

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA.  
Departamento de Química-Técnica.

CINETICA DE LAS REACCIONES DE ISOMERIZACION DE LOS BUTENOS.

Diciembre de 1.975.

Raimundo Arvelo Alvarez.

*Raimundo Arvelo*





UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA TÉCNICA

FERNANDO CAMACHO RUBIO, DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO  
DE QUIMICA TECNICA DE LA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA.

CERTIFICO: Que el presente trabajo sobre  
"Cinética de las reacciones de isomerización de  
los butenos", ha sido realizado bajo mi direc-  
ción, desde 1.972 hasta el momento, en los Labo-  
ratorios de este Departamento por el Lcdo. Rai-  
mundo Arvelo Alvarez, para aspirar al grado de  
Doctor en Ciencias.

Y para que conste, firmo el presente cer-  
tificado, en La Laguna a dieciocho de noviembre  
de mil novecientos setenta y cinco.

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA TÉCNICA

*Fernando Camacho Rubio*

A mis padres, esposa e hijo

La presente investigación se realizó en el Departamento de Química Técnica de la Universidad de La Laguna, bajo la dirección del Catedrático Dr. D. Fernando Camacho Rubio, en quien siempre encontré el estímulo, ayuda y consejos que posibilitaron mi labor. También deseo dejar constancia de mi más sincero agradecimiento a los profesores Adjuntos del Departamento Dr. D. Sebastián Delgado Díaz y Dr. D. Federico Díaz Rodríguez, por su incondicional ayuda, en todo momento, a lo largo del presente trabajo.

Así mismo quiero agradecer a todos mis compañeros del Departamento, su desinteresada ayuda en todo momento y de forma especial al Lcdo. José A. Rupérez Padrón, que colaboró conmigo directamente en la ejecución de parte de los experimentos.

Por último, he de agradecer a la Dirección General de Universidades e Investigación la concesión de una Beca de Formación de Personal Investigador, durante el periodo 1.971-74 que ha posibilitado la realización del presente trabajo.

0. INDICE.

Página.

1. RESUMEN . . . . .	1
2. INTRODUCCION . . . . .	7
2.1 Catálisis homogénea en fase líquida por complejos de metales de transición . .	9
2.1.1 Naturaleza del enlace carbono-me- tal . . . . .	11
2.1.2 Reacciones con olefinas cataliza- das por compuestos de coordina- ción en fase homogénea . . . . .	13
a) Oxidación de olefinas . . . . .	13
b) Hidrogenación de olefinas . . . . .	15
c) Hidroformilación de olefinas . . . . .	16
d) Oligomerización de olefinas . . . . .	16
2.2 Naturaleza y preparación de los catali- zadores . . . . .	18
2.3 Isomerización de olefinas . . . . .	21
2.4 Objeto de la presente investigación . . . . .	44

	<u>Página.</u>
3. TECNICA EXPERIMENTAL . . . . .	47
3.1 Productos utilizados . . . . .	48
3.2 Aparato y procedimiento . . . . .	49
3.3 Métodos de análisis . . . . .	51
3.4 Solubilidad de los butenos en la fase líquida . . . . .	63
3.5 Grado de mezcla en el reactor . . . . .	64
4. RESULTADOS E INTERPRETACION DE LOS MISMOS. . . . .	68
4.1 Estudio del equilibrio . . . . .	69
4.2 Estudio cinético . . . . .	84
4.2.1 Modelos para representar el sis- tema . . . . .	84
4.2.2 Medida experimental de la veloci- dad de reacción . . . . .	90
4.2.3 Selección del catalizador . . . . .	93
4.2.4 Estudio cinético de la isomeriza- ción geométrica . . . . .	94
4.2.5 Experimentos con alimentación de buteno-1. . . . .	138
4.2.6 Interpretación de los resultados . . . . .	161

	<u>Página.</u>
4.2.7 Estudio de la desactivación del catalizador . . . . .	165
5. CONCLUSIONES. . . . .	173
6. NOMENCLATURA . . . . .	178
7. BIBLIOGRAFIA . . . . .	181

1. RESUMEN.

## 1. RESUMEN

En la investigación que se describe en esta memoria se ha estudiado la cinética de la isomerización geométrica y de posición de los butenos lineales, en fase líquida, catalizada por complejos de metales de transición del grupo VIII, fundamentalmente Paladio (II).

El estudio bibliográfico realizado ha puesto de manifiesto que la velocidad de estas reacciones depende de múltiples factores: naturaleza del disolvente, naturaleza del catalizador, presencia o ausencia de cocatalizadores etc. En particular cuando se utilizan compuestos de paladio como catalizador el problema se complica porque frecuentemente la actividad del mismo no permanece constante con el tiempo.

La dificultad para distinguir entre los dos mecanismos que generalmente se proponen para estas reacciones: a través de un complejo  $\pi$ -alílico o bien por adición-eliminación de hidruro, es máxima para el caso de que se emplee Paladio como catalizador, de manera que actualmente no hay evidencia para poder descartar ninguno de los dos caminos.

