R_{Mo} (del orden de 10-30 veces menores); esto puede ser debido al exceso de amoníaco en el sistema, o a que la constante de la velocidad de formación de la amina terciaria es muy pequeña.

6.3.4 HIPOTESIS SIMPLIFICATIVAS PARA EL PLANTEAMIENTO DE LOS MECANISMOS DE REACCION

El número de mecanismos que pueden imaginarse para intentar explicar el comportamiento de este sistema es extraordinariamente elevado. Por esta razón, se han establecido diversas hipótesis, apoyadas en hechos experimentales y en consideraciones teóricas, que permiten reducir el número de mecanismos posibles. Estas hipótesis son las siguientes:

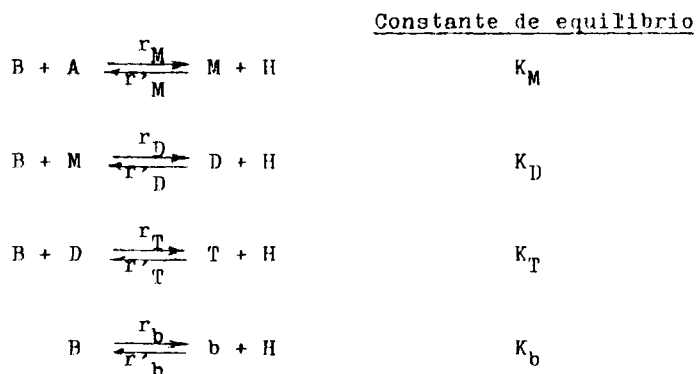
- 1) De acuerdo con las observaciones experimentales descritas anteriormente, las reacciones implicadas en este sistema se desarrollan mediante moléculas de butanol químicamente adsorbidas sobre el catalizador. La formación de la mono-n-butilamina debe tener lugar mediante reacción entre las moléculas de n-butanol adsorbidas, y las de amoníaco; estas últimas deben encontrarse libres en la fase gaseosa, aunque no cabe descartar radicalmente la posibilidad de que se adsorban sobre la superficie catalítica. También es posible que la amina primaria se forme a partir de las otras aminas.
- 2) El fenómeno de adsorción del n-butanol sobre el catalizador depende de las características moleculares del alcohol y de la estructura del sólido. Con independencia de la reacción subsiguiente, las moléculas de butanol deben adsorberse del mismo modo, cualesquiera que fueren los posteriores productos de reacción: butilaminas o butenos.
- 3) El fenómeno de desorción del agua y de las butilaminas es lento, según se desprende de los ensayos cromatográ

ficos. Por ello, es lógico admitir que en las reacciones superficiales de formación de estos compuestos, éstos quedarán adsorbidos sobre los centros activos del catalizador. La hipótesis de que alguno de estos compuestos se forme directamente en la fase gaseosa sería difícil de justificar.

- 4) Sólo se considerarán aquellos mecanismos en los que cada molécula se adsorbe sobre un centro activo. Esta adsorción puede tener lugar mediante la formación de enlaces especiales; probablemente, estos enlaces son similares a los enlaces por puentes de hidrógeno, con los átomos de oxígeno (en el butanol y agua) o con los de nitrógeno (en las aminas). Esta suposición parece razonable. Además, si se admitiera que cada molécula se adsorbe sobre varios centros activos, resultarían ecuaciones de velocidad muy complicadas y de escaso valor práctico.
- 5) La desorción de los butenos es muy rápida, según se ha comprobado experimentalmente; se puede avanzar un paso más y considerar que es instantánea, lo cual significa admitir que los butenos se forman directamente en la fase gaseosa. Esta hipótesis está de acuerdo con la información bibliográfica. Diversos autores han estudiado la deshidratación del etanol, n-propanol y n-butanol empleando catalizadores del tipo $Al_2O_3-SiO_2$, con formación de las correspondientes olefinas, y han obtenido ecuaciones cinéticas satisfactorias (28, 29); para ello, han supuesto que la reacción inversa es despreciable, que la reacción superficial es controlante, y que el alcohol y el agua se adsorben sobre un solo centro activo, formándose las olefinas en la fase gaseosa. Por tanto, parece establecido con bastante fiabilidad que, con catalizadores del tipo indicado, una molécula de alcohol se adsorbe sobre un centro activo, la olefina se forma en la fase gaseosa, y la molécula de agua queda adsorbida sobre la superficie catalítica.

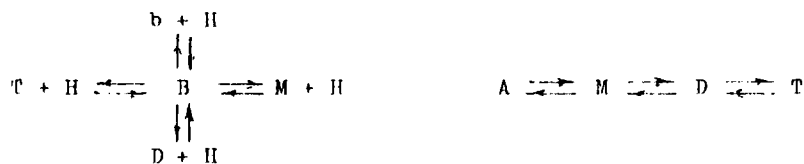
6.3.5 MECANISMOS BASADOS EN LA FORMACION SUCESIVA DE LAS n-BUTILAMINAS

A pesar de las simplificaciones introducidas, la complejidad del problema sigue siendo extraordinaria. Por ello, se ha intentado describir el comportamiento cinético de las mezclas de amoníaco y n-butanol, mediante la formación sucesiva de las aminas según las cuatro reacciones que se indican a continuación, en lugar de las nueve mencionadas en el Apartado 6.3.2.



Se han representado con la letra K las constantes de equilibrio; mediante r y r', las velocidades de reacción en los sentidos indicados por las flechas; y mediante las letras A, B, M, D, T, b y H, al amoníaco, butanol, mono, di y tributilaminas, butenos y agua, respectivamente.

Se puede observar que se trata de un conjunto de reacciones en paralelo respecto al butanol y en serie respecto a las aminas, de acuerdo con el siguiente esquema:



Admitiendo que tienen lugar estas reacciones, las velocidades netas de formación de los diferentes productos, R, vendrán dadas por:

$$R_M = (r_M - r'_M) - (r_D - r'_D) \quad (1)$$

$$R_D = (r_D - r'_D) - (r_T - r'_T) \quad (2)$$

$$R_T = r_T - r'_T \quad (3)$$

$$R_b = r_b - r'_b \quad (4)$$

y la velocidad neta de desaparición del n-butanol será:

$$-R_B = (r_M - r'_M) + (r_D - r'_D) + (r_T - r'_T) + (r_b - r'_b) \quad (5)$$

o bien,

$$-R_B = R_M + 2R_D + 3R_T + R_b \quad (6)$$

Esta expresión se obtiene considerando que por cada mol formado de mono, di y tributilaminas, y butenos, desaparecen 1, 2, 3 y 1 moles de butanol, respectivamente. Las expresiones (5) y (6) son equivalentes, lo cual se puede comprobar substituyendo en cualquiera de ellas las fórmulas (1), (2), (3) y (4).

En el desarrollo matemático que sigue a continuación se empleará la nomenclatura habitual:

Las constantes de las velocidades de reacción se representan por k, y las de equilibrio, por K.

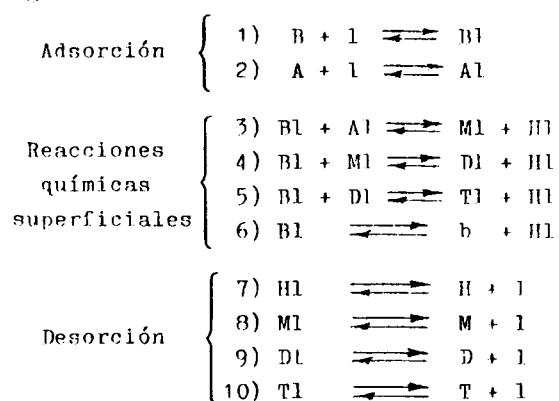
P_A , P_B , P_H , etc., representan las presiones parciales del amoníaco, butanol, agua, etc., en la fase gaseosa.

c_{A1} , c_{B1} , c_{H1} , etc., representan las "concentraciones de centros activos" del catalizador ocupados por los compuestos A, B, H, etc.

c_1 representa la "concentración de centros activos libres" del catalizador.

L representa la "concentración total de centros activos" del catalizador.

Suponiendo que sólo tienen lugar las cuatro reacciones anteriores, y teniendo en cuenta las hipótesis simplificativas, aquéllas deberán transcurrir según el mecanismo siguiente:



Las correspondientes constantes de equilibrio se pueden definir como sigue:

$$\begin{array}{lll}
 K_1 = \frac{c_{\text{Bl}}}{p_{\text{B}} c_{\text{l}}} & K_3 = \frac{c_{\text{Ml}} c_{\text{Hl}}}{c_{\text{Bl}} c_{\text{Al}}} & K_7 = \frac{p_{\text{H}} c_{\text{l}}}{c_{\text{Hl}}} \\
 K_2 = \frac{c_{\text{Al}}}{p_{\text{A}} c_{\text{l}}} & K_4 = \frac{c_{\text{Dl}} c_{\text{Hl}}}{c_{\text{Bl}} c_{\text{Ml}}} & K_8 = \frac{p_{\text{M}} c_{\text{l}}}{c_{\text{Ml}}} \\
 & K_5 = \frac{c_{\text{Tl}} c_{\text{Hl}}}{c_{\text{Bl}} c_{\text{Dl}}} & K_9 = \frac{p_{\text{D}} c_{\text{l}}}{c_{\text{Dl}}} \\
 & K_6 = \frac{p_{\text{b}} c_{\text{Hl}}}{c_{\text{Bl}}} & K_{10} = \frac{p_{\text{T}} c_{\text{l}}}{c_{\text{Tl}}}
 \end{array}$$

A continuación se resume la deducción de las ecuaciones de velocidad asociadas con este mecanismo, suponiendo que cada ecuación está determinada por una etapa controlante. Según se ha indicado anteriormente, ninguna de las etapas de adsorción puede ser controlante; por esta razón, el estudio se limitará a considerar como controlantes las reacciones químicas superficiales o las etapas de desorción.

i) Etapas controlantes: 3, 4, 5 y 6 (reacciones químicas superficiales)

Puede comprobarse fácilmente que, en este caso, las ecuaciones de velocidad vienen dadas por:

$$r_M - r'_M = k_3 \left[c_{R1} c_{A1} - \frac{c_{M1} c_{H1}}{K_3} \right] \quad (7)$$

$$r_D - r'_D = k_4 \left[c_{B1} c_{M1} - \frac{c_{D1} c_{H1}}{K_4} \right] \quad (8)$$

$$r_T - r'_T = k_5 \left[c_{B1} c_{D1} - \frac{c_{T1} c_{H1}}{K_5} \right] \quad (9)$$

$$r_b - r'_b = k_6 \left[c_{B1} - \frac{p_b c_{H1}}{K_6} \right] \quad (10)$$

En estas ecuaciones pueden sustituirse las expresiones que se obtienen a partir de las constantes de equilibrio de las etapas no controlantes:

$$\begin{aligned} c_{B1} &= K_1 p_B c_1 & c_{H1} &= \frac{p_H c_1}{K_7} & c_{D1} &= \frac{p_D c_1}{K_9} \\ c_{A1} &= K_2 p_A c_1 & c_{M1} &= \frac{p_M c_1}{K_8} & c_{T1} &= \frac{p_T c_1}{K_{10}} \end{aligned}$$

Además, el total de centros activos del catalizador es igual a la suma de los "libres" más los "ocupados", por lo que considerando la relación

$$L = c_1 + c_{R1} + c_{A1} + c_{H1} + c_{M1} + c_{D1} + c_{T1}$$

y efectuando diversas transformaciones, se obtiene:

$$r_M - r'_M = \frac{k_3 K_1 K_2 L^2}{Z^2} \left[p_R p_A - \frac{p_M p_H}{K_M} \right] \quad (11)$$

$$r_D - r'_D = \frac{k_4 (K_1 / K_8) L^2}{Z^2} \left[p_B p_M - \frac{p_D p_H}{K_D} \right] \quad (12)$$

$$r_T - r'_T = \frac{k_5(K_1/K_9)L^2}{Z^2} \left[p_B p_D - \frac{p_T p_H}{K_T} \right] \quad (13)$$

$$r_b - r'_b = \frac{k_6 K_1 L}{Z} \left[p_B - \frac{p_b p_H}{K_b} \right] \quad (14)$$

siendo

$$Z = 1 + K_1 p_B + K_2 p_A + \frac{1}{K_7} p_H + \frac{1}{K_8} p_M + \frac{1}{K_9} p_D + \frac{1}{K_{10}} p_T \quad (15)$$

Reuniendo en constantes únicas las diversas constantes que figuran en el numerador de estas ecuaciones, resulta:

$$r_M - r'_M = \frac{k_M}{Z^2} \left[p_B p_A - \frac{p_M p_H}{K_M} \right] \quad (16)$$

$$r_D - r'_D = \frac{k_D}{Z^2} \left[p_B p_M - \frac{p_D p_H}{K_D} \right] \quad (17)$$

$$r_T - r'_T = \frac{k_T}{Z^2} \left[p_B p_D - \frac{p_T p_H}{K_T} \right] \quad (18)$$

$$r_b - r'_b = \frac{k_b}{Z} \left[p_B - \frac{p_b p_H}{K_b} \right] \quad (19)$$

donde Z conserva el significado anterior.

Finalmente, sustituyendo las ecuaciones (16), (17), (18) y (19) en las expresiones (1), (2), (3) y (4), se obtienen las siguientes ecuaciones para las velocidades netas de formación:

$$R_M = \frac{k_M}{Z^2} \left[p_B p_A - \frac{p_M p_H}{K_M} \right] - \frac{k_D}{Z^2} \left[p_B p_M - \frac{p_D p_H}{K_D} \right] \quad (20)$$

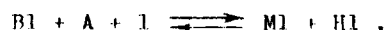
$$R_D = \frac{k_D}{Z^2} \left[p_B p_M - \frac{p_D p_H}{K_D} \right] - \frac{k_T}{Z^2} \left[p_B p_D - \frac{p_T p_H}{K_T} \right] \quad (21)$$

$$R_T = \frac{k_T}{Z^2} \left[p_B p_D - \frac{p_T p_H}{K_T} \right] \quad (22)$$

$$R_b = \frac{k_b}{Z} \left[p_B - \frac{p_b p_H}{K_b} \right] \quad (23)$$

Si la etapa 2 estuviera totalmente desplazada hacia la izquierda, es decir, si la etapa 3 se verificara en-

tre el n-butanol adsorbido y el amoníaco en la fase gaseosa, según



permaneciendo inalteradas las restantes etapas, resultarían las mismas ecuaciones de velocidad. La única diferencia radicaría en que en este caso, $K_2 = 0$. Así pues, si el amoníaco no se adsorbe sobre el catalizador,

$$Z = 1 + K_1 p_B + \frac{1}{K_7} p_H + \frac{1}{K_8} p_M + \frac{1}{K_9} p_D + \frac{1}{K_{10}} p_T \quad (24)$$

En cambio, si el amoníaco se adsorbe sobre los centros activos del catalizador,

$$Z = 1 + K_1 p_B + K_2 p_A + \frac{1}{K_7} p_H + \frac{1}{K_8} p_M + \frac{1}{K_9} p_D + \frac{1}{K_{10}} p_T \quad (15)$$

En el instante inicial, p_M , p_D , p_T , p_b y p_H tienden a cero, por lo que las ecuaciones anteriores quedan reducidas a las siguientes:

Si el amoníaco se adsorbe

Si el amoníaco no se adsorbe

$$R_{Mo} = \frac{k_M p_B p_A}{(1 + K_1 p_B + K_2 p_A)^2}$$

$$R_{Mo} = \frac{k_M p_B p_A}{(1 + K_1 p_B)^2}$$

$$R_{Do} = 0$$

$$R_{Do} = 0$$

$$R_{To} = 0$$

$$R_{To} = 0$$

$$R_{bo} = \frac{k_b p_B}{1 + K_1 p_B + K_2 p_A}$$

$$R_{bo} = \frac{k_b p_B}{1 + K_1 p_B}$$

Ahora bien, los valores experimentales de R_{Do} y R_{To} , correspondientes al momento inicial, son números superiores a cero (según puede observarse en la Tabla 6.1, los valores de R_{Do} son similares a los de R_{Mo}). Como según el mecanismo anterior $R_{Do} = 0$ y $R_{To} = 0$, las reacciones químicas superficiales no pueden ser las etapas controlantes.

11) Etapa controlante: 7 (desorción del agua)

En este caso, la etapa 7 permite escribir:

$$r - r' = k_7 \left[c_{III} - \frac{p_{II} c_I}{K_7} \right] \quad (25)$$

Como todas las etapas deben encontrarse en equilibrio, excepto la 7, las expresiones de las constantes de equilibrio permiten escribir las igualdades:

$$c_{III} = K_3 \frac{c_{BI} c_{AI}}{c_{MI}} = K_1 K_2 K_3 K_B \frac{p_B p_A}{p_M} c_I$$

$$c_{III} = K_4 \frac{c_{BI} c_{MI}}{c_{T1}} = \frac{K_1 K_4 K_9}{K_B} \frac{p_B p_M}{p_D} c_I$$

$$c_{III} = K_5 \frac{c_{BI} c_{DI}}{c_{T1}} = \frac{K_1 K_5 K_{10}}{K_B} \frac{p_B p_D}{p_T} c_I$$

$$c_{III} = K_6 \frac{c_{BI}}{p_b} = K_1 K_6 \frac{p_B}{p_b} c_I$$

La sustitución sucesiva de estas expresiones en la ecuación anterior, dará lugar a las ecuaciones correspondientes a $r_M = r'_M$, $r_D = r'_D$, $r_T = r'_T$ y $r_b = r'_b$. Se han efectuado estas sustituciones y se ha llegado a las ecuaciones finales, las cuales no se presentan aquí para simplificar esta exposición. Únicamente se indican los resultados, una vez simplificados las mismas para el momento inicial:

$$R_{Mo} = (r_M - r'_M)_o - (r_D - r'_D)_o = 0$$

$$R_{Do} = (r_D - r'_D)_o - (r_T - r'_T)_o = 0$$

$$R_{To} = (r_T - r'_T)_o - K_7 b$$

$$R_{bo} = (r_b - r'_b)_o - K_7 b$$

Estos resultados teóricos no están de acuerdo con los experimentales, pues éstos indican que R_{Mo} y R_{Do} son números positivos distintos de cero; señalamos, los resultados

experimentales indican que R_{Po} y R_{bo} son muy diferentes entre sí (Tabla 6.4). Esta discordancia prueba que la desorción del agua no puede ser controlante.

Este tratamiento teórico puede aplicarse también al caso de suponer controlante la etapa de adsorción del n-butanol. Se ha efectuado el desarrollo matemático correspondiente a esta hipótesis, y se ha comprobado que las ecuaciones obtenidas para el instante inicial no concuerdan con los hechos experimentales. Esto permite descartar la posibilidad de que controle la adsorción del n-butanol. Esta conclusión coincide con la obtenida anteriormente mediante experimentos directos de adsorción sobre el catalizador, utilizando la técnica cromatográfica.

iii) Etapas controlantes: 6, 8, 9 y 10 (reacción química superficial de formación de butenos y desorción de aminas)

En este caso resultan las siguientes ecuaciones de velocidad:

$$r_M - r'_M = k_8 \left[c_{M1} - \frac{p_M c_1}{K_8} \right] \quad (26)$$

$$r_D - r'_D = k_9 \left[c_{D1} - \frac{p_D c_1}{K_9} \right] \quad (27)$$

$$r_T - r'_T = k_{10} \left[c_{T1} - \frac{p_T c_1}{K_{10}} \right] \quad (28)$$

$$r_b - r'_b = k_6 \left[c_{b1} - \frac{p_b c_{H1}}{K_6} \right] \quad (29)$$

Por otra parte, las expresiones de las constantes de equilibrio de las etapas no controlantes permiten escribir:

$$c_{M1} = K_1 p_R c_1$$

$$c_{A1} = K_2 p_A c_1$$

$$c_{H1} = \frac{1}{K_7} p_H c_1$$

$$c_{M1} = K_3 \frac{c_{B1} c_{A1}}{c_{H1}} = K_1 K_2 K_3 K_7 \frac{p_B p_A}{p_H} c_1$$

$$c_{D1} = K_4 \frac{c_{B1} c_{M1}}{c_{H1}} = (K_1)^2 K_2 K_3 K_4 (K_7)^2 \frac{(p_B)^2 p_A}{(p_H)^2} c_1$$

$$c_{T1} = K_5 \frac{c_{B1} c_{D1}}{c_{H1}} = (K_1)^3 K_2 K_3 K_4 K_5 (K_7)^3 \frac{(p_B)^3 p_A}{(p_H)^3} c_1$$

Teniendo en cuenta, además, la relación:

$$L = c_1 + c_{B1} + c_{A1} + c_{H1} + c_{M1} + c_{D1} + c_{T1}$$

y efectuando las sustituciones y transformaciones oportunas, resulta:

$$r_M - r'_M = \frac{k_M}{Z p_H} \left[p_B p_A - \frac{p_M p_H}{K_M} \right] \quad (30)$$

$$r_D - r'_D = \frac{k_D}{Z (p_H)^2} \left[(p_B)^2 p_A - \frac{p_D (p_H)^2}{K_D} \right] \quad (31)$$

$$r_T - r'_T = \frac{k_T}{Z (p_H)^3} \left[(p_B)^3 p_A - \frac{p_T (p_H)^3}{K_T} \right] \quad (32)$$

$$r_b - r'_b = \frac{k_b}{Z} \left[p_B - \frac{p_b p_H}{K_b} \right] \quad (33)$$

siendo

$$Z = 1 + K_1 p_B + K_2 p_A + \frac{1}{K_7} p_H + K_1 K_2 K_3 K_7 \frac{p_B p_A}{p_H} + (K_1)^2 K_2 K_3 K_4 (K_7)^2 \frac{(p_B)^2 p_A}{(p_H)^2} + (K_1)^3 K_2 K_3 K_4 K_5 (K_7)^3 \frac{(p_B)^3 p_A}{(p_H)^3} \quad (34)$$

Las velocidades netas de formación se obtienen sustituyendo estas ecuaciones en las expresiones (1), (2), (3) y (4). Para el caso particular del instante inicial, en

que p_M , p_D , p_T , p_b y p_H tienden a cero, se obtiene

$$R_{Mo} = 0, \quad R_{Do} = -k_{10}I, \quad R_{To} = +k_{10}L, \quad R_{bo} = 0,$$

en completo desacuerdo con los resultados experimentales. Esto prueba que las ecuaciones anteriores no son aplicables.

iv) Otras etapas controlantes

Aún cabría considerar otras etapas controlantes para deducir las ecuaciones de velocidad. Por ejemplo, podría suponerse que controlan las etapas 3, 6, 9 y 10; 4, 6, 8 y 10; 5, 6, 8 y 9; 5, 6, 7 y 8; etc. Las posibilidades son múltiples. No se han deducido las ecuaciones de velocidad para estos casos, porque se trata de un proceso de deshidratación, en el que debe esperarse cierta semejanza de comportamiento de las aminas y de las diversas reacciones en que éstas intervienen.

Desde este punto de vista carece de lógica, por ejemplo, admitir que controlan las etapas 3, 6, 9 y 10. Porque: ¿cómo suponer que controlan las etapas 9 y 10 y la 8 no, si los compuestos son similares y se comportan análogamente en la desorción sobre el catalizador? O bien, ¿qué razón hay para que en la formación de una amina determinada controle la desorción del agua, y en la de otra amina controle la de la propia amina, o su reacción superficial de formación?

El análisis efectuado prueba que, aunque experimentalmente se ha observado que las aminas pueden formarse por reacción sucesiva de éstas con alcohol, no es posible explicar los resultados experimentales obtenidos a partir de mezclas de amoníaco y n-butanol, con el conjunto de reacciones propuesto. No obstante, parece conveniente insistir sobre la posibilidad de que controlen las reacciones químicas superficiales, haciendo intervenir en los tratamientos matemáticos un mayor número de datos experimentales, en vez de limitarse al momento inicial de reacción.

Las ecuaciones (20), (21), (22) y (23) se pueden expresar también de la siguiente manera:

$$R_M + R_D + R_T = \frac{k_M}{Z^2} \left[p_B p_A - \frac{p_M p_H}{K_M} \right] \quad (35)$$

$$R_D + R_T = \frac{k_D}{Z^2} \left[p_B p_M - \frac{p_D p_H}{K_D} \right] \quad (36)$$

$$R_T = \frac{k_T}{Z^2} \left[p_B p_D - \frac{p_T p_H}{K_T} \right] \quad (37)$$

$$R_b = \frac{k_b}{Z} \left[p_B - \frac{p_b p_H}{K_b} \right] \quad (38)$$

Si estas ecuaciones fueran aplicables, las representaciones gráficas en papel milimetrado de $R_M + R_D + R_T$ frente a $p_B p_A$, $R_D + R_T$ frente a $p_B p_M$, R_T frente a $p_B p_D$, y R_b frente a p_B , consistirían en curvas con un tramo aproximadamente rectilíneo y de pendiente positiva. Este tramo correspondería a los primeros momentos de reacción, cuando la influencia de los términos negativos y las variaciones de Z son pequeñas.

Para llevar a cabo dichas representaciones, se calcularon diferentes valores de R_M , R_D , R_T y R_b , y los de las correspondientes presiones parciales. Las velocidades netas de formación, así como los rendimientos, se averiguaron sustituyendo 10 valores de M/P_B en las funciones parabólicas indicadas en el Apéndice 9.8. Las presiones parciales se determinaron mediante las fórmulas que se indican en el Apéndice 9.9, sustituyendo en las mismas los rendimientos previamente calculados. Finalmente, se averiguaron los valores de los distintos productos de las presiones parciales que serían objeto de las representaciones gráficas aludidas. Todos estos cálculos se efectuaron en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, con ayuda de un ordenador.

Se han efectuado dichas representaciones gráficas para las doce series de experimentos. En la generalidad de los casos, en la parte final de las curvas aparecían irregu-

laridades manifiestas, indudablemente debidas a los ajustes polinómicos de los datos experimentales. En las Figuras 6.23 a 6.26 se muestran las diversas curvas correspondientes a 310°C, para las tres relaciones molares, sin el tramo irregular correspondiente a valores elevados de M/P_B . Para las restantes temperaturas se obtuvieron curvas similares.

En dichas figuras pueden observarse los tramos rectilíneos indicados, de pendiente positiva, en las representaciones gráficas de $R_M + R_D + R_T$ y en las de R_b . Por el contrario, los tramos rectos de las curvas representativas de $R_D + R_T$ correspondientes a los primeros momentos de reacción, presentan una pendiente negativa; lo mismo sucede en las gráficas de R_T frente a $P_B P_D$.

Esto indica que R_T y $R_D + R_T$ disminuyen a medida que aumentan los valores de los productos $P_B P_D$ y $P_B P_M$, respectivamente, en completo desacuerdo con las ecuaciones propuestas. En consecuencia, R_D y R_T presentan sus valores máximos en el momento inicial de reacción, y van disminuyendo paulatinamente al aumentar el tiempo de contacto. Esto parece indicar que las velocidades netas de formación de la di y tributilamina deben ser proporcionales de alguna manera, a magnitudes que también disminuyen al aumentar la relación M/P_B .

6.3.6 MECANISMOS BASADOS EN LA FORMACION SIMULTANEA DE LAS n-BUTILAMINAS

Las conclusiones del Apartado 6.3.5 sugieren que el comportamiento cinético de las mezclas de amoníaco y n-butanol tal vez pueda explicarse mediante la formación simultánea de las tres aminas y los butenos, según las reacciones siguientes:

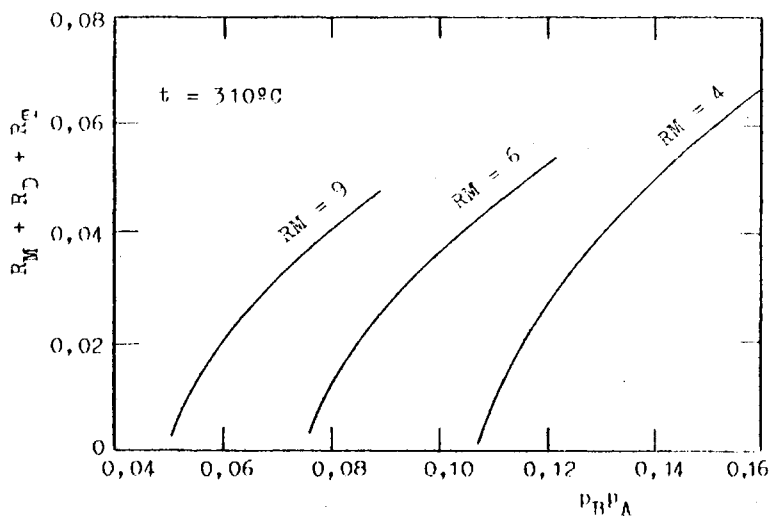


FIGURA 6.23. $R_M + R_D + R_T$ en función de $p_B p_A$ a 310°C

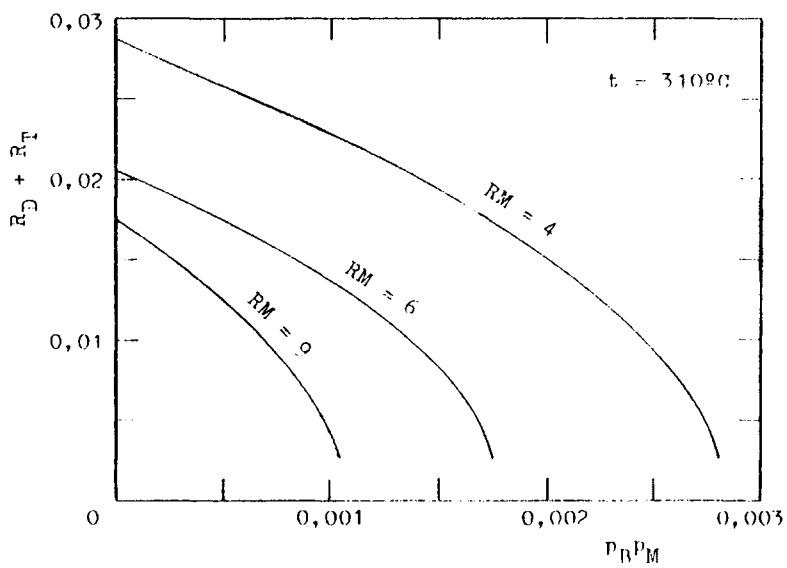


FIGURA 6.24. $R_D + R_T$ en función de $p_B p_M$ a 310°C

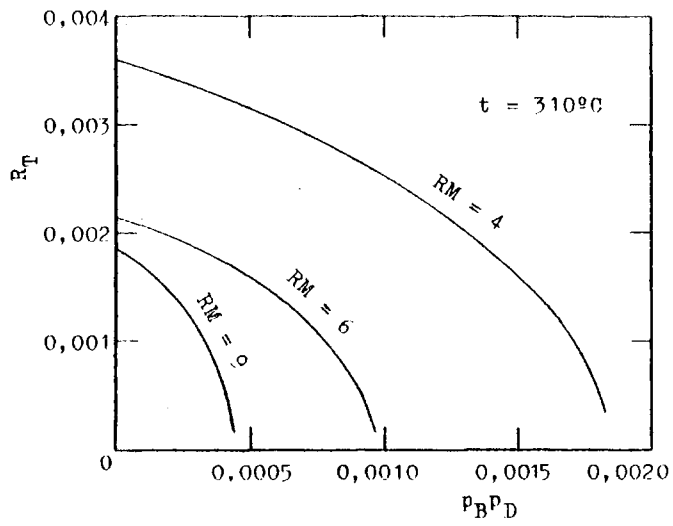


FIGURA 6.25. R_T en función de $p_B p_D$ a 310°C

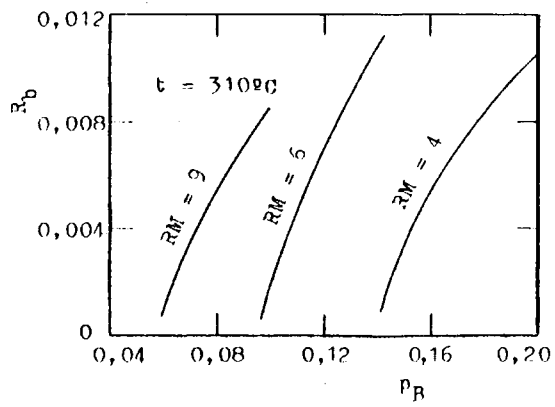
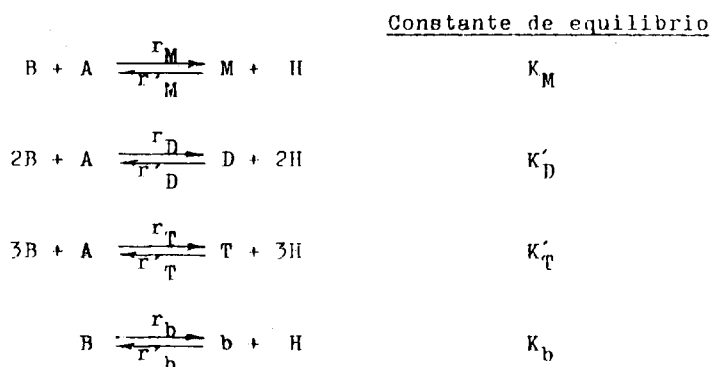


FIGURA 6.26. R_D en función de p_B a 310°C



En tal caso, las velocidades netas de formación de los diferentes productos vendrán dadas por:

$$R_M = r_M - r'_M \quad (39)$$

$$R_D = r_D - r'_D \quad (40)$$

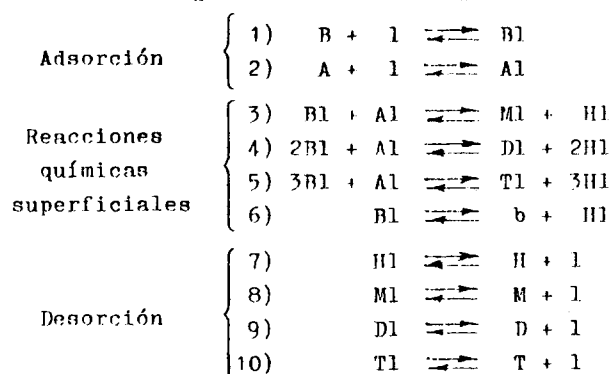
$$R_T = r_T - r'_T \quad (41)$$

$$R_b = r_b - r'_b \quad (42)$$

Y la velocidad neta de desaparición del n-butanol vendrá expresada por:

$$-R_B = R_M + 2R_D + 3R_T + R_b \quad (43)$$

Admitiendo este esquema de reacción y las hipótesis simplificativas enumeradas anteriormente, las reacciones deben transcurrir según el mecanismo siguiente:



Las correspondientes constantes de equilibrio se pueden definir por las expresiones:

$$\begin{aligned}
 K_1 &= \frac{c_{B1}}{p_B c_1} & K_3 &= \frac{c_{H1}}{c_{B1}} \frac{c_{M1}}{c_{A1}} & K_7 &= \frac{p_H c_1}{c_{H1}} \\
 K_2 &= \frac{c_{A1}}{p_A c_1} & K_4 &= \left[\frac{c_{H1}}{c_{B1}} \right]^2 \frac{c_{D1}}{c_{A1}} & K_8 &= \frac{p_M c_1}{c_{M1}} \\
 & & K_5 &= \left[\frac{c_{H1}}{c_{B1}} \right]^3 \frac{c_{T1}}{c_{A1}} & K_9 &= \frac{p_D c_1}{c_{D1}} \\
 & & K_6 &= \frac{c_{H1}}{c_{B1}} p_b & K_{10} &= \frac{p_T c_1}{c_{T1}}
 \end{aligned}$$

A continuación se expone un breve resumen del desarrollo matemático seguido para obtener las ecuaciones de velocidad, similar al del Apartado 6.3.5.

i) Etapas controlantes: 3, 4, 5 y 6 (Reacciones químicas superficiales)

En este caso, las ecuaciones de velocidad vienen definidas por:

$$R_M = k_3 \left[c_{A1} c_{B1} - \frac{c_{M1} c_{H1}}{K_3} \right] \quad (44)$$

$$R_D = k_4 \left[c_{A1} (c_{B1})^2 - \frac{c_{D1} (c_{H1})^2}{K_4} \right] \quad (45)$$

$$R_T = k_5 \left[c_{A1} (c_{B1})^3 - \frac{c_{T1} (c_{H1})^3}{K_5} \right] \quad (46)$$

$$R_b = k_6 \left[c_{B1} - \frac{p_b c_{H1}}{K_6} \right] \quad (47)$$

Sustituyendo en estas ecuaciones las expresiones que se obtienen a partir de las constantes de equilibrio de las etapas no controlantes:

$$c_{B1} = K_1 p_B c_1 \quad c_{A1} = K_2 p_A c_1 \quad c_{H1} = \frac{p_H c_1}{K_7}$$

$$c_{M1} = \frac{p_M c_1}{K_8} \quad c_{D1} = \frac{p_D c_1}{K_9} \quad c_{T1} = \frac{p_T c_1}{K_{10}}$$

teniendo en cuenta la relación

$$L = c_1 + c_{B1} + c_{A1} + c_{H1} + c_{M1} + c_{D1} + c_{T1}$$

y efectuando diversas transformaciones, suponiendo que el amoníaco se adsorbe, se obtiene finalmente:

$$R_M = \frac{k_M}{Z^2} \left[p_A p_B - \frac{p_M p_H}{K_M} \right] \quad (48)$$

$$R_D = \frac{k'_D}{Z^3} \left[p_A (p_B)^2 - \frac{p_D (p_H)^2}{K'_D} \right] \quad (49)$$

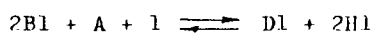
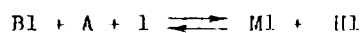
$$R_T = \frac{k'_T}{Z^4} \left[p_A (p_B)^3 - \frac{p_T (p_H)^3}{K'_T} \right] \quad (50)$$

$$R_b = \frac{k_b}{Z} \left[p_B - \frac{p_b p_H}{K_b} \right] \quad (51)$$

siendo

$$Z = 1 + K_1 p_B + K_2 p_A + \frac{1}{K_7} p_H + \frac{1}{K_8} p_M + \frac{1}{K_9} p_D + \frac{1}{K_{10}} p_T \quad (52)$$

Como en el caso similar descrito en el Apartado 6.3.5, si el amoníaco no se adsorbe sobre el catalizador, y las reacciones químicas superficiales transcurren según



se obtienen las mismas ecuaciones de velocidad -(48), (49), (50) y (51)- con la única diferencia de que en este caso $K_2 = 0$, y Z viene dada por la expresión:

$$Z = 1 + K_1 p_B + \frac{1}{K_7} p_H + \frac{1}{K_8} p_M + \frac{1}{K_9} p_D + \frac{1}{K_{10}} p_T \quad (53)$$

En el instante inicial, las ecuaciones anteriores se reducen a las siguientes expresiones:

Si el amoníaco se adsorbe

Si el amoníaco no se adsorbe

$$R_{Mo} = \frac{k_M p_A p_B}{(1 + K_1 p_B + K_2 p_A)^2}$$

$$R_{Mo} = \frac{k_M p_A p_B}{(1 + K_1 p_B)^2}$$

$$R_{Do} = \frac{k'_D p_A (p_B)^2}{(1 + K_1 p_B + K_2 p_A)^3}$$

$$R_{Do} = \frac{k'_D p_A (p_B)^2}{(1 + K_1 p_B)^3}$$

$$R_{To} = \frac{k'_T p_A (p_B)^3}{(1 + K_1 p_B + K_2 p_A)^4}$$

$$R_{To} = \frac{k'_T p_A (p_B)^3}{(1 + K_1 p_B)^4}$$

$$R_{bo} = \frac{k_b p_B}{1 + K_1 p_B + K_2 p_A}$$

$$R_{bo} = \frac{k_b p_B}{1 + K_1 p_B}$$

Según estas ecuaciones, las velocidades iniciales de formación de productos son cantidades positivas distintas de cero y diferentes entre sí. Esto parece estar de acuerdo, en principio, con los resultados experimentales.

ii) Etapas controlantes: 6, 8, 9 y 10 (reacción química superficial de formación de butenos y desorción de aminas)

En este caso, las ecuaciones de velocidad son:

$$R_M = k_8 \left[c_{M1} - \frac{p_M c_1}{K_8} \right] \quad (54)$$

$$R_D = k_9 \left[c_{D1} - \frac{p_D c_1}{K_9} \right] \quad (55)$$

$$R_T = k_{10} \left[c_{T1} - \frac{p_T c_1}{K_{10}} \right] \quad (56)$$

$$R_b = k_6 \left[c_{B1} - \frac{p_b c_{H1}}{K_6} \right] \quad (57)$$

Por otra parte, las expresiones de las constantes de equilibrio de las etapas no controlantes permiten escribir:

$$c_{B1} = K_1 p_B c_1 \quad c_{A1} = K_2 p_A c_1 \quad c_{H1} = \frac{1}{K_7} p_H c_1$$

$$c_{M1} = K_3 \frac{c_{B1} c_{A1}}{c_{H1}} = K_1 K_2 K_3 K_7 \frac{p_B p_A}{p_H} c_1$$

$$c_{D1} = K_4 \frac{(c_{B1})^2 c_{A1}}{(c_{H1})^2} = (K_1)^2 K_2 K_4 (K_7)^2 \frac{(p_B)^2 p_A}{(p_H)^2} c_1$$

$$c_{T1} = K_5 \frac{(c_{B1})^3 c_{A1}}{(c_{H1})^3} = (K_1)^3 K_2 K_5 (K_7)^3 \frac{(p_B)^3 p_A}{(p_H)^3} c_1$$

Teniendo en cuenta, además, la relación

$$L = c_1 + c_{B1} + c_{A1} + c_{H1} + c_{M1} + c_{D1} + c_{T1},$$

y efectuando las sustituciones y transformaciones oportunas, se obtiene finalmente:

$$R_M = \frac{k_M}{Z p_H} \left[p_A p_B - \frac{p_M p_H}{K_M} \right] \quad (58)$$

$$R_D = \frac{k'_D}{Z (p_H)^2} \left[p_A (p_B)^2 - \frac{p_D (p_H)^2}{K_D} \right] \quad (59)$$

$$R_T = \frac{k'_T}{Z (p_H)^3} \left[p_A (p_B)^3 - \frac{p_T (p_H)^3}{K_T} \right] \quad (60)$$

$$R_b = \frac{k_b}{Z} \left[p_B - \frac{p_b p_H}{K_b} \right] \quad (61)$$

siendo

$$Z = 1 + K_1 p_B + K_2 p_A + \frac{1}{K_7} p_H + K_1 K_2 K_3 K_7 \frac{p_A p_B}{p_H} + (K_1)^2 K_2 K_4 (K_7)^2 \frac{p_A (p_B)^2}{(p_H)^2} + (K_1)^3 K_2 K_5 (K_7)^3 \frac{p_A (p_B)^3}{(p_H)^3} \quad (62)$$

Según estas expresiones, en el momento inicial de reacción deben cumplirse las igualdades

$$R_{M0} = 0 \quad R_{D0} = 0 \quad R_{T0} = k_{10}L \quad R_{b0} = 0$$

Como los resultados experimentales no están de acuerdo con estas conclusiones, las ecuaciones anteriores no son aplicables.

De acuerdo con lo indicado anteriormente, no se considerarán otras posibilidades de control. Siguiendo el modelo de la exposición precedente, corresponde ahora hacer intervenir en la discusión un mayor número de datos experimentales. De este modo, podrá confirmarse si las reacciones químicas superficiales son efectivamente las etapas controlantes, tal como parecen indicar los datos de las velocidades iniciales.