Los experimentos se realizaron en un reactor tipo tanque en el que se disponía la fase líquida, consistente en la disolución del catalizador, y a través de la cual se burbujeara la olefina gaseosa; generalmente se alimentaba la olefina de forma continua salvo en los experimentos realizados para determinar la composición de equilibrio en los que el reactor funcionó de una manera discontinua. En todos los casos la fase líquida estaba bien agitada, experimentos de estímulo con-

tinuo realizados en las condiciones medias de experimentación demostraron que la mezcla podía considerarse perfecta,

La extensión de la reacción se midió analizando la composición de la corriente gaseosa de salida por cromatografía gas-líquido.

En primer lugar se estudió el equilibrio de las dos reacciones independientes que tienen lugar, relacionándose las constantes de equilibrio con la temperatura absoluta en el intervalo de trabajo. Las ecuaciones obtenidas fueron:

$$\ln K_{TC} = 257 (1/T) + 0,78$$

$$\ln K_{T1} = 1417 (1/T) - 1,578$$

Como sistema catalítico más idóneo para el estudio cinético, se utilizó Cloruro de Paladio en Cloroformo (si bien este último contenía de 0,6-1% de etanol como estabilizador, que podría actuar como cocatalizador). La insolubilidad del  $Cl_2Pd$  determinaba que en todos los experimentos haya un periodo inicial, de aproximadamente una hora, durante el cual se forma el complejo de Paladio y Buteno y se disolvía la sal, adquiriendo la disolución un color marrón.

Experimentos realizados alimentando Buteno-2-cis permitieron estudiar la isomerización geométrica de una forma prácticamente aislada, dado que el equilibrio es muy poco favorable a la formación de Buteno-1.

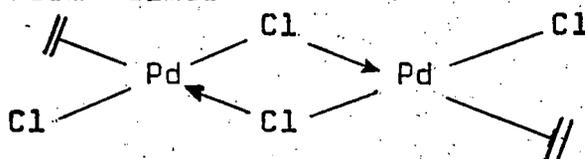
Una vez conocida la ecuación cinética de la isomerización geométrica, mediante experimentos realizados alimentando Buteno-1 puro pudo estudiarse la isomerización de posición.

Interpretando los resultados experimentales sobre la

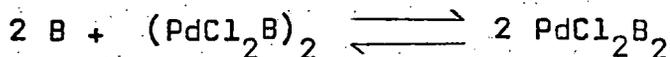
base de reacciones de primer orden con respecto a la concentración de los butenos y de primer orden con respecto a la concentración de complejo catalítico activo, se llegó a la conclusión de que la concentración de este último debería ser proporcional a la segunda potencia de la relación:

$$[Pd^{++}] / ([BC] + [B1])^2$$

lo que podría explicarse admitiendo que el complejo catalítico es la forma dímera.



que se encuentra en equilibrio en la mezcla reaccionante con el monómero:



siendo el buteno-1 y el buteno-2-cis por razones estéricas los dos isómeros que predominantemente pueden provocar la rotura del dímero.

Estas ideas permiten explicar el marcado efecto autocatalítico observado puesto que la composición de equilibrio esta desplazada hacia el isómero trans, lo que determina que cuanto más próximo se encuentre la mezcla a la composición de equilibrio mayor es la concentración del dímero. Este efecto autocatalítico ha sido observado también por otros autores.

Sobre estos supuestos se han obtenido las siguientes expresiones para las tres constantes complejas de velocidad

de reacción independientes

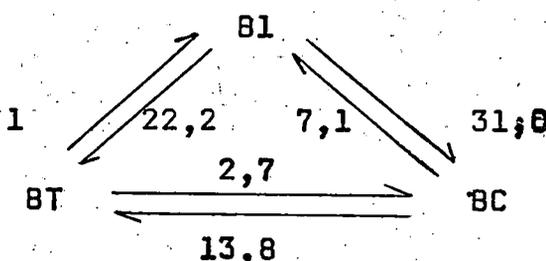
$$k'_{ct} = 1,35 \cdot 10^{-6} \exp \frac{12400}{RT}$$

$$k'_{it} = 8,23 \cdot 10^{-13} \exp \frac{21300}{RT}$$

$$k'_{ic} = 1,62 \cdot 10^{-11} \exp \frac{19710}{RT}$$

Los coeficientes de temperaturas negativas de las tres pueden explicarse teniendo en cuenta que estas constantes deben ser combinación de las constantes cinéticas de las etapas del mecanismo que controlan la velocidad de reacción y por otra parte deben incluir también el valor de la constante del equilibrio indicado anteriormente. Era lógico esperar que un aumento de temperatura desplace este equilibrio hacia el monómero y que por consiguiente disminuya la concentración de la forma activa del catalizador.

Los valores relativos de las constantes cinéticas obtenidas para la temperatura de 30°C se indican en el siguiente esquema:



que indican una cierta estereoselectividad en la isomerización de posición para el isómero cis, si bien no tan marcada como la señalada por otros autores.

A las temperaturas más altas de trabajo se observó de manera evidente la desactivación del catalizador, probablemente

te debida a la reducción a Paladio metal y que de acuerdo con los resultados obtenidos parece responder a una cinética de primer orden con respecto a la concentración de la forma activa del catalizador.

## 2. INTRODUCCION.

## 2.-INTRODUCCION

El hecho de que el número de procesos químicos industriales basados en la catálisis heterogénea haya sido hasta ahora muy superior al de aquellos en que se emplean catalizadores homogéneos, ha determinado que la investigación dedicada al primer tipo de catálisis sea mucho más abundante que la dedicada al segundo.

Puesto que la catálisis heterogénea se basa en la cinética de la adsorción de moléculas sobre superficies sólidas, su estudio debería implicar el conocimiento preciso de la naturaleza de estas superficies, lo que dada la gran complejidad que representa, ha determinado que la mayor parte de las investigaciones en este campo sea de naturaleza empírica o semiempírica si bien no cabe duda de que los avances tecnológicos conseguidos han sido impresionantes.

Hoy día, sin embargo, la catálisis homogénea va adquiriendo mayor importancia desde un punto de vista práctico, sobre todo la catálisis por complejos de metales de transición que permiten oxidaciones, reducciones y modificaciones de la estructura de los hidrocarburos tales como isomerización, ciclación y dimerización.

Los recientes avances en la química estructural de los compuestos de coordinación han llevado a un mejor conocimiento de la naturaleza del enlace entre los ligandos orgánicos y el metal. Por otra parte el hecho de que las moléculas de catalizadores tengan todas la misma actividad y que su estructura y concentración pueda ser perfectamente conocida, permite profundizar mucho más intensamente en la comprensión del

mecanismo por el que la catálisis tiene lugar.

Actualmente parece evidente que la química de los compuestos de coordinación y la química de las moléculas adsorbidas sobre superficies sólidas están íntimamente relacionadas, es decir, que los ligandos orgánicos unidos al catión metálico central se encuentran enlazados de una manera semejante a su unión sobre la superficie sólida del mismo metal cuando se encuentran quimiadsorbidos. Esta conclusión promete ser muy ventajosa en dos aspectos: por una parte la catálisis homogénea podrá beneficiarse de los avances prácticos alcanzados de un modo semiempírico en el estudio de la catálisis heterogénea y por otra parte el estudio experimental de la catálisis homogénea permitirá profundizar en el mecanismo por el que la catálisis heterogénea tiene lugar dada la mayor simplicidad de la primera.

## 2.1 Catálisis homogénea en fase líquida por complejos de metales de transición.

Los catalizadores homogéneos que se considerarán aquí, consisten en un átomo o ión metálico central rodeado por un cierto número de ligandos dispuestos de una forma regular que depende de la configuración electrónica del metal, del tamaño y carga de los ligandos y de otros factores. El metal central es generalmente un elemento de transición caracterizado por poseer orbitales  $d$  no completos. Los ligandos que rodean al metal central pueden ser iones, radicales o moléculas saturadas o insaturadas.

En general, la reacción tiene lugar mientras la molécula del reactivo está unida como ligando al catión central, en un estado energético superior y por consiguiente en una situación más adecuada para los cambios estructurales, a conti-

nuación la molécula del producto será desplazada del complejo por una nueva molécula de reactivo. Es decir, al producirse la reacción mientras la molécula se encuentra formando parte del compuesto de coordinación, la energía de activación disminuye y de ahí la acción catalítica.

Al ponerse en contacto los reactivos con el catalizador este puede estar ya como complejo, siendo los ligandos moléculas del disolvente utilizado, que serán desplazadas por el reactivo; o puede tratarse de complejos coordinativamente insaturados con posiciones vacantes que serán ocupadas por el reactivo. También es preciso señalar que puede tratarse de complejos saturados que acomodan nuevos ligandos por aumento de su número de coordinación y cambio de su configuración, por ejemplo, cambio de estructura cuadrada plana a tetragonal (el número de coordinación pasa de cuatro a seis) o cambio de la configuración bipiramidal a la tetragonal (el número de coordinación pasa de cinco a seis). En cualquier caso la entrada de la molécula de reactivo en la esfera de coordinación del metal bien sea por desplazamiento de otro ligando, por ocupar una posición vacía o por ocupar una posición nueva es una etapa previa indispensable en la catálisis homogénea.

Si se trata de una reacción monomolecular, la unión de la molécula de reactivo al catión central, debe debilitar de tal forma alguno de los enlaces de la molécula del reactivo que permita que al ser desplazada esta, pueda reestructurarse sin gran incremento energético, por ejemplo, la debilitación del doble enlace al formarse un enlace carbono-metal. Si se

trata de una reacción bimolecular, la unión de la molécula de uno de los reactivos al catión metálico central debe hacerla más apta para la reacción con el otro reactivo, bien por una cuestión puramente energética o bien por una cuestión geométrica si ambos reactivos ocupan posiciones coordinables vecinas. En cualquier caso las moléculas de los productos deben ser desplazadas con facilidad por los reactivos para que la actividad del catalizador sea apreciable.

A continuación se analizará más extensamente la naturaleza del enlace entre las olefinas y los complejos de metales de transición del grupo VIII. Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt que son los que interesan más especialmente desde el punto de vista de la investigación que se describe en esta memoria.