Con este fin, se representaron gráficamente R_M frente a $p_A p_B$, R_D frente a $p_A (p_B)^2$, R_T frente a $p_A (p_B)^3$ y R_b frente a p_B . Se representaron puntos correspondientes a todas las temperaturas y relaciones molares investigadas, y en todos los casos se obtuvieron gráficas similares. Por ello, y para abreviar esta memoria, en las Figuras 6.27, 6.28 y 6.29 sólo se muestran las curvas de R_M , R_D y R_T a 310°C; asimismo, en la Figura 6.30 se presentan las de R_b para 350 °C, pues las correspondientes a 310°C se han mostrado en la Figura 6.26.

Para calcular los valores de las abscisas de todas estas gráficas, y las del apartado precedente, las presiones parciales se expresaron en atmósferas, tal como se indica en el Apéndice 9.9. Dichos valores, así como los de las velocidades de formación, se calcularon por el procedimiento indicado al final del apartado anterior. Al igual que en las Figuras 6.23 a 6.26, en las que se presentan en este apartado se han omitido los tramos irregulares correspondientes a valores elevados de la relación M/P_B .

En las Figuras 6.27 a 6.29 pueden observarse tramos rectilíneos de pendiente positiva, de acuerdo con las ecuaciones (48), (49) y (50), para los primeros momentos de reacción. Otro tanto sucede en las curvas de la Figura 6.30 (y de la 6.26), de acuerdo con la ecuación (51) ó (23); es-

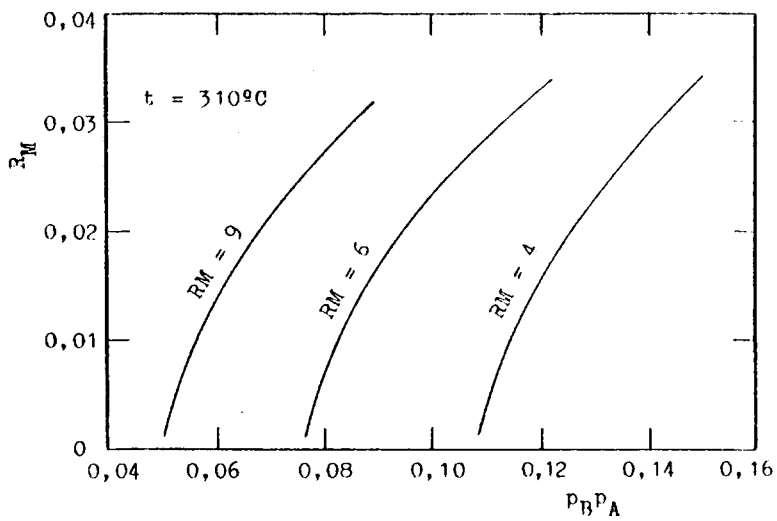


FIGURA 6.27. R_M en función de $p_B p_A$ a 310°C

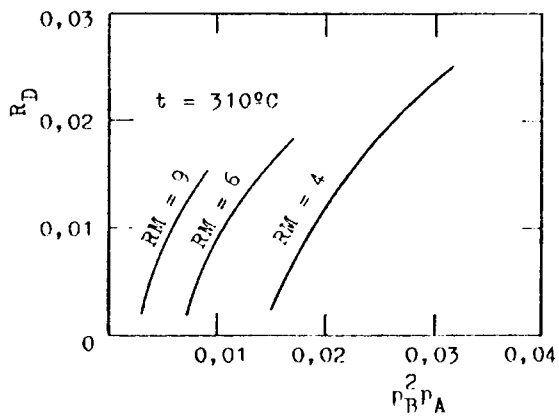


FIGURA 6.28. R_D en función de $p_B^2 p_A$ a 310°C

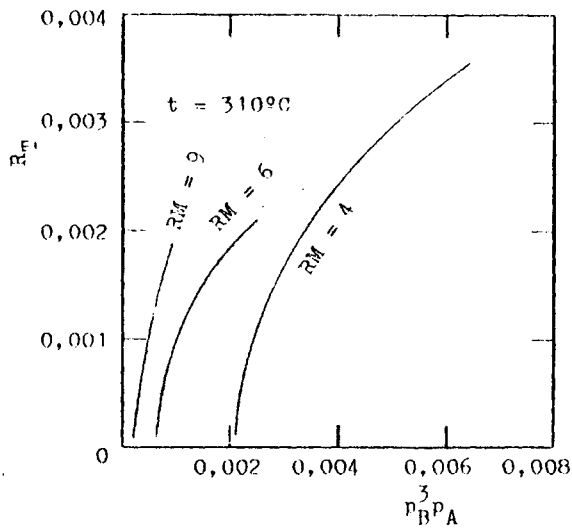


FIGURA 6.29. R_T en función de $p_B^3 p_A$ a 310°C

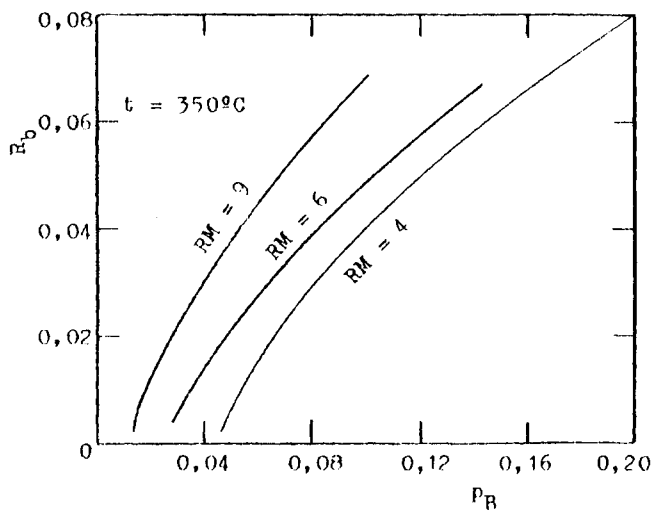


FIGURA 6.30. R_b en función de p_B a 350°C

tas dos ecuaciones son en realidad la misma ecuación, pues ambas corresponden a idéntico mecanismo en lo referente a la formación de butenos.

Si se comparan las Figuras 6.27 a 6.29 con las Figuras 6.23 a 6.25, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- .Las curvas de R_M frente a $p_A p_B$ son similares a las de $R_M + R_D + R_T$ frente a $p_A p_B$. Unas y otras presentan un tramo rectilíneo de pendiente positiva para los primeros momentos de reacción, de acuerdo con las respectivas ecuaciones (48) y (35).
- .Las curvas de R_D frente a $p_A (p_B)^2$ (de pendiente positiva) se ajustan a la ecuación (49) mejor que las de $R_D + R_T$ en función de p_B (de pendiente negativa) respecto de la ecuación (36).
- .Las curvas de R_T frente a $p_A (p_B)^3$ (de pendiente positiva) se ajustan a la ecuación (50) mejor que las de R_T frente a $p_B p_D$ (de pendiente negativa) en relación con la ecuación (37).

Así pues, las reacciones propuestas en este apartado conducen a ecuaciones que se ajustan a los datos cinéticos mejor que las del apartado anterior. Pero aunque las ecuaciones (48), (49) y (50) sean preferibles a las ecuaciones (35), (36) y (37), falta comprobar si reproducen aceptablemente los hechos experimentales. Para juzgar este extremo, había que determinar las diversas constantes o parámetros que figuran en ellas. El número de éstas es de 13, si se admite que el amoníaco no se adsorbe. Aunque el problema de determinar todas estas constantes es complicado, su resolución era factible en principio.

Por ejemplo, centrándose en la ecuación (48), en el momento inicial $p_A p_B$ presenta el valor máximo, y el producto $p_M p_H$ es nulo; por ello, debería poder trazarse una recta que, pasando por el origen, fuera tangente a cada curva en la zona de valores altos del producto $p_A p_B$. La pen-

diente de cada una de estas rectas sería igual al valor del término $(k_M/z^2)_0$ para la correspondiente temperatura y relación molar. En tales condiciones, este término es igual a $k_M/(1 + K_1 p_{B0})^2$. Procediendo análogamente en las gráficas de R_D , R_T y R_b , las correspondientes rectas permitirían calcular los respectivos valores de $(k'_D/z^3)_0$, $(k'_T/z^4)_0$ y $(k_b/z)_0$. En el momento inicial, estos términos sólo dependen de K_1 y p_{B0} , y de k'_D , k'_T y k_b , respectivamente. A partir de los diferentes valores de $(k_M/z^2)_0$, $(k'_D/z^3)_0$, $(k'_T/z^4)_0$ y $(k_b/z)_0$, resultaría sencillo averiguar los de k_M , k'_D , k'_T , k_b y K_1 para cada temperatura.

Sin embargo, las rectas mencionadas debían pasar por el origen de coordenadas y ser tangentes a las diferentes curvas para el respectivo valor máximo de la abscisa. Se comprobó que en muy pocos casos podían cumplirse dichas condiciones; en algunas curvas se podían trazar las rectas cumpliendo sólo aproximadamente las condiciones aludidas; pero la mayoría de las veces sólo habría sido posible trazar las rectas desviándose considerablemente de los requisitos anteriores.

Siguiendo con la ecuación (48), cuando $R_{M0} = 0$ el término encerrado entre corchetes debe ser nulo; por ello, K_M puede calcularse como el cociente $p_M p_H / p_A p_B$, para las presiones parciales correspondientes al momento en que la velocidad neta es cero, o aproximadamente cero. Los valores de K'_D , K'_T y K_b podrían calcularse análogamente.

Se ha procedido de esta forma para la amina primaria, y para cada temperatura no se obtuvieron valores únicos de K_M ; por el contrario, para las diferentes relaciones molares resultaron valores que diferían apreciablemente entre sí (del orden del 25%, entre el valor medio y los extremos). Además, se representaron los diversos valores de K_M en función de $1/T$ en papel semilogarítmico, y se trazó la correspondiente recta; los nuevos valores de K_M resultantes de esta correlación llegaban a diferir de los inicialmente calculados en un 40% aproximadamente.

Era de esperar que, al determinar y correlacionar los otros parámetros (K'_D , K'_T , K_b , K_7 , etc.), se introducirían otros errores, probablemente tan considerables como los anteriores. Además, en cada ecuación intervienen al menos 7 constantes, y los mencionados errores no se compensarían necesariamente entre sí; de presentarse, dicha compensación sólo sería parcial y, previsiblemente, la desviación global resultante de los diversos efectos aditivos sería inaceptable en la generalidad de los casos.

Por todo lo dicho, se consideró que no procedía seguir calculando los valores de las constantes o parámetros de las ecuaciones (48), (49), (50) y (51). Se interpretó que estas dificultades se deben, en gran parte, a que en el fenómeno real intervienen otras reacciones, además de las indicadas en este apartado. Por ello, se pensó que sería más apropiado reconsiderar las reacciones a través de las cuales se desarrolla el proceso.

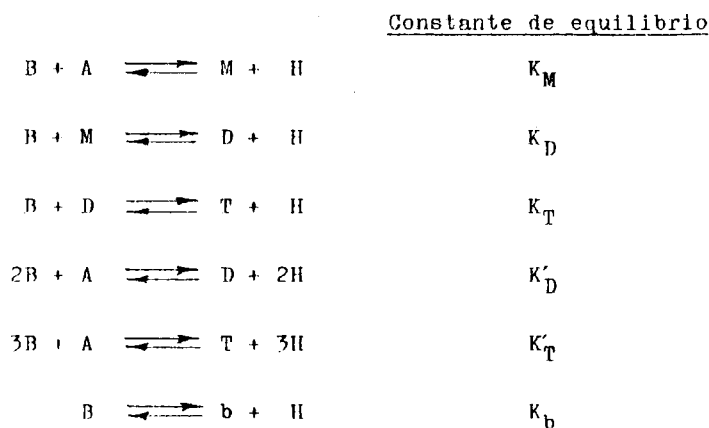
6.3.7 FORMACION DE LAS n-BUTILAMINAS MEDIANTE REACCIONES SUCCESIVAS Y SIMULTANEAS

Cuando el tiempo de contacto es apreciable, los valores de las presiones parciales de los productos de reacción no son despreciables; en estas condiciones, salvo que las constantes de equilibrio que figuran en las diversas ecuaciones sean muy grandes, los términos sustractivos de las mismas deben influir considerablemente; por ello, las gráficas correspondientes pierden su aspecto rectilíneo inicial.

Por otra parte, las posibilidades de reacción de los componentes del sistema son muy variadas; experimentalmente se han comprobado algunas de las diversas reacciones posibles, según se ha indicado en el Apartado 6.3.2. En consecuencia, aunque las ecuaciones (48), (49) y (50) (correspondientes al segundo grupo de reacciones propuesto) describen la formación de aminas mejor que las ecuaciones (20),

(21) y (22) (correspondientes al primer conjunto de reacciones), ello no significa que las reacciones sucesivas de formación de las aminas no tengan lugar. En realidad, éstas deben intervenir, aunque para tiempos de contacto pequeños predominará el segundo conjunto de reacciones sobre el primero; pero este último participará cada vez más en el proceso, a medida que aumenten las presiones parciales de las n-butilaminas.

Consecuentemente, se ha intentado describir el comportamiento del sistema mediante las siguientes reacciones:



Este grupo de reacciones implica la hipótesis de que la formación de aminas tiene lugar a partir del n-butanol mediante reacciones simultáneas y sucesivas.

Por supuesto, estas reacciones no son las únicas que pueden tener lugar. Al iniciar este estudio cinético se indicó una relación más amplia (que no pretendió ser exhaustiva); ahora bien, en las condiciones experimentales estudiadas, las presiones parciales del amoníaco y n-butanol son generalmente mucho mayores que las de las n-butilaminas. Por ello, el efecto de cualquier otra posible reacción entre las butilaminas, o entre éstas y el amoníaco, debe ser pequeño frente al de las reacciones anteriores.

Admitiendo este esquema de reacción, y la hipótesis más plausible de que controlen las reacciones químicas superficiales, las ecuaciones de velocidad serán la suma de las ecuaciones (20) y (48), (21) y (49), (22) y (50), y la ecuación (23) ó (51). Salta a la vista la enorme complejidad de estas ecuaciones y, por tanto, su escaso valor práctico. Por otra parte, tampoco está plenamente justificado desde un punto de vista científico seguir conservando estas ecuaciones en su forma original. Así pues, se consideró conveniente hacer $Z = 1$ en todas ellas, lo cual equivale a considerar estas reacciones catalíticas como homogéneas. De este modo, se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$R_M = k_M \left[p_A p_B - \frac{p_M p_H}{K_M} \right] - k_D \left[p_B p_M - \frac{p_D p_H}{K_D} \right] \quad (63)$$

$$R_D = k_D \left[p_B p_M - \frac{p_D p_H}{K_D} \right] - k_T \left[p_B p_D - \frac{p_T p_H}{K_T} \right] + \\ + k'_D \left[p_A (p_B)^2 - \frac{p_D (p_H)^2}{K'_D} \right] \quad (64)$$

$$R_T = k_T \left[p_B p_D - \frac{p_T p_H}{K_T} \right] + k'_T \left[p_A (p_B)^3 - \frac{p_T (p_H)^3}{K'_T} \right] \quad (65)$$

$$R_b = k_b \left[p_B - \frac{p_b p_H}{K_b} \right] \quad (66)$$

En el Apéndice 9.10 se incluye una estimación de los valores de las constantes de equilibrio que figuran en las expresiones anteriores. Los resultados de esta estimación indican que K_D y K_b son muy grandes; por ello, pueden suprimirse los términos en que figuran dichas constantes en el denominador. Con esta simplificación, las ecuaciones anteriores adoptan la forma final:

$$R_M = k_M \left[p_A p_B - \frac{p_M p_H}{K_M} \right] - k_D p_B p_M \quad (67)$$

$$R_D = k_D p_B p_M + k'_D \left[p_A (p_B)^2 - \frac{p_D (p_H)^2}{K'_D} \right] - k_T \left[p_B p_D - \frac{p_T p_H}{K_T} \right] \quad (68)$$

$$R_T = k_T \left[p_B p_D - \frac{p_T p_H}{K_T} \right] + k'_T \left[p_A (p_B)^3 - \frac{p_T (p_H)^3}{K'_T} \right] \quad (69)$$

$$R_b = k_b p_B \quad (70)$$

En el conjunto de estas ecuaciones hay 10 constantes o parámetros, lo cual es una cifra bastante elevada. Asimismo, deben tenerse en cuenta las expresiones que definen las presiones parciales en función de los rendimientos (Apéndice 9.9). De todo ello resulta que -incluso después de suponer $Z = 1$ y eliminar algunos términos- las ecuaciones teóricas anteriores son extraordinariamente complicadas. Además, dichas ecuaciones no incluyen los términos correspondientes a otras reacciones que también se dan en el sistema con toda seguridad (Apartado 6.3.2). En consecuencia, a pesar de su complejidad, no es previsible que puedan reproducir los hechos experimentales con el grado de precisión deseable. Por todo ello, se consideró preferible tratar de obtener otras ecuaciones más simples.

En el apartado siguiente se exponen los aspectos generales del procedimiento seguido para proponer unas ecuaciones empíricas relativamente sencillas, así como un resumen de éstas. En el Apéndice 9.11 se detallan las diversas etapas de los correspondientes cálculos.

6.3.8 ECUACIONES EMPIRICAS DE DISEÑO

En los apartados precedentes se han estudiado los mecanismos más plausibles de las reacciones químicas objeto de esta investigación. Sin embargo, ninguno de ellos resulta satisfactorio para deducir ecuaciones de las velocidades netas de formación de los productos. En vista de ello, se decidió establecer unas ecuaciones de tipo empírico, aplicables al diseño de reactores donde pudiera llevarse a cabo el proceso. Estas ecuaciones empíricas se basan en el modelo simplificado y, por tanto, aproximado, que se expone a continuación.

Supóngase que las diversas curvas del rendimiento en función de M/F son de tipo asintótico, similar al representado en la Figura 6.31. En tal caso, cabe admitir que la

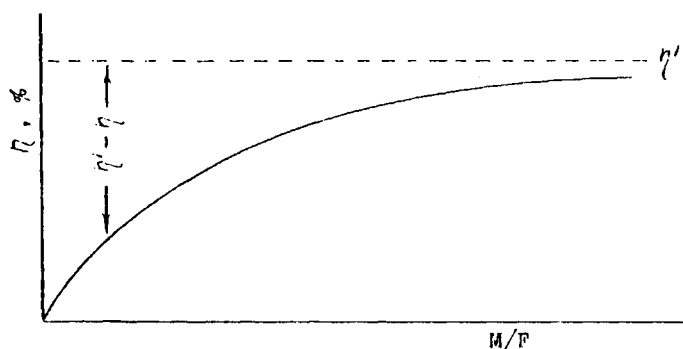


FIGURA 6.31. Curva asintótica de rendimientos

pendiente de cada curva en un punto dado de la misma será proporcional a la diferencia entre η' , límite al que parece tender la curva, y η , rendimiento correspondiente al punto que se considera. Es decir,

$$\frac{d\eta}{d(M/F)} = k_1'(\eta' - \eta) \quad (71)$$

o bien

$$\frac{d\eta}{\eta - \eta'} = -k'_1 d(M/F) \quad (72)$$

Integrando esta ecuación, resulta:

$$\ln(\eta - \eta') = -k'_1 M/F + \ln k''_1 \quad (73)$$

o bien

$$\ln \frac{\eta - \eta'}{k''_1} = k'_1 M/F \quad (74)$$

Evidentemente, para $M/F = 0$, $\eta = 0$, y al sustituir este par de valores en la ecuación (74) se obtiene $k''_1 = -\eta'$. Teniendo en cuenta esta igualdad, la expresión anterior se convierte en la siguiente:

$$\ln \frac{\eta' - \eta}{\eta'} = -k'_1 M/F \quad (75)$$

La ecuación (75) se puede expresar también en términos de logaritmos de base 10. Representando por k' la nueva constante que entonces resulta, se tendrá

$$\log \frac{\eta' - \eta}{\eta'} = -k' M/F \quad (76)$$

o bien

$$\log(\eta' - \eta) = \log \eta' - k' M/F \quad (77)$$

Según esta expresión, al representar gráficamente $\eta' - \eta$ en función de M/F en papel semilogarítmico, debe obtenerse una recta de pendiente $-k'$ y ordenada en el origen igual a η' .

Así pues, si la hipótesis anterior es razonablemente aplicable, este tipo de representación gráfica (o el tratamiento numérico equivalente) permitirá obtener los diferentes valores de k' . Para cada serie de experimentos se dispone de varios pares de valores de η y M/F , pero la representación gráfica aludida exige conocer también el valor de η' , límite al que tiende o parece tender cada curva de η en función de M/F . Sin embargo, cabe proceder por tanteos y efectuar la representación indicada con diversos valores

supuestos de η' , hasta identificar el valor supuesto que coincida con el determinado gráficamente. Por otro lado, las curvas experimentales de η frente a M/F proporcionan una orientación sobre los valores de η' que pueden ser objeto del mencionado tanteo.

En la discusión precedente, M/F puede representar tanto a M/F_B como a M/F_{AB} ; F_B representa el caudal de n-butanol alimentado, y F_{AB} , el caudal total de amoníaco y n-butanol alimentados al reactor (ambos expresados en molKg/hr, si M , masa de catalizador, se expresa en Kg). Consecuentemente, dependiendo de la relación M/F seleccionada, los rendimientos podrán calcularse en principio mediante fórmulas del tipo

$$\eta = \eta' (1 - 10^{-k'_B M/F_B}) \quad (78)$$

o bien

$$\eta = \eta' (1 - 10^{-k'_{AB} M/F_{AB}}) \quad (79)$$

que constituyen la forma exponencial de la expresión logarítmica anterior.

Se ha elegido el segundo tipo de fórmula, expresada en términos de M/F_{AB} , por ser más conveniente para determinar k' . Como puede verse en el Apéndice 9.11, los cálculos efectuados indican que para k'_{AB} puede tomarse un valor constante, independiente de la relación molar. Esto no sucede con k'_B . Efectivamente, las ecuaciones (78) y (79) deben dar lugar al mismo resultado, por lo que se cumplirá la igualdad

$$k'_B M/F_B = k'_{AB} M/F_{AB} \quad (80)$$

Ahora bien, M/F_{AB} y M/F_B están relacionados entre sí por la expresión:

$$\frac{M}{F_{AB}} = \frac{M}{F_A + F_B} = \frac{M}{F_B (1 + F_A/F_B)} = \frac{M/F_B}{1 + RM} \quad (81)$$

A partir de estas dos expresiones se deduce la relación:

$$k'_B = k'_{AB} / (1 + RM) \quad (82)$$

Consecuentemente, k'_B depende de la relación molar; por este motivo, su determinación directa a partir de los datos experimentales presenta más dificultades que la de k'_{AB} . Así pues, es preferible partir de la ecuación (79). Tras estas consideraciones, en lo sucesivo el parámetro k'_{AB} se representará simplemente por k' ; pero para evitar equívocos se seguirá conservando el símbolo F_{AB} .

En las Figuras 6.32 a 6.43 se han representado los rendimientos experimentales, incluyendo los de los butenos, en función de M/F_{AB} , en vez de representar M/F_B en el eje de abscisas como en las Figuras 6.11 a 6.22. Además, en las Figuras 6.32 a 6.43 se ha omitido el último o los dos últimos puntos de cada serie de experimentos. De este modo se pueden trazar, con mayor fiabilidad, curvas en las que ya no se observan los máximos reflejados en las Figuras 6.11 a 6.22. Ciertamente, no es seguro que la totalidad de dichos máximos se dé realmente: la tendencia decreciente que parecen marcar los últimos puntos puede ser debida, más bien, a errores experimentales, al menos, en la gran mayoría de los casos.

Por supuesto, la validez de las ecuaciones que se obtengan a partir de las curvas de las Figuras 6.32 a 6.43 quedará limitada al intervalo de valores de M/F_{AB} que abarca dichas figuras. Pero este intervalo sigue siendo relativamente amplio, y se obtienen así curvas que se aproximan razonablemente bien al modelo de la Figura 6.31; consecuentemente, se tienen mayores posibilidades de ajustar las curvas experimentales de acuerdo con la ecuación empírica propuesta.

Como se han efectuado 12 series de experimentos (con diferentes temperaturas y relaciones molares), se obtendrán en principio 12 grupos de ecuaciones. Cada grupo incluirá a su vez 4 ecuaciones, una para cada producto. Una fase importante de los cálculos consistirá en relacionar los diversos parámetros con la temperatura y la relación molar; idealmente, el objetivo consiste en que, al incorporar estas últimas correlaciones, las 48 ecuaciones mencionadas queden reducidas a 4 que reproduzcan los resultados experimentales con un margen de error aceptable.

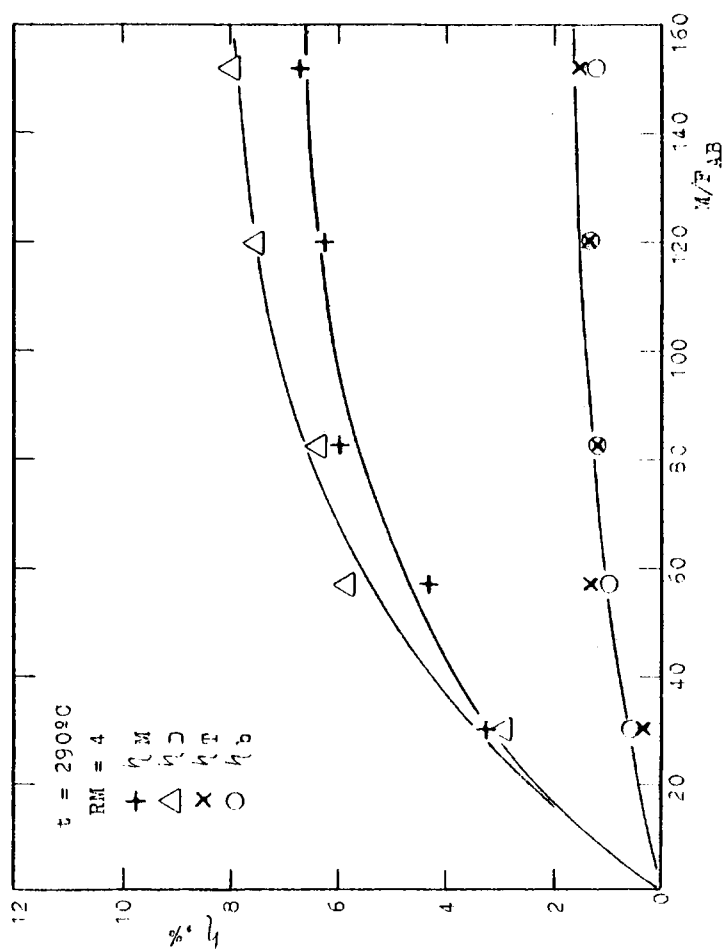


FIGURA 6.32. Experimentos cinéticos. Curvas de rendimientos para M/P_{AB} inferior a $160 \text{ Kg/molKg}_b/\text{hr}$

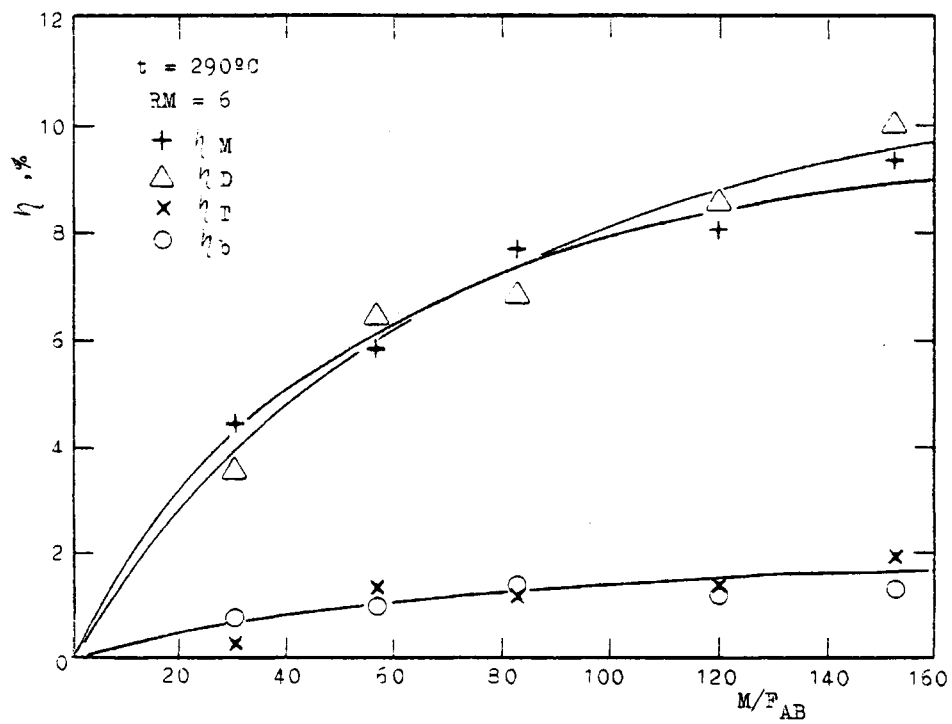


FIGURA 6.33. Experimentos cinéticos. Curvas de rendimientos para M/P_{AB} inferior a 160 Kg/molKg/hr

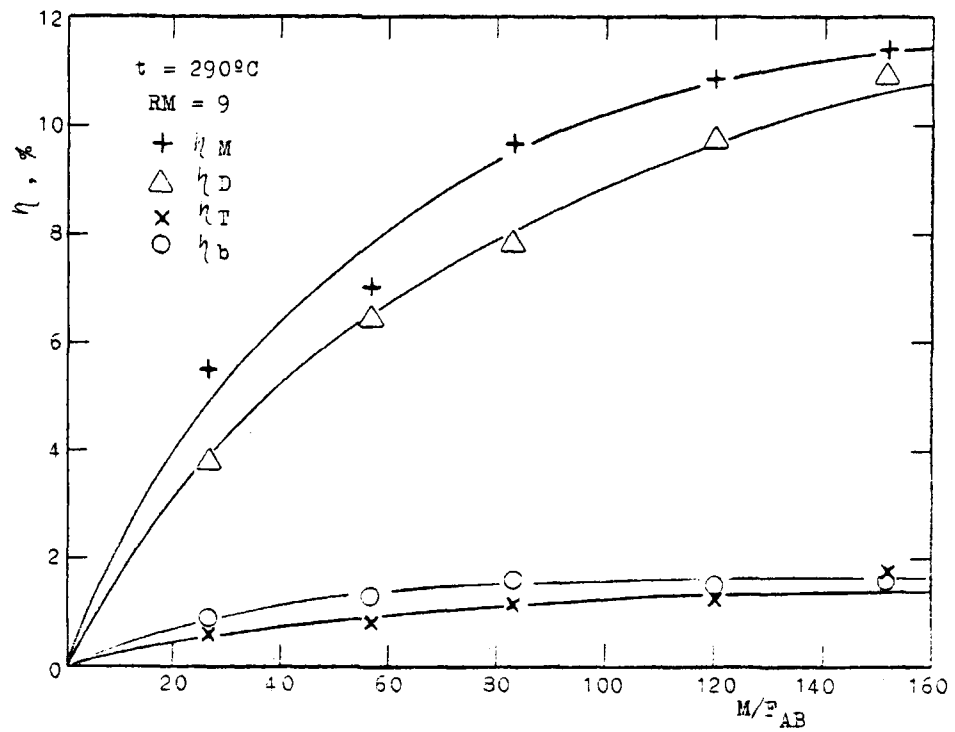


FIGURA 6.34. Experimentos cinéticos. Curvas de rendimientos para M/F_{AB} inferior a 160 Kg/molKg/hr

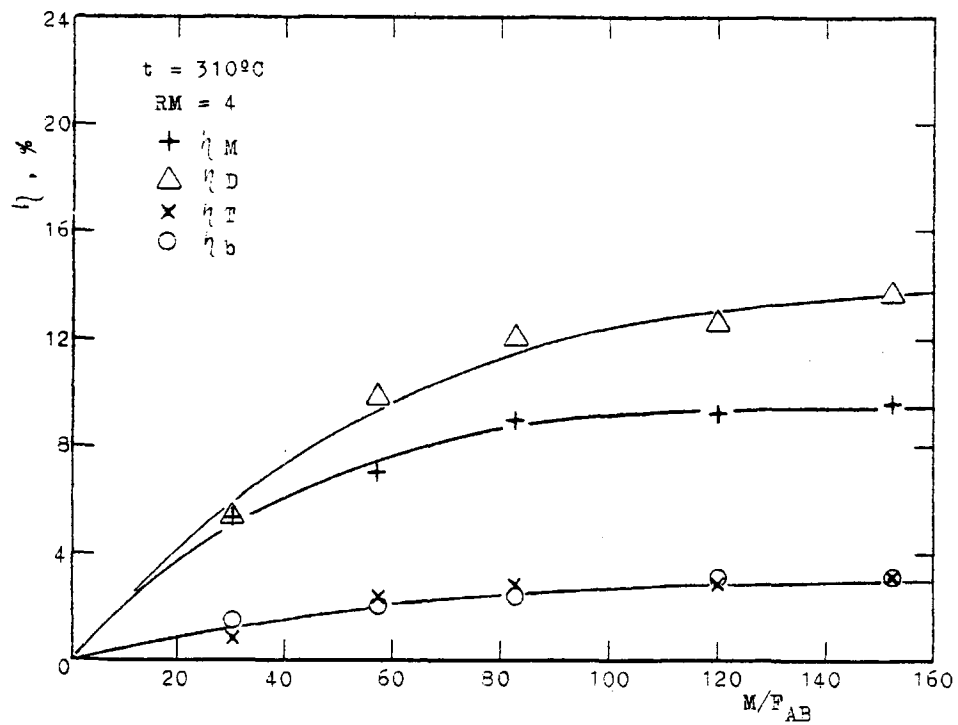


FIGURA 6.35. Experimentos cinéticos. Curvas de rendimientos para M/P_{AB} inferior a 160 Kg/molKg/hr

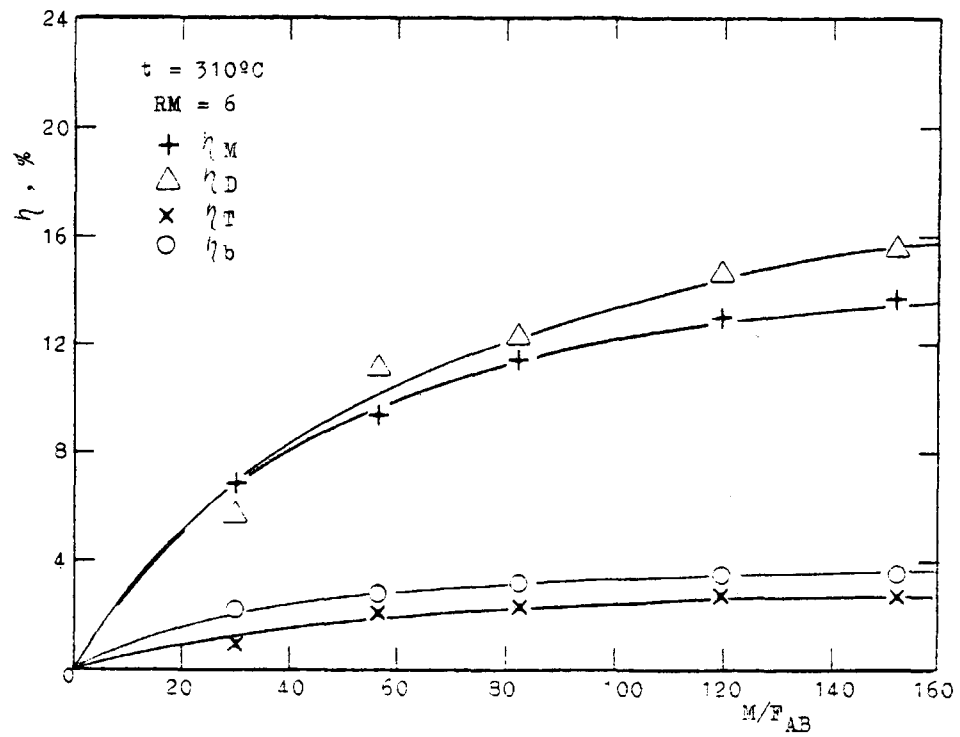


FIGURA 6.36. Experimentos cinéticos. Curvas de rendimientos para M/F_{AB} inferior a 160 Kg/molKg/hr

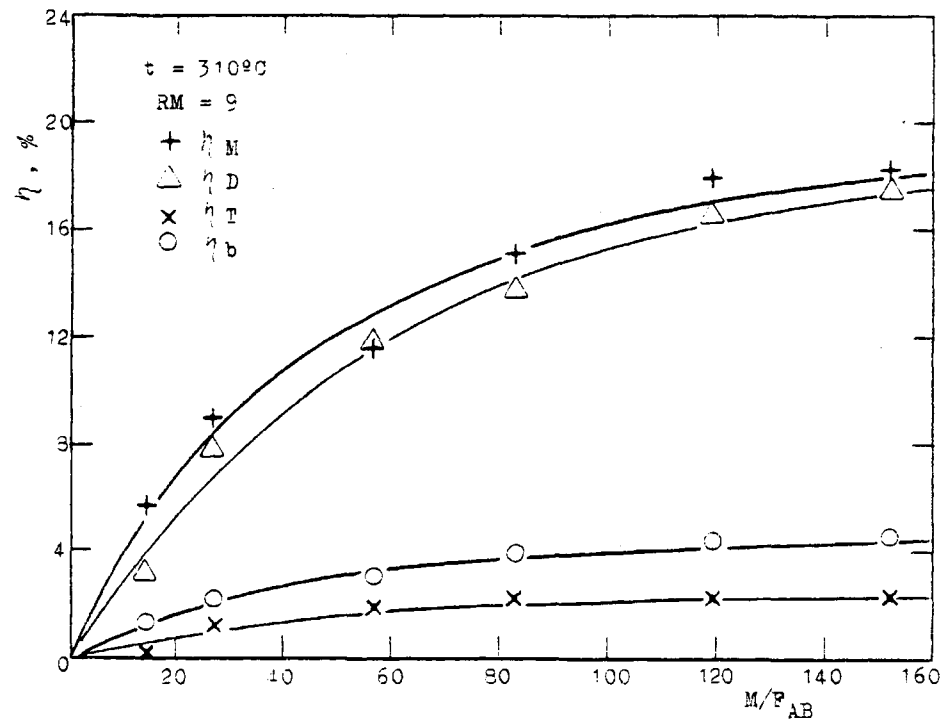


FIGURA 6.37. Experimentos cinéticos. Curvas de rendimientos para M/F_{AB} inferior a 160 Kg/molKg/hr

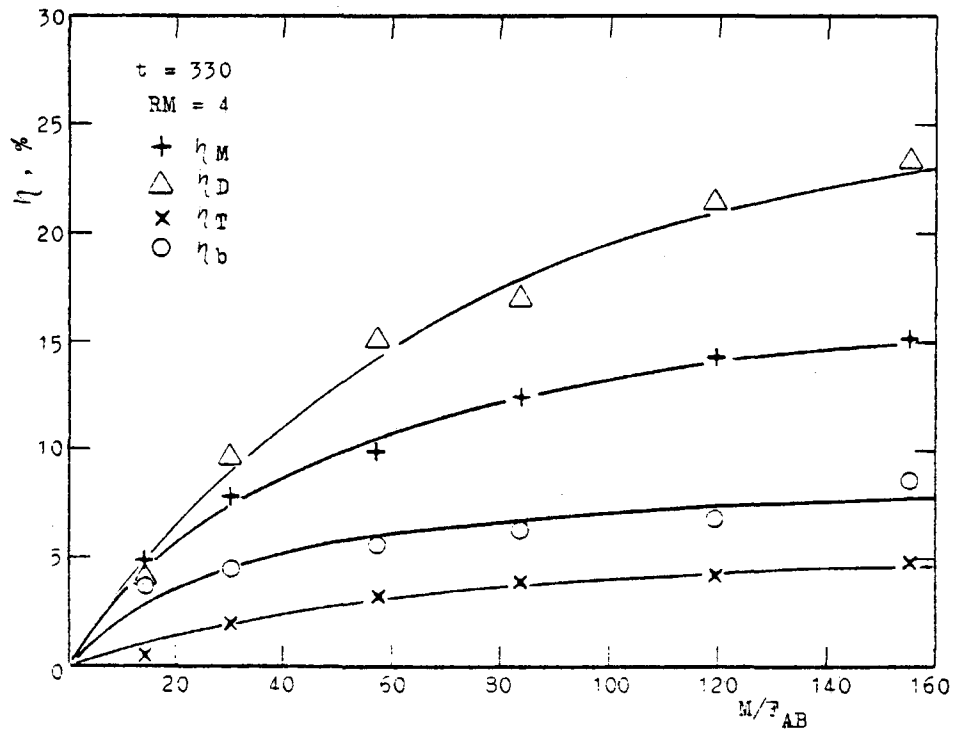


FIGURA 6.38. Experimentos cinéticos. Curvas de rendimientos para M/F_{AB} inferior a 160 Kg/molKg/hr

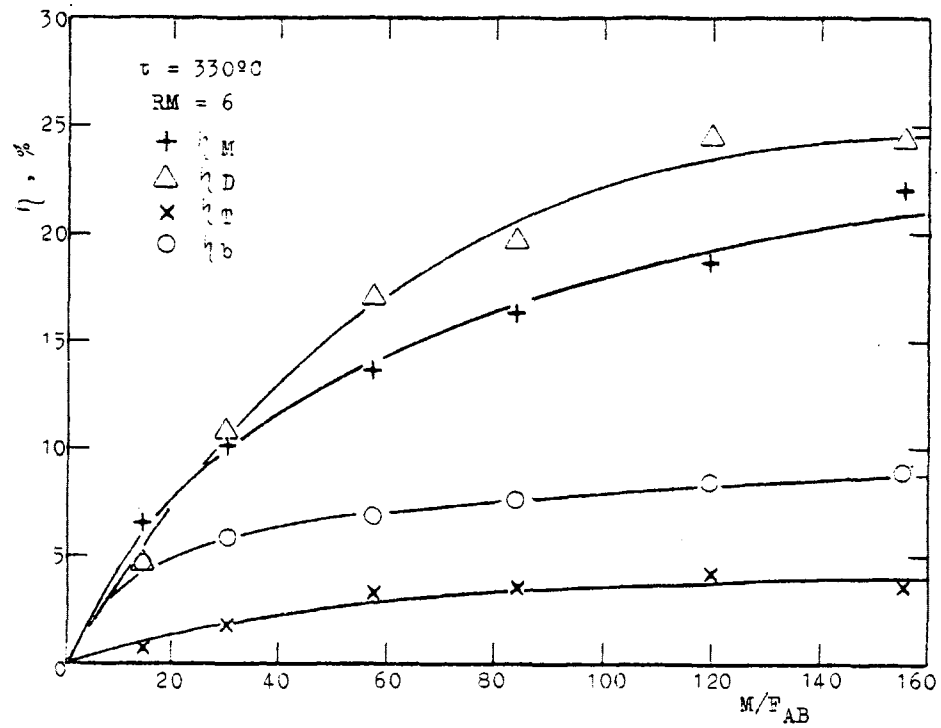


FIGURA 6.39. Experimentos cinéticos. Curvas de rendimientos para M/F_{AB} inferior a 160 Kg/molKg/hr