### 2.1.1 Naturaleza del enlace carbono-metal.

Cuando una olefina se une como ligando a un catión metálico central, este enlace podría ser, en principio, de cualquiera de los tres tipos siguientes:

a) Enlace  $\sigma$ , se produce cuando se solapan un orbital atómico híbrido del carbono con otro orbital híbrido del metal de forma que se obtiene un orbital molecular con simetría cilíndrica con respecto al eje intermolecular.

b) Enlace  $\pi$ , se produce cuando el enlace  $\pi$  del doble enlace de la olefina, que se encuentra ocupado por dos electrones, se solapa con un orbital híbrido vacante del metal, esto determinará una cesión de carga negativa hacia el metal, sin embargo, esta carga negativa queda disminuida porque se produce una retrodonación desde el metal a la olefina, por solapamiento de un orbital d lleno del mismo con el orbital molecu-

lar  $\pi$  antienlazante de la olefina que se encuentra vacío, como se observa en la figura 2.1



Figura 2.1

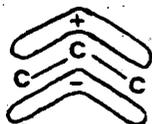
De los dos enlaces que se forman entre la olefina y el metal el primero sería un orbital sigma ya que presenta simetría cilíndrica respecto al eje de unión entre el metal y la olefina, mientras que el segundo enlace, no presenta esta simetría y por tanto, será un enlace  $\pi$ .

c) Enlace  $\pi$ -alílico, se forma por solapamiento de orbitales alílicos del compuesto orgánico con orbitales del metal central. Estos orbitales alílicos se forman por solapamiento de tres orbitales  $p_z$  de tres carbonos contiguos con hibridación  $sp^2$  y que por tanto, estarán en un mismo plano. La forma de los tres orbitales moleculares a que dan lugar la combinación de los orbitales atómicos se puede apreciar en la figura 2.2.

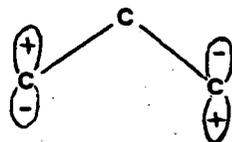
Estos compuestos orgánicos como ligandos pueden considerarse como monodentados o bidentados (en cuyo caso el compuesto será más estable) y también que cede tres electrones como radical o cuatro considerándolo como anión.

Es interesante señalar que el Paladio es uno de los metales con mayor predisposición a la formación de complejos

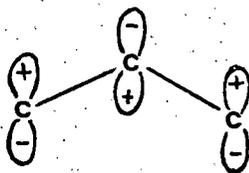
$\pi$ - alílicos.



Enlazante.



No enlazante.



Antienlazante.

Figura 2.2

2.1.2 Reacciones con olefinas catalizadas por compuestos de coordinación en fase homogénea.

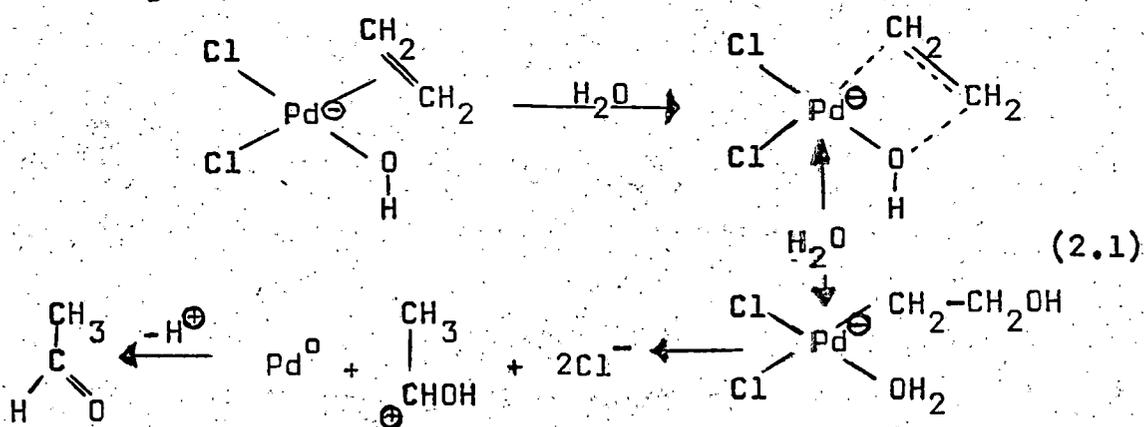
Desde el punto de vista de su aplicación industrial los primeros procesos de este tipo, que se han llevado a la práctica en forma comercial han sido las reacciones de oxidación de olefinas.

a) Oxidación de olefinas.- Dado que estos procesos se han aplicado preferentemente a olefinas de bajo peso molecular se llevan a cabo haciendo burbujear la mezcla gaseosa hidrocarburo más aire u oxígeno a través de una disolución líquida que contiene el catalizador. Se trata generalmente de una disolución acuosa de sales de metales de transición, casi siempre cloruro de Paladio mezclado con  $\text{Cl}_2\text{Cu}$  que evita la precipitación de Paladio metálico oxidando al que pudiera pro-

ducirse y regenerándose el ión cúprico por oxidación con oxígeno del ión cuproso.

Así por ej., el tratamiento de disoluciones acuosas de Cloruro de Paladio con etileno da un complejo etilénico de paladio que se hidroliza fácilmente para dar acetaldehído y paladio metálico. Este último es reoxidado por el ión cúprico también presente en la disolución con lo que el proceso puede llevarse a cabo de una forma continua. Si en la disolución anterior se encuentra presente ácido acético y acetato sódico el producto obtenido será acetato de vinilo ( esta reacción es la base de la preparación industrial de este compuesto ). De manera análoga, puede catalizarse la oxidación de propileno a acetona.

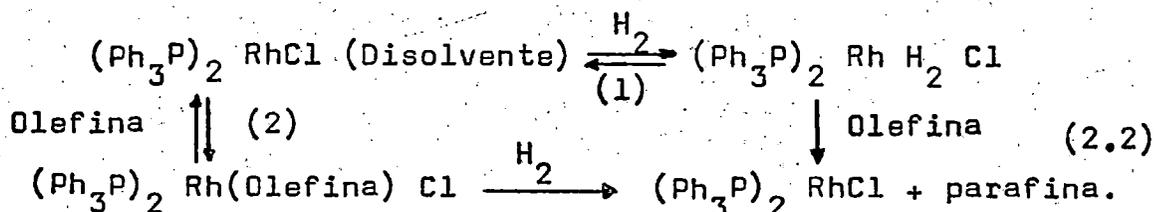
Los estudios cinéticos de estas reacciones sugieren que proceden por ataques nucleofílicos de un ión hidróxido a la olefina, estando ambos unidos al paladio en posiciones contiguas:



Puede observarse que en este caso la acción catalítica parece ser debida a que el compuesto de coordinación permite la puesta en contacto de los dos reactivos en un estado en que sus enlaces se han debilitado al estar unido el catión metálico central en posiciones de coordinación contiguas.

b) Hidrogenación de olefinas.-Muchos de los complejos de los metales de transición catalizan también la hidrogenación de olefinas en condiciones homogéneas. Por ej., el complejo  $(\text{Ph}_3\text{P})_3 \text{RhCl}$ , que se prepara por calentamiento de  $\text{Cl}_3\text{Rh}$  en etanol con exceso de  $\text{Ph}_3\text{P}$ , cataliza la hidrogenación homogénea de olefinas en disolución bencénica.

Los estudios cinéticos realizados hasta el momento parecen indicar que el mecanismo por el que la reacción tiene lugar es el que se indica a continuación



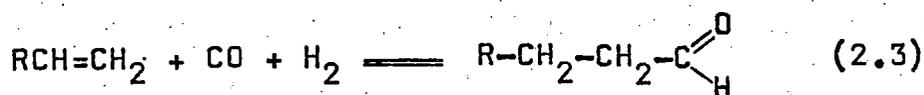
lo que significa que al disolverse el complejo catalítico una de las moléculas de trifenil-fosfina ha sido desplazada de su posición por una molécula de disolvente la cual a su vez puede ser desplazada por cualquiera de los dos reactivos que se van a unir, los resultados experimentales indican además que las etapas (1) y (2) del anterior mecanismo están en equilibrio.

Obsérvese que en este caso solo uno de los dos reactivos se coordina al metal central y es posteriormente atacado por el otro originándose el producto.

Este sistema no es adecuado para la hidrogenación de

etileno dada la estabilidad del complejo que esta olefina forma, recuérdese que como se indicó anteriormente, la olefina debe ser desplazada con facilidad para que la catálisis tenga lugar.

c) Hidroformilación de olefinas.- Esta reacción constituye un método de gran interés industrial para la preparación de aldehidos superiores a partir de olefinas terminales. La reacción global es



siendo los catalizadores mas idóneos, complejos de los metales de transición como el anteriormente indicado,  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ .

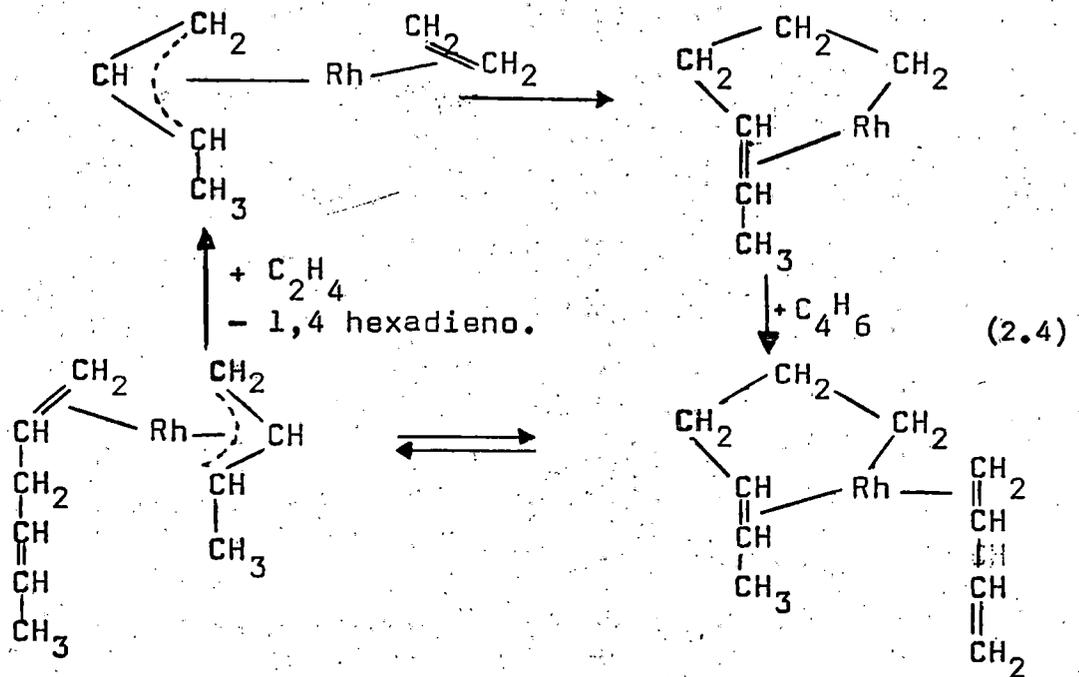
El mecanismo por el que la reacción tiene lugar parece implicar la coordinación sucesiva al catión metálico central de los tres reactivos que se van a unir.