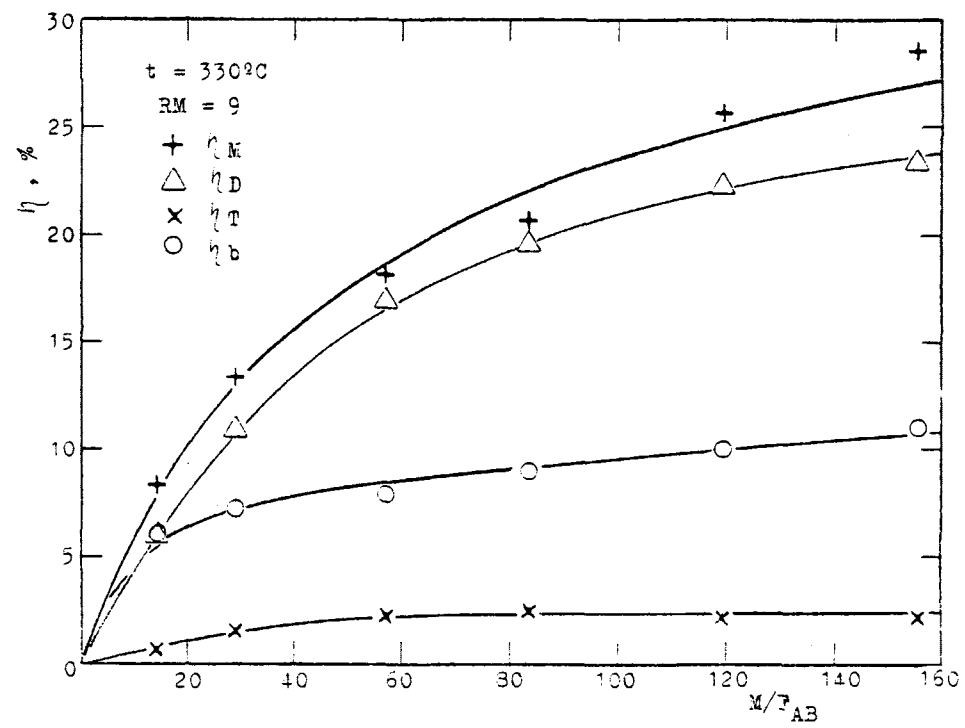


FIGURA 6.40. Experimentos cinéticos. Curvas de rendimientos para M/P_{AB} inferior a 160 Kg/molKg/hr

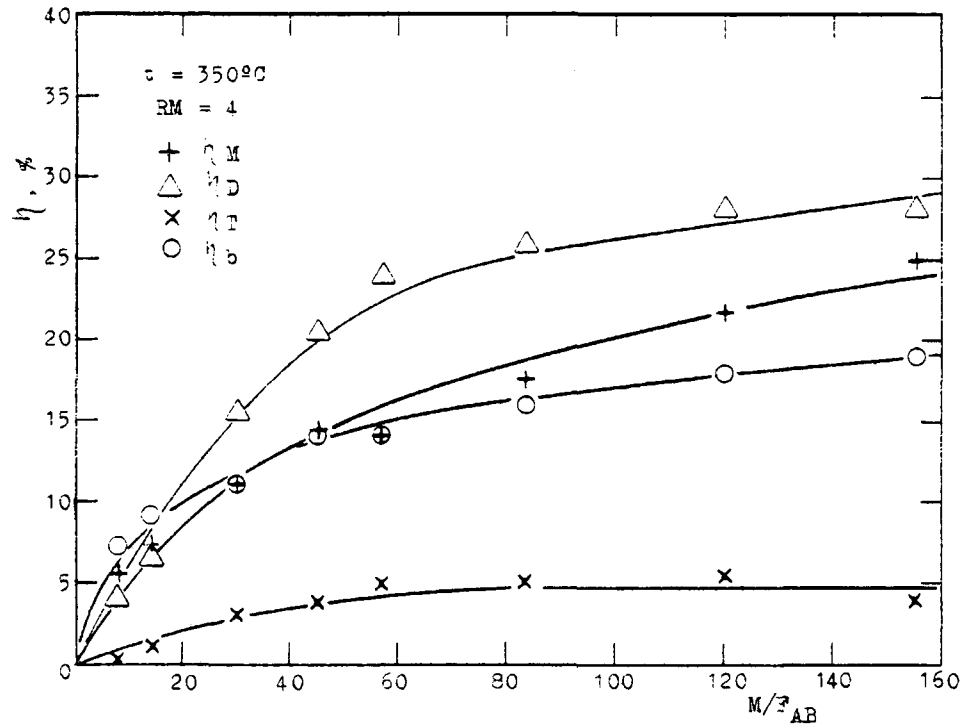


FIGURA 6.41. Experimentos cinéticos. Curvas de rendimientos para M/P_{AB} inferior a 160 Kg/molKg/hr

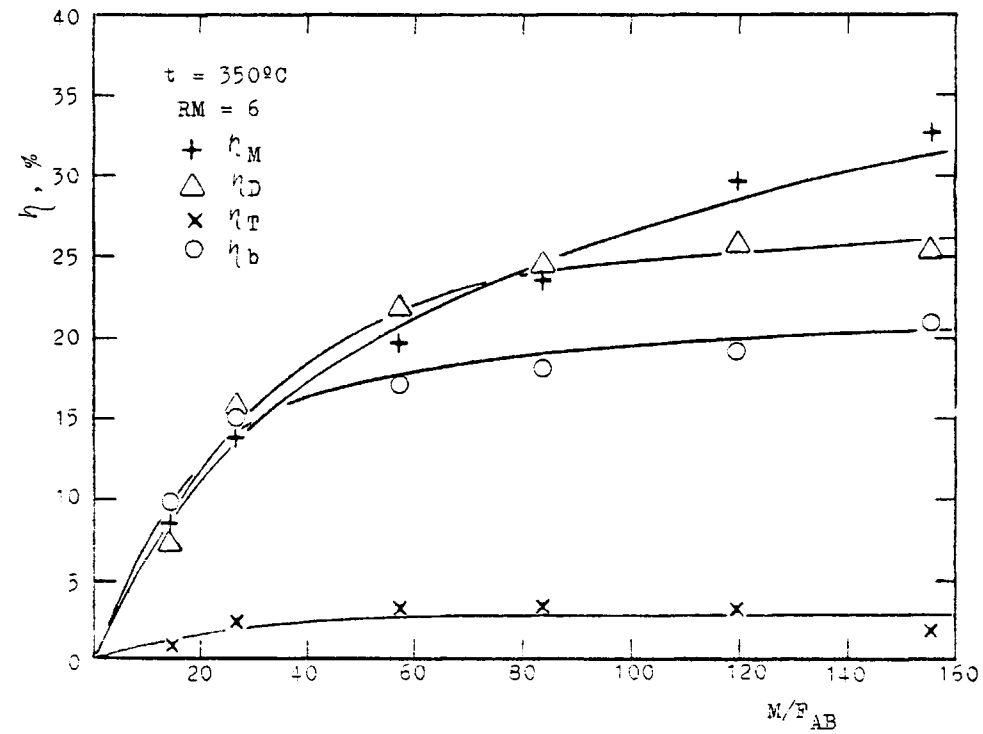


FIGURA 6.42. Experimentos cinéticos. Curvas de rendimientos para M/P_{AB} inferior a 160 Kg/molKg/hr

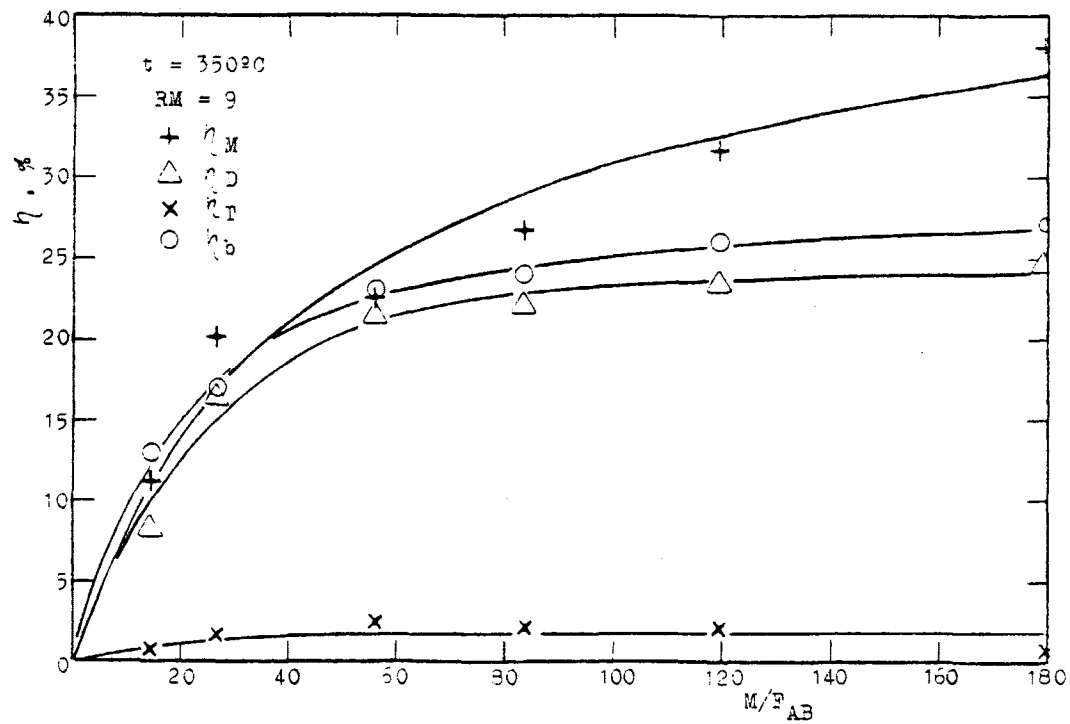


FIGURA 6.43. Experimentos cinéticos. Curvas de rendimientos para M/F_{AB} inferior a 180 Kg/molKg/hr

Considerando el habitual efecto exponencial de la temperatura sobre las constantes de equilibrio y de velocidad, es previsible que η' pueda expresarse mediante ecuaciones del tipo

$$\eta' = k_1 10^{k_2/T} \quad (83)$$

A partir de esta expresión, se obtiene:

$$\log \eta' = \log k_1 + k_2/T \quad (84)$$

Por tanto, cabe esperar que representando η' en función de $1/T$ en papel semilogarítmico se obtendrá, para cada relación molar, una recta de pendiente k_2 y ordenada en el origen k_1 . Finalmente, es razonable pensar que k_2 será independiente de la relación molar, y que k_1 podrá relacionarse de alguna manera sencilla con RM.

En resumen, se proponen ecuaciones del tipo

$$\eta = \eta' (1 - 10^{-k' M/P_{AB}}) \quad (85)$$

donde η' vendrá expresado, previsiblemente, por la ecuación general (83). Combinando las ecuaciones (85) y (83) se obtiene, por último, la siguiente expresión:

$$\eta = k_1 10^{k_2/T} (1 - 10^{-k' M/P_{AB}}) \quad (86)$$

A continuación se presentan los resultados obtenidos. En el Apéndice 9.11 se dan algunos detalles de los correspondientes cálculos.

i) Mono-n-butilamina

Para la amina primaria se ha obtenido la ecuación

$$\eta = \eta' (1 - 10^{-0,01M/P_{AB}}), \quad (87)$$

donde

$$\eta' = 55,28 \times 10^{(5 - 3080/T - 0,0224c_B)}, \quad (88)$$

siendo:

η = Rendimiento de mono-n-butilamina, % de n-butanol transformado en este producto.

M/P_{AB} = Relación masa de catalizador/caudal molar de la mezcla alimentada al reactor, Kg/molKg/h.

T = Temperatura de reacción, °K.

c_B = Concentración de n-butanol en la mezcla alimentada al reactor, % molar.

El campo de aplicación de dicha ecuación es el siguiente:

Intervalos recomendables

$$M/P_{AB}: \leq 160 \text{ Kg/molKg/h}$$

$$t: 290-350^\circ\text{C}$$

$$c_B: 10-20\% \text{ (equivalente a RM comprendidas entre 4 y 9)}$$

En la Tabla 6.2 se muestran los errores relativos de los valores de η calculados con la ecuación anterior, respecto de los rendimientos experimentales, y expresados como porcentajes de los valores calculados. Las cifras indicadas para 350°C y RM = 4 no incluyen el efecto de un punto experimental realizado con $M/P_{AB} = 8$ Kg/molKg/h aproximadamente.

Aunque, por regla general, los errores máximos reflejados en dicha tabla son algo elevados, tales errores sólo se dan en puntos aislados de cada curva. Además, los ren-

TABLA 6.2

ERRORES RELATIVOS DE LOS RENDIMIENTOS DE MONO-n-BUTILAMINA,
CALCULADOS CON LAS ECUACIONES (87) Y (88), RESPECTO DE LOS
RENDIMIENTOS EXPERIMENTALES

RM		Temperatura de reacción, °C			
		290	310	330	350
4	Error relativo máximo	12,0%	6,8%	12,8%	15,9%
	" " medio	4,9%	4,7%	5,7%	8,3%
6	Error relativo máximo	11,1%	7,3%	11,7%	12,1%
	" " medio	5,2%	2,9%	7,8%	6,2%
9	Error relativo máximo	14,0%	17,5%	14,7%	17,2%
	" " medio	6,3%	10,4%	8,4%	11,4%
<u>Promedios generales</u>					
	Error relativo máximo	12,4%	10,5%	13,1%	15,1%
	" " medio	5,5%	6,0%	7,3%	8,6%

dimientos experimentales, referencia básica para calcular dichos errores, están afectados por su propio error experimental y no son necesariamente los valores correctos. Como cabe esperar que las curvas trazadas entre aquéllos proporcionen cifras más próximas a los rendimientos reales, es previsible que los verdaderos errores máximos sean inferiores. Esta cuestión se discutirá en las páginas siguientes. Por supuesto, resulta excesivamente conservador adoptar, con carácter general, un límite de error equivalente al mayor de los errores relativos indicados en la tabla anterior.

Cabe considerar que los errores medios pueden ser más representativos del error previsible de los rendimientos calculados. Al final de la Tabla 6.2 puede observarse que los diferentes valores medios ascienden a 5,5%, 6,0%, 7,3% y 8,6%, como promedio para cada temperatura. La media de es-

Las cifras asciende a su vez a 6,9%. Este valor parece algo bajo, si se tienen en cuenta las numerosas causas experimentales de error y el ajuste de los datos según la ecuación propuesta; su adopción como límite de error aplicable indiscriminadamente en todos los casos no ofrece en principio un grado de seguridad suficiente.

Con miras a la posible utilización práctica de las ecuaciones anteriores, parece recomendable fijar un error relativo equivalente al mayor de los errores medios indicados (11,4%). Otra posibilidad razonable consiste en tomar el valor medio de los errores relativos máximos consignados en la tabla anterior (12,8%). Así pues, cabe considerar que, para diseñar un posible reactor, es suficientemente conservador adoptar para el error relativo un límite del orden del 12%. Para temperaturas próximas a 310°C y relaciones molares próximas a 4-6, dicho límite puede reducirse teniendo en cuenta los valores indicados en la Tabla 6.2.

Con independencia de la discusión precedente, se han comparado las curvas trazadas entre los puntos experimentales, y las calculadas mediante las ecuaciones (87) y (88). A efectos ilustrativos, en la Figura 6.44 se muestran ambas curvas, la experimental y la teórica o calculada, para 290°C y las tres relaciones molares; para otras temperaturas se obtuvieron curvas semejantes.

A 290°C, las desviaciones máximas entre dichas curvas, expresadas como porcentajes del correspondiente rendimiento calculado, varían entre 5,0 y 6,5%, dependiendo de la relación molar. También se han calculado estas desviaciones para las otras temperaturas, y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.3.

En dicha tabla puede observarse que tales desviaciones, expresadas en términos relativos, oscilan entre 3,9 y 9,9%. Por lo tanto, según este criterio cabe asignar a la ecuación propuesta un error máximo inferior al 10% en todos los casos.

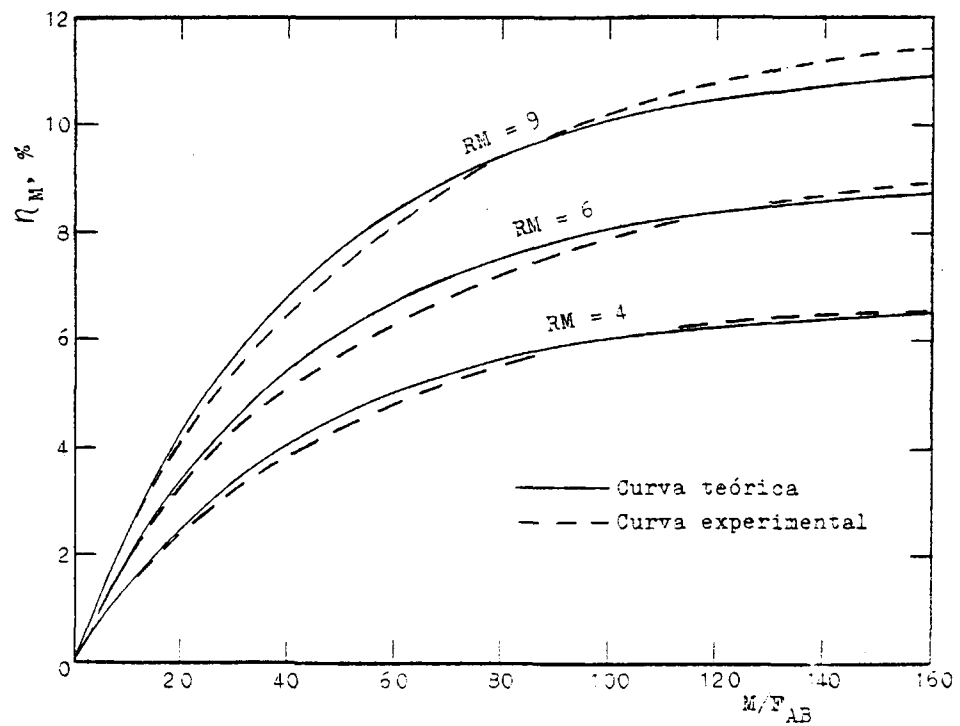


FIGURA 6.44. Rendimientos de mono-n-butilamina. Curvas teóricas y experimentales correspondientes a 290°C

TABLA 6.3

ERRORES RELATIVOS MAXIMOS DE LOS RENDIMIENTOS DE
MONO-n-BUTILAMINA CALCULADOS CON LAS ECUACIONES (87) Y (88),
RESPECTO DE LOS DETERMINADOS CON LAS CURVAS EXPERIMENTALES

<u>RM</u>	<u>Temperatura de reacción, °C</u>			
	<u>290</u>	<u>310</u>	<u>330</u>	<u>350</u>
4	6,1%	6,0%	7,3%	9,9%
6	6,5%	3,9%	7,7%	7,5%
9	5,0%	8,8%	8,1%	9,6%

Al calcular las desviaciones entre las curvas experimentales y teóricas, se ha abarcado todo el intervalo de valores de M/P_{AB} iguales o inferiores a 160 Kg/molKg/h; en particular, se ha incluido la zona próxima a $M/P_{AB} = 8$ Kg/molKg/h, en la cual, a 350°C y $RM = 4$, un punto experimental se desviaba considerablemente. Por lo tanto, la ecuación propuesta es aplicable, con los límites de error indicados, en el mencionado intervalo de valores de M/P_{AB} .

ii) Di-n-butilamina

Para este producto se ha obtenido la ecuación

$$\eta = \eta' (1 - 10^{-0,0073M/P_{AB}}) \quad (91)$$

donde

$$\eta' = 2,71 \times 10^{(7 - 3550/T - 0,0095c_B)} \quad (92)$$

siendo η el rendimiento de di-n-butilamina, y conservando los restantes símbolos el significado habitual.

Dicha ecuación es aplicable en el intervalo de temperaturas comprendido entre 290 y 330°C. Para las restantes variables (M/P_{AB} y c_B), los intervalos en que puede utilizarse la ecuación anterior son los mismos que en el caso de la mono-n-butilamina.

En la Tabla 6.4 se muestran los errores relativos de los valores de η calculados con la ecuación anterior, respecto de los rendimientos experimentales, y expresados como porcentaje de los valores calculados.

En relación con dicha tabla, podrían mencionarse consideraciones análogas a las efectuadas anteriormente respecto a la Tabla 9.2. Sin embargo, siguiendo la línea de la discusión precedente, parece mejor centrar la atención, de antemano, en la comparación entre las curvas calculadas y las experimentales.

Los resultados más interesantes de la comparación entre las curvas calculadas y las curvas experimentales de η_D (representadas en las Figuras 6.32 a 6.43) se resumen en la Tabla 6.5. En esta tabla se muestran las desviaciones o errores relativos máximos de los rendimientos de di-n-butilamina calculados con las ecuaciones (91) y (92), respecto de los determinados con las curvas experimentales. Puede observarse que tales desviaciones máximas, expresadas en términos relativos, oscilan entre 3,0 y 9,2%. Por lo tanto, se-

TABLA 6.4

ERRORES RELATIVOS DE LOS RENDIMIENTOS DE DI-n-BUTILAMINA,
CALCULADOS MEDIANTE LAS ECUACIONES (91) Y (92), RESPECTO
DE LOS RENDIMIENTOS EXPERIMENTALES

<u>RM</u>		<u>Temperatura de reacción, °C</u>		
		<u>290</u>	<u>310</u>	<u>330</u>
4	Error relativo máximo	14,5%	13,1%	15,9%
	" " medio	5,4%	6,6%	8,5%
6	Error relativo máximo	11,0%	12,9%	17,4%
	" " medio	7,2%	6,5%	6,7%
9	Error relativo máximo	9,6%	17,7%	10,9%
	" " medio	4,6%	10,7%	5,9%
<u>Promedios generales</u>				
	Error relativo máximo	11,7%	14,6%	14,7%
	" " medio	5,7%	7,9%	7,0%

TABLA 6.5

ERRORES RELATIVOS MAXIMOS DE LOS RENDIMIENTOS DE
DI-n-BUTILAMINA CALCULADOS CON LAS ECUACIONES (91) Y (92),
RESPECTO DE LOS DETERMINADOS CON LAS CURVAS EXPERIMENTALES

<u>RM</u>	<u>Temperatura de reacción, °C</u>		
	<u>290</u>	<u>310</u>	<u>330</u>
4	3,0%	7,3%	8,9%
6	6,3%	7,5%	6,3%
9	8,0%	6,7%	9,2%

gún este criterio cabe asignar a la ecuación propuesta un error relativo máximo inferior a 9,3% en todos los casos. En el Apéndice 9.11.2 se detalla la secuencia de los cálculos realizados hasta establecer dicha ecuación.

iii) Tri-n-butilamina

Para la amina terciaria se ha obtenido la ecuación

$$\eta_T = 0,035 \eta_D c_B^{0,6} \quad (96)$$

En esta expresión, c_B representa la concentración de n-butanol en la mezcla de n-butanol y amoníaco alimentada al reactor, expresada como porcentaje molar. η_T representa el rendimiento de tri-n-butilamina para determinados valores de la temperatura, c_B y M/P_{AB} , expresado como porcentaje del n-butanol alimentado que se ha transformado en dicho producto. η_D es el rendimiento de di-n-butilamina, definido análogamente, que corresponde a los valores de la temperatura, c_B y M/P_{AB} para los que se desea calcular η_T . Para aplicar la ecuación anterior, este último debe calcularse mediante las ecuaciones (91) y (92).

Dicha ecuación puede emplearse en los mismos intervalos de valores de t , c_B y M/P_{AB} que la ecuación correspondiente a η_D ($t = 290-330^\circ\text{C}$; $c_B = 10-20\%$; $M/P_{AB} \leq 160$ Kg/molKg/h).

En la Tabla 6.6 se detallan los errores relativos máximos de los valores de η_T calculados mediante la ecuación anterior, respecto de los determinados con las curvas experimentales de las Figuras 6.32 a 6.43. Tales errores están expresados como porcentajes de los valores calculados.

En dicha tabla puede observarse que, exceptuando la combinación de valores $t = 330^\circ\text{C}$ y $RM = 9$, los máximos errores relativos están comprendidos entre 2% y 14% aproximadamente. Aunque esta última cifra es algo elevada, como

TABLA 6.6

ERRORES RELATIVOS MAXIMOS DE LOS RENDIMIENTOS DE
TRI-n-BUTILAMINA CALCULADOS CON LA ECUACION (96),
RESPECTO DE LOS DETERMINADOS CON LAS CURVAS EXPERIMENTALES

<u>RM</u>	<u>Temperatura de reacción, °C</u>		
	<u>290</u>	<u>310</u>	<u>330</u>
4	14,1%	12,8%	5,8%
6	5,0%	8,2%	5,6%
9	1,9%	11,7%	37,1%

TABLA 6.7

ERRORES ABSOLUTOS MAXIMOS DE LOS RENDIMIENTOS DE
TRI-n-BUTILAMINA CALCULADOS CON LA ECUACION (96),
RESPECTO DE LOS DETERMINADOS CON LAS CURVAS EXPERIMENTALES

<u>RM</u>	<u>Temperatura de reacción, °C</u>		
	<u>290</u>	<u>310</u>	<u>330</u>
4	0,08%	0,29%	0,13%
6	0,04%	0,13%	0,16%
9	0,03%	0,19%	1,36%

Los valores de η_T son pequeños, el correspondiente error absoluto es insignificante.

En la Tabla 6.7 se muestran los diferentes errores absolutos máximos de η_T , expresados -al igual que los rendimientos- en términos porcentuales. De acuerdo con dicha tabla, si se exceptúa el caso en que $t = 330^\circ\text{C}$ y $RM = 9$, los máximos errores absolutos están comprendidos entre 0,1% y 0,3% aproximadamente.

Los datos reflejados en ambas tablas (así como toda la información dada en esta memoria sobre los errores asociados con las ecuaciones de η_M y η_D) han tenido en cuenta el análisis de la zona de valores de M/F_{AB} comprendida entre 0 y 160 Kg/molKg/h.

Si se considera todo este intervalo de valores de M/F_{AB} , el máximo error relativo de η_T para $t = 330^\circ\text{C}$ y $RM = 9$ asciende a 37,1%, y el máximo error absoluto, a 1,36%. Puesto que estos errores son elevados, puede ser aconsejable no emplear dicha ecuación en condiciones próximas a las indicadas, con tiempos de contacto considerables. Pero si para $t = 330^\circ\text{C}$ y $RM = 9$ se fija un límite superior de M/F_{AB} igual a 80 Kg/molKg/h, entonces el error relativo asociado con la ecuación (96) es del 15% como máximo, y el mayor de los errores absolutos es inferior a 0,5%.

El procedimiento empleado para establecer la ecuación de η_T difiere del descrito anteriormente, pero se basó en la ecuación de η_D , la cual sí se obtuvo aplicando el método general. El camino seguido consistió en determinar un término de corrección que, multiplicado por los valores de η_D definidos por las ecuaciones (91) y (92), permitiera averiguar los correspondientes valores de η_T . En el Apéndice 9.11.3 se detallan dicho procedimiento, las diferentes series de cálculos efectuados y otras consideraciones acerca de los errores de la ecuación propuesta.

iv) n-butenos

Para los butenos puede obtenerse otra ecuación similar a las anteriores, empleando un procedimiento análogo. Sin embargo, la presente investigación se ha centrado en la obtención de n-butilaminas. Como resultado de la misma, se han propuesto tres ecuaciones que permiten predecir razonablemente el rendimiento de cada una de aquéllas.

Por otra parte, en el proceso de obtención de n-butilaminas a partir de n-butanol y amoníaco, los butenos constituyen un subproducto. Si sólo se deseara obtener éstos a partir de n-butanol, se emplearía como materia prima dicho alcohol, y no mezclas de éste con amoníaco.

Por todo ello, y por otras consideraciones que se indican a continuación, no parece tener mucho interés el tratar de obtener una ecuación para calcular η_b con precisión, partiendo de mezclas de n-butanol y amoníaco.

De acuerdo con las Figuras 6.41 a 6.43, el rendimiento de butenos es considerable (similar al de la amina primaria o secundaria), para temperaturas del orden de 350 °C. Ahora bien, para las aminas secundaria y terciaria se han obtenido ecuaciones aplicables entre 290 y 330°C, y en este intervalo de temperatura el rendimiento de butenos es pequeño (Figuras 6.32 a 6.40). Precisamente por este motivo, dicho intervalo es el que ofrece mayor interés, cuando el objetivo consiste en obtener n-butilaminas.

Como puede observarse en las Figuras 6.32 a 6.34, para 290°C el rendimiento de butenos viene a coincidir prácticamente con el de la amina terciaria; por ello, el rendimiento de butenos a 290°C y relaciones molares comprendidas entre 4 y 9 podría predecirse perfectamente mediante la ecuación (96). Esta misma ecuación sería también aplicable a η_b , para 310°C y relaciones molares comprendidas entre 4 y 6 (Figuras 6.35 y 6.36). Para $t = 310^\circ\text{C}$ y $\text{RM} = 9$, así como para $t = 330^\circ\text{C}$ y las tres relaciones molares, dicha ecuación sólo proporciona un orden de magnitud de η_b (Figura

ras 6.37 a 6.40).

Así pues, en primera aproximación, η_b podría calcularse utilizando la ecuación de η_T (96). Como se ha indicado, para $t = 330^\circ\text{C}$, los valores de η_b así determinados estarían afectados por un error considerable. Sin embargo, conociendo los diferentes valores de η , incluyendo el valor de η_b estimado, podría calcularse la suma $\eta_M + \eta_D + \eta_T + \eta_b$, es decir, la conversión total del n-butanol, o porcentaje de éste transformado en productos, y su error relativo no sería excesivamente elevado, incluso a 330°C . La diferencia entre 100 y la suma anterior proporcionaría el valor de η_B , es decir, el porcentaje de n-butanol que quedó sin reaccionar en cada caso, y que sería recirculado como alimento en un reactor industrial. El error relativo de η_B también estaría comprendido entre límites aceptables. Asimismo, el cociente entre cada uno de los rendimientos, η_M , η_D y η_T y la suma anterior proporcionaría el valor de la correspondiente selectividad.

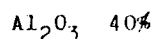
Naturalmente, con independencia de todo lo anterior, siempre puede recurrirse a la determinación gráfica de η_b mediante las curvas de las Figuras 6.32 a 6.43. No obstante, de acuerdo con la discusión precedente, este método gráfico es innecesario para temperaturas comprendidas entre 290°C y 310°C y relaciones molares comprendidas entre 4 y 6. En otras condiciones no es indispensable el método gráfico, pero podrán obtenerse resultados más correctos interpolando entre las curvas correspondientes.

Por supuesto, η_B y los rendimientos de todos los productos pueden obtenerse también por lectura directa en las Figuras 6.11 a 6.22. Como se ha indicado, estas figuras abarcan un intervalo de valores de M/V_B más amplio que el que corresponde a las Figuras 6.32 a 6.43.

7. CONCLUSIONES

Como resultado de la investigación efectuada y que se ha descrito en esta Memoria, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1. Catalizador. El silicato aluminico es un catalizador muy adecuado para obtener n-butilaminas a partir de n-butanol y amoníaco. Su composición molar, excluyendo el agua de hidratación, es:



Los rendimientos y selectividades logrados con dicho catalizador son comparables, e incluso superiores, a los que se indican en la bibliografía para otros catalizadores.

Estudiado el comportamiento catalítico de esta sustancia con el sistema reaccionante objeto de esta investigación durante 28 horas, no se observó ningún síntoma de desactivación. Dicho estudio se llevó a cabo en las condiciones más rigurosas de entre las investigadas (temperatura de reacción = 350°C). Puede concluirse que su actividad catalítica permanecerá inalterada durante más de 28 horas ininterrumpidas de operación en los intervalos de las variables investigados.

2. Ecuaciones para determinar los rendimientos de las aminas. Se han establecido unas ecuaciones empíricas que permiten diseñar reactores tubulares de 25-30mm de diámetro interior, con un lecho catalítico fluidizado constituido por

partículas de silicato aluminico de la composición indicada y tamaño comprendido entre 105 y 210 μ . Dichas ecuaciones son las siguientes:

Amina primaria

$$\eta_M = \eta'_M (1 - 10^{-0,01M/P_{AB}}) \quad (87)$$

siendo

$$\eta'_M = 55,28 \times 10^{(5 - 3080/T - 0,0224c_B)} \quad (88)$$

Amina secundaria

$$\eta_D = \eta'_D (1 - 10^{-0,0073M/P_{AB}}) \quad (91)$$

siendo

$$\eta'_D = 27,10 \times 10^{(6 - 3550/T - 0,0095c_B)} \quad (92)$$

Amina terciaria

$$\eta_T = 0,035 \eta_D c_B^{0,6} \quad (96)$$

donde η_D está definido a su vez por la ecuación (91).

Los símbolos que figuran en estas ecuaciones representan:

η_M, η_D, η_T = Rendimientos de mono, di y tri-n-butilamina, respectivamente, % de n-butanol alimentado que se ha transformado en el correspondiente producto.

M/P_{AB} = Relación masa de catalizador/caudal molar de la mezcla de amoníaco y n-butanol alimentada al reactor, Kg/molKg/h. La masa que figura en esta relación no es la del catalizador anhidro o parcialmente hidratado, tal como se encuentra en las condiciones de reacción; dicha masa es la que se determinaría por pesada ordinaria, e incluye el agua de hidratación correspondiente al equilibrio que se alcanza en las condiciones ambiente habituales en un laboratorio.

T = Temperatura de reacción, °K

c_B = Concentración de n-butanol en la mezcla alimentada al reactor, % molar.

Dichas ecuaciones son aplicables para una presión media de reacción de 760 mmHg (presión absoluta) y en los siguientes intervalos de las variables:

	η_M (ec. 87)	η_D (ec. 91)	η_T (ec. 96)
t , °C	290 - 350	290 - 330	290 - 330
c_B , % molar	10 - 20	10 - 20	10 - 20
M/F_{AB} , Kg/molKg/h	≤ 160	≤ 160	≤ 160

Las ecuaciones (87) y (91) permiten calcular η_M y η_D con un error relativo máximo del 9,9% y 9,2%, respectivamente. Los errores relativos asociados a los valores de η_T calculados mediante la ecuación (96) vienen a ser del orden del 15% por término medio; pero están referidos a cifras mucho más pequeñas, y los correspondientes errores absolutos son verdaderamente minúsculos o razonablemente admisibles. Por otro lado, para intervalos de las variables más reducidos, los errores o desviaciones de los valores de η_T dados por la ecuación (96) son mucho menores.

3. Rendimiento de butenos. Se han obtenido curvas experimentales que permiten determinar el rendimiento de butenos para todos los intervalos de t , c_B y M/F_{AB} investigados. En caso de desearse cierta precisión puede seguirse dicho procedimiento gráfico; pero cuando se considere suficiente un valor aproximado de dicho rendimiento, éste puede estimarse mediante la ecuación (96). Por supuesto, las curvas experimentales también pueden emplearse para averiguar gráficamente los rendimientos de cada uno de los productos, en lugar de las ecuaciones propuestas.

4. Condiciones de reacción aconsejables. Al elevar la temperatura de reacción aumenta el rendimiento conjunto de las tres aminas, pero también se eleva la conversión total, y dicho aumento se consigue a expensas de una pérdida de la correspondiente selectividad. Teniendo en cuenta ambos factores, no resultan aconsejables temperaturas de reacción superiores a 330°C, a presión atmosférica. Se estima que el intervalo óptimo de temperatura está comprendido entre 310 y 330°C.

Con el catalizador empleado y temperaturas del orden de 290-330°C, el valor recomendable de M/P_{AB} se encuentra en las proximidades de 150-160 Kg/molKg/h: valores más elevados exigen mayores masas de catalizador (y, por tanto, reactores más largos y costosos), sin mejorar significativamente rendimientos ni selectividades.

Respecto al efecto de la concentración de n-butanol (o de la variable equivalente, la relación molar amoníaco/n-butanol) en la mezcla alimentada al reactor, las conclusiones son las siguientes: a igualdad de otros factores, al aumentar la relación molar aumenta el rendimiento global de las tres aminas, pero el de la amina primaria aumenta en mayor proporción; la correspondiente selectividad de las tres aminas, conjuntamente consideradas, no resulta sensiblemente afectada, pero aumenta apreciablemente la selectividad de la amina primaria, a expensas de la de las aminas secundaria o terciaria.

Por lo tanto, si se desea obtener la máxima selectividad de la amina primaria, deben elegirse relaciones molares del orden de 9 o superiores; en tal caso se tendrá, además, el máximo rendimiento de las tres aminas en conjunto. Si se desea obtener la máxima selectividad de la amina secundaria, debe seleccionarse una relación molar del orden de 4; en tal caso, se obtendrá un rendimiento total de aminas inferior al que se tendría con $RM = 9$. Si se deseara obtener una gran selectividad de la amina terciaria deberían elegirse relaciones molares

muy inferiores a 4; pero entonces el rendimiento global de aminos disminuiría considerablemente y, por ello, no parece una opción recomendable.

Así pues, la relación molar más aconsejable depende del objetivo que se fije. En la Tabla 7.1 se indican los rendimientos y selectividades correspondientes a los valores de la temperatura y la relación M/F_{AB} seleccionados, para las tres relaciones molares investigadas.

TABLA 7.1

RENDIMIENTOS Y SELECTIVIDADES PARA LAS CONDICIONES
DE REACCION ACONSEJABLES ($M/F_{AB} = 160 \text{ Kg/molKg/h}$)

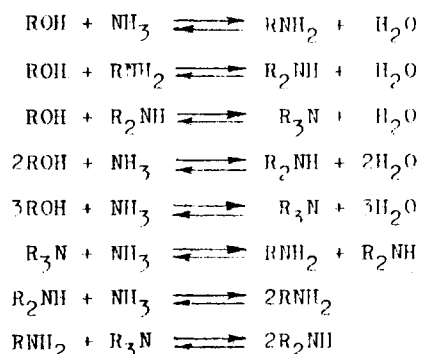
t, °C	RM	Rendimientos, %		Selectividades, %			
		η_{M+D+T}	η_b	S_M	S_D	S_T	S_{M+D+T}
310	4	26,1	3,0	32,3	(47,1)	10,3	89,7
	6	32,1	3,6	38,1	44,3	7,6	(89,9)
	9	(58,2)	4,5	(42,6)	41,2	5,6	89,5
330	4	42,7	7,7	30,0	(45,6)	9,1	84,7
	6	49,7	8,9	35,8	42,2	6,8	(84,8)
	9	(53,4)	10,8	(42,4)	37,1	3,7	83,2

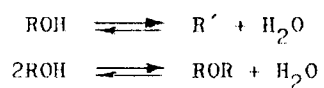
Las elipses dibujadas en la tabla permiten identificar con mayor facilidad, para cada temperatura de reacción, los valores máximos de mayor interés, así como la relación molar a la que corresponden dichos máximos.

5. Ecuaciones teóricas de las velocidades de reacción. No se ha conseguido deducir teóricamente ecuaciones de las velocidades netas de formación que se ajusten a los resultados experimentales. Se han obtenido ecuaciones teóricas de dichas velocidades, adoptando la hipótesis de la formación sucesiva de las aminas, y suponiendo que el mecanismo de reacción más probable está determinado por diferentes etapas controlantes; se ha procedido análogamente a partir de la hipótesis de la formación simultánea de las tres aminas; también se consideró la posibilidad de que puedan tener lugar ambos tipos de reacciones. Se contrastaron las diferentes ecuaciones teóricas con las velocidades netas de formación calculadas directamente a partir de los resultados experimentales; dicho análisis, y el de otros hechos experimentales, han llevado a la conclusión de que también intervienen otras reacciones, las cuales deben influir considerablemente en el proceso global.

6. Reacciones probables que determinan el proceso global.

Se considera que podrían deducirse ecuaciones teóricas de las velocidades netas de formación, representativas de los fenómenos que realmente tienen lugar y ajustadas a los hechos experimentales, mediante un análisis exhaustivo de los diferentes mecanismos y etapas controlantes posibles, teniendo en cuenta las distintas combinaciones o el conjunto de las siguientes reacciones:





En estas ecuaciones químicas, R representa el grupo $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, y R', una molécula de buteno.

Sin embargo, dichas ecuaciones teóricas de velocidad serían extremadamente complejas y tendrían escaso valor práctico. Por ello, se decidió establecer unas ecuaciones empíricas sencillas y fácilmente aplicables para el diseño de reactores donde llevar a cabo el proceso. Dichas ecuaciones son las que se han propuesto en el párrafo 2 anterior.

8. RECOMENDACIONES

Como consecuencia de esta investigación, se recomienda:

1. Llevar a cabo series de experimentos similares a los expuestos en esta Memoria, con lechos catalíticos fluidizados de partículas de silicato aluminico y reactores de mayor diámetro. Ello permitirá confirmar las ecuaciones propuestas, o introducir en éstas un factor de corrección que refleje la influencia del diámetro de los tubos del reactor. Quedaría así ampliado el campo de aplicación de dichas ecuaciones, las cuales permitirían diseñar reactores tubulares de mayor diámetro con más fiabilidad.
2. Desarrollar otra investigación similar con reactores de lecho fijo, a fin de establecer ecuaciones de diseño de este tipo de reactores para este proceso.
3. Con objeto de esclarecer la cinética y mecanismo del proceso, es recomendable un amplio programa de investigación. Dicho programa debe abarcar diferentes series de experimentos, alimentando el reactor, no sólo con mezclas de amoníaco y n-butanol sino también, con mezclas binarias de éste y cada una de las aminas; y con mezclas análogas de amoníaco y las aminas secundaria y terciaria; de amina primaria y agua; amina secundaria y agua; amina primaria exclusivamente; amina secundaria exclusivamente; n-butanol puro, etc. Esta vía ofrece una posibilidad de evaluar separadamente las diferentes constantes que intervienen en cada una de las reacciones indicadas en las conclusiones de esta Memoria.

9. APENDICES

9.1 MEDIDA DE LA TEMPERATURA

Para medir la temperatura de reacción se utilizó un termopar Alumel-Chromel, cuyos filamentos se aislaron entre sí mediante piezas cilíndricas de material refractario con dos pequeños orificios por su parte central. Este conjunto se introdujo en una funda, constituida por un tubo de vidrio cerrado por su extremo inferior y situado a lo largo del eje del reactor. El par termoeléctrico podía ser deslizado por el interior de aquélla, lo cual permitía medir la temperatura en diversos puntos del reactor. La posición de la funda permaneció invariable, por lo que la sección de paso de los gases a través del lecho catalítico fué constante. La soldadura fría del par, protegida por otra funda similar, se introducía en un gran vaso térmicamente aislado y se mantenía a 0°C con una mezcla de agua y hielo

La f.e.m. generada en el termopar se midió con un potenciómetro de la firma Rubicon Co., Filadelfia, cuyo error era de 0,05 milivolts. La temperatura de reacción se averiguaba mediante la lectura del potenciómetro y la relación existente entre la temperatura y la f.e.m. del termopar. En la Figura 9.1 se muestra dicha relación, aunque en realidad se utilizó otra figura más ampliada (en la que 1 mV correspondía a 50 mm, y 1°C, a 5 mm); consecuentemente, el error de lectura en la gráfica ampliada resultaba inapreciable en comparación con la sensibilidad del potenciómetro. El error de cada medida con este procedimiento fué inferior a 1,5°C. Se permitió una variación máxima de la temperatura con el tiempo de $\pm 1,5^\circ\text{C}$, y se desecharon aquellos experimentos en que la variación fué mayor.