d) Oligomerización de olefinas.- De gran interés industrialhan resultado ser ultimamente las reacciones en que dos o unas pocas moléculas de olefinas (iguales o distintas) se unen para formar hidrocarburos de mayor peso molecular: reacciones de ciclación, adición, dimerización, trimerización ... etc, como ha sido puesto de manifiesto por Farkas (1971). En un trabajo de puesta al día de estos procesos.

Estas reacciones también son catalizadas por compuestos de coordinación de los metales de transición, y de particular interés desde un punto de vista industrial son: la obtención de ciclooctadieno y ciclododecatrieno por dimerización y trimerización cíclica del Butadieno respectivamente; la dime-

rización de etileno a buteno-1 y de propileno a hexenos lineales; la fabricación de 1,4 hexadieno por adición de etileno y butadieno etc...

En general los mecanismos propuestos para estas reacciones implican la unión de las dos moléculas de olefinas que se van a unir, al catión metálico central, coordinándose en posiciones contiguas. Por ej., el mecanismo propuesto para el último de los procesos citados es el siguiente:



en el que puede observarse que el butadieno se une al Rhodio mediante un enlace  $\pi$  - alílico mientras que el etileno lo hace mediante un enlace  $\pi$  . Conviene señalar que esta reacción puede llevarse también a la práctica con buenos resultados mediante catalizadores basados en el Fe - como catión metálico central (muchísimo más barato que el Rhodio) como ha sido señalado por Iwamoto y col. (1966).

Dado que el objeto de este trabajo está centrado en la cinética de las reacciones de isomerización de olefinas, estas se tratarán más a fondo en el apartado 2.3.

## 2.2. Naturaleza y preparación de los catalizadores

Como consecuencia del estudio bibliográfico realizado se ha llegado a la conclusión de que son los metales del grupo VIII los más idóneos para la preparación de catalizadores con vistas a la oligomerización e isomerización de olefinas, fundamentalmente Rhodio y Paladio. Puesto que los catalizadores consisten en compuestos de coordinación de estos metales de baja estabilidad térmica, es generalmente necesario utilizar condiciones de temperatura tan suaves como sea posible, frecuentemente inferiores a la ambiente

Por otra parte, estos compuestos organometálicos son termodinámicamente inestables frente al ataque por oxígeno y su oxidación en presencia de este se produce con velocidad apreciable incluso a las bajas temperaturas de trabajo. Por ello es obligatoria la ausencia de oxígeno mientras se llevan a cabo reacciones en las que intervengan estos com-

puestos organometálicos, lo que pueda conseguirse trabajando a vacío o en atmósfera inerte cuando se trata de una olefina líquida o en la atmósfera de la olefina si esta es gaseosa.

Es preciso también un disolvente adecuado, en cuyo seno se forma el complejo catalítico y en el cual sea miscible o soluble la olefina, según sea líquida o gaseosa. En general disolventes orgánicos como éteres, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos saturados, alcoholes, derivados halogenados, son los más adecuados.

El catalizador debe formarse previamente a la reacción y para ello puede partirse de:

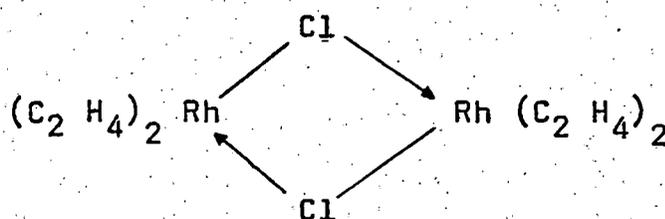
- Sal metálica, agente reductor y ligando, cuando el metal se encuentra en la sal de partida en un estado de oxidación superior al que corresponde el compuesto organometálico.
- Sal metálica y ligando, si en esta ya se halla en el estado de oxidación adecuado.

en general las sales metálicas más utilizadas son haluros del metal, fundamentalmente cloruros.

Concretando ya para el caso de los complejos de mayor interés en esta investigación, Kharasch y col. (1936 y 1938) proponen un método para la preparación de compuestos de coordinación del tipo  $((\text{Olefina}) \cdot \text{Pt Cl}_2)_2$  y  $((\text{Olefina}) \cdot \text{Pd Cl}_2)_2$  a partir de los complejos mononucleares con benzonitrilo  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2 \text{Pt Cl}_2$  y  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2 \text{Pd Cl}_2$  por tratamiento de una disolución de estos en benceno, éter o

acetona. El complejo mononuclear con benzonitrilo puede formarse en ambos casos con muy alto rendimiento calentando el  $\text{Cl}_2\text{Pt}$  o  $\text{Cl}_2\text{Pd}$  en benzonitrilo hasta que se produzca la disolución total de la sal.