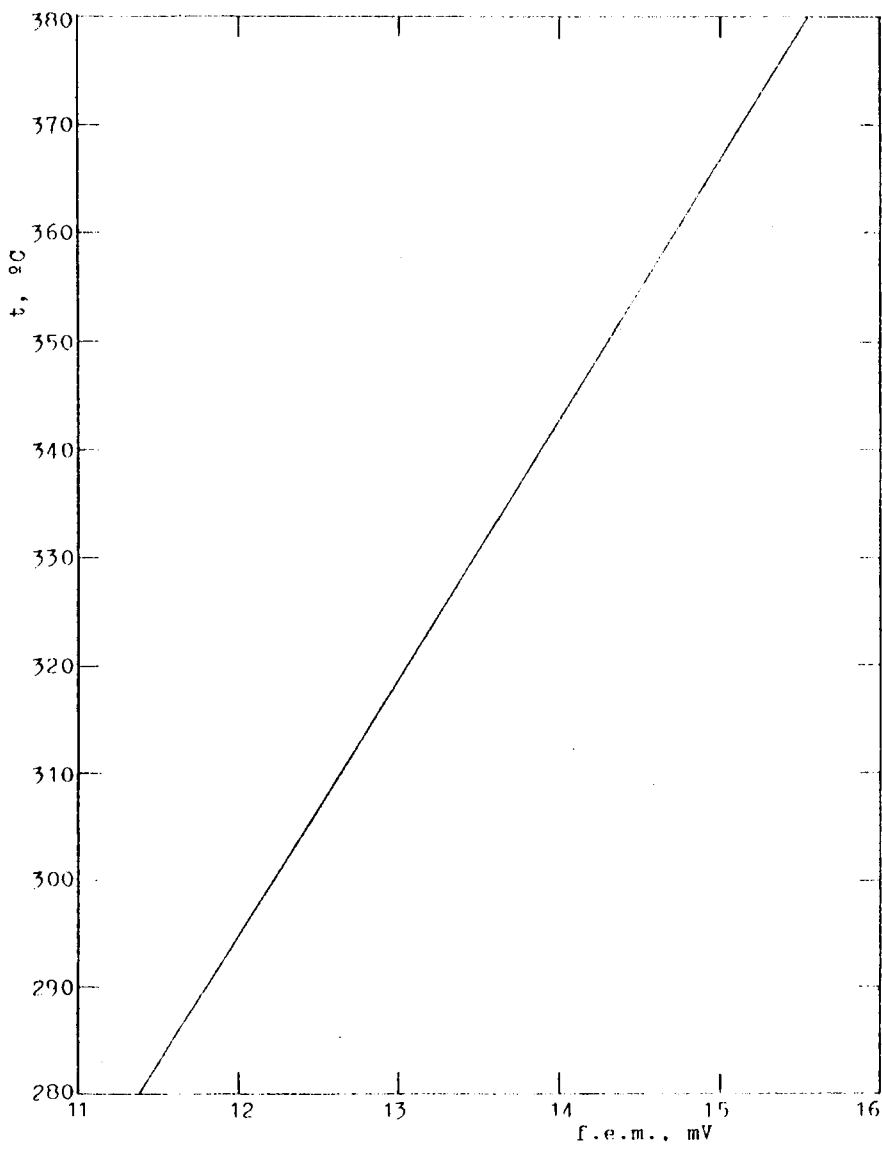


FIGURA 9.1. Relación entre temperatura y f.e.m. en los termopares Almel-Chromel. Soldadura fría a 0°C.

9.2 MEDIDA DEL CAUDAL DE AMONIACO

La medida del caudal de amoníaco se efectuó a partir de la pérdida de presión que tiene lugar al circular el gas por un estrechamiento. Se utilizaron dos diafragmas medidores, a los que se asignó las referencias B y C. Cada uno de ellos estaba constituido por un tubo de vidrio, con un estrechamiento capilar en su centro y dos tomas de presión, una en cada extremo del capilar. Un corto tubo de vidrio soldado al anterior, a unos 4 cm del capilar, permitía introducir un termómetro para medir la temperatura del gas a la salida del diafragma, t_{pd} .

La toma de presión posterior al capilar se conectó a dos manómetros de vidrio en forma de U; ambos se colocaron verticalmente sobre un tablero rígido, cubierto con papel milimetrado que se protegió con un papel plástico y transparente. En uno de los manómetros, de rama abierta y con mercurio como líquido manométrico, se medía el exceso de presión respecto de la atmosférica, ΔP_{pd} . Las dos ramas del otro manómetro se conectaron a las tomas de presión del diafragma, para medir la pérdida de presión del amoníaco en el capilar.

En este último manómetro se usó como líquido manométrico un aceite de silicona especial, que presentaba las siguientes ventajas:

- Elevada viscosidad. Por tanto, eliminación de fluctuaciones en el valor de Δh , pérdida de presión en el diafragma; dichas oscilaciones se hubieran presentado con líquidos manométricos de baja viscosidad, debido a la fluidización del lecho catalítico.
- Insignificante solubilidad del amoníaco. En consecuencia, garantía de que el amoníaco no se disolvía en el líquido manométrico, y de que el caudal medido coincidía con el que realmente circulaba por el reactor. Además, densidad constante del líquido manométrico en presencia de vapores de amoníaco y, por tanto, exactitud de las medidas de caudal. Esto no se habría logra-

do empleando agua como líquido manométrico.

- Presión de vapor prácticamente nula. Por ello, resultaba imposible la contaminación del amoníaco con vapores del líquido manométrico.
- En resumen, ventajas indudables respecto al agua y otros líquidos, y también, respecto a disoluciones acuosas de hidróxido sódico, cuyo manejo siempre resulta engorroso.

9.2.1 CALIBRADO DE LOS MEDIDORES DE CAUDAL DE AMONIACO

El calibrado de cada diafragma se realizó haciendo pasar diversos caudales de amoníaco, y absorbiendo este gas en uno de los burbujeadores con agua descritos en el Apartado 3.5. Se comprobó que, incluso con el máximo burbujeo de gas -en intensidad y duración-, era suficiente un burbujeador para absorber todo el amoníaco: el aumento de peso de otro burbujeador colocado a continuación del primero era nulo.

Tras hacer circular amoníaco por la conducción para eliminar el posible aire presente en la misma, se conectaba el burbujeador a continuación del diafragma medidor. Para reducir la elevación de temperatura de la disolución amoniacal, provocada por la absorción del amoníaco, se sumergió el burbujeador en un baño de éter. Además, la cantidad de amoníaco retenida en el burbujeador era pequeña, y el calor liberado se transmitía a una gran masa de agua. Se conseguía así que la presión parcial del amoníaco sobre la disolución acuosa fuera baja; de esta forma, la pérdida de gas durante el reducido intervalo de tiempo empleado en desconectar y tapar las tubuladuras del burbujeador con obturadores de goma (para proceder seguidamente a su pesada) era insignificante.

Se anotaron en cada caso los valores de Δh , diferencia de alturas manométricas en cm de aceite (pérdida de presión en el diafragma medidor); ΔP_{pd} , diferencia de presión a la salida del diafragma, respecto a la atmosférica, mmHg;

t_{pd} , temperatura del gas a la salida del diafragma, °C; P_a , presión atmosférica, mmHg, y m_A , masa de amoníaco absorbida en el tiempo θ . A continuación, se calcularon las magnitudes

$$\begin{aligned}P_{pd} &= P_a + \Delta P_{pd} \\T_{pd} &= 273,2 + t_{pd} \\&\text{y } (P/T)_{pd}^{1/2},\end{aligned}$$

siendo P_{pd} y T_{pd} , la presión absoluta, mmHg, y la temperatura absoluta, °K, respectivamente, a la salida del diafragma.

Para calibrar los diafragmas, se averiguó el caudal molar de amoníaco mediante la expresión

$$F_A = \frac{1000 m_A}{17,03 \theta},$$

siendo:

- F_A = Caudal de amoníaco, mmol/g/seg
- m_A = Masa de amoníaco absorbido, g
- θ = Tiempo empleado en la absorción, seg
- 17,03 = Masa molecular del amoníaco

A partir de F_A , y mediante la ecuación de los gases perfectos, se calculó el caudal volumétrico de amoníaco, q_{Apd} , a la presión P_{pd} y a la temperatura T_{pd} . Por último, se calcularon los valores de $F_A (P/T)_{pd}^{-1/2}$ y $q_{Apd} (P/T)_{pd}^{1/2}$.

En las Tablas 9.1 y 9.2 se presenta un resumen de los datos correspondientes a los calibrados de ambos diafragmas. En dichas tablas se indican los datos experimentales primarios y los resultados de los cálculos mencionados.

De acuerdo con el teorema de Bernouilli, al representar $F_A (\sqrt{T/P})_{pd}$ o $(q_A \sqrt{P/T})_{pd}$ frente a Δh en papel doble logarítmico, debe obtenerse una línea recta. En las Figuras 9.2 y 9.3 se muestran las rectas de calibrado obtenidas para los diafragmas B y C, con los datos de las Tablas 9.1 y 9.2. El empleo de la primera figura resultaba ventajoso, pues proporcionaba directamente los caudales molares de amoníaco.

TABLA 9.1

CALIBRADO DEL DIAFRAGMA B CON AMONIACO GASEOSO

$\Delta h,$ cm	$\Delta P_{pd},$ mmHg	$t_{pd},$ °C	$P_a,$ mmHg	$m_A,$ g	$\theta,$ seg	$\left[q_A \sqrt{\frac{P}{T}} \right]_{pd},$ $\frac{cm^3}{seg} \sqrt{\frac{mmHg}{°K}}$	$F_A \left[\sqrt{\frac{T}{P}} \right]_{pd},$ $\frac{mmol g}{seg} \sqrt{\frac{°K}{mmHg}}$
2,10	13,6	18,4	703,7	4,8556	908,0	12,5	0,200
2,90	13,8	19,4	703,7	5,4160	844,0	15,0	0,240
3,63	13,8	20,2	703,6	6,1177	842,0	17,0	0,273
4,79	14,7	20,9	703,4	5,5855	662,6	19,8	0,317
7,17	13,2	21,4	703,3	5,6957	551,6	24,3	0,389
9,72	12,7	21,3	703,2	7,5167	603,2	29,3	0,469
12,3	11,0	20,8	701,8	8,1677	590,4	32,6	0,522
16,5	13,6	20,1	701,4	8,4661	512,8	38,8	0,621
21,0	12,3	20,0	701,4	9,7767	511,0	44,9	0,719
25,5	13,1	19,3	701,4	10,159	485,0	49,1	0,787
35,5	12,8	19,0	701,4	12,217	488,6	58,6	0,939
50,8	13,3	18,8	701,4	13,622	452,0	70,6	1,131

La balanza utilizada permitía apreciar 0,1 mg, y el cronómetro, 0,2 seg. El error de la presión post-diafragma fué menor que 1 mmHg; el de la temperatura post-diafragma, inferior a 0,5°C, y el de Δh , menor que 1 mm. Se estima un error medio en la curva de calibrado inferior al 1 por 100.

9.2.2 DETERMINACION DEL CAUDAL DE AMONIACO

El caudal de amoniaco empleado en cada experimento se determinó mediante las rectas de calibrado reflejadas en las Figuras 9.2 ó 9.3. Se median los valores de Δh , ΔP_{pd} y

TABLA 9.2

CALIBRADO DEL DIAFRAGMA C CON AMONIACO GASEOSO

$\Delta h,$ cm	$\Delta P_{pd},$ mmHg	$t_{pd},$ °C	$P_n,$ mmHg	$m_A,$ g	$\theta,$ seg	$\left[q_A \sqrt{\frac{P}{T}} \right]_{pd}$ $\frac{\text{cm}^3}{\text{seg}} \sqrt{\frac{\text{mmHg}}{^\circ\text{K}}}$	$F_A \left[\sqrt{\frac{T}{P}} \right]_{pd}$ $\frac{\text{mmol g}}{\text{seg}} \sqrt{\frac{^\circ\text{K}}{\text{mmHg}}}$
3,13	4,0	20,0	695,3	2,5658	1800	3,38	0,0542
5,04	4,0	20,0	695,1	2,8726	1500	4,54	0,0728
7,06	4,5	20,6	694,7	2,8202	1200	5,57	0,0894
9,99	4,0	20,6	694,6	3,0966	1080	6,81	0,1092
16,3	4,0	20,6	694,5	3,7873	1000	9,00	0,1442
20,6	4,0	20,6	694,1	3,9098	900	10,33	0,1654
31,0	4,0	20,4	693,8	6,1659	1140	12,85	0,2060
35,7	3,5	19,3	707,5	3,6730	600	14,40	0,2306
39,6	3,5	19,6	707,4	3,8106	600	14,94	0,2393
44,7	3,5	19,6	707,3	4,0805	600	16,03	0,2563
51,9	4,0	20,6	693,3	6,5076	900	17,23	0,2756
54,6	4,0	19,5	707,3	4,5903	600	18,00	0,2882

t_{pd} , y se calculaba el de $(P/T)_{pd}^{1/2}$. A partir de Δh , la Figura 9.2 facilitaba el valor de $F_A (P/T)_{pd}^{-1/2}$; multiplicando esta cantidad por el valor calculado de $(P/T)_{pd}^{1/2}$, se obtenía el caudal de amoníaco, F_A , en mmol g/seg.

El caudal volumétrico de amoníaco en condiciones post-diafragma podía obtenerse análogamente a partir de la Figura 9.3; también podía calcularse a partir del valor de F_A , determinado como se ha indicado anteriormente.

Se usaron los dos diafragmas calibrados. En las condiciones habituales, el diafragma B permitía medir cau-

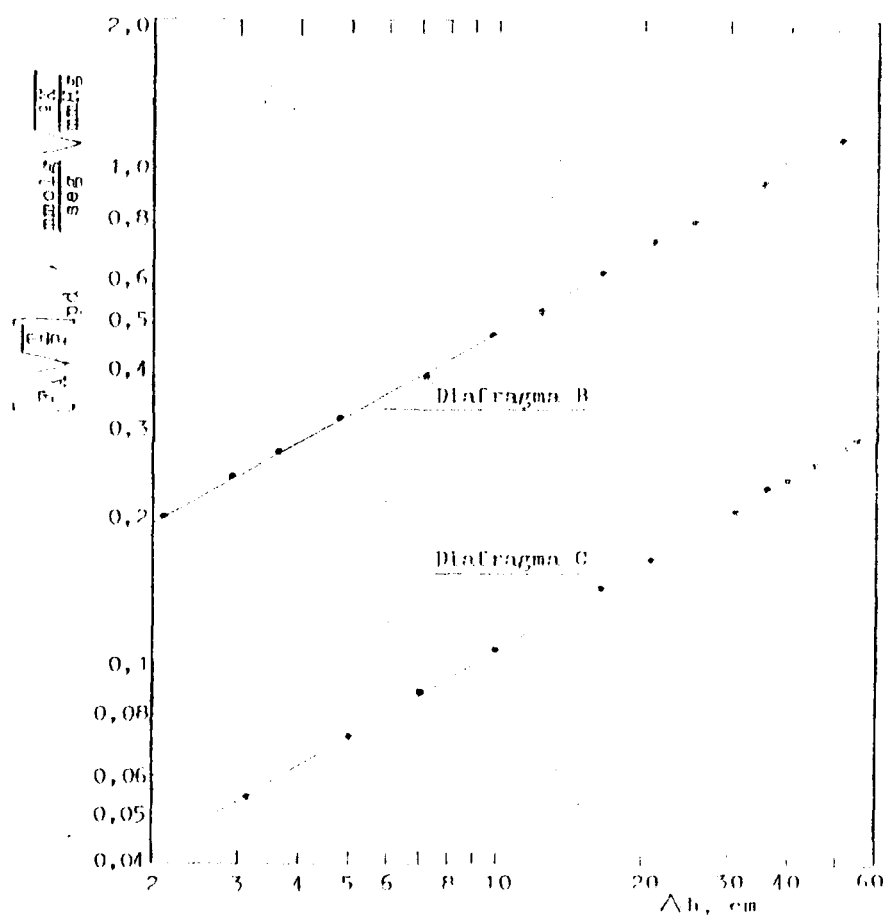


FIGURA 9.2. Calibrado de los diafragmas medidores del caudal de amoníaco. Gráficas del caudal molar.

dalea comprendidos entre 0,4 y 1,8 $\text{mmol/g} \cdot \text{seg}$; este diafragma se utilizó en algunos de los experimentos realizados para obtener la curva de fluidización del catalizador. El diafragma C permitía medir caudales de amoníaco en el intervalo 0,08-0,45 $\text{mmol/g} \cdot \text{seg}$; con él se efectuaron todos los experimentos cinéticos y los referentes a la actividad del catalizador en función del tiempo.

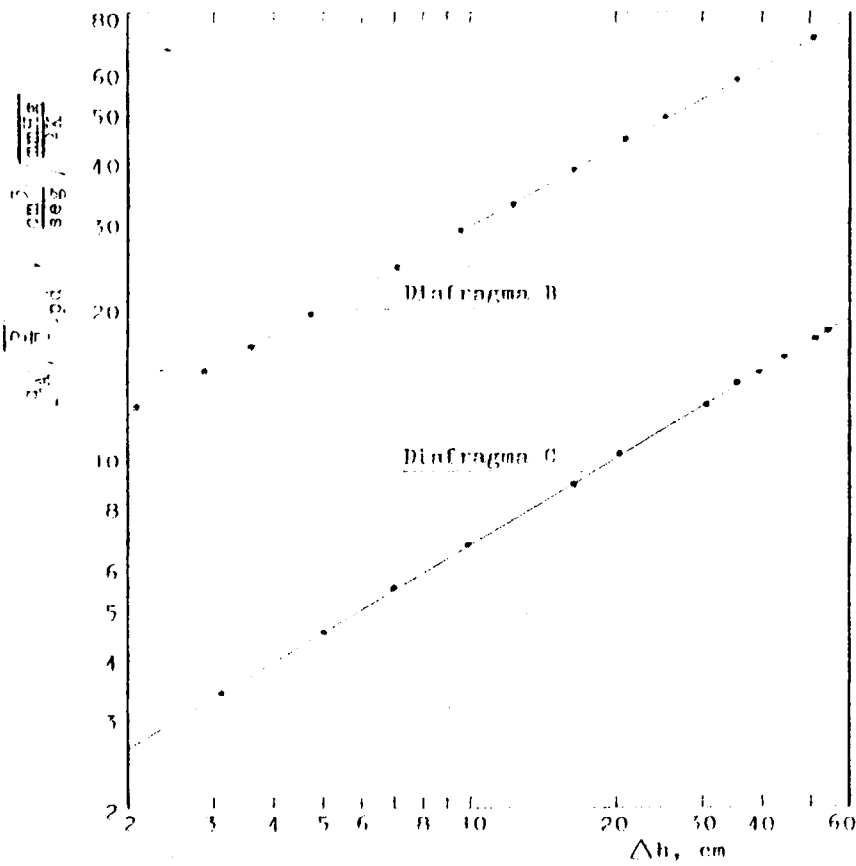


FIGURA 9.3. Calibrado de los diafragmas medidores del caudal de amoníaco. Gráficas del caudal volumétrico.

El error de los caudales de amoníaco así determinados se estima inferior al 2 por 100, considerando todos los factores, incluso el debido a la lectura en la gráfica de calibrado.

9.3 MEDIDA DEL CAUDAL DE n-BUTANOL

9.3.1 CALIBRADO DEL ROTÁMETRO CON n-BUTANOL

El calibrado del rotámetro se efectuó averiguando la masa de n-butanol recogida en un frasquito de vidrio de 20 cm³ al cabo de cierto tiempo. Para ello, en el extremo de la conducción del alcohol se conectó una aguja hipodérmica; los caudales deseados se ajustaban con las pinzas de regulación del caudal; en un instante dado se introducía la aguja en el frasquito, perforando un tapón especial de goma de paredes finas, y se disparaba el cronómetro simultáneamente. El interior del frasquito comunicaba con el exterior mediante otra aguja hipodérmica introducida a través del tapón de goma; esta aguja permitía la salida del aire del frasco, a medida que éste era desalojado por el líquido; de esta manera, la presión en el interior del frasquito se mantenía constante, y la regulación del caudal de alcohol era sencilla.

Al cabo de cierto tiempo, se sacaba la aguja con la que se introducía el n-butanol en el frasco, y se paraba el cronómetro al mismo tiempo. Se pesaba el frasco y se anotaba la diferencia de peso observada, m_B , el tiempo empleado, θ , y la posición del flotador en el rotámetro, h .

El calibrado se efectuó manteniendo a 25°C el baño de agua en el que se hallaban sumergidos el serpentín y el rotámetro. En cada caso se averiguó el caudal de alcohol, F_B , mediante la expresión

$$F_B = \frac{1000 m_B}{74,12 \theta}$$

siendo:

F_B = Caudal de n-butanol, mmolg/seg

m_B = Masa de n-butanol, g

θ = Tiempo empleado en recoger m_B g de n-butanol en el frasco, seg

74,12 = Masa molecular del n-butanol

TABLA 9.3

CALIBRADO DEL ROTAMETRO CON n-BUTANOL A 25°C

<u>h</u>	<u>m_B, g</u>	<u>θ, seg</u>	<u>F_B, mmolg/seg</u>
4	1,7368	1250,4	0,0187
5	2,8115	1316,0	0,0288
6	3,6845	1210,0	0,0412
7	4,2051	1029,0	0,0552
8	4,9657	896,0	0,0747
9	4,9527	722,8	0,0925
10	5,1618	601,0	0,1158
11	6,5811	605,0	0,1466
12	7,4796	571,0	0,1767
13	9,0766	595,8	0,2055
14	10,5494	602,0	0,2364
15	11,1345	541,6	0,2773
16	14,4270	601,2	0,3237

Los datos del calibrado se presentan en la Tabla 9.3, y en la Figura 9.4 se muestra la recta obtenida al representar gráficamente F_B frente a h , en papel doble logarítmico.

El rotámetro calibrado permitía medir caudales de n-butanol comprendidos entre 0,01 y 0,30 mmolg/seg aproximadamente; sin embargo, no se utilizó para medir el caudal medio de n-butanol, sino como elemento auxiliar de control del mismo, según se ha indicado en el Apartado 3.1.

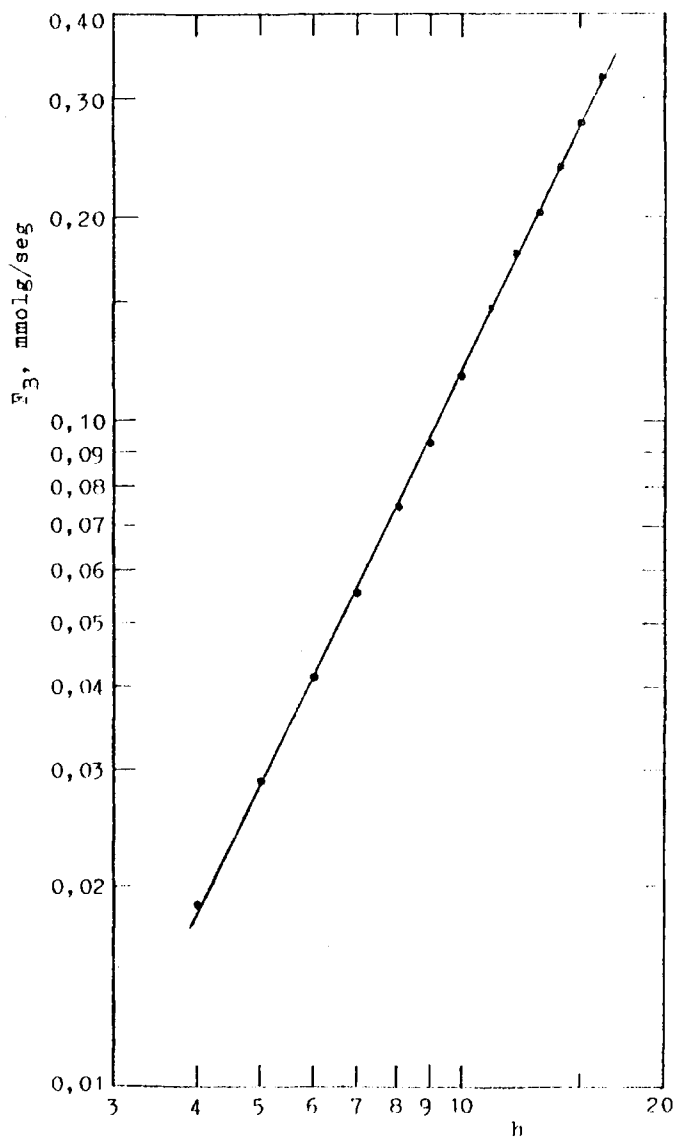


FIGURA 9.4. Calibrado del rotámetro con n-butanol a 25°C

9.3.2 DETERMINACION DEL CAUDAL DE n-BUTANOL

El caudal de n-butanol se determinó a partir de los volúmenes de alcohol existentes en una bureta contrastada de 50 cm³ en los momentos inicial y final de cada experimento.

Sea V_B el volumen de n-butanol, expresado en cm³, alimentado en el transcurso de un experimento de θ segundos de duración; la densidad del n-butanol a 20°C es igual a 0,810 g/cm³, y su masa molecular es igual a 74,12. Por lo tanto, el caudal de alcohol vendrá dado la fórmula

$$F_B = 810V_B/74,12\theta = 10,93V_B/\theta, \text{ mmolg/seg}$$

Ahora bien, el contenido en n-butanol del producto utilizado fué, aunque próximo, inferior al 100 por 100; por ello, el verdadero caudal de n-butanol viene dado en realidad por la expresión

$$F_B = 10,93V_Bc_B/\theta, \text{ mmolg/seg}$$

siendo c_B un factor de corrección que representa la pureza del producto.

El caudal calculado con esta expresión representa un valor medio. No obstante, durante el desarrollo de los experimentos se determinaban valores de V_B cada 10-15 minutos aproximadamente, y se calculaba cada vez F_B ; de este modo se conseguía información adicional sobre el caudal, y se podía actuar sobre las llaves de regulación para obtener el caudal medio deseado.

La información obtenida en cada experimento permite asegurar que la desviación instantánea respecto del valor medio deseado fué inferior al 2%, pues se desecharon algunos experimentos en que fué superior. La desviación máxima entre el caudal medio y el caudal previsto para obtener una relación molar amoníaco/n-butanol determinada nunca superó al 1 por 100. Por otra parte, para los valores de V_B y θ correspondientes a los diversos experimentos, se ha calculado que el error del caudal medio de n-butanol es inferior al 0,3%.

9.4 DETERMINACION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION

9.4.1 TEMPERATURA MEDIA DE REACCION

En el transcurso de los experimentos se midió la temperatura en el reactor cada 3-4 minutos, y se anotaron los valores. Como temperatura de reacción se tomó la media aritmética de todas las medidas. Teniendo en cuenta todos los factores, incluyendo la precisión del instrumento de medida y la variación máxima que se permitió a la temperatura en el transcurso de cada experimento, se estima un límite de error de la temperatura de reacción inferior a $\pm 3^{\circ}\text{C}$.

9.4.2 PRESION MEDIA DE REACCION

La presión media de reacción se determinó como se ha indicado en el Apartado 4.1. Fué de 760 mmHg en todos los experimentos, excepto en los efectuados para observar la actividad del catalizador en función del tiempo, cuya presión media fué de 730 mmHg. En todos los casos, la desviación máxima respecto de estos valores fué inferior a ± 2 mmHg, y generalmente fué del orden de ± 1 mmHg.

9.4.3 RELACION MOLAR AMONIACO/n-BUTANOL

La relación molar amoniaco/n-butanol se calculó averiguando en cada caso el cociente entre el caudal de amoniaco y el de n-butanol, expresados ambos en mmol/g/seg. El error de esta magnitud fué inferior al 2,3 por 100 en cada uno de los experimentos.

9.4.4 RELACION M/F_R

Esta relación se calculó dividiendo la masa de catalizador introducida en el reactor, expresada en gramos, por el caudal de alcohol expresado en mol/g/h. El error de esta magnitud fué inferior al 0,5 por 100 en todos los casos.

9.5 PRODUCTOS QUIMICOS UTILIZADOS

Amoníaco anhidro. Fué suministrado en estado líquido y envasado en cilindros de acero a presión, por Miguel Aguado Saralegui, Madrid. Su composición fué:

	<u>% peso</u>
Amoníaco	99,99
Agua	0,01

Alcohol n-butílico. Se utilizó el tipo "Puro" de la casa Panreac (punto de ebullición = 116-118°C). Se rectificó dos veces en una columna Oldershau de 5 pisos perforados, y se recogió la fracción intermedia; esta fracción, cuya temperatura de ebullición era de 117-118°C, fué la que se utilizó en los experimentos. La composición de las tres cargas preparadas de este modo, determinada en nuestro laboratorio por cromatografía en fase gaseosa, fué

	<u>% peso</u>		
	<u>n-butanol</u>	<u>Agua</u>	<u>Impurezas</u>
n-butanol A	99,6	0,0	0,4
n-butanol B	99,1	0,0	0,9
n-butanol C	98,8	0,0	1,2

No se intentó identificar la naturaleza de las impurezas presentes, por carecer de interés.

En algunas series de experimentos se alimentó el reactor con n-butanol de la firma Merck, AG. (punto de ebullición = 116-118°C). El grado de pureza garantizado era:

Contenido mínimo por cromatografía de gases	98%
Partes no volátiles, máximo	0,001%
Agua, según Karl Fisher, máximo	0,2%

El análisis de este producto realizado en nuestro laboratorio por cromatografía gaseosa dió un contenido en n-butanol del 99,2 por 100 en peso.

n-Butilaminas. Las tres n-butilaminas fueron suministradas por la firma suiza Fluka AG, y respondían a la denominación "Productos purísimos". Las temperaturas de ebullición correspondientes fueron:

Monobutilamina normal	76-78 °C
Dibutilamina normal	159-161°C
Tributilamina normal	213-215°C

El intervalo de ebullición de la tributilamina normal corresponde al producto Fluka rectificado en nuestro laboratorio con la columna Oldershau mencionada anteriormente. A continuación se indica la pureza de estos productos, determinada en nuestro laboratorio por cromatografía gaseosa.

	<u>% peso</u>
Mono-n-butilamina	99,9
Di-n-butilamina	99,6
Tri-n-butilamina	98,7

Alcohol n-propílico. Purísimo, de la marca Dr. Theodor Schuchardt, fué proporcionado por la firma FEROSA, de Barcelona. Los cromatogramas obtenidos con muestras de este producto permitieron asegurar un contenido de n-propanol superior al 99 por 100 en peso.

Eter dibutílico normal. Purísimo, con una temperatura de ebullición de 140-142°C, fué proporcionado por Fluka.

Butironitrilo. Purísimo, con una temperatura de ebullición de 115-117°C, fué proporcionado por Fluka AG.

Aldehído butírico. Purísimo, con una temperatura de ebullición de 74-75°C y estabilizado con 1 por 100 de hidroquinona, fué suministrado por Fluka AG.

Aceite de silicona. Se empleó el tipo Fluido 47 V 300 de Siliconas Rhodorsil como líquido manométrico. Fué suministrado por Siliconas Hispania, S.A.

9.6 CATALIZADOR

9.6.1 PREPARACION

El silicato aluminico ("silal") que se utilizó como catalizador fué suministrado por los Laboratorios Gamir, de Valencia. En estos laboratorios se obtiene a partir de disoluciones acuosas de sulfato aluminico y silicato sódico, las cuales se mezclan íntimamente por agitación; el precipitado formado se lava con agua destilada hasta reacción negativa de sulfatos en las aguas de lavado, y el producto se centrifuga y se seca a 70°C. Se obtienen así masas compactas de silicato aluminico muy puro.

En nuestro laboratorio, este producto fué sometido al siguiente tratamiento:

- a) Reducción de tamaño, mediante un molino de bolas de porcelana.
- b) Tamizado, mediante un juego de tamices de la Central Scientific Co., de Chicago. Se recogió la fracción de tamaños comprendidos entre 65 y 150 mallas Tyler, equivalentes a 105 y 210 μ .
- c) Lavado repetido de esta fracción con agua destilada, para eliminar las últimas trazas de sulfatos.
- d) Secado del producto lavado en una estufa a 110°C.
- e) Nuevo tamizado del producto seco.
- f) Fluidización del "silal" durante unas 3 horas en un tubo de vidrio, a temperatura ambiente y con aire, para eliminar el polvo adherido a las partículas.
- g) Activación del "silal" en el reactor en estado fluidizado, a 300°C y 500 mm Hg de presión absoluta, haciendo pasar amoníaco durante unas 3 horas. En estas condiciones se eliminaba una gran cantidad de agua (aproximadamente, el 35% del peso inicial del silicato aluminico).

Se comprobó que el silicato aluminico adsorbía rápidamente vapor de agua del ambiente; se calentó una cantidad de este compuesto hasta 200°C, y esta masa caliente se colocó a continuación en una balanza; en el acto se observó que su peso aumentaba con extraordinaria rapidez, debido a la adsorción de vapor de agua.

Para efectuar todas las pesadas del catalizador en condiciones fácilmente reproducibles, se le dejaba enfriar. Una vez frio, se extendía en finas capas sobre bandejas, y permanecía así durante unas 5 horas aproximadamente; con ello se pretendía que el "silal" se hidratara y adquiriese el peso de equilibrio correspondiente a las condiciones del ambiente. Se guardó después en frascos de vidrio, con su boca abierta, que se agitaban de vez en cuando para renovar el sólido en contacto con el aire. La boca de cada botella se protegió con un pequeño vaso invertido que impedía la entrada de polvo, permitiendo el contacto del sólido con la humedad ambiente.

Así pues, la masa de catalizador que se pesó en cada caso corresponde al catalizador hidratado, con un elevado porcentaje de agua; pero la masa del catalizador anhidro, a las temperaturas de 290-350°C empleadas en los experimentos cinéticos, es mucho menor.

9.6.2 EXPERIMENTOS DE FLUIDIZACION

Con el catalizador descrito anteriormente se realizaron experimentos de fluidización, cuyos resultados se han resumido en la Tabla 9.4. Con los valores de ΔP_{lecho} y velocidad del gas indicados en esta tabla, se ha trazado la curva de fluidización reflejada en la Figura 9.5. En esta figura puede observarse que la fluidización del catalizador se inicia con una velocidad del gas de 0,6 cm/seg aproximadamente, en las condiciones de los experimentos.

TABLA 9.4

EXPERIMENTOS DE FLUIDIZACION CON EL CATALIZADOR

Masa de catalizador = 41,5 g (determinada con el catalizador a 200°C aproximadamente)

Tamaño de partícula = 105-210 μ

Sección del reactor = 5,43 cm²

Presión media en el lecho catalítico = 711 mmHg

Temperatura del lecho catalítico = 310°C

Caudal y velocidad del
aire a 711 mmHg y 310°C

Caudal, cm ³ /seg	Velocidad, cm/seg	ΔP , cmH ₂ O		
		Reactor (lecho + placa)	Placa	Lecho
2,09	0,39	7,87	0,07	7,80
2,46	0,45	8,85	0,07	8,78
2,62	0,48	9,60	0,08	9,52
2,89	0,53	10,60	0,08	10,52
3,19	0,59	6,66	0,09	6,57
3,42	0,63	6,64	0,09	6,55
4,26	0,78	6,86	0,10	6,76
5,50	1,01	6,98	0,11	6,87
7,37	1,36	7,07	0,14	6,93
8,58	1,58	7,20	0,16	7,04
9,95	1,83	7,25	0,18	7,07
11,9	2,19	7,43	0,22	7,21
15,0	2,75	7,56	0,27	7,29
16,6	3,05	7,70	0,30	7,40
19,5	3,59	7,91	0,35	7,56
26,6	4,89	8,40	0,46	7,94
33,1	6,09	8,65	0,55	8,10
45,6	8,39	9,27	0,73	8,54
55,1	10,1	9,64	0,87	8,77
65,7	12,1	10,41	1,01	9,40

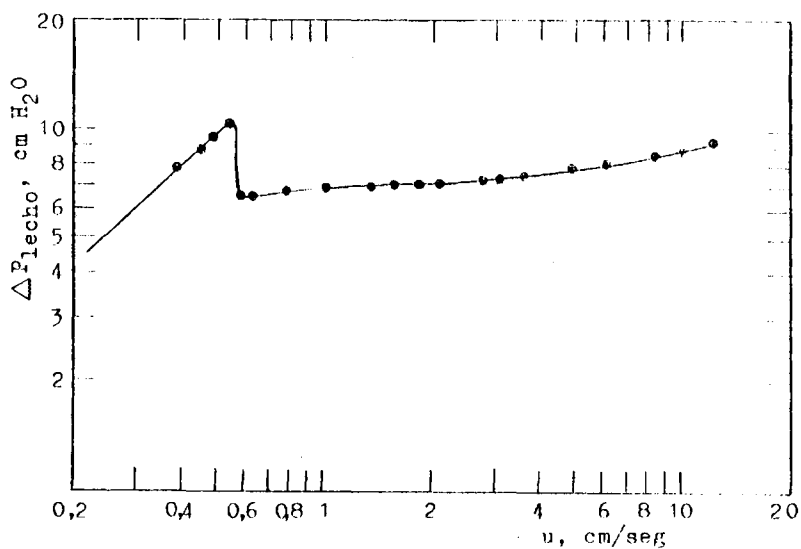


FIGURA 9.5. Curva de fluidización del catalizador con aire a 310°C

Dicha curva se ha obtenido averiguando experimentalmente la pérdida de presión del gas a través del reactor (placa + lecho catalítico), para los caudales indicados en la Tabla 9.4. Dividiendo estos caudales por la sección del reactor, se obtuvo en cada caso la velocidad del gas referida a dicha sección. Por vía independiente, se preparó una gráfica experimental que proporcionaba la pérdida de presión del gas al atravesar el reactor vacío (sin catalizador) en función del caudal. Dicha pérdida de presión era debida, sobre todo, a la placa porosa de vidrio del reactor y se ha indicado en la Tabla 9.4, en la columna " ΔP_{placa} ", para los caudales dados en la misma. Restando los valores de $\Delta P_{reactor}$ y ΔP_{placa} que corresponden a un mismo caudal, se obtiene la respectiva pérdida de presión en el lecho catalítico.

Conviene observar que la curva de fluidización de la Figura 9.5 se refiere al catalizador seco, a 310°C, en

condiciones similares a las de los experimentos cinéticos. De haber realizado los experimentos de fluidización a temperatura ambiente, con una gran masa de agua adsorbida sobre el catalizador, se hubiera obtenido otra curva de fluidización; dicha curva habría estado desplazada hacia arriba y hacia la derecha, y no habría reflejado apropiadamente las condiciones de fluidización en los experimentos cinéticos.

Asimismo, parece conveniente dejar constancia de ciertas particularidades de los experimentos de fluidización, pues presentan algunas diferencias respecto de todos los demás.

En primer lugar, tales experimentos fueron los únicos en los que -no obstante lo dicho al final del Apartado 9.6- se intentó determinar la masa de catalizador anhidro introducida en el reactor. Se pretendía con ello comparar la pérdida de presión del gas al atravesar el lecho fluidizado a 310°C, con el valor teórico correspondiente a la masa del catalizador exento de agua.

Para ello, se calentó previamente el catalizador en una estufa y se mantuvo a 200°C durante varias horas. Se pesaron en una balanza automática 41,5 g de "silal", inicialmente a dicha temperatura, con la máxima rapidez posible (para reducir la absorción de humedad del ambiente). Esta masa se introdujo en el reactor para efectuar con ella los experimentos de fluidización.

La sección transversal del reactor era de $5,43 \text{ cm}^2$ (descontando la de la funda longitudinal del par termoeléctrico; por lo tanto, la pérdida de presión teórica del gas con el lecho fluidizado debía ser de $41,5/5,43 = 7,64 \text{ g/cm}^2$ ($7,64 \text{ cmH}_2\text{O}$) aproximadamente. En la Figura 9.5 puede observarse que el valor experimental es del orden de $7 \text{ cmH}_2\text{O}$. Esta pequeña diferencia puede ser debida a la falta de uniformidad en el tamaño de las partículas sólidas y, seguramente, a la presencia de cierta humedad en los 41,5 g de catalizador, pese a las precauciones adoptadas.

En segundo lugar, en los experimentos cinéticos la fluidización del catalizador habría de realizarse mediante las mezclas de gases y vapores resultantes de introducir en el reactor amoníaco y n-butanol. Ahora bien, la densidad del amoníaco puro es apreciablemente menor que la de dichas mezclas, mientras que la del aire difiere menos (para las relaciones molares amoníaco/n-butanol empleadas). Consecuentemente, a fin de obtener una curva de fluidización con un gas de densidad más parecida a la del que existiría en los experimentos cinéticos, se realizaron los experimentos de fluidización con aire a una presión absoluta de 711 mmHg, en vez de amoníaco.

El caudal de aire se midió con los diafragmas B y C, los cuales también se calibraron directamente con aire, empleando para ello un contador de gas. El procedimiento de calibrado y medida es similar al descrito para el amoníaco en el Apéndice 9.2. Dado que el aire sólo se empleó en estos experimentos, los datos y gráficas de calibrado de los diafragmas con este gas tienen un interés muy secundario, y no se incluyen en esta memoria para no alargarla excesiva o innecesariamente.

9.7 ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCION

9.7.1 ANALISIS CUALITATIVO

Los productos de reacción se identificaron mediante análisis cualitativos del condensado, con las columnas indicadas en el Apartado 4.2, especialmente con la de poliglicol 4000. Se utilizaron también varias temperaturas en la columna y diversos caudales de gas portador.

Se realizó este análisis inyectando en el cromatógrafo cada una de las tres n-butilaminas, el n-butanol y

el n-propanol; para cada compuesto se obtuvo un cromatograma en el que se localizó la posición del correspondiente pico. En las mismas condiciones experimentales del aparato de análisis, se inyectó una muestra del condensado y se examinó el cromatograma obtenido; en este registro gráfico se comprobó que los tiempos de retención correspondientes a los diferentes picos coincidían exactamente con los de los compuestos inyectados anteriormente por separado.

Se procedió de este modo con la columna W, la de marlofeno y la de poliglicol 4000; se operó en cada caso con dos o tres temperaturas y dos o tres caudales de gas portador. Aunque algunas separaciones eran imperfectas con las dos primeras columnas, todas ellas permitían determinar el tiempo de retención de cada componente del condensado, al inyectar muestras de éste. En todos los casos había una concordancia perfecta entre los tiempos de retención de los alcoholes y aminas, y los de los componentes de las muestras de condensado inyectadas. A la vista de esta triple evidencia, se concluyó que en las condiciones experimentales investigadas, efectivamente, el amoníaco y n-butanol reaccionan para formar las tres n-butilaminas.

Con la columna de poliglicol 4000, los picos aparecieron en el siguiente orden: 1º, mono-n-butilamina; 2º, n-propanol; 3º, di-n-butilamina; 4º, n-butanol; 5º, tri-n-butilamina. En los cromatogramas obtenidos con muestras procedentes del reactor se observó además la presencia de unos pequeños picos, correspondientes a impurezas del n-butanol alimento. Se observó también otro pico, cuyo tiempo de retención no coincidía con el de ninguna de las sustancias investigadas; este pico aparecía antes del correspondiente a la amina primaria, y demostraba que en el reactor se producía otro compuesto orgánico. Se identificó la naturaleza de éste mediante las siguientes observaciones:

1º. Alimentando el reactor con mezclas de amoníaco y n-butanol, se obtenía un condensado y un gas no condensable. En su mayor parte, la corriente gaseosa estaba formada por

amoníaco, el cual era absorbido cuantitativamente en los burbujeadores con agua. De éstos salía un gas, cuyo caudal aumentaba con la proporción de n-butanol y con la temperatura de reacción. Dicho caudal era prácticamente nulo para temperaturas de reacción inferiores a 290°C.

2°. El gas en cuestión olía fuertemente a hidrocarburo; decoloraba rápidamente las disoluciones de MnO_4K y se absorbía cuantitativamente en H_2SO_4 concentrado; además, era prácticamente insoluble en agua.

3°. De lo dicho se desprende que en el proceso de deshidratación se forma un hidrocarburo gaseoso con algún doble enlace en su molécula. Una pequeña cantidad de este gas queda disuelta en el condensado, y es detectada en el cromatógrafo mediante un pico que no corresponde a ninguno de los otros componentes.

4°. Este mismo hidrocarburo se producía también introduciendo vapores de n-butanol puro en el reactor, con el lecho catalítico fluidizado a 350°C. Efectivamente, el gas así obtenido, igual que el formado en condiciones similares partiendo de mezclas de n-butanol y amoníaco, también decoloraba las disoluciones de MnO_4K , se absorbía cuantitativamente en H_2SO_4 concentrado y presentaba un fuerte olor a hidrocarburo. Además, utilizando la columna de poliglicol 4000, se inyectó en el cromatógrafo el gas obtenido partiendo de mezclas de amoníaco y n-butanol, y el generado análogamente a partir de n-butanol puro; se comprobó que ambos tiempos de retención eran iguales entre sí, e idénticos al del pico "desconocido" que se observaba al inyectar una muestra del condensado.

5°. El gas producido mediante vapores de n-butanol puro en las condiciones indicadas se hizo burbujear a través de seis frascos llenos de agua y dispuestos en serie. Se aseguraba así la ausencia de vapores de n-butanol en el gas, y el vapor de agua que acompañaba a éste se eliminaba con tres tubos llenos de cloruro cálcico anhidro. Después de atravesar estos tubos, el gas se sometió a un intenso en-

friamiento con aire líquido, con lo que el gas pasaba finalmente al estado sólido.

El tubo de vidrio que contenía el sólido se dejó a temperatura ambiente, y éste pasó poco después al estado líquido. Se introdujo en el líquido un termómetro de alcohol que permitía medir temperaturas en el intervalo -89 a $+80^{\circ}\text{C}$, y cuyas divisiones correspondían a 1°C . Con este termómetro se siguió la variación de temperatura del líquido con el tiempo. Se experimentó con unos 10 cm^3 de líquido, y se observó que éste hervía y su temperatura se estabilizaba al alcanzar $-5,5^{\circ}\text{C}$. Posteriormente se manifestó una ligera tendencia a subir hasta $+2^{\circ}\text{C}$. Durante estas observaciones, la presión atmosférica fué de 707 mmHg .

A continuación se indican los puntos de ebullición de las monoolefinas que hierven a temperaturas próximas a las indicadas.

	<u>$t_{\text{eb}}, ^{\circ}\text{C}$</u>	<u>Ref.</u>
Buteno-1	-5; -6,3	(21); (30)
Buteno-2-cis	+3; +3,6	(21); (30)
Buteno-2-trans	+0,9	(30)
Isobuteno	-6,9	(30)

6°. Por último, usando en el cromatógrafo una columna S (sebacato de dietilo-hexilo sobre gel de sílice), adecuada para separar hidrocarburos gaseosos, se inyectaron muestras constituidas por etileno puro, propileno puro y el gas obtenido en el reactor. Los tiempos de retención no coincidían, por lo que el gas obtenido no era ni etileno ni propileno. Para el etileno y el propileno se obtuvieron picos únicos, pero con el gas procedente de la deshidratación del n-butanol se obtuvieron tres picos imperfectamente separados. Esto indica que en realidad se trata de una mezcla de tres gases, los cuales se separan parcialmente con la columna S, pero no con la de poliglicol 4000.

Las propiedades físicas y químicas del gas (olor, intervalo de temperaturas de ebullición, decoloración de

disoluciones de MnO_4K , absorción en H_2SO_4 concentrado, insolubilidad en agua), y el hecho de obtenerse por deshidratación de n-butanol, junto a los ensayos cromatográficos efectuados con muestras del mismo, demuestran que el gas obtenido consistía en una mezcla de buteno-1, buteno-2-cis y buteno-2-trans. No se realizaron comparaciones cromatográficas directas de este gas con los isómeros puros, igual que se hizo con las aminas, por no disponer de ellos en el laboratorio, y porque se consideró suficientemente aclarada su naturaleza con los ensayos efectuados. Esta conclusión está de acuerdo con los trabajos de Musaev y Zizin (31), Pines y Haag (32) y otros investigadores (28), los cuales obtuvieron también una mezcla de butenos en la deshidratación de n-butanol, utilizando Al_2O_3 como catalizador.

Además, se llevaron a cabo pruebas para intentar detectar la existencia de aldehído butírico, butironitrilo y éter dibutílico normal en el condensado; de acuerdo con diversas referencias bibliográficas (7, 9, 28, 29, 33, 34), la presencia de estos compuestos era posible debido a algunas reacciones secundarias.

Tales ensayos se realizaron inyectando muestras de dichos compuestos en el cromatógrafo, empleando la columna de poliglicol 4000. También se inyectó condensado en idénticas condiciones, y se comprobó que los picos de aquéllos no coincidían con los de las aminas, n-butanol, n-propanol ni butenos; asimismo, quedó patente la ausencia de aldehído butírico y butironitrilo en el condensado, pues los picos de éstos no aparecían en los cromatogramas del condensado.

Por otro lado, en los cromatogramas del condensado producido en los diversos experimentos aparecía un pequeño pico en la misma posición que el éter dibutílico; además, dicha posición coincidía con la de una de las impurezas que acompañaban al n-butanol alimentado al reactor. Asimismo, en los cromatogramas del condensado el área de dicho pico era superior a la que correspondía a la concentración de la impureza en el alcohol alimentado. También se observó que

la fracción de dicha área respecto del área total de los picos variaba en las muestras de los condensados obtenidos en los diferentes experimentos.

Se concluyó que en el proceso también se forman minúsculas proporciones de éter dibutílico. Evidentemente, el área del correspondiente pico se debía al éter formado en el reactor y a la impureza (previsiblemente éter dibutílico) existente de antemano en el alcohol. Deduciendo la proporción de impureza inicialmente presente, se averiguó que el rendimiento de éter dibutílico normal fué del orden de 0,1-1% en todos los experimentos cinéticos. Las cifras más altas correspondían a una temperatura de reacción de 350°C, y las más bajas, a 290°C. Estos rendimientos son aún menores que los de tri-n-butilamina, por lo que no se han considerado en los resultados presentados en esta memoria.

A efectos ilustrativos, en las Figuras 9.6 y 9.7 se muestran dos cromatogramas, efectuados en las condiciones detalladas en el Apéndice 9.7.2. En ellos puede observarse el alto grado de separación entre los diversos componentes, en las condiciones analíticas seleccionadas. En los análisis cuantitativos se emplearon altas velocidades del papel registro, que permiten medir las áreas con mayor precisión, pero en los ensayos cualitativos era suficiente una velocidad de 1 cm/min. Esta baja velocidad da lugar a cromatogramas de reducido tamaño, adecuados en casos como éste, en que se trata de presentar unos ejemplos cualitativos. En ambos cromatogramas, todos los picos tienen la misma escala de ampliación; con la finalidad indicada, esto es suficiente, e incluso más apropiado.

La Figura 9.6 corresponde a una muestra consistente en una mezcla preparada con las tres aminas y los dos alcoholes. Las letras reflejadas al pie de cada pico se refieren a las iniciales de los respectivos productos: M, mono-n-butilamina; P, n-propanol; D, di-n-butilamina; B, n-butanol; y T, tri-n-butilamina.

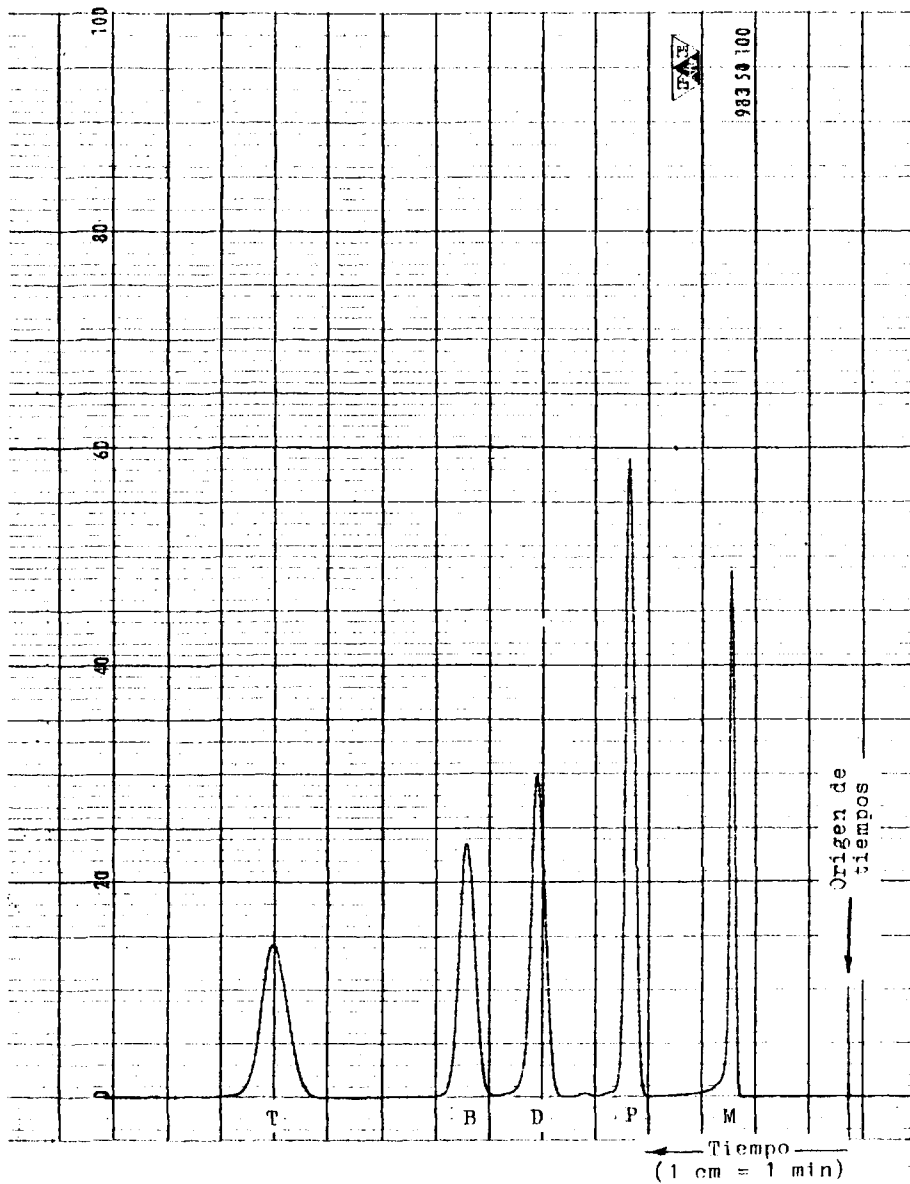


FIGURA 9.6. Cromatograma de una muestra constituida por las tres aminas, n-butanol y n-propanol

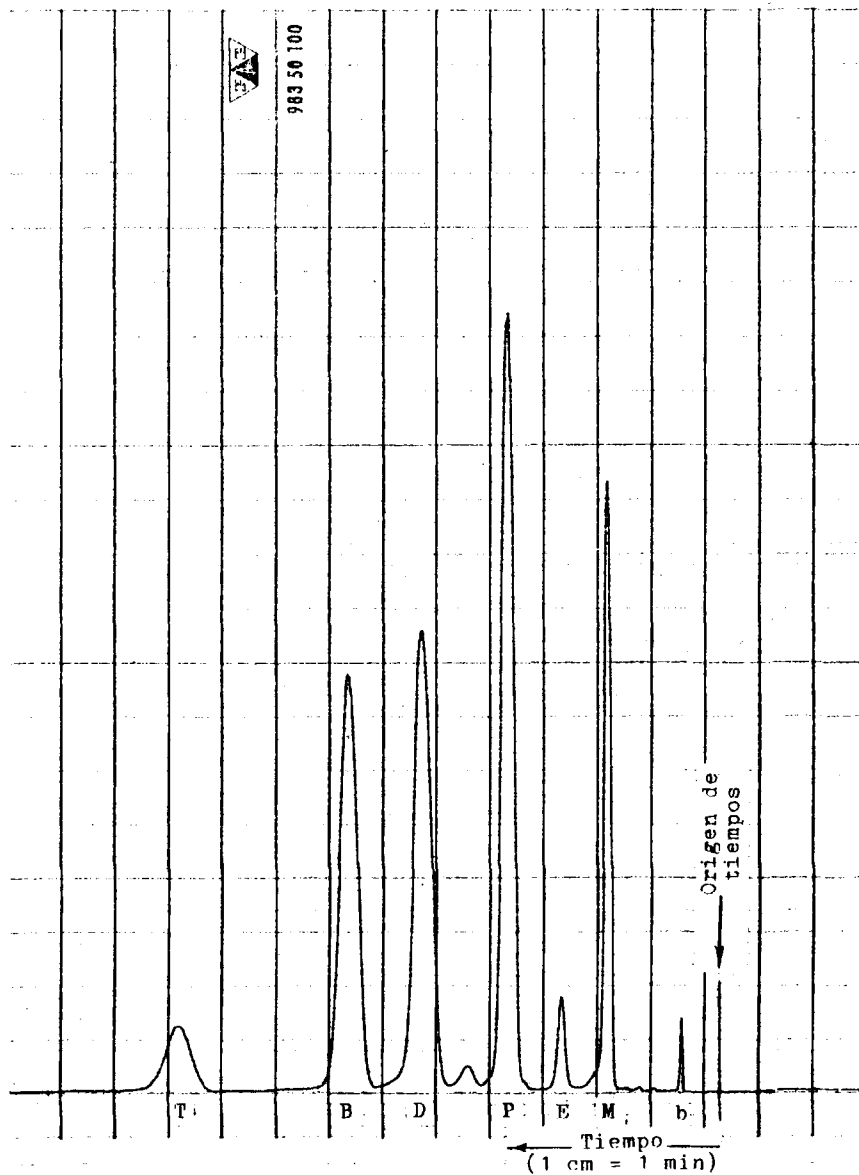


FIGURA 9.7. Cromatograma de una muestra de condensado obtenido a 350,5°C, con $RM = 4,02$ y $M/P_B = 603 \text{ Kg/molKg/h}$

La Figura 9.7 corresponde al condensado obtenido en un experimento efectuado a 350,5°C. En ella también pueden observarse los picos de las tres aminas y los dos alcoholes. Sus posiciones no acaban de coincidir en ambas figuras, porque los cromatogramas se realizaron en días diferentes, y las condiciones (caudal de gas portador, etc.) variaron ligeramente. En esta figura se observa, además, el pico de los butenos disueltos en el condensado, b, y el correspondiente al éter dibutílico normal, E; asimismo, se puede observar que el área del pico E es mucho menor que la del pico T. También puede observarse otro pico más pequeño aún, X, de naturaleza desconocida, y suaves ondulaciones que corresponden a otros tantos subproductos cuyas proporciones son verdaderamente insignificantes.

9.7.2 ANALISIS CUANTITATIVO

i) Datos técnicos y condiciones de análisis

Como se ha indicado en el Apartado 4.2, el análisis cuantitativo se realizó con un fractómetro de la firma Perkin-Elmer, modelo F6/4HF. Los datos técnicos de la columna utilizada, y las condiciones en que se efectuaron todos los análisis cuantitativos y algunos ensayos cualitativos son los siguientes:

Datos de la columna empleada

Columna	25 48.34 Perkin-Elmer
Fase estacionaria	Poliiglicol 4000
Soporte	Celite 545 tratado con KOH
Proporción de fase estacionaria	15% en peso
Longitud	2 metros
Diámetro interior	4,65 mm
Intervalo de temperatura recomendado	60-200°C

Condiciones de análisis

Detector	FID
Temperatura de la columna	100°C
Gas portador	Nitrógeno
Presión del N ₂ a la entrada de la columna	2,0 Kg/cm ² ef.
Caudal total de N ₂	60 ml/min
Caudal de N ₂ en el detector	15 ml/min
Presión del hidrógeno	0,8 Kg/cm ² ef.
Presión del aire	1,2 Kg/cm ² ef.
Cantidad de muestra inyectada	0,6 µl
Temperatura del bloque de inyección	300°C
Tiempo aproximado requerido por cada cromatograma	13 min

Estas condiciones se seleccionaron como las más adecuadas, después de repetidos ensayos hasta obtener picos bien separados y bastante simétricos. Todos los análisis se efectuaron reproduciendo lo más exactamente posible dichas condiciones, y las desviaciones permitidas fueron siempre inferiores a los siguientes valores relativos:

Temperatura de la columna	1%
Presión de entrada del nitrógeno	5%
Caudales de nitrógeno	2%
Presión de hidrógeno y de aire	1%
Cantidad de muestra	10%
Temperatura del bloque de inyección	5%

ii) Cálculo de las áreas de los picos

El análisis cuantitativo de una muestra se basa en los valores de las áreas de los picos de sus componentes. Estos valores se determinaron midiendo en cada caso la altura del pico y su anchura en el punto medio de su altura, y multiplicando entre sí ambas cifras.

En general, la escala correspondiente a los diversos picos de un mismo cromatograma no fué la misma; de haber sido así, los picos cuyos componentes se encontraban en las

muestras con una concentración baja, hubieran resultado muy pequeños, y se habría cometido un gran error relativo al calcular sus áreas. Los factores de ampliación de las áreas de los picos eran potencias de 2, con el instrumento de análisis utilizado. Por ello, para referir los picos de cada cromatograma a la misma escala, las áreas calculadas mediante el producto de la altura del pico por su anchura en la semialtura se multiplicaron por la correspondiente potencia de 2 (1, 2, 4, 16 ...).

En los análisis cuantitativos se procuró que el tamaño de cada pico fuera el máximo posible, a fin de medir todas las áreas con precisión; ello implicó el empleo de varios factores de ampliación en un mismo cromatograma, para que cada pico quedara representado con la máxima altura permisible; además, se utilizó una elevada velocidad del papel registro (6 ó 12 cm/min), que se mantuvo constante en cada cromatograma.

Las áreas correspondientes a los picos de las tres aminas y el n-butanol se determinaron con el procedimiento anterior. No se averiguó la del pico del n-propanol, porque éste no se obtenía en el reactor, sino que se introducía después en las muestras para formar una sola fase; si se hubiera incluido este pico en los cálculos, éstos se habrían complicado innecesariamente, y los resultados no habrían sido más exactos. Tampoco se calculó el área del pico de los butenos disueltos, pues éste era muy pequeño en todos los casos; cálculos aproximados indicaron que la fracción de butenos disueltos en el condensado era insignificante; por ello, se cometía un error despreciable al calcular el rendimiento de butenos prescindiendo de la fracción disuelta; además, si ésta se hubiera incluido, la preparación de las muestras patrón para el calibrado habría sido sumamente compleja, y habría requerido manipulaciones muy especiales.

Finalmente, no se consideraron los minúsculos picos mencionados anteriormente. Por otro lado, el agua y el amoníaco disueltos en el condensado no se detectan con el FID, por lo que éstos también se ignoraron en los análisis cromatográficos.

iii) Cálculo de las fracciones de área de los picos

Una vez averiguadas y referidas a la misma base las áreas de los picos de las tres aminas y del n-butanol sin reaccionar, se sumaban sus valores y se determinaban los valores de

$$fa_B = \frac{100A_B}{A_B + A_M + A_D + A_T}$$

$$fa_M = \frac{100A_M}{A_B + A_M + A_D + A_T}$$

$$fa_D = \frac{100A_D}{A_B + A_M + A_D + A_T}$$

$$fa_T = \frac{100A_T}{A_B + A_M + A_D + A_T}$$

siendo

fa = Fracción de área de un pico, %

A = Area de un pico, cm²

y representando los subíndices B, M, D, T, el n-butanol, mono, di, y tri-n-butilaminas, respectivamente.

Se efectuaron estos cálculos con todas las muestras analizadas, tanto con las muestras patrón, necesarias para el calibrado, como con las muestras obtenidas en el reactor.

iv) Análisis cuantitativo del n-butanol y de las aminas

El análisis cuantitativo del n-butanol utilizado como alimento del reactor, y los del n-butanol y las n-butilaminas que se emplearon en las muestras patrón, se realizó inyectando sucesivamente los productos en el cromatógrafo y midiendo en cada caso las áreas de todos los picos

que aparecían; se refirieron todas ellas a la misma base de ampliación, se sumaron sus valores y se calculó seguidamente el cociente

$$\frac{\text{Area del pico principal}}{\text{Area de todos los picos}}$$

Este cociente, expresado en porcentaje, se tomó como el contenido en peso de sustancia pura en los productos utilizados. Como la respuesta del detector no es idéntica para todos los compuestos, este cálculo no es totalmente correcto; pero al ser muy puros los productos usados, el error cometido es insignificante. Por ejemplo, supóngase un contenido en impurezas del 1% en peso; aunque esta cifra estuviera afectada por un error relativo del 10%, el contenido de sustancia pura sería del 99%, y su error relativo sería solamente del 0,1%.

v) Preparación de las muestras patrón

Para preparar las muestras patrón se utilizaron frasquitos de vidrio de 20 cm³ de capacidad. Cada frasquito tenía una gargantilla especial sobre la que ajustaba perfectamente un tapón flexible de goma, que abrazaba exteriormente el cuello del frasco. Este tapón evitaba la evaporación de los componentes de la muestra mientras ésta se preparaba, y permitía la conservación de la misma sin que se modificase su composición. Se disponía también de varias microburetas, una por producto, a cada una de las cuales se adaptó en su extremo inferior una delgada aguja hipodérmica, mediante un corto tubo de goma de paredes gruesas. Estas microburetas permitían controlar visualmente la cantidad de producto que se introducía en cada frasco, y preparar cómodamente muestras con una concentración fijada de antemano. En las diferentes muestras, las cantidades de los diferentes productos se determinaban exactamente por pesada en una balanza que apreciaba hasta 0,1 mg.

El líquido de las buretas se introducía en cada frasco a través de las agujas hipodérmicas. Previamente se perforaba el tapón de goma con otra aguja similar, que se introducía en el frasco. De este modo, quedaban comunicados el interior del frasquito con el exterior, y era posible eliminar el aire del interior de aquél, al ser éste desalojado por el líquido.

Era deseable que las muestras patrón y las procedentes del reactor tuvieran la máxima semejanza; para lograrlo, se formaron aquéllas añadiendo también la cantidad apropiada de agua; ésta se calculó en cada caso teniendo en cuenta que cada mol de amina primaria, secundaria y terciaria en las muestras procedentes del reactor iría acompañada de 1, 2 y 3 moles de agua, respectivamente. Pero como en el reactor se forman también butenos (y los correspondientes moles adicionales de agua), la cantidad de ésta en las muestras procedentes del reactor es superior a la calculada. Por ello, en las muestras patrón se agregó una cantidad de agua ligeramente superior a la que se calculaba en cada caso.

Para preparar las muestras se introdujeron los productos en el siguiente orden: primero, las aminas y el n-butanol; después se calculaban los moles de agua que había que añadir. El producto de este número por 18 representaba la cantidad mínima de agua. Se averiguaba la masa total de las sustancias introducidas, y se agregaba un volumen de n-propanol (agente homogeneizante) expresado en centímetros cúbicos numéricamente igual a la mitad de la masa total expresada en gramos. Se agitaba el conjunto, y posteriormente se inyectaba una muestra en el cromatógrafo.

vi) Calibrado del instrumento de análisis

Se realizó con 40 muestras patrón. De cada una de ellas se obtuvieron dos cromatogramas, y se calcularon las correspondientes fracciones de área, tal como se han definido anteriormente. A continuación se calcularon las medias

aritméticas de las dos series de valores resultantes. Asimismo, se averiguó la suma de las masas de n-butanol, mono, di y tri-n-butilaminas en cada muestra, y los cocientes entre la masa de cada componente y la suma anterior. Es decir, se calcularon las fracciones

$$c_B = \frac{100m_B}{m_B + m_M + m_D + m_T}$$

$$c_M = \frac{100m_M}{m_B + m_M + m_D + m_T}$$

$$c_D = \frac{100m_D}{m_B + m_M + m_D + m_T}$$

$$c_T = \frac{100m_T}{m_B + m_M + m_D + m_T}$$

siendo:

c = Concentración de un componente determinado, referida a la muestra considerada formada exclusivamente por n-butanol y aminas, % en peso.

m = Masa de un componente determinado en una muestra (valor calculado a partir de la masa de producto introducido en la muestra y de su contenido en sustancia pura), g.

Finalmente, se representaron gráficamente en papel milimetrado los valores de las concentraciones frente a las correspondientes fracciones de área, para cada componente. Se obtuvieron correlaciones muy satisfactorias, prácticamente lineales, según puede observarse en las Figuras 9.8, 9.9, 9.10 y 9.11. Estas gráficas corresponden a las condiciones de análisis indicadas en el Apartado 9.7.2 i), con las muestras preparadas según se indicó en el Apartado 9.7.2 v).

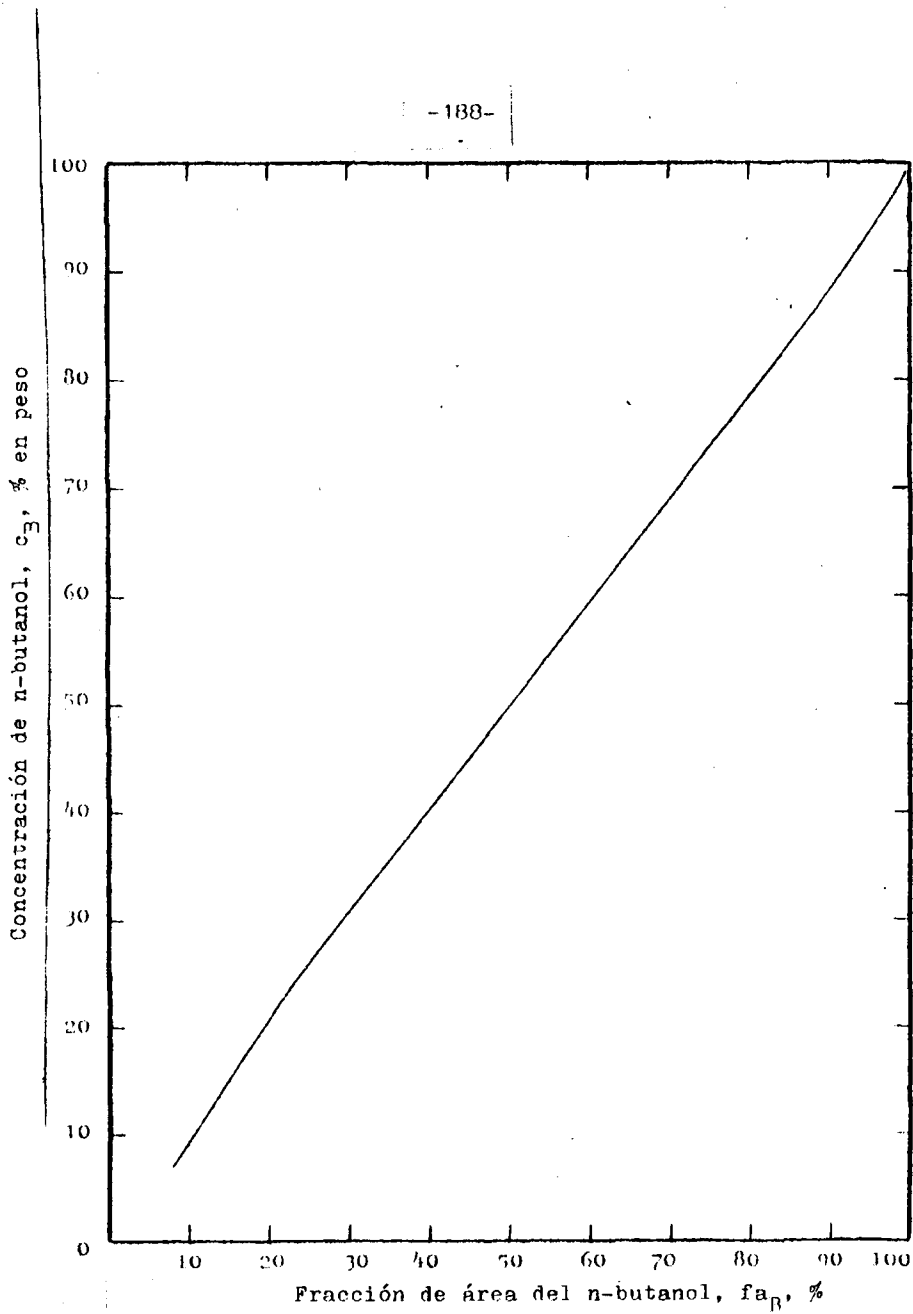


FIGURA 9.8. Curva de calibrado para el análisis de n-butanol

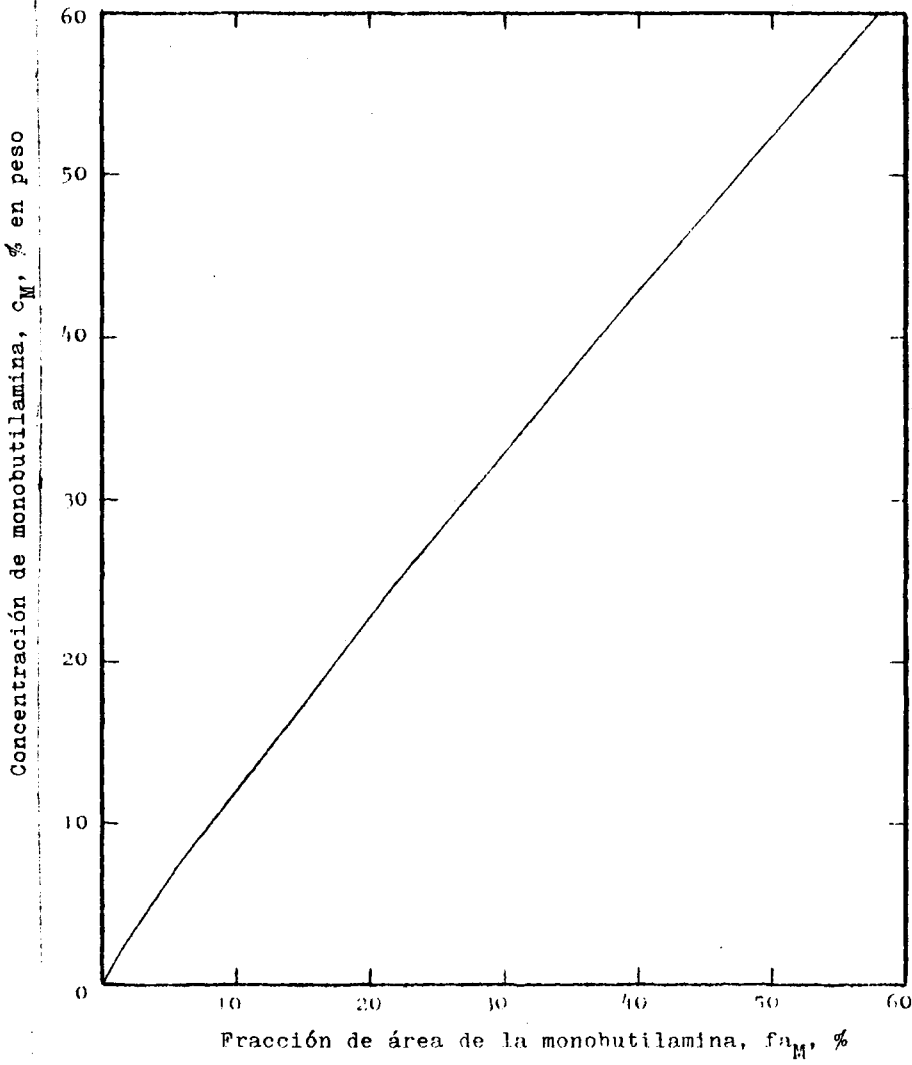


FIGURA 9.9. Curva de calibrado para el análisis de mono-n-butilamina

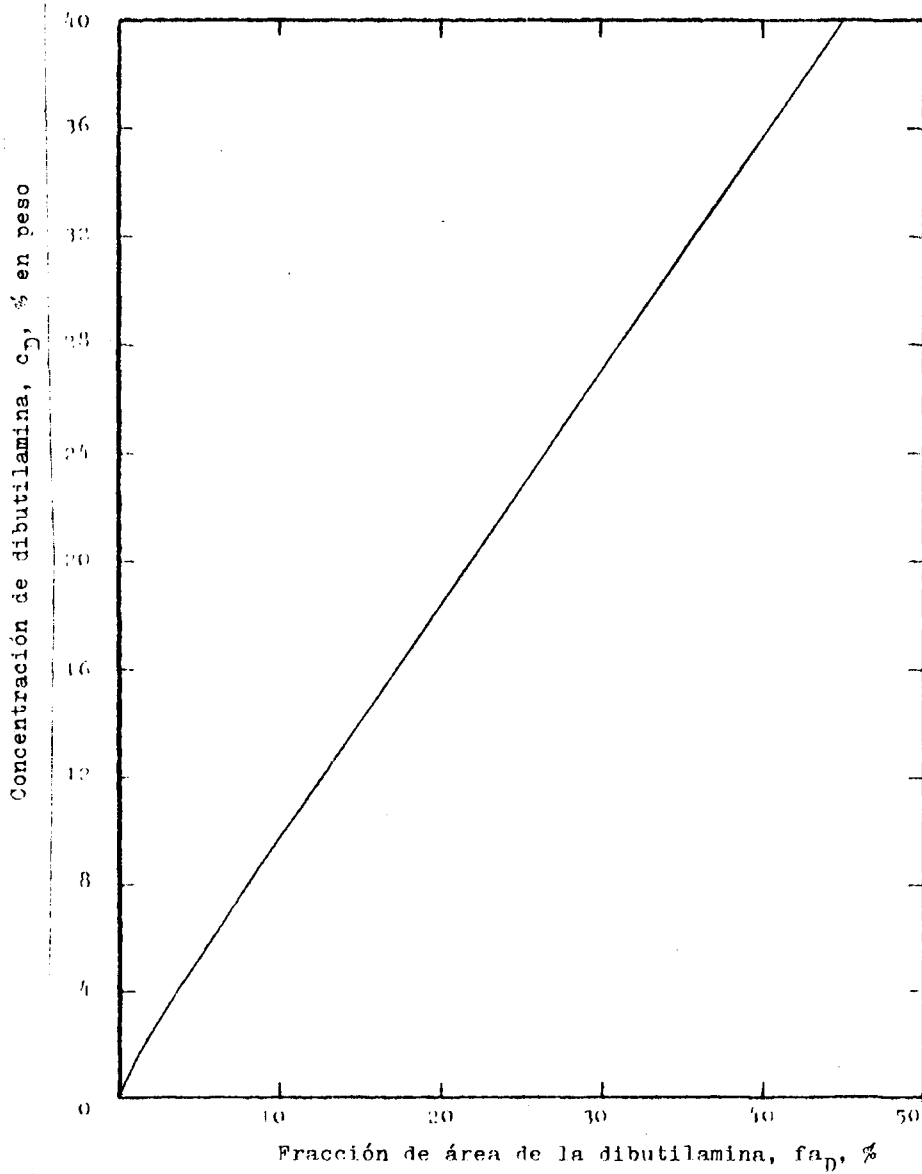


FIGURA 9.10. Curva de calibrado para el análisis de di-n-butilamina

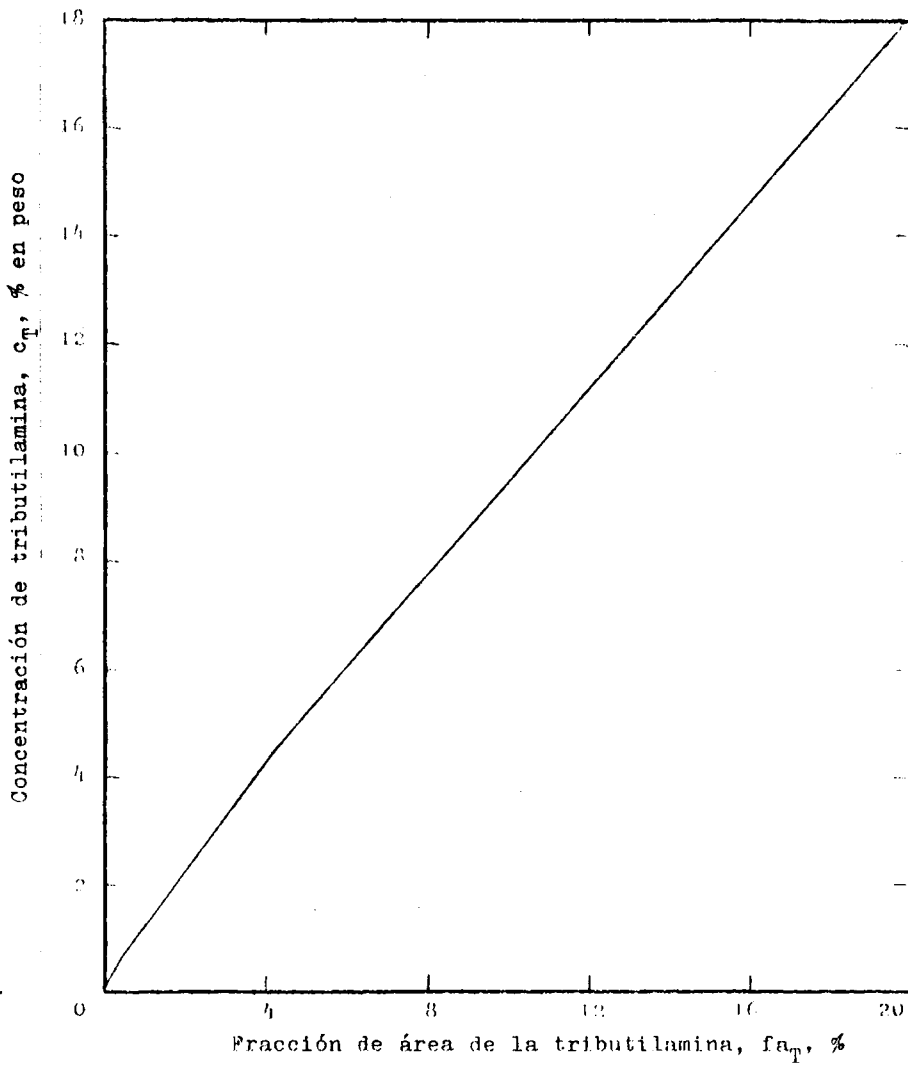


FIGURA 9.11. Curva de calibrado para el análisis de tri-n-butilamina

vii) Preparación de las muestras a analizar. Determinación de las concentraciones

El condensado procedente del reactor se recogía en dos condensadores. Su masa se determinó por pesada y, al mismo tiempo, se comprobó que bastaban los dos condensadores para condensar totalmente los productos líquidos con los caudales utilizados: en los diversos experimentos, la masa total de condensado estuvo comprendida entre 10 y 30 g, y la masa recogida en el segundo condensador, entre 0,02 y 0,5 g; evidentemente, si se hubiera colocado un tercer condensador en serie con los anteriores, la condensación adicional hubiera sido insignificante.

Después de cada experimento, en el primer condensador se introducía un volumen de n-propanol expresado en centímetros cúbicos igual a la mitad de la masa total de condensado expresada en gramos. Como la densidad del n-propanol es igual a $0,804 \text{ g/cm}^3$, la cantidad de n-propanol agregada equivale al 40,2% en peso de la masa de condensado. Esta concentración fué suficiente para formar una sola fase, incluso en los casos más desfavorables.

Se agitaba el contenido del primer condensador, procurando mojar totalmente su pared interior, para incluir en la masa de líquido algunas gotas que quedaban adheridas a aquélla; a continuación se transvasaba el líquido al segundo condensador, y se repetía la operación anterior. Después de cuatro transvases, se guardaba una parte del líquido en un tubo de ensayo con boca esmerilada, que se cerraba herméticamente con un tapón de polietileno. Cuando se disponía de 6-8 muestras aproximadamente, se inyectaban en el cromatógrafo y se realizaban dos cromatogramas de cada una de ellas.

Se averiguaban las áreas de los picos, y se calculaban las fracciones de área como se ha indicado anteriormente. A partir de las medias aritméticas correspondientes a los dos cromatogramas, y mediante las gráficas de calibrado, se determinaban las concentraciones de las aminas y del n-butanol.

9.8 ECUACIONES POLINOMICAS DE LAS CURVAS DE DISTRIBUCION Y DE LAS VELOCIDADES NETAS DE FORMACION

Con los rendimientos indicados en las Tablas 5.11 a 5.14, y representados en las Figuras 6.11 a 6.22, se han efectuado regresiones parabólicas simples; los rendimientos, η , se han relacionado con la razón M/F_B , para cada par de valores de la temperatura y la relación molar amoníaco/n-butanol, mediante funciones del tipo

$$\eta = J_0 + J_1(M/F_B) + J_2(M/F_B)^2 + J_3(M/F_B)^3 + J_4(M/F_B)^4$$

Teniendo en cuenta que las reacciones no se producen en fase homogénea, para $M/F_B = 0$ debe cumplirse:

$$\eta_B = 100\%$$

$$\eta_M = \eta_D = \eta_T = \eta_b = 0$$

Por ello, para el n-butanol se han ajustado funciones del tipo

$$\eta = 100 + J_1(M/F_B) + J_2(M/F_B)^2 + J_3(M/F_B)^3 + J_4(M/F_B)^4$$

Para los restantes productos, las funciones ajustadas responden a la expresión general

$$\eta = J_1(M/F_B) + J_2(M/F_B)^2 + J_3(M/F_B)^3 + J_4(M/F_B)^4$$

El cálculo de las velocidades netas de formación de los diversos productos es muy sencillo, pues basta derivar las expresiones anteriores respecto a M/F_B ; pero conviene recordar que los rendimientos están expresados como porcentajes del n-butanol alimentado que se ha transformado en cada producto; consecuentemente, si se desea expresar las velocidades en moles de productos, y no en moles de alcohol equivalentes, hay que dividir las derivadas correspondientes a las aminas secundaria y terciaria por 2 y por 3, respectivamente. Resulta así:

$$-R_B = J_1 + 2J_2(M/F_B) + 3J_3(M/F_B)^2 + 4J_4(M/F_B)^3$$

$$R_M = J_1 + 2J_2(M/F_B) + 3J_3(M/F_B)^2 + 4J_4(M/F_B)^3$$

$$R_D = (1/2)J_1 + J_2(M/F_B) + (3/2)J_3(M/F_B)^2 + 2J_4(M/F_B)^3$$

$$R_T = (1/3)J_1 + (2/3)J_2(M/F_B) + J_3(M/F_B)^2 + (4/3)J_4(M/F_B)^3$$

$$R_b = J_1 + 2J_2(M/F_B) + 3J_3(M/F_B)^2 + 4J_4(M/F_B)^3$$

En estas expresiones, R representa la velocidad neta de formación, en moles reales de los productos.

Una vez conocidos los valores de los parámetros J, la determinación de los rendimientos y velocidades netas de formación de cada producto es muy simple: basta sustituir en las ecuaciones anteriores una serie de valores de M/F_B , para obtener inmediatamente los correspondientes valores de η y R.