De manera análoga a partir del  $\text{Cl}_3\text{Rh} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  y utilizando etanol absoluto como disolvente puede prepararse por tratamiento con etileno el complejo



o también a partir de acetilacetonato de Rhodio que es más soluble en el disolvente, Cramer (1965)

Es interesante señalar que los tres complejos citados, que han demostrado ser activos para la isomerización y también para la dimerización de la olefina según las condiciones son binucleares.

El principal problema se presenta generalmente por la escasa solubilidad de los cloruros metálicos en los disolventes utilizados, por otra parte, en la atmósfera reductora de la olefina la concentración del complejo puede disminuir por su reducción al metal (de ahí la necesidad de la ausencia absoluta de agua que aceleraría esta reducción).

Aunque en la mayor parte de los trabajos de investigación publicados sobre reacciones de isomerización de olefinas por catálisis homogénea se utilizan compuestos de

Rhodio o Paladio como catalizadores, recientemente algunos complejos de Rutenio tales como  $(Ru Cl_2(CO)(P Ph_3)_2)$  han demostrado ser eficaces en este sentido, James y Markham (1973).

### 2.3. Isomerización de olefinas

En general las reacciones de isomerización de olefinas pueden ser de tres tipos:

- a) Isomerización geométrica
- b) Isomerización de posición
- c) Isomerización de esqueleto

Muy frecuentemente las reacciones de los dos primeros tipos se producen simultáneamente, como era de esperar dado que ambas requieren que el doble enlace desaparezca momentáneamente por la imposibilidad de giro que determina, y la mayor parte de los mecanismos que se proponen en la bibliografía para ambos tipos de reacciones implican la migración de un protón.

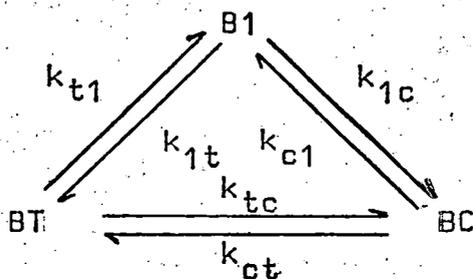
Sin embargo, el tercer tipo indicado requiere modificaciones más drásticas de la estructura y por ello condiciones de reacción generalmente más intensas, Choudhary (1974).

Estas reacciones se llevan a cabo en la práctica, tanto mediante catálisis homogénea como catálisis heterogénea, siendo activos catalizadores de carácter ácido y también catalizadores de carácter básico, si bien las isomerizaciones de esqueleto son desconocidas hasta ahora en las

reacciones catalizadas por bases.

Uno de los primeros trabajos de investigación sobre la cinética de las reacciones de isomerización de  $\alpha$ -olefinas en sistemas heterogeneos utilizando catalizadores de caracter básico es el debido a Haag y Pines (1960), que estudian la isomerización de 1-buteno y 1-penteno haciendo circular el hidrocarburo en forma de vapor a través de un lecho catalítico formado por un metal alcalino (Sodio o Litio) depositado sobre un soporte (alúmina, sílice o carbonato sódico) y en el intervalo de temperatura de 30-195°C.

Los resultados experimentales indican que se producen la isomerización geométrica y la isomerización de posición simultaneamente, y por otra parte, experimentos realizados partiendo de los distintos isómeros de una olefina dada ponen claramente de manifiesto la reversibilidad de la reacción. Teniendo en cuenta estas circunstancias, estos autores proponen el siguiente esquema cinético para el sistema en estudio (aplicado al caso de los butenos)



de acuerdo con el cual es evidente, que cuando se parte de Buteno-1 puro y en el intervalo de muy bajas conversiones podrá escribirse

$$\frac{d[BT]}{d\theta} \approx k_{1t} [B]^{n-1} \quad (2.5)$$

$$\frac{d[BC]}{d\theta} \approx k_{1c} [B]^{m-1} \quad (2.6)$$

con lo que dividiendo las dos ecuaciones anteriores se obtiene

$$\left( \frac{d[BT]}{d[BC]} \right)_{\theta \rightarrow 0} = \frac{k_{1t}}{k_{1c}} [B]^{n-m} \quad (2.7)$$

y teniendo en cuenta que se parte de B1 puro, la ecuación anterior puede escribirse de la forma:

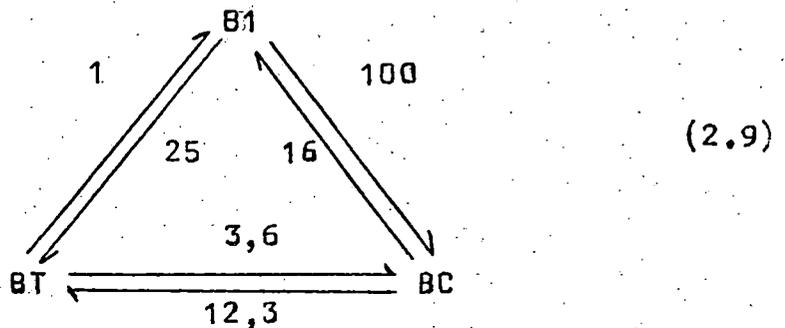
$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{[BT]}{[BC]} = \frac{k_{1t}}{k_{1c}} [B]^{n-m} \quad (2.8)$$

si como es lógico esperar el orden de reacción de ambas etapas es el mismo ( estos autores suponen  $n=m=1$  ) la determinación experimental de la relación  $[BT]/[BC]$  y su extrapolación a conversión cero permitirá obtener el valor de la relación de constantes cinéticas  $k_{1t}/k_{1c}$ . De manera análoga se obtienen las relaciones  $k_{c1}/k_{ct}$ , en experimentos realizados partiendo de BC puro y  $k_{tc}/k_{tl}$  en experimentos realizados partiendo de BT puro.