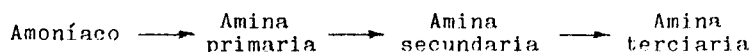
Las funciones $R = \varphi(M/F_B)$ obtenidas se representaron gráficamente en función de M/F_B , y se observaron algunas fluctuaciones considerables de sus valores. Tales fluctuaciones responden a una realidad matemática, consecuencia del ajuste por mínimos cuadrados de las funciones parabólicas de cuarto grado $\eta = f(M/F_B)$, pero su realidad física es poco probable. Por tanto, si bien los rendimientos que pueden calcularse con las funciones de cuarto grado tienen una exactitud relativamente elevada, algunos valores de las velocidades calculadas mediante las derivadas correspondientes vendrán afectados de un gran error.

Se observaron anomalías mucho mayores, al representar gráficamente las velocidades netas de formación frente a las presiones parciales o magnitudes relacionadas con éstas; la conveniencia de efectuar estas representaciones gráficas había de surgir a consecuencia del estudio de los mecanismos de reacción y de las correspondientes ecuaciones de velocidad. Dichas anomalías se deben al error de los datos experimenta-

les primarios, y a que el número de éstos (7 u 8 por término medio) resulta insuficiente para las regresiones parabólicas de grado elevado. Por ello, las curvas se adaptan con demasiada fidelidad a los datos experimentales.

Por este motivo, se repitieron los ajustes de las 60 curvas de distribución, mediante polinomios de grados 3 ($J_4 = 0$) y 2 ($J_3 = J_4 = 0$). El error de los rendimientos calculados a partir de los polinomios de segundo grado era muy grande, por lo que estos ajustes se desecharon. En cambio, los rendimientos calculados mediante polinomios de tercer grado diferían poco de los experimentales (aunque la diferencia era menor en los de cuarto grado); además, las gráficas de las velocidades netas de formación derivadas de los polinomios de tercer grado frente a determinados productos de las presiones parciales presentaban un aspecto más satisfactorio que cuando aquéllas se deducían a partir de ajustes de cuarto grado. En consecuencia, se seleccionaron finalmente polinomios de tercer grado para efectuar los ajustes y determinar posteriormente las ecuaciones de velocidad.

Aunque de antemano era previsible que los ajustes mediante polinomios de cuarto grado no serían aconsejables, se efectuaron para observar si describían el comportamiento cinético supuesto apriorísticamente para el sistema. Cabía pensar que el proceso transcurriría mediante la formación sucesiva de aminas, según el siguiente esquema simplificado:



En tal caso, en el instante inicial (concentraciones nulas de aminas) las velocidades de formación de las aminas secundaria y terciaria debían ser cero; consecuentemente, las pendientes de las curvas η_D-M/P_B y η_T-M/P_B debían ser nulas en el origen. Según esto, los puntos experimentales debían seguir la pauta marcada por el tramo 1 de la Figura 9.12 a).

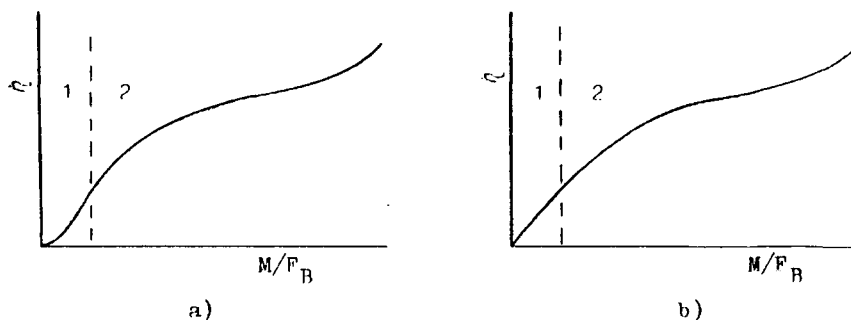


FIGURA 9.12

Pues bien: en la di-n-butilamina, los puntos experimentales parecían alinearse como se indica en el tramo 2 de dicha curva; pero fracasaron todos los intentos experimentales de observar el tramo 1 de la Figura 9.12 a). Todo parecía indicar que la forma de la parte inicial de las curvas de los diferentes productos era más bien la indicada en la Figura 9.12 b) (pendiente en el origen distinta de cero); pero no se pudo lograr un convencimiento absoluto por la vía experimental directa.

El ajuste de las curvas de distribución mediante polinomios de cuarto grado podía representar un criterio adicional para tomar la decisión final sobre esta cuestión: para las curvas que respondieran al tipo indicado en la Figura 9.12 a), una recta que pasara por el origen cortarían a estas curvas en cuatro puntos como máximo; esta cifra representa el grado mínimo del polinomio capaz de reproducir eventualmente aquéllas. Así pues, la razón por la que se iniciaron los ajustes mediante funciones parabólicas de cuarto grado, fué la de describir mediante una sola función genérica las curvas de cada producto, y observar si las pendientes de las curvas η_D-M/F_B y η_T-M/F_B en el origen eran nulas.

El resultado matemático confirmó las observaciones experimentales directas indicadas anteriormente (pendiente en el origen distinta de cero), por lo que los ajustes de

grado 4 carecían ya de objeto; resultaban, además, inadecuados, dado el error con que vendrían afectados algunos valores de las velocidades netas de formación. Por otra parte, la varianza residual de los ajustes de grado 3 es sólo unas 3 veces superior a la de los ajustes de grado 4; en cambio, la de los de segundo grado llega a ser hasta 100 veces mayor.

En las Tablas 9.5, 9.6, 9.7 y 9.8 se detallan los valores de los coeficientes de regresión correspondientes a los ajustes parabólicos de tercer grado; no se presentan los resultados obtenidos con los ajustes de segundo y cuarto grado, por considerar que carecen de interés.

Para efectuar todos estos cálculos se utilizó el programa de Análisis de Regresión P. S. del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Este programa está concebido para leer en tarjetas perforadas un número ilimitado de muestras (en este caso, parejas de valores de η y M/\bar{P}_B). El programa proporciona las estimaciones de los parámetros J , y ciertos intervalos de confianza asociados a éstos, que corresponden a determinados niveles previamente fijados (del 95% en este caso); esto significa que los parámetros J no deben considerarse como valores absolutos; más bien, debe interpretarse que la probabilidad de que los valores de J estén comprendidos entre los límites de su intervalo de confianza es del 95%. Los valores calculados de J corresponden precisamente al centro de dichos intervalos. Por otro lado, el programa proporciona información respecto de la bondad de los ajustes, mediante la varianza residual, o valor medio de las desviaciones cuadráticas.

TABLA 9.5

COEFICIENTES DE REGRESION DE LOS AJUSTES PARABOLICOS
DE TERCER GRADO. TEMPERATURA DE REACCION = 290 °C

Pro- ducto	Coeficiente			Intervalo de confianza			Varianza residual
	$J_1 \times 10^3$	$J_2 \times 10^6$	$J_3 \times 10^9$	$J_1 \times 10^3$	$J_2 \times 10^6$	$J_3 \times 10^9$	
<u>Relación molar = 4</u>							
B	-59,51	68,91	-26,80	7,951	22,63	14,97	0,091
M	22,19	-22,38	5,807	7,025	19,99	13,23	0,071
D	26,69	-32,13	14,18	7,274	20,70	13,70	0,076
T	5,309	-7,077	3,565	5,405	15,38	10,18	0,042
b	5,298	-7,260	3,220	0,843	2,398	1,586	0,001
<u>Relación molar = 6</u>							
B	-47,68	35,03	-8,493	16,37	33,25	15,70	0,758
M	20,66	-14,42	2,529	9,421	19,14	9,035	0,251
D	19,44	-13,70	3,666	8,279	16,82	7,940	0,194
T	3,131	-2,039	0,602	4,205	8,542	4,033	0,050
b	4,482	-4,945	1,728	1,602	3,255	1,537	0,007
<u>Relación molar = 9</u>							
B	-39,71	21,77	-4,252	11,07	15,71	5,193	0,682
M	18,51	-9,263	1,233	8,087	11,48	3,793	0,364
D	15,27	-8,239	1,874	2,308	3,277	1,083	0,030
T	2,140	-1,358	0,435	1,229	1,744	0,576	0,008
b	3,817	-2,940	0,718	0,836	1,187	0,392	0,004

TABLA 9.6

COEFICIENTES DE REGRESION DE LOS AJUSTES PARABOLICOS
DE TERCER GRADO. TEMPERATURA DE REACCION = 310°C

Pro- ducto	Coeficiente			Intervalo de confianza			Varianza residual
	$J_1 \times 10^3$	$J_2 \times 10^6$	$J_3 \times 10^9$	$J_1 \times 10^3$	$J_2 \times 10^6$	$J_3 \times 10^9$	
<u>Relación molar = 4</u>							
B	-110,1	139,5	-59,46	12,11	34,54	22,91	0,210
M	38,83	-49,05	18,43	10,65	30,39	20,16	0,163
D	50,16	-66,47	31,65	9,950	28,39	18,83	0,142
T	10,64	-12,02	4,639	6,371	18,18	12,06	0,058
b	10,56	-12,15	4,856	4,105	11,71	7,768	0,024
<u>Relación molar = 6</u>							
B	-87,90	75,17	-22,02	10,74	21,80	10,29	0,327
M	33,85	-27,17	6,665	8,590	17,43	8,226	0,209
D	36,54	-31,61	10,30	9,383	19,04	8,985	0,250
T	6,300	-4,373	0,843	2,634	5,347	2,523	0,020
b	11,20	-12,00	4,205	3,516	7,136	3,367	0,035
<u>Relación molar = 9</u>							
B	-76,15	47,73	-10,36	14,87	21,25	7,089	2,069
M	31,81	-17,62	2,865	10,98	15,70	5,236	1,129
D	30,19	-19,50	4,715	5,950	8,506	2,837	0,331
T	5,611	-4,957	1,503	1,980	2,831	0,944	0,037
b	8,550	-5,671	1,283	1,720	2,459	0,820	0,028

TABLA 9.7

COEFICIENTES DE REGRESION DE LOS AJUSTES PARABOLICOS
DE TERCER GRADO. TEMPERATURA DE REACCION = 330°C

Pro- ducto	Coeficiente			Intervalo de confianza			Varianza residual
	$J_1 \times 10^3$	$J_2 \times 10^6$	$J_3 \times 10^9$	$J_1 \times 10^3$	$J_2 \times 10^6$	$J_3 \times 10^9$	
<u>Relación molar = 4</u>							
B	-171,8	207,3	-89,07	34,02	95,55	62,12	2,943
M	53,54	-62,84	23,13	16,26	45,67	29,69	0,672
D	71,69	-83,77	38,50	12,23	34,36	22,33	0,380
T	14,98	-17,57	7,984	4,575	12,85	8,355	0,053
b	31,54	-43,13	19,42	18,08	50,78	33,01	0,831
<u>Relación molar = 6</u>							
B	-148,2	133,2	-42,57	23,65	47,56	22,42	3,674
M	45,76	-31,35	6,593	19,74	39,70	18,71	2,560
D	59,12	-51,84	17,31	9,292	18,69	8,807	0,567
T	13,08	-15,61	6,126	5,957	11,98	5,647	0,233
b	30,26	-34,45	12,58	10,67	21,46	10,11	0,748
<u>Relación molar = 9</u>							
B	-121,7	81,48	-18,55	31,02	43,65	14,25	9,619
M	44,54	-23,29	3,649	17,41	24,50	7,998	3,031
D	44,76	-31,42	7,890	2,398	3,374	1,101	0,057
T	6,603	-6,000	1,698	1,239	1,744	0,569	0,015
b	25,81	-20,80	5,321	13,71	19,29	6,298	1,879

TABLA 9.8

COEFICIENTES DE REGRESION DE LOS AJUSTES PARABOLICOS
DE TERCER GRADO. TEMPERATURA DE REACCION = 350°C

Pro- ducto	Coeficiente			Intervalo de confianza			residual
	$J_1 \times 10^3$	$J_2 \times 10^6$	$J_3 \times 10^9$	$J_1 \times 10^3$	$J_2 \times 10^6$	$J_3 \times 10^9$	
<u>Relación molar = 4</u>							
B	-298,6	384,8	-163,9	43,66	108,5	63,06	15,981
M	73,32	-76,85	30,55	19,87	49,38	28,70	3,309
D	120,2	-164,8	74,49	11,69	29,06	16,89	1,146
T	24,57	-34,89	13,08	3,957	9,836	5,716	0,131
b	80,51	-108,2	45,77	23,70	58,91	34,23	4,709
<u>Relación molar = 6</u>							
B	-231,0	214,9	-65,35	56,60	98,19	40,05	29,666
M	65,23	-43,83	10,84	18,29	31,74	12,95	3,039
D	84,72	-86,57	27,72	12,36	21,44	8,747	1,415
T	13,93	-16,77	5,208	2,766	4,798	1,957	0,071
b	67,13	-67,79	21,58	27,32	47,39	19,33	6,912
<u>Relación molar = 9</u>							
B	-202,0	153,7	-37,28	66,80	94,38	30,81	46,586
M	65,54	-45,15	10,91	29,70	41,40	13,52	8,965
D	60,19	-46,14	10,92	18,50	26,14	8,535	3,575
T	7,920	-7,462	1,784	1,977	27,94	0,912	0,041
b	68,84	-55,51	13,83	22,53	31,84	10,39	5,301

9.9 CALCULO DE LAS PRESIONES PARCIALES

Datos:

$\eta_B, \eta_M, \eta_D, \eta_T, \eta_b$, rendimientos de n-butanol, mono, di y tri-n-butilaminas y butenos, respectivamente, expresados como porcentajes del n-butanol alimentado.

RM, relación molar amoníaco/n-butanol en el alimento.

Fundamento:

Admitiendo un comportamiento ideal, la presión parcial de un componente de una mezcla gaseosa, p_i , viene dada por

$$p_i = x_i P$$

En esta expresión, P es la presión total a que está sometido el sistema, y x_i , la fracción molar del componente i, definida a su vez por la relación

$$x_i = N_i / \sum N_i$$

siendo N_i el número de moles del componente i existentes en la mezcla. En primer lugar hay que calcular, pues, los valores de N_i .

Sea una sección cualquiera del reactor en la que se conocen los diferentes rendimientos, para una temperatura y relación molar del alimento determinadas. Considerando las relaciones estequiométricas del sistema reaccionante, y tomando como base de cálculo 100 moles de n-butanol alimento, los moles presentes de cada componente serán:

n-butanol	η_B
mono-n-butilamina	η_M
di-n-butilamina	$\eta_D/2$
tri-n-butilamina	$\eta_T/3$
butenos	η_b
agua	$\eta_M + \eta_D + \eta_T + \eta_b$
amoníaco	$100RM - \eta_M - \eta_D/2 - \eta_T/3$
<hr/>	
Total	$100RM + \eta_B + \eta_M + \eta_D + \eta_T + 2\eta_b = 100(1+RM) + \eta_b$

El valor medio de la presión de reacción fué de 760 mmHg, es decir, 1 atm. Por lo tanto, las presiones parciales expresadas en atmósferas coinciden numéricamente con las fracciones molares.

Cálculo:

El cálculo de las presiones parciales se efectuó mediante las fórmulas:

$$P_B = \frac{n_B}{100(1 + RM) + n_b}$$

$$P_M = \frac{n_M}{100(1 + RM) + n_b}$$

$$P_D = \frac{n_D/2}{100(1 + RM) + n_b}$$

$$P_T = \frac{n_T/3}{100(1 + RM) + n_b}$$

$$P_b = \frac{n_b}{100(1 + RM) + n_b}$$

$$P_H = \frac{100 - n_B}{100(1 + RM) + n_b}$$

$$P_A = \frac{100RM - n_M - n_D/2 - n_T/3}{100(1 + RM) + n_b}$$

Los diferentes valores de las presiones parciales se determinaron en el ordenador del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, mediante un programa preparado al efecto. Con este programa también se calcularon los correspondientes valores de los diferentes productos de las presiones parciales, $P_A P_B$, $P_M P_B$, etc., que figuran en las ecuaciones (35), (36), (37), (38), (48), (49) y (50) (Apartados 6.3.5 y 6.3.6)

9.10 CALCULO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

En la bibliografía no se han encontrado ecuaciones ni valores numéricos de las constantes de equilibrio de las reacciones implicadas en este proceso de deshidratación. Sin embargo, resulta evidente la importancia de conocer dichas constantes; efectivamente, aunque toda reacción química es reversible en principio, si su constante de equilibrio es muy elevada, la reacción inversa será prácticamente inoperante y podrá considerarse irreversible.

Dada la complejidad de las ecuaciones teóricas referentes a la velocidad de formación de las n-butilaminas, en este caso estas consideraciones cobran más fuerza; ello se debe a la simplificación que supondría en aquéllas la eliminación del término correspondiente a la reacción inversa, si alguna de las reacciones propuestas fuera irreversible.

Por ello, se han calculado las ecuaciones de las constantes de equilibrio en función de la temperatura, a partir de la entalpía de formación, $\Delta H_{f298,2^\circ K}^0$, de la energía libre de formación, $\Delta G_{f298,2^\circ K}^0$, y de las capacidades caloríficas molares, C_p^0 , que figuran en la bibliografía; se han utilizado métodos de cálculo aproximados para estimar algunas de estas magnitudes, cuando los datos bibliográficos eran insuficientes. A continuación se indican los valores de $\Delta H_{f298,2^\circ K}^0$ y $\Delta G_{f298,2^\circ K}^0$ en estado gaseoso (en cal/molg) y las ecuaciones de C_p^0 (en cal/molg^oK) empleados en los cálculos.

	$\Delta H_{f298,2^\circ K}^0$	$\Delta G_{f298,2^\circ K}^0$	Referencia
n-butanol (g)	-67810	-38880	21
mono-n-butilamina (g)	-15600	+19550	21
agua (g)	-57798	-54635	21
buteno-1 (g)	+280	+17217	21
buteno-2 cis (g)	-1362	+16007	21
buteno-2 trans (g)	-2405	+15323	21

	Ref.
$C_{pH_2O}^0(g) = 7,700 + 0,4594 \times 10^{-3}T + 2,521 \times 10^{-6}T^2 - 0,8587 \times 10^{-9}T^3$	35
$C_{pB-1}^0(g) = -0,240 + 86,50 \times 10^{-3}T - 51,10 \times 10^{-6}T^2 + 12,07 \times 10^{-9}T^3$	35
$C_{pB-2c}^0(g) = -1,778 + 80,78 \times 10^{-3}T - 40,74 \times 10^{-6}T^2 + 7,89 \times 10^{-9}T^3$	35
$C_{pB-2t}^0(g) = 2,340 + 72,20 \times 10^{-3}T - 34,03 \times 10^{-6}T^2 + 6,07 \times 10^{-9}T^3$	35
$C_{pO_2}^0(g) = 6,085 + 3,631 \times 10^{-3}T - 1,709 \times 10^{-6}T^2 + 0,3133 \times 10^{-9}T^3$	35
$C_{pN_2}^0(g) = 6,903 - 0,3753 \times 10^{-3}T + 1,930 \times 10^{-6}T^2 - 0,6861 \times 10^{-9}T^3$	35
$C_{pH_2}^0(g) = 6,946 - 0,196 \times 10^{-3}T + 0,4757 \times 10^{-6}T^2$	35
$C_{pC}^0(\text{grafito}) = 2,673 + 2,617 \times 10^{-3}T - 1,169 \times 10^{-5}T^2$	21
$C_{pB}^0(g) = 3,507 + 8,608 \times 10^{-2}T - 31,78 \times 10^{-6}T^2 + 0,353 \times 10^{-9}T^3$	36
$C_{pM}^0(g)^* = 6,10 + 83,82 \times 10^{-3}T - 26,99 \times 10^{-6}T^2$	35

*Ecuación estimada con el método de contribución de grupos de Andersen, Beyer y Watson.

A partir de estos datos se han calculado las diversas expresiones matemáticas de ΔG_f^0 en función de la temperatura, mediante la fórmula

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_{f298,2}^0 - \frac{T}{298,2} (\Delta H_{f298,2}^0 - \Delta G_{f298,2}^0) + \int_{298,2}^T \Delta C_p dT - T \int_{298,2}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Se han obtenido así las siguientes ecuaciones para las energías libres de formación:

$$\Delta G_{fB}^{\circ} = -55866 - 185,91T - 373,9\left(\frac{T}{100}\right)^2 + 5,551\left(\frac{T}{100}\right)^3 -$$

$$-0,0016\left(\frac{T}{100}\right)^4 + 103,52T \log T - \frac{233800}{T}$$

$$\Delta G_{fM}^{\circ} = -3289 - 173,61T - 373,1\left(\frac{T}{100}\right)^2 + 5,095\left(\frac{T}{100}\right)^3 -$$

$$-0,0029\left(\frac{T}{100}\right)^4 + 106,49T \log T - \frac{233800}{T}$$

$$\Delta G_{fH_2O}^{\circ} = -57088 - 4,9468T + 5,800\left(\frac{T}{100}\right)^2 - 0,483\left(\frac{T}{100}\right)^3 +$$

$$+ 0,0085\left(\frac{T}{100}\right)^4 + 5,2695T \log T$$

$$\Delta G_{fb-1}^{\circ} = 10422 - 184,49T - 384,1\left(\frac{T}{100}\right)^2 + 8,834\left(\frac{T}{100}\right)^3 -$$

$$- 0,1006\left(\frac{T}{100}\right)^4 + 89,147T \log T - \frac{233800}{T}$$

$$\Delta G_{fb-2c}^{\circ} = 9410 - 194,62T - 355,5\left(\frac{T}{100}\right)^2 + 7,107\left(\frac{T}{100}\right)^3 -$$

$$- 0,0657\left(\frac{T}{100}\right)^4 + 92,688T \log T - \frac{233800}{T}$$

$$\Delta G_{fb-2t}^{\circ} = 7465 - 168,11T - 312,6\left(\frac{T}{100}\right)^2 + 5,989\left(\frac{T}{100}\right)^3 -$$

$$- 0,0506\left(\frac{T}{100}\right)^4 + 83,206T \log T - \frac{233800}{T}$$

Por otra parte, en la bibliografía se ha encontrado la siguiente expresión para la energía libre de formación del amoníaco (35):

$$\Delta G_{fA}^{\circ} = -9174 - 23,092T - 34,996\left(\frac{T}{100}\right)^2 + 0,0055\left(\frac{T}{100}\right)^3 + 0,0079\left(\frac{T}{100}\right)^4 + 16,797T \log T$$

Finalmente, se han obtenido ecuaciones aproximadas de esta magnitud para las aminas secundaria y terciaria, utilizando el método de van Krevelen (37). A continuación se indican los resultados obtenidos:

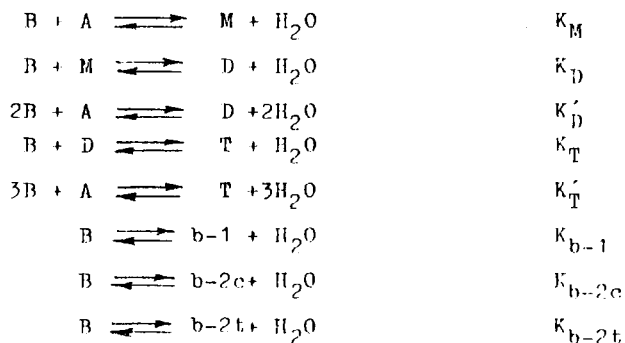
Intervalo de T = 300-600°K Intervalo de T = 600-1500 °K

$$\Delta G_{fD}^{\circ} = -40114 + 221,7T \qquad \Delta G_{fD}^{\circ} = -46670 + 233,0T$$

$$\Delta G_{fT}^{\circ} = -60106 + 323,4T \qquad \Delta G_{fT}^{\circ} = -69940 + 340,2T$$

Sustituyendo en estas expresiones los valores de las temperaturas de reacción utilizadas en los experimentos, se han calculado los valores de ΔG_f° de los componentes del sistema para cada temperatura; a partir de éstos se han averiguado los valores de ΔG° correspondientes a las reacciones

Constante de equilibrio



Por último, mediante la relación

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

se han calculado los valores de las correspondientes constantes de equilibrio, los cuales se presentan en la Tabla 9.9.

TABLA 9.9

VALORES DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO CALCULADAS
A PARTIR DE DATOS TERMODINAMICOS

t, °C	290	310	330	350
T, °K	563,2	583,2	603,2	623,2
K_M	$1,72 \times 10^{-4}$	$2,05 \times 10^{-4}$	$2,42 \times 10^{-4}$	$2,83 \times 10^{-4}$
K_D	1216	999	683	499
K'_D	0,209	0,205	0,165	0,141
K_T	12,65	10,41	8,49	6,65
K'_T	2,64	2,13	1,40	0,94
K_{b-1}	373	517	705	944
K_{b-2c}	636	822	1049	1316
K_{b-2t}	1019	1292	1620	2003

En el cálculo de los valores de estas constantes ha intervenido siempre alguna magnitud determinada por métodos aproximados; por ello, los valores de K obtenidos pueden estar afectados por un error considerable.

Como se ha indicado en el Apartado 6.3.2, sólo se ha considerado una ecuación para describir la formación conjunta de butilenos, no obstante lo cual en la tabla anterior se han presentado las constantes de equilibrio correspondientes a tres isómeros; como, según puede observarse en dicha tabla, los valores de estas constantes son muy elevados, en la ecuación (66) puede eliminarse el término en que

figura K_b . Análogamente, los valores de K_D son también muy grandes y, aunque probablemente vienen afectados por un error apreciable, permiten también simplificar las ecuaciones (63) y (64).

Finalmente, los valores estimados para las restantes constantes de equilibrio no permiten efectuar ninguna simplificación adicional en las ecuaciones de velocidad; pero tampoco deben sustituirse en éstas, ya que deben interpretarse más bien como indicativos de un orden de magnitud.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, las ecuaciones (63), (64), (65) y (66) pueden transformarse en las ecuaciones más simples (67), (68), (69) y (70).

9.11 ECUACIONES EMPIRICAS DE DISEÑO

9.11.1 MONO-n-BUTILAMINA

Tal como se ha descrito en el Apartado 6.3.8, la ecuación propuesta responde al tipo

$$\eta = \eta' (1 - 10^{-k' M/P_{AB}}) \quad (85)$$

que también puede escribirse en la forma

$$\log(\eta' - \eta) = \log \eta' - k' M/P_{AB}$$

Para determinar los valores de η' y k' correspondientes a cada curva, se empezó por representar $\eta' - \eta$ frente a M/P_{AB} en papel semilogarítmico. Como η' era en principio desconocido, dichas representaciones se realizaron, para cada serie de experimentos efectuados a t y RM constantes, según el método siguiente:

- 1) Suponer un valor razonable de η' , η'_s .
- 2) Elaborar una tabla con los pares de valores de $\eta'_s - \eta$

y M/P_{AB} , con los respectivos valores experimentales de η y M/P_{AB} .

- 3) Representar $\log(\eta'_s - \eta)$ frente a M/P_{AB} y trazar la correspondiente recta.
- 4) Determinar la ordenada en el origen, η'_g , de la recta anterior.
- 5) Si $\eta'_g = \eta'_s$, el valor de η' supuesto es correcto. Si no se cumple esta igualdad, suponer un nuevo valor de η' y proceder análogamente, hasta obtener concordancia entre el valor supuesto, η'_s , y el determinado gráficamente, η'_g .
- 6) Anotar como resultados el valor de η' para el que se cumple la igualdad $\eta'_g = \eta'_s$, y el correspondiente valor de k' .

Iniciados los cálculos con este método, se observó que era posible trazar varias rectas aparentemente similares en cuanto a sus desviaciones respecto de los puntos representados. En particular, partiendo de valores razonables de η'_s siempre podían trazarse varias rectas de ordenada en el origen igual a η'_s y distinta pendiente.

Así pues, para un valor dado de η' son posibles varios valores de k' (en realidad, infinitos). Pero para dicho valor de η' pueden averiguarse los errores de los rendimientos calculados con cada valor de k' ; mediante el criterio de hacer mínima cierta función de dichos errores, puede seleccionarse el valor de k' más adecuado para el valor de η' considerado. Puede procederse análogamente para otros valores razonables de η' , identificando en cada caso el valor de k' más apropiado. Finalmente, entre los diversos pares de valores de η' y k' podrá seleccionarse el más ventajoso, según el criterio de errores adoptado. En consecuencia, para cada una de las 12 series de experimentos, sería posible averiguar los correspondientes valores óptimos de η' y k' .

Se han efectuado numerosos cálculos previos de este tipo, para las series de experimentos correspondientes a

290 y 310°C y las tres relaciones molares. En estos casos, se localizaron con este procedimiento diversos pares de valores adecuados de η' y k' . Como era de esperar, estos cálculos indicaron que los valores apropiados de η' eran parecidos a los rendimientos de los dos últimos puntos representados en las Figuras 6.32 a 6.43. Asimismo, también confirmaron que el criterio de seleccionar los valores óptimos de η' y k' podía influir apreciablemente sobre dichos valores; es decir, η' y k' podían determinarse con el criterio de hacer mínima la suma de los cuadrados de los errores absolutos; o la de los cuadrados de los errores relativos; o la de los valores absolutos de los errores relativos o absolutos, etc. Según cuál fuera el criterio adoptado, se obtendrían distintos resultados para los valores de η' y k' seleccionados.

Por otro lado, los valores de η' averiguados con el procedimiento descrito habrían de ser correlacionados posteriormente, de acuerdo con la ecuación

$$\eta' = k_1 10^{k_2/T} \quad (83)$$

Ahora bien, con los valores de k_1 y k_2 resultantes de dicha correlación, esta ecuación originaría valores de η' distintos de los inicialmente seleccionados; además, a estos nuevos valores de η' corresponderían nuevos valores más adecuados de k' , que también serían diferentes de los averiguados en la fase anterior.

Por todo ello, no pareció aconsejable completar los cálculos mencionados, para afinar en la identificación de ciertos valores "óptimos" de η' y k' mediante la ecuación (83). En resumen, se consideró preferible evaluar primero k_1 y k_2 , a partir de valores estimados para η' .

El análisis previo efectuado indicó que η' no sería muy diferente de los dos últimos valores de η' representados en las Figuras 6.32 a 6.43. En consecuencia, éstos se representaron frente a $1000/T$ en papel semilogarítmico. En la Figura 9.13 pueden observarse los puntos correspondientes a cada serie de experimentos y las rectas paralelas tra-

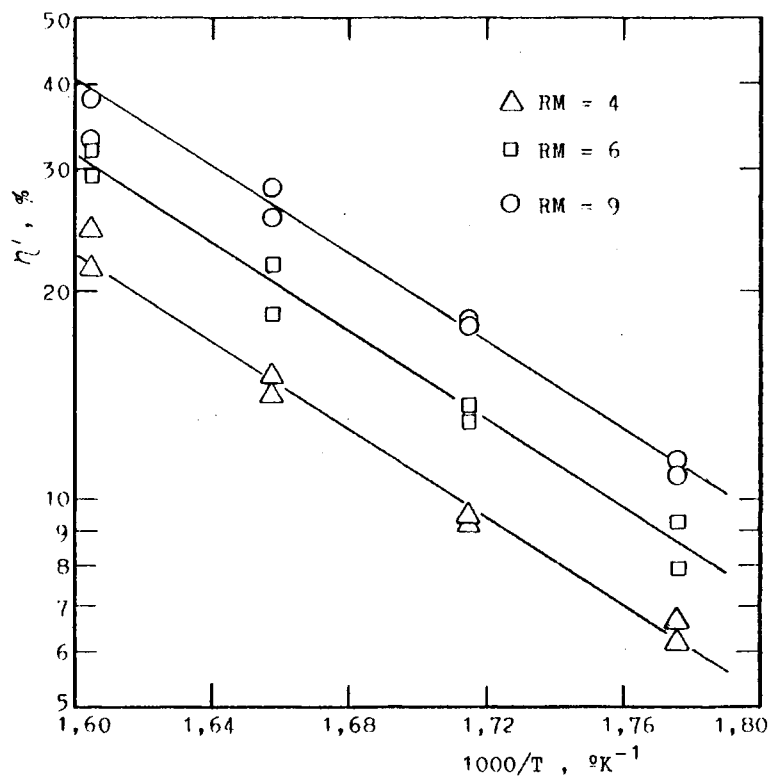


FIGURA 9.13. Valores preliminares de η' para la mono-n-butilamina en función de $1000/T$

zadas para las diversas relaciones molares. Los valores calculados de los parámetros k_1 y k_2 correspondientes a dichas rectas son:

RM	k_1	k_2
4	$29,22 \times 10^5$	-3190
6	$40,40 \times 10^5$	-3190
9	$52,47 \times 10^5$	-3190

Por tanto, las ecuaciones preliminares de η' para la mono-n-butilamina son:

RM	Ecuación
4	$\eta' = 29,22 \times 10^5 \times 10^{-3190/T} = 29,22 \times 10^{(5 - 3190/T)}$
6	$\eta' = 40,40 \times 10^5 \times 10^{-3190/T} = 40,40 \times 10^{(5 - 3190/T)}$
9	$\eta' = 52,47 \times 10^5 \times 10^{-3190/T} = 52,47 \times 10^{(5 - 3190/T)}$

En la Figura 9.14 se han representado los tres valores de $k_1 \times 10^{-5}$ en función de la relación molar. Por los tres puntos se ha trazado una recta, cuya ecuación es:

$$k_1 \times 10^{-5} = 12,00 + 4,57RM$$

Consiguientemente, las diversas ecuaciones preliminares de η' pueden resumirse mediante la expresión

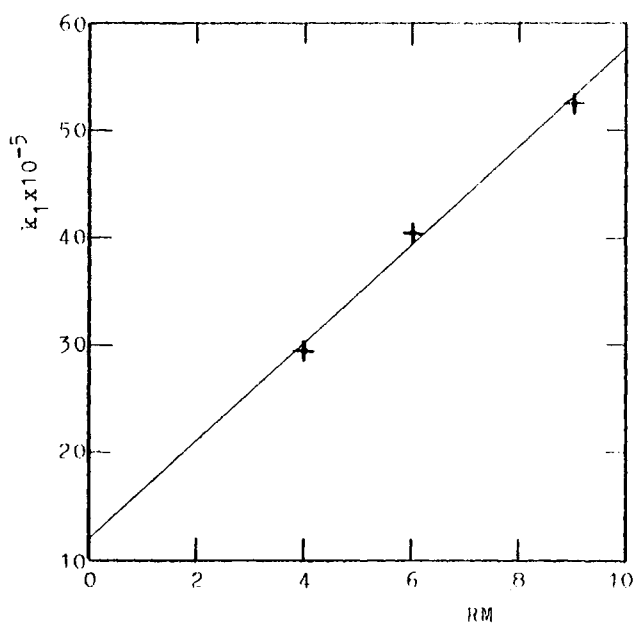


FIGURA 9.14. Valores preliminares de $k_1 \times 10^{-5}$ para la mono-*n*-butilamina en función de RM

$$\eta' = (12,00 + 4,57RM) 10^{(5 - 3190/T)} \quad (89)$$

Por otra parte, según el modelo postulado,

$$\eta = \eta' (1 - 10^{-k' M/F_{AB}}) \quad (85)$$

Para poder aplicar esta ecuación, es necesario determinar el parámetro k' . Anteriormente se comentó que existe un valor óptimo de k' asociado a cada valor de η' . Así pues, el cálculo de dichos óptimos requiere averiguar primero los valores de η' que se obtienen mediante la ecuación (89). Los resultados se han indicado en la Tabla 9.10.

Para cada uno de los valores de η' que figuran en dicha tabla de doble entrada, se determinaron los respectivos valores de k' mediante la ecuación (85). En esta ecuación, k' era la única incógnita; efectivamente, η' estaba prefijado en cada caso (Tabla 9.10), y se disponía de distintos pares de valores experimentales de η y M/F_{AB} .

TABLA 9.10

VALORES PRELIMINARES DE η' PARA LA MONO-n-BUTILAMINA,
CALCULADOS CON LA ECUACION $\eta' = (12,00 + 4,57RM) 10^{(5 - 3190/T)}$

	<u>Temperatura de reacción, °C</u>			
<u>RM</u>	<u>290</u>	<u>310</u>	<u>330</u>	<u>350</u>
4	6,56	10,25	15,57	23,01
6	8,53	13,35	20,27	29,96
9	11,50	17,99	27,32	40,38

El valor óptimo de k' asociado a cada serie de experimentos efectuados a temperatura y relación molar constantes se averiguó por tanteos. Para cada valor de k' supuesto y los diferentes valores de M/P_{AB} , se calcularon los respectivos valores de η mediante la ecuación (85). Para cada punto experimental se averiguó la diferencia $\eta_{\text{experimental}} - \eta_{\text{calculado}}$, y el error relativo de $\eta_{\text{calculado}}$. Dicho error relativo era diferente de unos puntos a otros. Modificando apropiadamente k' se lograba reducir dicho error o desviación, para el punto en que ésta era mayor, al tiempo que aumentaba el de otro u otros puntos. A partir de cierto valor de k' , dicho error relativo empezaba a aumentar. Consecuentemente, podía identificarse un valor o intervalo de valores de k' , para el cual el mayor de los errores relativos de los rendimientos calculados presentaba el valor mínimo.

Los valores de k' así calculados se indican en la Tabla 9.11. En esta tabla de doble entrada, debajo de cada valor de k' figura entre paréntesis el error relativo del punto en que éste es mayor; la segunda cifra entre paréntesis se refiere al error relativo medio del conjunto de los rendimientos calculados para cada serie de experimentos. Ambos errores corresponden al respectivo par de valores de η' (Tabla 9.10) y k' (Tabla 9.11), y variarían si se modificase alguno de estos parámetros.

Los primeros cálculos se realizaron incluyendo la totalidad de los puntos representados en las Figuras 6.32 a 6.43. Los resultados indicaron que un punto experimental se desviaba considerablemente, en términos relativos, respecto de las curvas correspondientes a diversos valores de η' y k' . El experimento en cuestión se realizó a 350°C, con $RM = 4$ y $M/P_{AB} = 8,03 \text{ Kg/molKg/h}$. Este valor tan bajo de M/P_{AB} sólo se empleó en este experimento; los correspondientes rendimientos eran relativamente pequeños, lo cual explica su elevado error relativo. Si se omitía este punto, la precisión de la ecuación mejoraba apreciablemente. Los resultados que se presentan en este resumen corresponden a los cálculos efectuados excluyendo dicho punto, aunque también se menciona la influencia del mismo.

TABLA 9.11

VALORES DE k' PARA LA MONO-n-BUTILAMINA, CALCULADOS
MEDIANTE LA ECUACION $\eta = \eta'(1 - 10^{-k' M/F_{AB}})$, CON LOS
CORRESPONDIENTES VALORES DE η' INDICADOS EN LA TABLA 9.10

RM	Temperatura de reacción, °C			
	290	310	330	350
4	$9,65 \times 10^{-3}$	$10,15 \times 10^{-3}$	$9,8 \times 10^{-3}$	$9,75 \times 10^{-3}$
	(8,9%)	(6,6%)	(12,8%)	(15,7%)
	(5,3%)	(4,5%)	(5,9%)	(8,1%)
6	$10,4 \times 10^{-3}$	$10,2 \times 10^{-3}$	$10,6 \times 10^{-3}$	$10,1 \times 10^{-3}$
	(12,6%)	(5,3%)	(11,5%)	(12,0%)
	(5,4%)	(3,2%)	(7,7%)	(6,4%)
9	$9,1 \times 10^{-3}$	$10,1 \times 10^{-3}$	$9,76 \times 10^{-3}$	$8,9 \times 10^{-3}$
	(12,2%)	(11,9%)	(10,7%)	(19,2%)
	(6,5%)	(7,5%)	(7,9%)	(13,5%)

Notas

La primera cifra entre paréntesis representa el error relativo máximo de los rendimientos calculados con los respectivos valores de η' y k' reflejados en las Tablas 9.10 y 9.11. La segunda cifra entre paréntesis se refiere al correspondiente error relativo medio, considerando el conjunto de puntos de cada serie de experimentos.

Si se incluye el punto correspondiente a 350°C, RM = 4 y $M/F_{AB} = 8,03 \text{ Kg/molKg/h}$, se obtiene $k' = 11,98 \times 10^{-3}$; en tal caso, los errores relativos máximo y medio ascienden, respectivamente, a 23,0 y 12,6%.

En la Tabla 9.11 no parece observarse ninguna tendencia claramente definida respecto a una posible relación entre k' y la temperatura o la relación molar. Más bien se aprecia que los diversos valores de k' fluctúan en torno a 10×10^{-3} . Por lo tanto, cabe pensar que k' es independiente de dichas variables. Probablemente, las variaciones reflejadas en la tabla se deben a errores experimentales, o a haber seleccionado inicialmente valores de η' sólo aplicables en primera aproximación.

En consecuencia, puede adoptarse un valor de k' independiente de la temperatura y la relación molar igual a 10×10^{-3} . Partiendo de esta cifra se han determinado nuevos valores de η' , más apropiados que los de la Tabla 9.10, para este valor constante de k' . Los cálculos se han efectuado mediante la ecuación (85), suponiendo varios valores de η' para cada serie de experimentos; en cada caso, se identificó el valor para el cual el mayor de los errores relativos de los diversos puntos presentaba el menor valor posible. Los resultados obtenidos se han resumido en la Tabla 9.12.

Los errores relativos máximos indicados en esta tabla son generalmente menores que los reflejados en la Tabla 9.11; se exceptúan dos casos: en uno de ellos dicho error es el mismo, y en otro es ligeramente mayor. Así pues, los valores de η' reflejados en la Tabla 9.12 parecen constituir un buen punto de partida para obtener una relación entre η' , T y RM; dicha relación sería mucho más satisfactoria que la ecuación preliminar (89), pues estaría asociada con el valor $k' = \text{constante} = 0,01$; este detalle implica la máxima simplicidad que puede lograrse con el tipo de ecuación propuesto.

Los valores de η' indicados en la Tabla 9.12 se han representado gráficamente frente a $1000/T$, en papel semilogarítmico. En la Figura 9.15 pueden observarse los diversos puntos, y las paralelas trazadas para las diversas relaciones molares. Los valores de k_1 y k_2 correspondientes a dichas rectas son:

TABLA 9.12

VALORES DE η' PARA LA MONO-n-BUTILAMINA, CALCULADOS
 MEDIANTE LA ECUACION $\eta = \eta'(1 - 10^{-k' M/P_{AB}})$, CON $k' = 0,010$

RM	Temperatura de reacción, °C			
	290	310	330	350
4	6,46	10,34	15,35	22,63
	(8,9%)	(6,5%)	(12,4%)	(15,1%)
	(5,6%)	(4,7%)	(5,7%)	(6,8%)
6	8,82	13,46	20,80	30,06
	(9,5%)	(4,8%)	(11,2%)	(11,7%)
	(4,9%)	(3,1%)	(7,9%)	(6,4%)
9	10,84	18,10	26,90	37,65
	(11,1%)	(12,0%)	(10,1%)	(17,1%)
	(8,5%)	(7,5%)	(6,8%)	(11,4%)

Notas

La primera cifra entre paréntesis representa el error relativo máximo, respecto de los rendimientos experimentales, de los rendimientos calculados mediante la ecuación $\eta = \eta'(1 - 10^{-k' M/P_{AB}})$, con $k' = 0,010$ y los valores de η' indicados en esta tabla. La segunda cifra entre paréntesis se refiere al correspondiente error relativo medio, considerando el conjunto de puntos de cada grupo de experimentos.

Si se incluye el punto correspondiente a 350°C, RM = 4 y $M/P_{AB} = 8,05$ Kg/molKg/h, resulta $\eta' = 26,22$; en tal caso, los errores relativos máximo y medio ascienden a 26,7% y 14,9%, respectivamente.

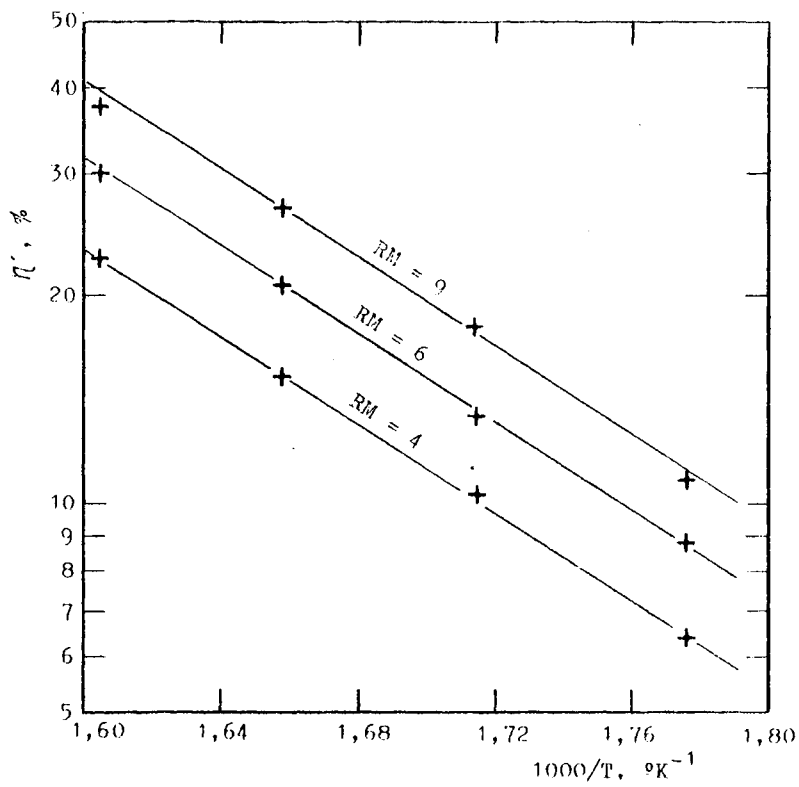


FIGURA 9.15. Valores de η' para la mono-n-butilamina, determinados con $k' = 0,010$, en función de $1000/T$

<u>RM</u>	<u>k_1</u>	<u>k_2</u>
4	$28,64 \times 10^5$	-3180
6	$38,80 \times 10^5$	-3180
9	$50,33 \times 10^5$	-3180

Estos tres valores de k_1 se han representado en la Figura 9.16, en función de la relación molar. Entre los correspondientes puntos se ha trazado una recta, cuya ecuación es:

$$k_1 \times 10^{-5} = 12,00 + 4,30RM$$

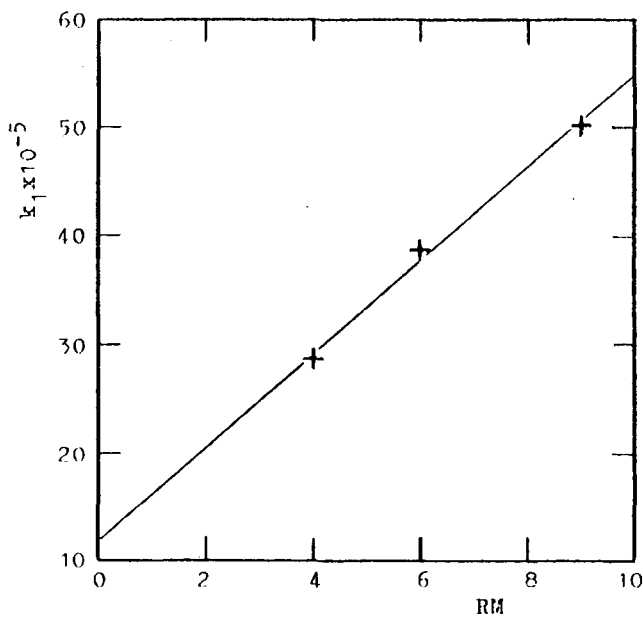


FIGURA 9.16. Valores de $k_1 \times 10^{-5}$, determinados mediante la Figura 9.15, en función de RM

Teniendo en cuenta la ecuación precedente y el anterior valor de k_2 , η' puede expresarse mediante la fórmula

$$\eta' = (12,00 + 4,30RM)10^{(5 - 3180/T)} \quad (90)$$

Esta expresión debe usarse en combinación con la (85), haciendo $k' = 0,010$, es decir, con la ecuación

$$\eta = \eta'(1 - 10^{-0,01M/F_{AB}}) \quad (87)$$

Mediante estas dos últimas ecuaciones se han calculado los diversos rendimientos, para los valores de T, RM y M/F_{AB} empleados en los experimentos. Los resultados obtenidos se han comparado con los respectivos rendimientos experimentales, y en la Tabla 9.13 se resumen los correspon-

TABLA 9.13

ERRORES DE LOS VALORES DE η_M CALCULADOS CON LAS ECUACIONES (87) Y (90), RESPECTO DE LOS RENDIMIENTOS EXPERIMENTALES

RM		Temperatura de reacción, °C			
		290	310	330	350
4	Error relativo máximo	10,7%	7,0%	13,8%	16,6%*
	" " medio	5,1%	4,7%	6,7%	8,4%*
6	Error relativo máximo	13,2%	5,9%	14,6%	12,7%
	" " medio	5,9%	3,6%	7,2%	8,1%
9	Error relativo máximo	15,8%	13,6%	10,7%	22,0%
	" " medio	5,2%	8,0%	6,5%	12,5%

*Estos errores toman los valores 44,3% y 12,8%, respectivamente, si se incluye el punto experimental correspondiente a $M/F_{AB} = 8,03 \text{ Kg/molKg/h}$.

dientes errores relativos máximo y medio.

Los errores indicados en dicha tabla superan a los de la Tabla 9.12. Estos últimos representan los límites que podrían alcanzarse (para $k' = 0,010$), si en la subsiguiente correlación entre η' , T y RM no aparecieran otros errores o desviaciones. Pero como esta circunstancia no se da, según puede apreciarse en las Figuras 9.15 y 9.16, el incremento de errores aludido se debe a la ecuación (90).

En vista de los elevados errores máximos reflejados en la Tabla 9.13, se consideró conveniente obtener para η' otra ecuación más apropiada. Básicamente se trataba de reducir, por lo menos, los errores relativos máximos corres-

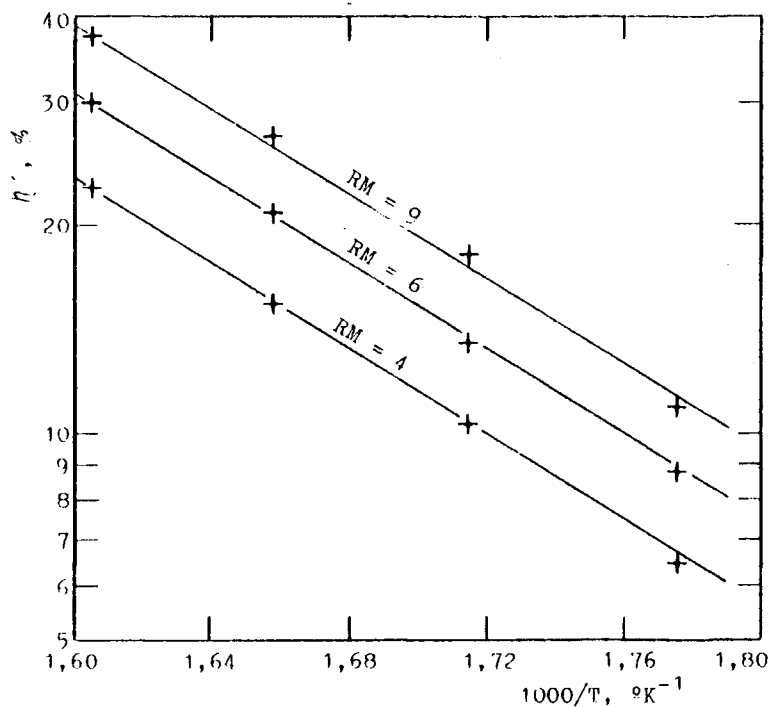


FIGURA 9.17. Valores de η' para la mono-n-butilamina, determinados con $k' = 0,010$, en función de $1000/T$. Gráficas finales.

pendientes a $350^{\circ}C$ y relaciones molares 4 y 9, que eran los más altos.

Para ello, se representaron nuevamente los valores de η' indicados en la Tabla 9.12 frente a $1000/T$, en papel semilogarítmico (Figura 9.17). Entre los diferentes puntos se trazaron tres rectas paralelas, una para cada relación molar. En este caso, se procuró reducir la desviación de cada recta respecto de los puntos a los que correspondían los mayores errores; al mismo tiempo, no debían aumentar excesivamente las desviaciones respecto de otros puntos, ni perderse el paralelismo de las rectas. Los valores de k_1 y k_2

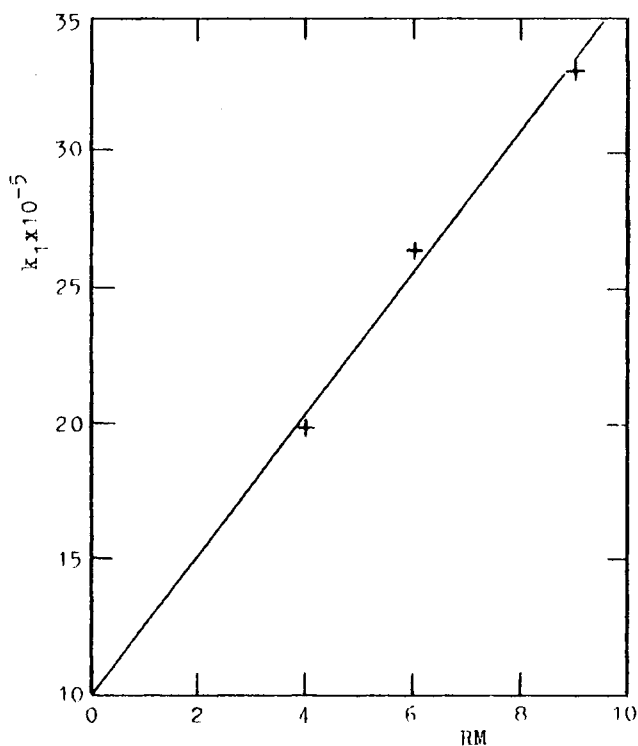


FIGURA 9.18. Valores de $k_1 \times 10^{-5}$, determinados mediante la Figura 9.17, en función de RM

correspondientes a las rectas de dicha figura son:

RM	k_1	k_2
4	$19,75 \times 10^5$	-3080
6	$26,35 \times 10^5$	-3080
9	$32,98 \times 10^5$	-3080

Estos tres valores de k_1 se han representado en la Figura 9.18 frente a la relación molar. La recta trazada entre los correspondientes puntos muestra que podría establecerse una relación lineal, como se ha hecho anteriormente. Sin embargo, las pequeñas desviaciones entre la recta y los puntos introducían un error indeseable. Para lograr una

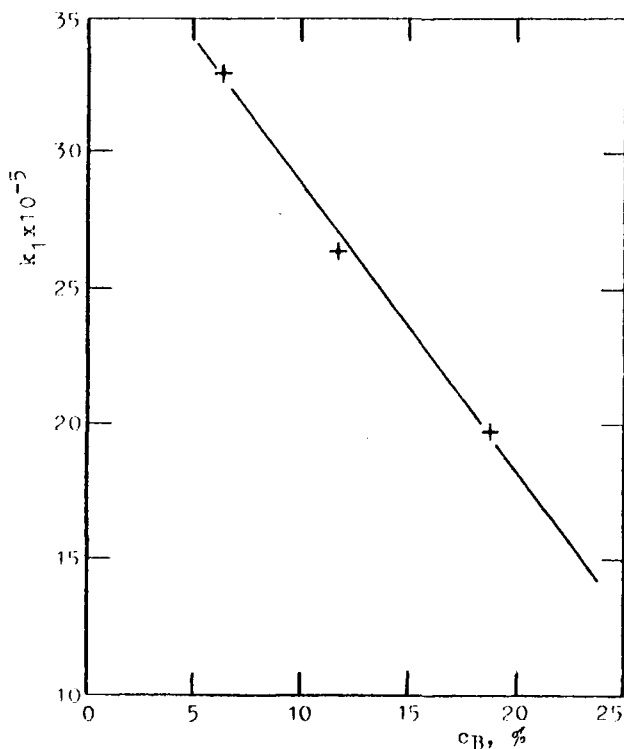


FIGURA 9.19. Valores de $k_1 \times 10^{-5}$, determinados mediante la Figura 9.17, en función de c_B

correlación más satisfactoria, se representaron los mismos valores de k_1 frente a c_B , concentración de n-butanol en el alimento, en lugar de RM (Figura 9.19). Las desviaciones entre la recta y los puntos son algo menores en esta figura que en la anterior, pero su efecto sobre los errores todavía es apreciable.

Por último, se representaron dichos valores frente a RM y frente a c_B , en papel doble logarítmico y semilogarítmico (Figuras 9.20, 9.21, 9.22 y 9.23). Puede observarse que la correlación más apropiada es la de la Figura 9.23. A la recta de esta última gráfica corresponde la ecuación

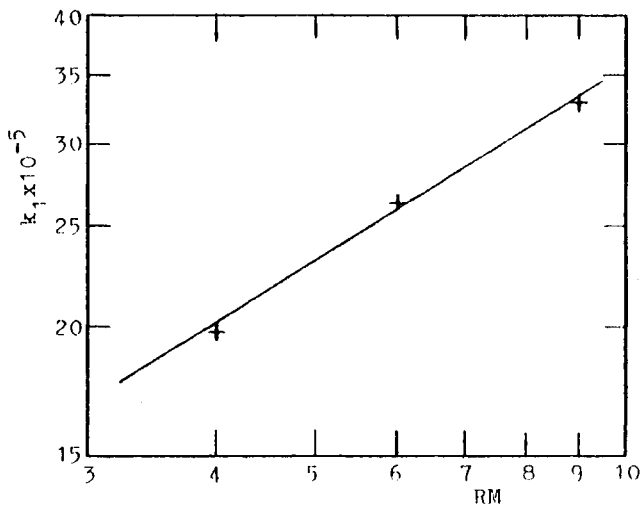


FIGURA 9.20. $k_1 \times 10^{-5}$ (valores determinados con la Figura 9.17) frente a RM en papel doble logarítmico

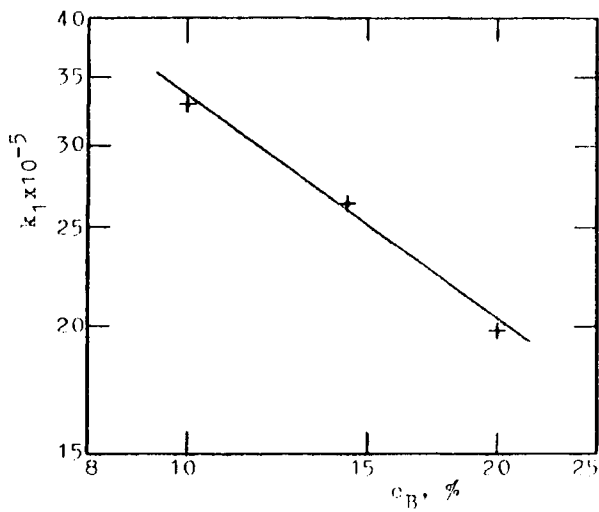


FIGURA 9.21. $k_1 \times 10^{-5}$ (valores determinados con la Figura 9.17) frente a c_B en papel doble logarítmico

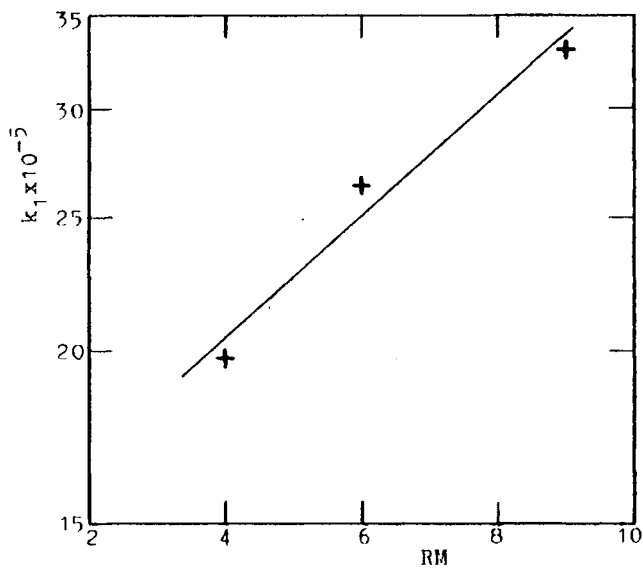


FIGURA 9.22. $k_1 \times 10^{-5}$ (valores determinados con la Figura 9.17) frente a RM en papel semilogarítmico

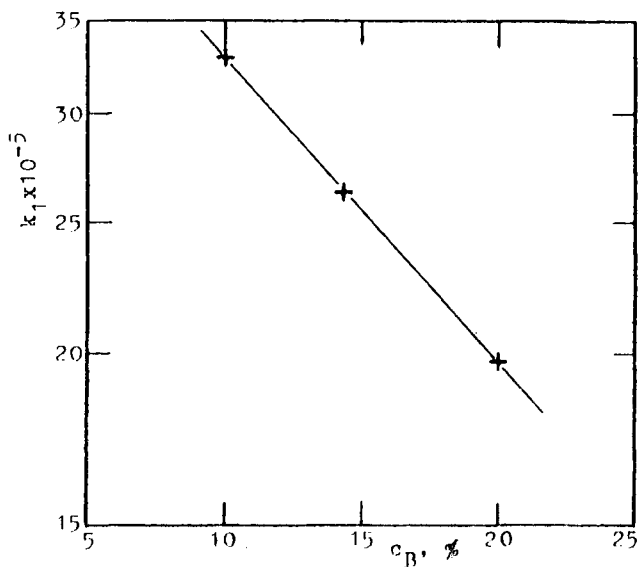


FIGURA 9.23. $k_1 \times 10^{-5}$ (valores determinados con la Figura 9.17) frente a c_B en papel semilogarítmico

$$k_1 \times 10^{-5} = 55,28 \times 10^{-0,0224cB}$$

Teniendo en cuenta esta expresión y el valor $k_2 = -3080$, η' puede expresarse mediante la fórmula

$$\eta' = 55,28 \times 10^{(5 - 3080/T - 0,0224cB)} \quad (88)$$

Esta ecuación se ha determinado a partir de los valores de η' calculados con $k' = 0,010$ (Tabla 9.12); esta cifra se basó a su vez en los resultados mostrados en la Tabla 9.11. Resultaba conveniente comprobar si algún otro valor próximo al anterior daría lugar a una ecuación más precisa. Se realizaron series de cálculos similares a las precedentes, partiendo de $k' = 9,9 \times 10^{-3}$ y $k' = 10,5 \times 10^{-3}$. Los resultados obtenidos en el primer caso fueron peores que con $k' = 0,010$, y tampoco fueron mejores con $k' = 10,5 \times 10^{-3}$. En resumen, la ecuación (88) y la (87), con $k' = 0,010$, son las que se han propuesto como definitivas. En el Apartado 6.3.8 se han discutido los errores asociados a las mismas.

Cuando se realizaron estos cálculos, por motivos profesionales no se disponía de una forma práctica de resolver el problema con ayuda de un ordenador. Por ello, todos los cálculos que se indican en este apéndice se efectuaron manualmente, mediante una calculadora electrónica. Sin embargo, en las páginas precedentes habrá podido apreciarse que no por ello se resiente la calidad de los diferentes cálculos y tanteos. Por el contrario, éstos se llevaron a cabo con un alto nivel de rigor.

En vista de los resultados obtenidos para la amina primaria, cabe afirmar que el tipo de ecuación propuesto y el método de cálculo seguido pueden ser aplicables en muchos casos; consecuentemente, dicha ecuación se presta a un empleo bastante general con notables posibilidades de éxito. Esto no podía saberse a priori, por lo que se ignoraba si valía la pena preparar un programa de cálculo, que tal vez no fuera utilizado de forma repetitiva. La discusión, detalles y resultados que se presentan pueden facilitar ahora la preparación y comprobación de un programa muy general para resolver problemas complejos como el presente.

9.11.2 DI-n-BUTILAMINA

Para obtener una ecuación empírica que permitiera calcular η_D en función de T, RM (o c_B) y M/F_{AB} , se siguió un procedimiento similar al indicado para la amina primaria. Sin embargo, se presentaron algunas particularidades, las cuales se discuten seguidamente.

Se empezó por efectuar algunas representaciones previas de ciertos valores de η_D en función de $1000/T$ en papel semilogarítmico. En primer lugar se representó el último valor experimental de η_D mostrado en cada una de las Figuras 6.32 a 6.43. En la Figura 9.24 puede observarse que, entre los puntos correspondientes a 290, 310 y 330°C, para cada relación molar podía trazarse una recta. Pero la pendiente de éstas no era idéntica, sino que parecía depender de la relación molar. Además, entre 330 y 350°C las líneas se curvaban; es decir, parecía que si se abarcara el intervalo completo de temperaturas investigado (290-350°C), $\log \eta_D$ no podría expresarse mediante una función lineal de $1/T$.

Estos dos hechos merecían un análisis más detallado, pues, de confirmarse, condicionarían en gran medida la ecuación que se trataba de obtener. En consecuencia, se efectuaron otras representaciones previas. Por una parte, se representaron los dos últimos valores experimentales de η_D reflejados en cada una de las Figuras 6.32 a 6.43 frente a $1000/T$ en papel semilogarítmico. En otra gráfica se efectuó una representación análoga con los valores de η_D correspondientes a $M/F_{AB} = 160 \text{ Kg/molKg/h}$ (extremo de las curvas de η_D dibujadas en las Figuras 6.32 a 6.43). Esta última gráfica se muestra en la Figura 9.25. En ambos casos, las líneas que se trazaron ajustándose a los diferentes puntos fueron similares a las de la Figura 9.24.

Por otro lado, se efectuaron otras representaciones similares, con los valores de η_D correspondientes a $M/F_{AB} = 100 \text{ Kg/molKg/h}$ y $M/F_{AB} = 60 \text{ Kg/molKg/h}$. También en estos dos casos, ajustándose a los diferentes puntos, se ob-

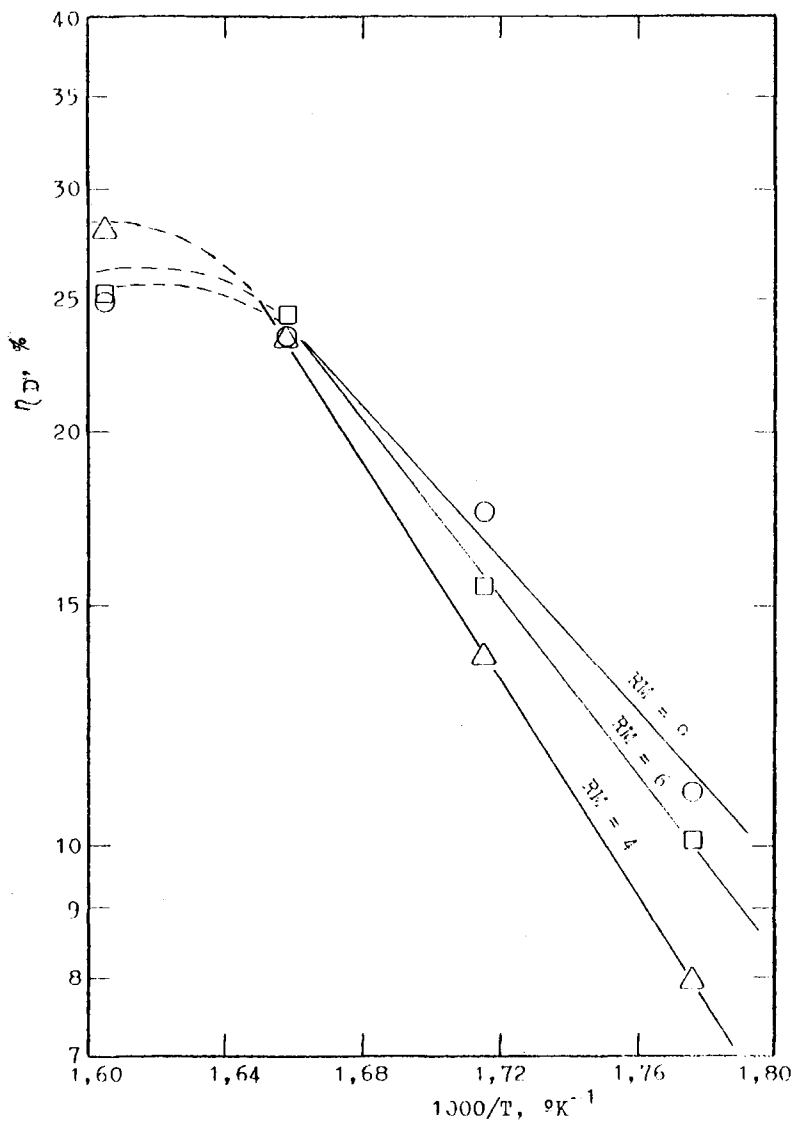


FIGURA 9.24. Ultimo valor experimental de η_D mostrado en cada una de las Figuras 6.32 a 6.43, frente a $1000/T$

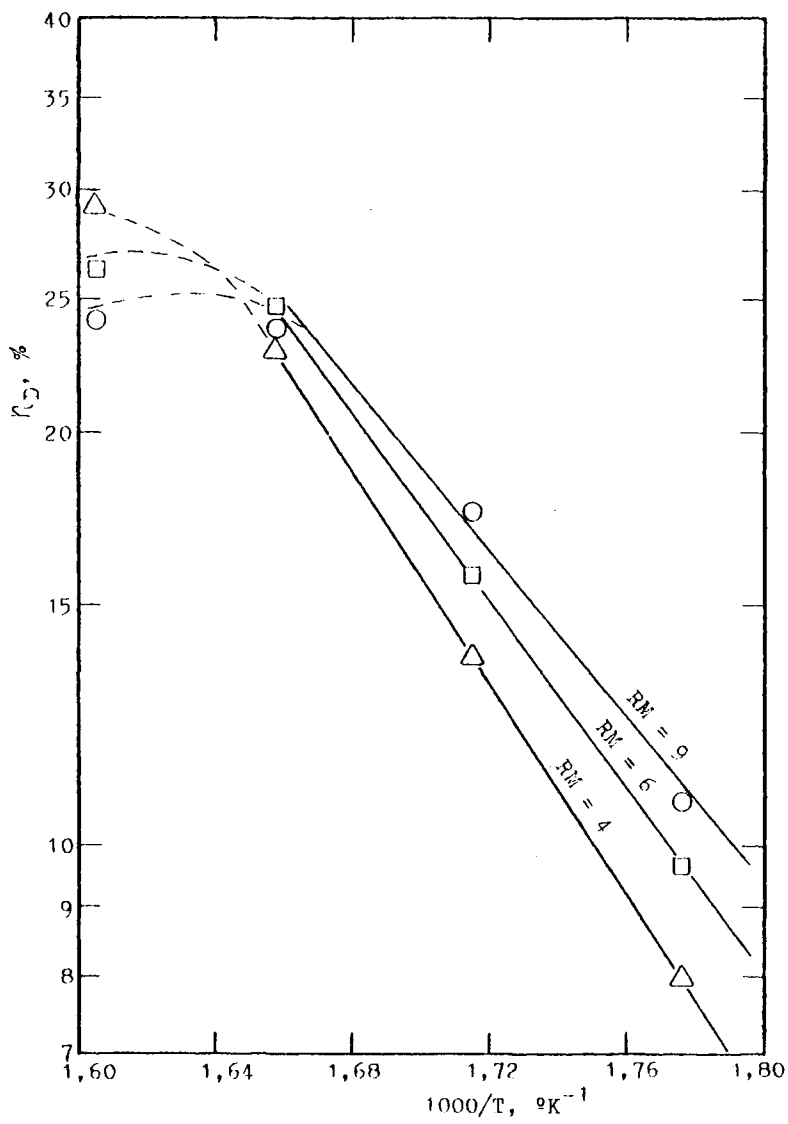


FIGURA 9.25. Rendimiento de di-n-butilamina correspondiente a $M/P_{AB} = 160 \text{ Kg/molKg/h}$ (determinado mediante las Figuras 6.32 a 6.43) frente a $1000/T$

tuvieron líneas en las que se podían distinguir dos partes: un tramo recto entre 290 y 330°C, cuya pendiente parecía depender de la relación molar, y un tramo curvo entre 330 y 350°C. Sin embargo, conviene matizar que, para $M/F_{AB} = 60$ Kg/molKg/h, ambas características eran menos pronunciadas que en los otros casos analizados.

Dichas particularidades pueden deberse a que el proceso de formación de la amina secundaria no está determinado por una sola reacción, y es más complejo que el de la amina primaria. De hecho, y aunque ello no constituye una prueba, para la velocidad neta de formación de la amina secundaria se obtuvo la ecuación teórica (68), más complicada que la (67), obtenida para la amina primaria. Si, efectivamente, las diferentes aminas se forman como resultado de varias reacciones, en la medida en que aumente el número de éstas, o el número de términos aditivos y sustractivos en las ecuaciones de la velocidad neta de formación, y ninguno de éstos efectos domine sobre los demás, tanto más difícil será que una suma algebraica de términos complicados pueda expresarse como un producto de factores sencillos. Este argumento podría constituir la base de una posible explicación de las particularidades de las gráficas mencionadas anteriormente.

Los tramos curvos obtenidos entre 330 y 350°C en las diversas representaciones gráficas pueden interpretarse en el sentido de que k_2 depende de la temperatura. Esta dependencia podría expresarse matemáticamente, pero en tal caso resultaría una ecuación bastante complicada. A fin de obtener una ecuación más sencilla, era preferible omitir dicho tramo y deducir una ecuación aplicable entre 290 y 330°C. Con toda probabilidad, este intervalo de temperatura es el que puede tener mayor interés, debido al gran aumento del rendimiento de butenos para temperaturas superiores a 330°C.

En cuanto a las pendientes de las rectas mencionadas, ya se ha indicado que parecían depender de la relación molar, aunque en algunas de las representaciones preliminares que se efectuaron diferían poco entre sí. Se pensó que,

incluyendo el posible efecto de la relación molar sobre dichas pendientes, tal vez los valores de k' que se calcularían posteriormente fluctuarían menos que los determinados al deducir la ecuación correspondiente a la amina primaria. Consecuentemente, y tratándose de obtener una ecuación empírica, cabía esperar que la precisión de ésta sería mayor si se incluía la aparente influencia de la relación molar sobre la pendiente de dichas rectas.

De acuerdo con cuanto antecede, se determinaron las ecuaciones de las rectas dibujadas en la Figura 9.25, y se obtuvieron los siguientes valores de k_1 y k_2 :

<u>RM</u>	<u>k_1</u>	<u>k_2</u>
4	$58,6 \times 10^6$	-3865
6	$10,9 \times 10^6$	-3404
9	$2,56 \times 10^6$	-3018

Estos valores de k_1 y k_2 se representaron frente a c_B y frente a RM en papel milimetrado, semilogarítmico y doble logarítmico. De entre estas representaciones gráficas se seleccionó la de k_1 frente a c_B en papel semilogarítmico y la de k_2 frente a c_B en papel milimetrado. En las Figuras 9.26 y 9.27 se muestran dichas gráficas con las correspondientes rectas, a las que corresponden las ecuaciones

$$k_1 = 1,14 \times 10^{(5 + 0,136c_B)}$$

$$k_2 = -(2190 + 84,2c_B)$$

Sustituyendo estas expresiones en la ecuación

$$\eta = k_1 \times 10^{k_2/T}$$

se obtiene

$$\eta = 1,14 \times 10^{(5 + 0,136c_B - (2190 + 84,2c_B)/T)}$$

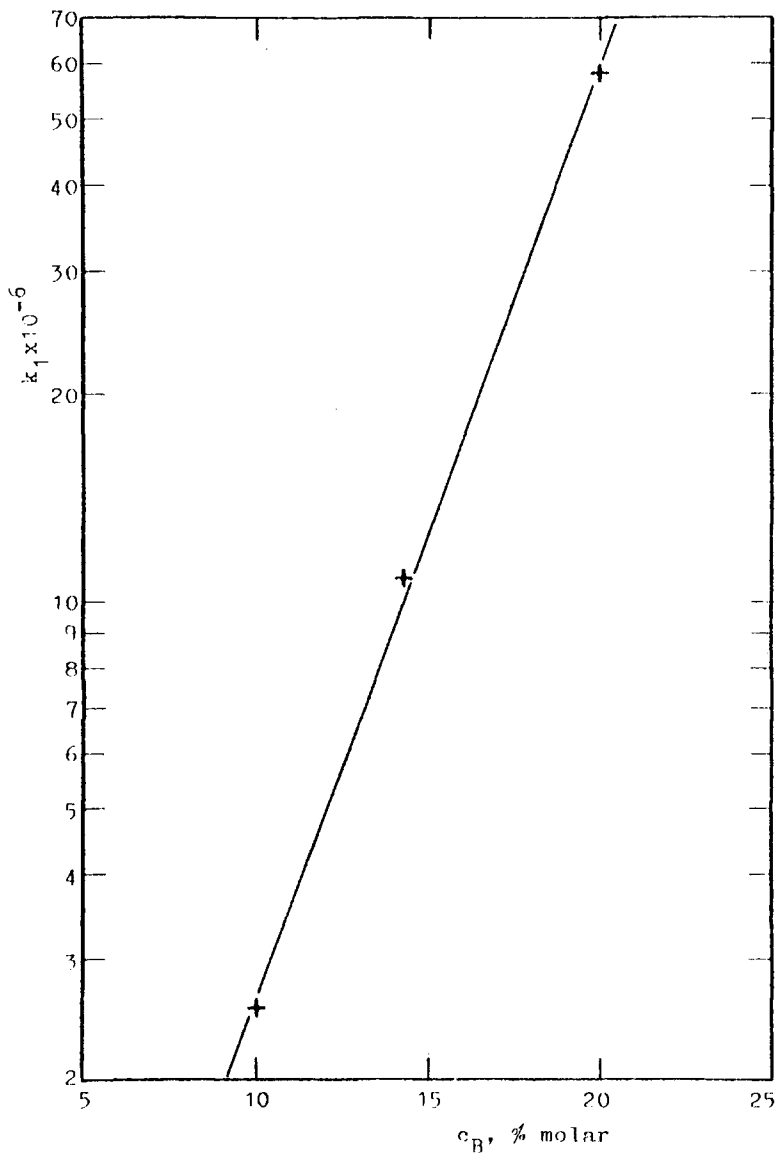


FIGURA 9.26. Valores de k_1 determinados a partir de la Figura 9.25, en función de c_B

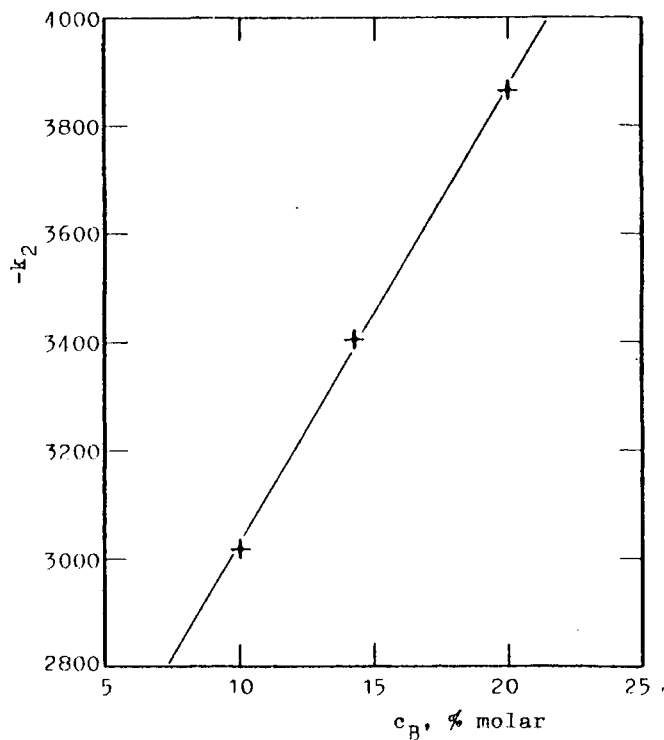


FIGURA 9.27. Valores de k_2 determinados a partir de la Figura 9.25, en función de c_B

Esta última ecuación se ha obtenido a partir de la Figura 9.25, por lo que permite calcular los valores de η_D correspondientes a 290-330°C y $M/P_{AB} = 160 \text{ Kg/molKg/h}$. Ahora bien, lo que realmente interesa determinar son los valores de η' y k' , y ambos han de averiguarse por tanteos. En la secuencia de cálculos seguida para la di-n-butilamina, como punto de partida de dichos tanteos, se ha supuesto que η' es ligeramente superior a los respectivos valores de η_D calculados con la ecuación anterior. En resumen, se partió de la siguiente ecuación preliminar de η' :

$$\eta' = 1,16 \times 10^{(5 + 0,136c_B - (2190 + 84,2c_B)/T)} \quad (93)$$

TABLA 9.14

VALORES INICIALES DE η' PARA LA DI-n-BUTILAMINA, CALCULADOS
CON LA ECUACION $\eta' = 1,16 \times 10^{-5} + 0,136c_B - (2190 + 84,2c_B)/T$

<u>RM</u>	<u>Temperatura de reacción, °C</u>		
	<u>290</u>	<u>310</u>	<u>330</u>
4	8,0	13,8	23,0
6	9,6	15,5	24,1
9	11,0	16,8	25,0

En la Tabla 9.14 se muestran los valores preliminares de η' para la di-n-butilamina calculados con la ecuación (93). A partir de las cifras reflejadas en dicha tabla se determinaron los respectivos valores óptimos de k' . Estos se averiguaron utilizando dos criterios; uno de ellos consistió en identificar el valor de k' para el cual era mínima la suma de los valores absolutos de las desviaciones relativas entre los rendimientos experimentales y los calculados en cada caso; el otro criterio consistió en localizar el valor de k' para el cual la mayor de las desviaciones relativas entre los rendimientos experimentales y los calculados presentaba el menor valor posible. Consecuentemente, se obtuvieron dos series de valores de k' , que se resumen en la Tabla 9.15.

Al igual que en la Tabla 9.11, en la Tabla 9.15 no se observa una tendencia que permita relacionar k' con la temperatura y/o la relación molar. Por ello, en los cálculos siguientes se empleó la media aritmética de los valores indicados en dicha tabla, que asciende a $8,1 \times 10^{-3}$. Partiendo de esta cifra redondeada, es decir, adoptando $k' = 0,008$ independientemente de la temperatura y la relación molar, se procedió a la inversa y se determinaron los correspondientes valores de η' .

TABLA 9.15

VALORES DE $k' \times 10^3$ PARA LA DI-n-BUTILAMINA, CALCULADOS
MEDIANTE LA ECUACION $\eta = \eta' (1 - 10^{-k' M / F_{AB}})$, CON LOS
CORRESPONDIENTES VALORES DE η' INDICADOS EN LA TABLA 9.14

	<u>Temperatura de reacción, °C</u>		
<u>RM</u>	<u>290</u>	<u>310</u>	<u>330</u>
4	8,0-8,8	8,5-9,6	6,8-7,8
6	7,9-8,0	7,8-8,8	7,6-8,5
9	7,6-6,8	8,0-9,3	8,2-8,1

Nota

De los dos valores de k' indicados en cada caso, al primero corresponde el valor mínimo del mayor de los errores relativos de los rendimientos calculados respecto de los rendimientos experimentales; al segundo valor de k' corresponde el valor mínimo de la suma de los valores absolutos de los diferentes errores (o desviaciones) relativos, incluyendo en dicha suma el conjunto de puntos experimentales asociados a cada curva.

En estos cálculos se usaron también los dos criterios de error aludidos anteriormente. Los resultados de los mismos se resumen en las Tablas 9.16 y 9.17. Los valores reflejados en la primera de estas tablas fueron determinados haciendo mínima la suma de los valores absolutos de los errores relativos. En la segunda de dichas tablas figuran los valores de η' calculados con el otro criterio de error mencionado.

TABLA 9.16

VALORES DE η' PARA LA DI-n-BUTILAMINA, CALCULADOS MEDIANTE

LA ECUACION $\eta = \eta'(1 - 10^{-k'M/F_{AB}})$, CON $k' = 0,008$ Y EL

CRITERIO $\sum |(\eta_{\text{calc}} - \eta_{\text{exp}})/\eta_{\text{calc}}| = \text{Mínimo}$

	<u>Temperatura de reacción, °C</u>		
<u>RM</u>	<u>290</u>	<u>310</u>	<u>330</u>
4	8,45	14,61	23,22
6	9,57	16,41	25,78
9	9,98	18,67	25,28

TABLA 9.17

VALORES DE η' PARA LA DI-n-BUTILAMINA, CALCULADOS MEDIANTE

LA ECUACION $\eta = \eta'(1 - 10^{-k'M/F_{AB}})$, CON $k' = 0,008$ Y EL

CRITERIO Mayor valor de $|(\eta_{\text{calc}} - \eta_{\text{exp}})/\eta_{\text{calc}}| = \text{Mínimo}$

	<u>Temperatura de reacción, °C</u>		
<u>RM</u>	<u>290</u>	<u>310</u>	<u>330</u>
4	7,96	14,28	21,20
6	9,51	15,15	23,60
9	10,74	16,79	25,46

De las cifras indicadas en dichas tablas, algunos pares de valores comparables entre sí difieren muy poco, pero en otros casos las diferencias son apreciables. Podían haberse seleccionado todos los valores de la primera tabla, sin más, o bien la media aritmética de los diferentes pares de valores de ambas tablas; pero se prefirió considerar otro elemento de juicio.

Evidentemente, hasta el momento sólo han intervenido los errores o desviaciones de η_{calc} respecto de η_{exp} , y no se han tenido en cuenta las curvas experimentales. Pero era conveniente comparar estas últimas con las curvas calculadas para $k' = 0,008$ y las dos series de valores de η' reflejadas en las Tablas 9.16 y 9.17. En la mayoría de los casos, las curvas calculadas a partir de la Tabla 9.16 se desviaban menos de las curvas experimentales que las calculadas mediante la Tabla 9.17. Hubo dos excepciones: para $t = 290^{\circ}\text{C}$ y $\text{RM} = 9$, era preferible el valor de η' que figura en la Tabla 9.17; para $t = 330^{\circ}\text{C}$ y $\text{RM} = 9$, con ambos valores de η' se obtenían desviaciones comparables, y se tomó la media aritmética de los mismos.

En resumen, considerando los errores o desviaciones respecto de los rendimientos experimentales, para cada temperatura y relación molar se determinaron dos valores de η' ; de entre éstos, se seleccionó el valor que originaba menores desviaciones entre la correspondiente curva calculada con $k' = 0,008$ y la experimental, excepto para $t = 330^{\circ}\text{C}$ y $\text{RM} = 9$; en este caso, ambos valores resultaban equiparables y, aunque podría haberse tomado cualquiera de ellos, pareció más equilibrado adoptar su valor medio. En la Tabla 9.18 se muestran los valores de η' finalmente seleccionados en esta etapa de los cálculos. En la Figura 9.28 se han representado estos mismos valores frente a $1000/T$ en papel semilogarítmico.

Resulta ahora oportuno comentar algunos aspectos generales relacionados con esta última figura. Partiendo de los valores de η' indicados en la Tabla 9.14 (alineados según rectas no paralelas en la representación semilogarítmica).

TABLA 9.18

VALORES DE η' SELECCIONADOS, TENIENDO EN CUENTA LAS
DESVIACIONES ENTRE LAS CURVAS EXPERIMENTALES Y LAS
CURVAS CALCULADAS CON $k' = 0,008$

	<u>Temperatura de reacción, °C</u>		
<u>RM</u>	<u>290</u>	<u>310</u>	<u>330</u>
4	8,45	14,61	23,22
6	9,57	16,41	25,78
9	10,74	18,67	25,37

ca empleada), se obtuvieron valores de k' comprendidos entre límites relativamente amplios (Tabla 9.15). Ahora bien, con la media de estas cifras (0,008), los nuevos valores de η' averiguados pueden relacionarse con $1/T$ mediante rectas paralelas en papel semilogarítmico (Figura 9.28). Ciertamente, en la Figura 9.25 también pudieron haberse trazado rectas paralelas; pero la Figura 9.24 y otras gráficas similares, al igual que la Figura 9.25, mostraban desviaciones bastante manifiestas respecto del paralelismo; por ello, podía parecer excesivamente forzado el dirigir a priori las rectas según un paralelismo bastante contradictorio con la evidencia experimental inicialmente disponible o, al menos, en ausencia de otra información, bastante discutible. Además, había una posibilidad de que, partiendo de rectas no paralelas, los correspondientes valores de k' fluctuaran entre límites próximos. Pero, al comprobar a posteriori que no se cumplían estas expectativas, se consideró poco probable que dichas rectas no fueran paralelas.

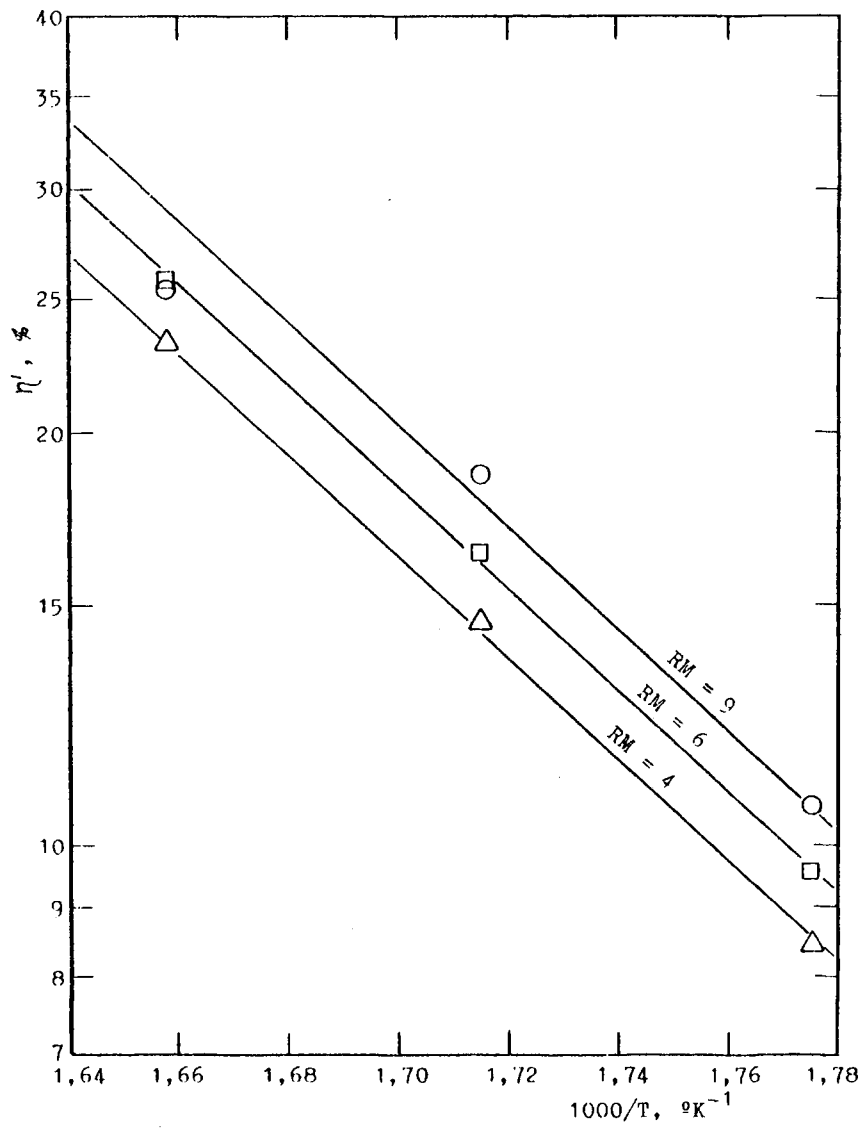


FIGURA 9.28. Valores de η' indicados en la Tabla 9.18 (basados en $k' = 0,008$) frente a $1000/T$

Por otro lado, en la Figura 9.28 puede apreciarse que las paralelas trazadas se ajustan razonablemente bien a los respectivos puntos, entre 290 y 330°C, para RM = 4 y RM = 6. En consecuencia, aunque para RM = 9 uno de los puntos se desvía bastante de la correspondiente recta, se decidió efectuar una nueva serie de cálculos partiendo de dicha figura.

Antes de describir estos nuevos cálculos conviene mencionar que, con $k' = 0,008$, también se determinaron los correspondientes valores de η' para 350°C y las tres relaciones molares. Se representaron todos los puntos en una figura similar a la 9.28, y se observó que las líneas trazadas ajustándose a aquéllos seguían curvándose entre 330 y 350°C, como en la Figura 9.25. Quedó, pues, confirmada la conveniencia de reducir el intervalo de temperatura de la ecuación que se trataba de establecer al comprendido entre 290 y 330°C. Consecuentemente, en la Figura 9.28 sólo se muestra este intervalo y, por el mismo motivo, se consideró innecesario incluir en la Tabla 9.18 los valores de η' determinados para 350°C.

A las rectas trazadas en la Figura 9.28 corresponden los siguientes valores de k_1 y k_2 :

<u>RM</u>	<u>k_1</u>	<u>k_2</u>
4	$3,10 \times 10^7$	-3695
6	$3,48 \times 10^7$	-3695
9	$3,88 \times 10^7$	-3695

En la Figura 9.29 se han representado estos tres valores de k_1 en función de c_B en papel semilogarítmico. Entre los respectivos puntos se ha trazado una recta, cuya ecuación es

$$k_1 \times 10^{-7} = 4,84 \times 10^{-0,0098c_B}$$

Teniendo en cuenta esta expresión y el valor de k_2 determinado anteriormente, resulta la fórmula

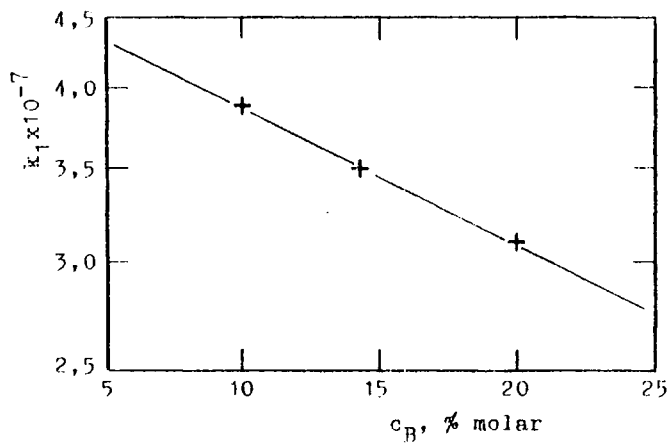


FIGURA 9.29. Valores de k_1 (determinados a partir de la Figura 9.28) frente a c_B , en papel semilogarítmico

$$\eta' = 4,84 \times 10^{(7 - 3695/T - 0,0098c_B)} \quad (94)$$

En la Tabla 9.19 se indican los nuevos valores de η' calculados con esta ecuación. A partir de éstos se determinaron los correspondientes valores de k' , los cuales se resumen en la Tabla 9.20. Al igual que en la Tabla 9.15, en ella se muestran los dos grupos de valores calculados con los dos criterios de error empleados.

La media aritmética de los valores de k' reflejados en la Tabla 9.20 asciende a 0,0076. Utilizando esta cifra y los valores de η' definidos por la ecuación (94), resultaban valores excesivos para las máximas desviaciones o errores relativos de las curvas calculadas en que éstos eran mayores.

Para remediar esta situación, podía haberse determinado otra ecuación similar a la (94), partiendo de $k' =$

TABLA 9.19

VALORES DE η' PARA LA DI-n-BUTILAMINA, CALCULADOS

MEDIANTE LA ECUACION $\eta' = 4.84 \times 10^{(7 - 0,0098c_B - 3695/T)}$

<u>RM</u>	<u>Temperatura de reacción, °C</u>		
	<u>290</u>	<u>310</u>	<u>330</u>
4	8,463	14,209	23,050
6	9,628	16,165	26,223
9	10,606	17,806	28,885

= 0,0076, por el procedimiento anterior. Sin embargo, analizando las diversas desviaciones o errores, se observó que podía lograrse el mismo objetivo variando ligeramente la posición de las rectas trazadas en la Figura 9.28. Se estimó que este camino conduciría a una ecuación aceptable con menos esfuerzo y, consecuentemente, se averiguaron los parámetros de otras tres paralelas un poco desplazadas respecto de las anteriores. Para estas nuevas rectas se obtuvieron los siguientes valores de k_1 y k_2 :

<u>RM</u>	<u>k_1</u>	<u>k_2</u>
4	$1,77 \times 10^7$	-3550
6	$1,96 \times 10^7$	-3550
9	$2,19 \times 10^7$	-3550

Al representar estos tres valores de k_1 frente a c_B en papel semilogarítmico, los puntos quedaban prácticamente alineados según una recta. Se obtuvo así la siguiente relación lineal entre $\log k_1$ y c_B :

$$\log k_1 \times 10^{-7} = \log 2,71 - 0,0095c_B$$

TABLA 9.20

VALORES DE $k' \times 10^3$ PARA LA DI-n-BUTILAMINA, CALCULADOS
MEDIANTE LA ECUACION $\eta = \eta'(1 - 10^{-k'M/FAB})$, CON LOS
CORRESPONDIENTES VALORES DE η' INDICADOS EN LA TABLA 9.19

RM	Temperatura de reacción, °C		
	290	310	330
4	7,29-7,94	8,07-9,04	6,79-7,82
6	7,77-7,82	7,25-8,45	6,62-7,56
9	8,23-7,26	7,45-8,38	6,27-6,90

Nota

Los primeros valores de k' indicados en cada columna se han determinado de forma que el mayor de los errores relativos de los rendimientos calculados respecto de los rendimientos experimentales presentara el menor valor posible; a los segundos valores de k' corresponde el valor mínimo de la suma de los valores absolutos de los diferentes errores relativos respecto de los rendimientos experimentales

es decir,

$$k_1 = 2,71 \times 10^7 - 0,0095c_B$$

Sustituyendo esta expresión de k_1 y el valor $k_2 = -3550$ en la ecuación

$$\eta' = k_1 10^{k_2/T} \quad (83)$$

se obtiene finalmente

$$\eta' = 2,71 \times 10^{(7 - 3550/T - 0,0095c_B)} \quad (92)$$

En la Tabla 9.21 se muestran los valores de η' calculados mediante esta última ecuación. Dicha tabla constituye el punto de partida de la etapa final de los cálculos.

TABLA 9.21

VALORES DE η' PARA LA DI-n-BUTILAMINA, CALCULADOS

MEDIANTE LA ECUACION $\eta' = 2,71 \times 10^{(7 - 3550/T - 0,0095c_B)}$

<u>RM</u>	<u>Temperatura de reacción, °C</u>		
	<u>290</u>	<u>310</u>	<u>330</u>
4	8,692	14,300	22,762
6	9,850	16,204	25,792
9	10,818	17,797	28,327

Con cada uno de los valores de η' reflejados en la Tabla 9.21, se averiguaron los valores de η_{calc} comparables con los respectivos valores de η_{exp} , para cada uno de los valores de k' indicados en la primera fila de la Tabla 9.22. En cada caso, se determinó el valor absoluto del cociente $(\eta_{calc} - \eta_{exp})/\eta_{calc}$; asimismo, con cada valor de k' se averiguó el valor medio de este cociente, para cada grupo de valores de η calculados con el de η' correspondiente a las diversas temperaturas y relaciones molares. En la Tabla 9.22 se muestra el resumen detallado de todas estas desviaciones o errores medios; asimismo, en la última fila de esta tabla figura también la media general del conjunto de grupos de errores relativos calculados con cada valor de k' ; en ella puede observarse que la menor de estas últimas medias corresponde a un valor de k' comprendido entre 0,0073 y 0,0074.

TABLA 9.22

ERRORES RELATIVOS MEDIOS, RESPECTO DE LOS RENDIMIENTOS
EXPERIMENTALES, DE LOS VALORES CALCULADOS CON LA ECUACION
 $\eta = 2,71 \times 10^{(7 - 3550/T - 0,0095c_B)}$ Y DIVERSOS VALORES DE k'

t, °C	RM	Valores de $k' \times 10^3$						
		8,0	7,8	7,6	7,4	7,3	7,2	7,0
		<u>Error relativo medio, %</u>						
290	4	7,06	6,61	6,14	5,64	5,38	5,20	5,10
	6	8,16	7,91	7,64	7,35	7,21	7,14	7,18
	9	6,73	6,16	5,54	4,90	4,56	4,22	3,91
310	4	5,39	5,55	5,82	6,32	6,58	6,85	7,77
	6	6,10	6,12	6,14	6,24	6,51	6,79	7,38
	9	8,54	8,91	9,43	10,25	10,68	11,13	12,06
330	4	7,45	7,60	7,93	8,28	8,47	8,67	9,44
	6	6,32	5,98	6,07	6,42	6,69	7,09	7,93
	9	10,39	9,21	7,96	6,62	5,93	5,21	4,67
Media general		7,35	7,12	6,96	6,89	6,89	6,92	7,27

Tal como se ha dicho, para calcular los errores indicados en la Tabla 9.22 se tomaron como referencia los rendimientos de los puntos experimentales. Posteriormente, se compararon las diferentes curvas calculadas con las respectivas curvas experimentales, y se comprobó que los errores relativos máximos serían menores adoptando 0,0073 para k' , y no 0,0074 u otra cifra intermedia entre ambas; asimismo, se observó que con otros valores inferiores a 0,0073 no se obtendrían mejores resultados. Consecuentemente, se propone como ecuación final la (85) con $k' = 0,0073$, es decir,

$$\eta = \eta' (1 - 10^{-0,0073M/P_{AB}}) \quad (91)$$

donde η' viene definida por la expresión (92):

$$\eta' = 2,71 \times 10^{(7 - 3550/T - 0,0095c_B)} \quad (92)$$

En el Apartado 6.3.8 se han presentado los correspondientes errores relativos, máximos y medios, respecto de los rendimientos experimentales. Asimismo, en dicho apartado se han indicado los diferentes errores relativos máximos de los rendimientos calculados, respecto de los determinados mediante las curvas experimentales. En la Tabla 6.5 puede observarse que el mayor de estos errores relativos máximos asciende a 9.2%.

9.11.3 TRI-n-BUTILAMINA

Al igual que en el apartado precedente, se inició el procedimiento previsto efectuando algunas representaciones gráficas de η_T en función de $1000/T$ en papel semilogarítmico. En primer lugar, se representó el último valor experimental de η_T mostrado en cada una de las Figuras 6.32 a 6.43. Como en la di-n-butilamina, en una segunda gráfica se representaron los dos últimos valores experimentales de η_T reflejados en cada una de las figuras anteriormente mencionadas; asimismo, en una tercera gráfica similar se representaron los valores de η_T correspondientes a $M/F_{AB} = 160$ Kg/molKg/h. En los tres casos se obtuvieron curvas análogas. En la Figura 9.30 se muestra la tercera de las representaciones gráficas mencionadas.

Según puede observarse, las líneas trazadas en dicha figura son semejantes a las de la Figura 9.25, referente a la di-n-butilamina. Cabe destacar que las peculiaridades mencionadas en el apartado anterior se presentan ahora mucho más acusadas. En este caso, el tramo curvo correspondiente a $RM = 9$ parece comenzar a una temperatura próxima a 310°C , antes que en la Figura 9.25; además, las curvas trazadas en la Figura 9.30 son mucho más pronunciadas que las de la Figura 9.25.

Partiendo de la Figura 9.30, podría haberse aplicado un método similar al empleado para las aminas primaria y secundaria: los tramos rectos no paralelos de la Figura 9.30 habrían permitido estimar los valores preliminares de η' para la amina terciaria; también pudieron haber sido estimados tales valores preliminares trazando en dicha figura nuevas rectas paralelas, entre 290 y 330°C .

Sin embargo, resulta evidente la gran dispersión de los puntos representados en la Figura 9.30 para $RM = 9$, respecto de cualquier recta que se trace entre ellos. La experiencia de los cálculos efectuados para las otras aminas permitía asegurar que, con este punto de partida, los

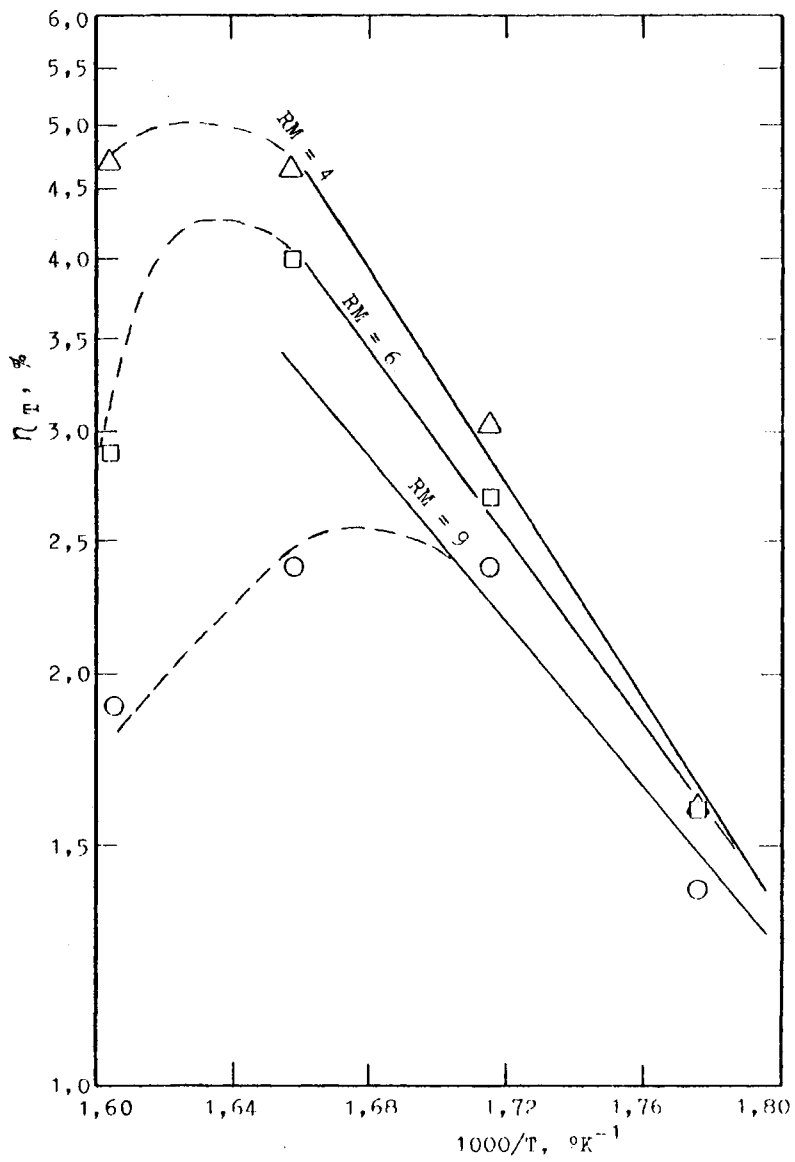


FIGURA 9.30. Rendimiento de tri-n-butilamina correspondiente a $M/F_{AB} = 160 \text{ Kg/molKg/h}$ (determinado mediante las Figuras 6.32 a 6.43) frente a $1000/T$

correspondientes lanteos serían tan laboriosos como los anteriores, o más; pero, a pesar de ello y debido a la citada dispersión, aunque se limitaran las temperaturas a 290-330°C, resultaría una ecuación de η_T afectada por grandes errores para $RM = 9$.

Por otra parte, cabía pensar que tal vez fuera posible correlacionar η_T con los respectivos valores de η_M , η_D o $\eta_M + \eta_D$ calculados mediante las ecuaciones obtenidas anteriormente. De lograrse esta correlación, previsiblemente también estaría afectada por un elevado error relativo para $RM = 9$, debido a la mencionada dispersión. Sin embargo, dada la pequeña magnitud de η_T , dicho error relativo implicaría una desviación absoluta de escasa significación.

En resumen, se consideró interesante explorar esta nueva vía, pues de una forma relativamente simple parecía ofrecer una posibilidad de lograr una ecuación para η_T tan satisfactoria como la que pudiera obtenerse utilizando el método seguido con anterioridad. A continuación se describe el procedimiento empleado para establecer una ecuación que permite calcular los rendimientos de la tri-n-butilamina.

En primer lugar, se calcularon los diferentes valores del cociente $\eta_{Tgraf}/\eta_{Dcalc}$ correspondiente a siete valores de la relación M/F_{AB} comprendidos entre 10 y 160 Kg/molKg/h. En dicho cociente, η_{Tgraf} representa el valor de η_T determinado gráficamente mediante las Figuras 6.32 a 6.43, y η_{Dcalc} representa el respectivo valor de η_D calculado mediante la ecuación (91). Dichos cálculos se efectuaron para cada uno de los nueve pares de valores correspondientes a 290, 310 y 330°C y las tres relaciones molares. Para cada una de estas combinaciones de valores de t y RM se averiguó la media aritmética de los siete cocientes calculados, y se seleccionaron los valores extremos. En la Tabla 9.23 se resumen los resultados obtenidos.

Antes de seguir adelante, se efectuó una evaluación preliminar de las posibilidades de éxito del procedi-

TABLA 9.23

VALORES CALCULADOS DEL COCIENTE $\eta_{Tgraf}/\eta_{Dcalc}$

<u>RM</u>		<u>Temperatura de reacción, °C</u>		
		<u>290</u>	<u>310</u>	<u>330</u>
4	Valor menor	0,181	0,217	0,199
	" mayor	0,206	0,238	0,218
	" medio	0,196	0,228	0,212
6	Valor menor	0,164	0,179	0,167
	" mayor	0,177	0,187	0,182
	" medio	0,172	0,182	0,176
9	Valor menor	0,137	0,144	0,088
	" mayor	0,147	0,155	0,133
	" medio	0,139	0,147	0,113

miento indicado. Para ello, se determinaron los valores de la relación

$$\frac{\text{Cociente mayor} - \text{Cociente menor}}{\text{Valor medio del cociente}}$$

siendo los cocientes indicados en esta fracción los respectivos valores mayor, menor y medio que figuran en la tabla anterior. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.24.

Las cifras indicadas en esta última tabla proporcionan una medida de la desviación máxima entre los valores extremos, expresadas en términos relativos respecto del cociente medio en cada caso.

Debe mencionarse que los valores calculados de $\eta_{Tgraf}/\eta_{Dcalc}$ para los distintos valores de M/P_{AB} variaban

TABLA 9.24

VALORES DE LA RELACION $\frac{\text{Cociente mayor} - \text{Cociente menor}}{\text{Valor medio del cociente}}$

CALCULADOS A PARTIR DE LA TABLA 9.23

RM	Temperatura de reacción, °C		
	290	310	330
4	12,8%	9,2%	9,0%
6	7,6%	4,4%	8,5%
9	3,6%	7,5%	40,2%

de forma irregular. No se observó ninguna tendencia que permitiera relacionar $\eta_{\text{Tgraf}}/\eta_{\text{Dcalc}}$ con M/F_{AB} mediante una correlación general válida en todos los casos. Para algunos pares de valores de t y RM, dicho cociente disminuía con M/F_{AB} , para otros aumentaba y para otros se mantenía sensiblemente constante; en ocasiones, primero aumentaba, presentaba un máximo y después disminuía, y otras veces parecía existir un mínimo; además, en todos los casos se superponían fluctuaciones a las tendencias apuntadas.

Por ello, en un intento de sistematizar los resultados obtenidos, se consideraron como representativos los diferentes valores medios reflejados en la Tabla 9.23. Supóngase provisionalmente que, para los diferentes pares de valores de t y RM, se adoptan dichos cocientes como constantes, independientes de M/F_{AB} . En tal caso, los valores de η_p podrían calcularse multiplicando η_p por el respectivo cociente medio. Los valores de η_p así calculados estarían afectados por un error relativo máximo que, en primera aproximación y por término medio, sería del orden de la mitad de las cifras reflejadas en la Tabla 9.24.

Si se examina dicha tabla, puede observarse que tales errores (6,4% para $t = 290^{\circ}\text{C}$ y $\text{RM} = 4$; 2,2% para $t = 310^{\circ}\text{C}$ y $\text{RM} = 6$; etc.) serían plenamente aceptables. Sólo resultarían excesivos para 330°C y $\text{RM} = 9$ (del orden del 20% en principio), pero ya se ha discutido anteriormente la dificultad o imposibilidad práctica de ajustar los datos para $\text{RM} = 9$, y es previsible que no pueda lograrse un ajuste empírico perfecto en amplios intervalos de valores de t y RM . Teniendo en cuenta la complejidad del sistema reaccionante y las consideraciones discutidas con anterioridad, las perspectivas que ofrecía este método -con altos errores relativos sólo para $t = 330^{\circ}\text{C}$ y $\text{RM} = 9$ - se consideraron favorables.

Una vez comprobado que esta vía era prometedora, se trató de relacionar los cocientes medios indicados en la Tabla 9.23 con la temperatura de reacción y la relación molar. La representación gráfica de dichos cocientes medios en función de la temperatura mostró claramente que entre los diferentes puntos podían trazarse tres curvas aplanadas, una para cada relación molar, que presentaban máximos suaves para 310°C . Esta circunstancia puede observarse perfectamente, examinando la Tabla 9.23, sin necesidad de la mencionada representación gráfica. En dicha tabla también puede observarse que, para cada relación molar, los diferentes cocientes medios varían poco con la temperatura (indicación de escasa curvatura).

Ahora bien, no era ortodoxo pretender ajustar una parábola de segundo grado (con tres constantes) partiendo solamente de tres puntos para cada curva. En todo caso, dichos puntos debían correlacionarse mediante rectas. Pero, dada la disposición de los puntos en la gráfica, dichas rectas podían ser perfectamente paralelas horizontales; además, éstas podían definirse simplemente, en este caso, como aquéllas cuya ordenada (constante) fuera la media aritmética de los respectivos cocientes medios. Dichas medias aritméticas no diferían mucho de los correspondientes cocientes.

Todo lo anterior indicaba que la temperatura no tenía gran efecto sobre el cociente η_p/η_D , y que el efecto de la temperatura de reacción sobre η_p era similar al que dicha variable ejercía sobre η_D . Por el contrario, la simple inspección de la Tabla 9.23 permite asegurar que la influencia de la relación molar sobre el cociente η_p/η_D es más significativa.

Se procedió, pues, a representar los valores medios de los cocientes $\eta_{pgraf}/\eta_{Dcalc}$ frente a c_B , concentración de n-butanol en la mezcla alimentada al reactor. Se consideró la posibilidad de representar solamente las tres medias aritméticas citadas anteriormente; pero se pensó que se tendrían más elementos de juicio para trazar la recta entre los puntos, si se incluían los nueve cocientes medios indicados en la Tabla 9.23. Se efectuaron representaciones gráficas en papel milimetrado, doble logarítmico y semilogarítmico. En los tres casos, las desviaciones entre la recta trazada y los puntos eran bastante considerables, pues esta circunstancia quedó reflejada en toda su magnitud al haber representado los nueve puntos, en vez de reducir éstos a tres mediante las respectivas medias aritméticas.

La representación semilogarítmica presentaba una clara ventaja frente a las demás: al combinar la ecuación de la correspondiente recta con la (91) -la cual permite calcular η_D mediante una expresión exponencial- se obtendría para η_p otra ecuación análoga. Sin embargo, mediante un análisis numérico aproximado, se averiguó que la gráfica doble logarítmica conducía a una ecuación para η_p más ventajosa desde otro punto de vista: se observó que el mayor de los errores relativos de los valores de η_p calculados con esta última ecuación, sería inferior al asociado con las ecuaciones de η_p que podían establecerse mediante los otros tipos de gráficas. En consecuencia, se seleccionó la representación doble logarítmica como punto de partida de la ecuación finalmente propuesta para η_m .

En la Figura 9.31 se muestra dicha representación, así como la recta trazada entre los diferentes puntos. Si

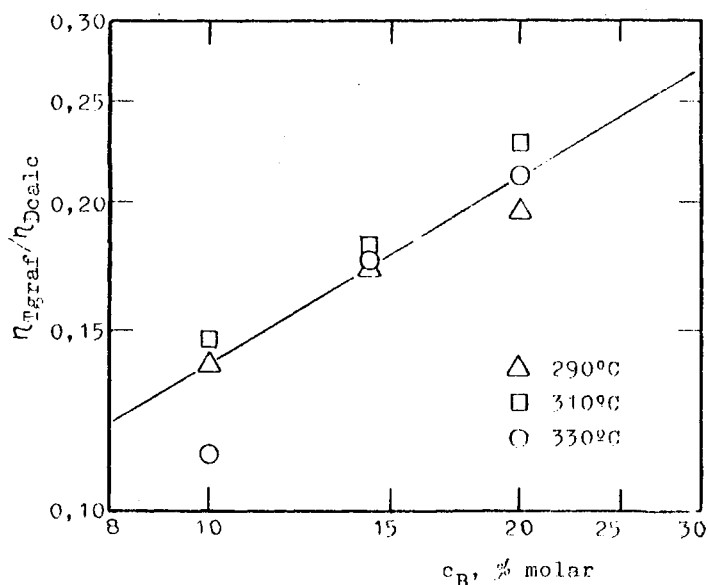


FIGURA 9.31. Valores de los cocientes medios $\eta_{\eta_{graf}}/\eta_{Dealc}$ indicados en la Tabla 9.23 en función de c_B

se vuelve a examinar la Figura 9.30, puede observarse que era previsible una gran desviación para $t = 330$ y $RM = 9$. Esto solo podría remediarse a expensas de aumentar la desviación correspondiente a las otras condiciones. Conscientes de este hecho, al trazar la recta de la Figura 9.31 se trató de lograr un compromiso aceptable. Se procuró que la recta se desviara relativamente poco en todos los casos, pero dando menos importancia a la desviación para $t = 330$ °C y $RM = 9$. Este punto no se descartó por completo, pues influyó ligeramente en el trazado de la recta; pero se aceptó una desviación relativamente grande de éste, para evitar errores excesivos de los valores de η_{η} correspondientes a los otros pares de valores de t y RM .

A la recta trazada en dicha figura corresponde la ecuación

$$\Psi = 0,035 c_R^{0,6} \quad (95)$$

siendo Ψ la ordenada correspondiente a los diferentes puntos de la recta que correlaciona los distintos valores de $\eta_{T,graf}/\eta_{D,calc}$.

Es evidente que tales valores de Ψ pueden emplearse para predecir los correspondientes valores de η_T , y que estos valores ya no deben caracterizarse por el subíndice "graf", puesto que se trataría de valores calculados. Dando esto por supuesto, también para la di-n-butilamina (lo cual resulta obvio), el rendimiento de tri-n-butilamina puede calcularse mediante la expresión

$$\eta_T = \Psi \eta_D$$

O bien, teniendo en cuenta la anterior, mediante la ecuación

$$\eta_T = 0,0035 \eta_{D,c_B}^{0,6} \quad (96)$$

donde η_D está definida, a su vez, mediante las ecuaciones (91) y (92).

Los errores máximos asociados con la ecuación (96) se han resumido en las Tablas 6.6 y 6.7. Si se exceptúan los valores de η_T calculados para $t = 330^\circ\text{C}$ y $RM = 9$, los errores relativos máximos de los valores calculados con dicha ecuación, respecto de los determinados con las curvas experimentales, en ningún caso superan el 14,1%. Aunque esta cifra es algo elevada, los valores de η_T son pequeños, de forma que los máximos errores absolutos son verdaderamente mínimos (Tabla 6.7). Teniendo en cuenta este hecho, la precisión de la ecuación (96) supera lo que en un principio cabía esperar.

Para $t = 330^\circ\text{C}$ y $RM = 9$, el error relativo asociado con la ecuación (96) puede alcanzar valores del orden

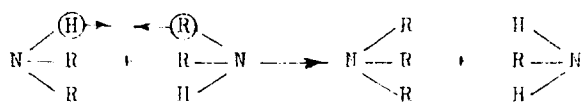
del 20% y 30%, e incluso del 37,1% (límite máximo). Estas desviaciones tan elevadas se deben, en parte, al criterio seguido para trazar la recta de la Figura 9.31. Se consideró interesante cuantificar la influencia de dicho criterio, modificando ligeramente la posición de la recta de ajuste. Se trazó una nueva recta, un poco desplazada por debajo de la representada en la Figura 9.31. Dicha recta estaba más próxima que la anterior respecto del punto correspondiente a $t = 330^{\circ}\text{C}$ y $\text{RM} = 9$, pero se desviaba un poco más de la mayoría de los restantes puntos. A dicha recta correspondía una ecuación semejante a la (95), pero con un coeficiente igual a 0,034, en vez de 0,035. Aunque también se modificó la pendiente de la recta inicial, el exponente de la ecuación, redondeado, seguía siendo 0,6. Con el nuevo coeficiente (0,034), el error relativo máximo para $t = 330^{\circ}\text{C}$ y $\text{RM} = 9$ disminuyó desde 37,1% hasta 35,3%; pero esto se consiguió a expensas de aumentar otro error relativo desde 12,8% hasta 16,0%.

En este caso, se consideró preferible mantener la ecuación (96), cuyos errores relativos máximos estaban comprendidos entre 2% y 14% aproximadamente (Tabla 6.6) para todas las combinaciones de valores de t y RM menos una. Se desechó la alternativa de otra ecuación cuyos errores máximos fuesen más uniformes en todo el campo de valores de t y RM , pero altos en todos los casos, y que en el mejor de los casos presentarían un límite superior no inferior al 25%. Además, se pensó que -en cierta medida- este proceder más bien enmascararía la realidad.

Se llevaron a cabo otros intentos de lograr una ecuación de η_T más satisfactoria que la (96). En el primero de ellos se calcularon también siete valores de $\eta_{T\text{graf}}/\eta_{M\text{calc}}$, para cada uno de los nueve pares de valores de t y RM . Otro intento se basó en series análogas de cálculos con los cocientes $\eta_{T\text{graf}}/(\eta_{M\text{calc}} + \eta_{D\text{calc}})$. Con todos estos cocientes se efectuó un análisis similar al realizado para $\eta_{T\text{graf}}/\eta_{D\text{calc}}$, y quedó de manifiesto que este último cociente era el que permitía una correlación más satisfactoria.

En consecuencia, para calcular η_T se propone finalmente la ecuación (96).

Según dicha ecuación, η_T puede calcularse multiplicado η_D por un coeficiente constante y un factor que depende de c_B . Por otra parte, según se desprende del párrafo anterior, de haber obtenido una ecuación análoga para η_T en función de η_M , dicha ecuación habría sido menos satisfactoria que la (96). Partiendo de estas dos premisas, resulta evidente que η_T sigue una evolución a lo largo de un reactor más similar a la de η_D que a la de η_M . Si en dicha ecuación no figurase c_B , la evolución de η_T y η_D sería aún más parecida, y tal vez pudiera aventurarse la idea de que η_T sólo depende de η_D ; esta hipótesis podría implicar de algún modo la de la formación de aquella a partir de ésta, quizá mediante la reacción



(experimentalmente se ha comprobado que con el catalizador empleado se produce la reacción inversa, como se ha indicado en el Apartado 6.3.2).

Sin embargo, en la ecuación (96) figura un término de corrección que depende de c_B . Esto podría interpretarse en el sentido de que, además, en la formación de la amina terciaria interviene también directamente el n-butanol. Es posible, pues, que la amina terciaria se forme simultáneamente con las otras dos aminas, por reacción directa entre n-butanol y amoníaco (formación simultánea de las aminas) y, además, a partir de la amina secundaria mediante otras reacciones (formación sucesiva de las aminas).

En resumen, la ecuación (96), al igual que las ecuaciones (87) y (91), es una ecuación empírica que -de una forma aproximada y en el intervalo en que es aplicable- proporciona resultados equivalentes a los una ecuación rigurosa, complicadísima y desconocida, en la que estaría

-259-

reflejada explícitamente la influencia de las diversas reacciones simultáneas y sucesivas.

NOBENCIAURA

- A Amoníaco, o área de un pico cromatográfico, cm^2
- B n-butanol
- C Conversión total del n-butanol alimentado, % molar, o capacidad calorífica molar, $\text{cal/g/mol}^\circ\text{grado}$
- D Di-n-butilamina
- F Caudal, mmol/g/seg o molKg/h
- G Masa de n-butanol y aminas obtenida en el reactor por cada mol de n-butanol alimentado, g/molg
- H Agua
- K, K' Constantes de equilibrio
- M Mono-n-butilamina, masa molecular, o masa del lecho catalítico referida al catalizador hidratado, Kg
- N Número de moles
- P Presión absoluta, mmHg o atm
- R Constante universal de los gases perfectos, o velocidad neta de formación de un producto determinado, expresada en moles del producto por cada 100 moles de n-butanol alimentado
- RM Relación molar amoníaco/n-butanol en la mezcla alimento
- S Selectividad, % molar

T	Tri-n-butilamina, o temperatura, °K
V	Volumen, cm ³
ΔP	Diferencia de presión con respecto a la atmosférica, mmHg, o pérdida de presión, cm H ₂ O o mmHg
θ	Tiempo, horas o seg
b	Butenos
c	Concentración en general, o concentración en las muestras líquidas consideradas exentas de agua, n-propanol, butenos y amoníaco, % en peso
fa	Fracción de área de un pico en los cromatogramas, prescindiendo de los picos del n-propanol y de los butenos, %
g	Masa de n-butanol y aminas en el condensado, g
h	Posición del flotador en el rotámetro medidor del caudal de n-butanol
Δh	Pérdida de presión en el diafragma medidor de amoníaco, cm de líquido manométrico
k, k'	Constantes de las ecuaciones de velocidad de reacción
l	Centro activo del catalizador
m	Masa de amoníaco absorbida en los burbujeadores con agua durante cada experimento, o masa de amoníaco o n-butanol en las operaciones de calibrado de los medidores de caudal, o masa de un compuesto determinado en una muestra patrón, g
p	Presión parcial, mmHg o atm
q	Caudal volumétrico, cm ³ /seg
r	Velocidad de la reacción directa
r'	Velocidad de la reacción inversa
t	Temperatura, °C
u	Velocidad de los gases referida a la sección transversal del reactor, cm/seg

- v Corrección de volumen en la determinación del caudal de butenos, cm^3
- x Fracción molar de un compuesto en la mezcla reaccionante
- η Rendimiento de un producto determinado, definido como el porcentaje de n-butanol alimentado que se ha transformado en dicho producto

Subíndices

- A Amoníaco
- B n-butanol
- D Di-n-butilamina
- E Entrada al reactor
- H Agua
- L Leche catalítico, o "concentración total de centros activos del catalizador"
- M Mono-n-butilamina
- S Salida del reactor
- T Tri-n-butilamina
- a Atmósfera
- b Butenos
- i Una sustancia cualquiera, componente i de una mezcla
- l Centros activos del catalizador
- o Valor inicial de cualquier magnitud
- pd Indica condiciones post-diafragma, es decir, aguas abajo del orificio medidor del caudal de amoníaco
- v Vapor de agua

BIBLIOGRAFIA

- (1) Faith, W.J., Keyes, D.B. y Clark, R.L.; "Industrial Chemicals" 3ª Ed., Wiley, Nueva York (1965)
- (2) Kirk, R.E. y Othmer, D.F. (Eds.); "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 2. Interscience, Nueva York (1948)
- (3) Astle, M.J.; "Industrial Organic Nitrogen Compounds", A.C.S. Monograph Series Nº 150, Reinhold, Nueva York (1961)
- (4) Popov, M.A. y Shuikin, N.I.; Bull. Akad. Sci. U.S.S.R. Div. Chem. Sci. (en inglés), 275 (1955)
- (5) Kozlov, N.S. y Panova, N.I.; Zhur. Obshchei Khim., 26, 2602 (1956)
- (6) Belchev, F.V. y Shuikin, N.I.; Zhur. Obshchei Khim., 26, 2218 (1956)
- (7) Belchev, F.V.; Trudy Beluruss Selbkokhoz Akad., 27 (2), 87 (1958)
- (8) Krishnamurthy, V.A. y Rao, M.R.A.; J. Indian Inst. Sci., 39, 138 (1957)
- (9) Belchev, F. V., Shuikin, N.I. y Novikov, S.S.; Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk., 710 (1959)
- (10) Belchev, F.V., Shuikin, N.I. y Novikov, S.S.; Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk., 649 (1961)
- (11) Patente Brit. 334579

- (12) Patente U.S. 1992935
- (13) Patente U.S. 2012333
- (14) Patente Fr. 834372
- (15) Patente Brit. 501763
- (16) Patente U.S. 2312754
- (17) Patente U.S. 2349222
- (18) Patente U.S. 2389500
- (19) Patente U.S. 2394515
- (20) Patente U.S. 2782237
- (21) Perry, J.H.; "Chemical Engineer's Handbook", 4^a Ed., McGraw-Hill Book Co., Nueva York (1963)
- (22) Costa, E. y Sotelo, J.L.; Anales Real Soc. Esp. Fis. y Quim., 68 B (2), 175 (1972)
- (23) Costa, E., Vázquez, G. y Vázquez, A.J.; Anales de Química, 70 (9), 739 (1974)
- (24) Costa, E. y Canacho, F.; Anales Real Soc. Esp. Fis. y Quim., 64 B (5), 483 (1968)
- (25) Costa, E. y Vázquez, G.; Anales Real Soc. Esp. Fis. y Quim., 65 B (7), 689 (1969)
- (26) Yang, K.H. y Hougen, O.A.; Chem. Eng. Progr., 46 (3), 146 (1950)
- (27) Corrigan, T.E.; Chem. Eng. de Diciembre de 1954 a Junio de 1956
- (28) Miller, D.N. y Kirk, R.S.; A.I.Ch.E. Journal, 8 (2), 183 (1962)
- (29) Bull, J.B., Bliss, H. y Walker, C.A.; A.I.Ch.E. Journal, 8 (1), 42 (1962)

- (30) Maxwell, J.B.; "Data Book on Hydrocarbons" 5th Ed., D. Van Nostrand Co. Inc., Princeton, New Jersey (1958)
- (31) Musaev, M.R. y Zizin, V.G.; Zhur. Priklad. Khim., 29, 803 (1956)
- (32) Pines, H. y Haag, W.O.; J. Am. Chem. Soc., 83, 2847 (1961)
- (33) Brey, W.S. Jr. y Cobblestick, D.S.; Ind. Eng. Chem., 51, 1031 (1959)
- (34) Kabel, R.L. y Johanson, L.N.; A.I.Ch.E. Journal, 8, 621 (1962)
- (35) Hougen, O.A., Watson, K.M. y Ragatz, R.A.; "Chemical Process Principles", 2^a Ed. Wiley, Nueva York (1962)
- (36) Thin, T.P., Duran, J.L. Ramalho, R.S. y Kaliaguine, Hydrocarbon Processing, 50, 98 (1971)
- (37) Janz, G.J.; "Estimation of Thermodynamic Properties of Organic Compounds", Academic Press Inc. Publishers. New York (1958)