Los datos obtenidos anteriormente junto con las constantes de equilibrio, permitirán calcular los valores relativos de las seis constantes cinéticas, si se

supone que se trata de reacciones simples y por tanto que la constante de equilibrio representa el cociente de la constante cinética directa por la constante cinética inversa para cada etapa.

Así por ejemplo, para la temperatura de 30°C y utilizando los datos de equilibrio de Kilpatrick y Col., estos autores llegan a los valores que se indican en el siguiente esquema.



Dada la complejidad del sistema cinético que se está considerando, como se verá a continuación, no es raro que este sencillo método basado en las velocidades iniciales de reacción y propuesto por estos autores haya sido el que se ha utilizado posteriormente en la mayor parte de los trabajos cinéticos publicados en la bibliografía.

En efecto, aun suponiendo reacciones de primer orden, las ecuaciones de velocidad correspondientes a la aparición de BT y BC, cuando se parte de B1 puro serán

$$\frac{dx}{d\theta} = k_{1t}(1-x-y) + k_{ct}y - (k_{t1} + k_{tc})x \quad (2.10)$$

$$\frac{dy}{d\theta} = k_{1c}(1-x-y) + k_{tc}x - (k_{c1} + k_{ct})y \quad (2.11)$$

siendo  $x$  la fracción molar de BT e  $y$  la fracción molar de BC ya que al ser los experimentos realizados a presión y temperatura constante pueden utilizarse las fracciones molares para las medidas de las concentraciones.

Para llevar a cabo la integración del sistema de las dos ecuaciones diferenciales de primer orden anteriores, junto con las condiciones iniciales

$$\begin{aligned} \theta = 0 & \quad x=0 \\ \theta = 0 & \quad y=0 \end{aligned} \quad (2.12)$$

será preciso despejar y de (2.10)

$$y = \frac{1}{k_{ct} - k_{lt}} \frac{dx}{d\theta} - \frac{k_{lt}}{k_{ct} - k_{lt}} + \frac{k_{lt} + k_{tl} + k_{tc}}{k_{ct} - k_{lt}} x \quad (2.13)$$

y derivando

$$\frac{dy}{d\theta} = \frac{1}{k_{ct} - k_{lt}} \frac{d^2x}{d\theta^2} + \frac{k_{lt} + k_{tl} + k_{tc}}{k_{ct} - k_{lt}} \frac{dx}{d\theta} \quad (2.14)$$

sustituyendo estas expresiones en la ecuación (2.11) se convierte el sistema anterior de dos ecuaciones diferenciales independientes en una ecuación diferencial de segundo orden

$$\frac{d^2x}{d\theta^2} + m \frac{dx}{d\theta} + nx = p_1 \quad (2.15)$$

siendo

$$m = k_{lt} + k_{tl} + k_{cl} + k_{lc} + k_{ct} + k_{tc} \quad (2.16)$$

$$\begin{aligned} n = & k_{lt} k_{cl} + k_{lt} k_{tc} + k_{lt} k_{ct} + k_{tl} k_{lc} + \\ & k_{tl} k_{cl} + k_{tl} k_{ct} + k_{lc} k_{tc} + k_{lc} k_{ct} + k_{cl} k_{tc} \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$P_1 = k_{1t}k_{c1} + k_{1t}k_{ct} + k_{1c}k_{ct} \quad (2.18)$$

y teniendo en cuenta la ecuación (2.13) la segunda de las condiciones límites de (2.12) se transforma en :

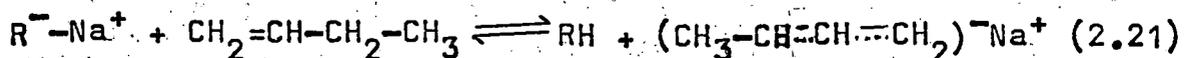
$$\theta=0 \quad \frac{dx}{d\theta} = k_{1t} \quad (2.19)$$

con lo que integrando la ecuación diferencial (2.14) se obtiene:

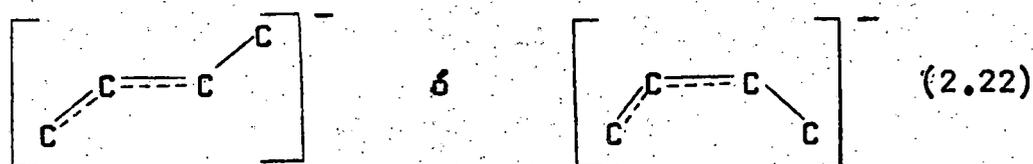
$$\begin{aligned} x &= \frac{1}{\sqrt{m^2-4n}} \left[ k_{1t} - \frac{P_1}{2n}(m + \sqrt{m^2-4n}) \right] \exp\left(-\frac{(m - \sqrt{m^2-4n})\theta}{2}\right) - \\ &- \frac{1}{\sqrt{m^2-4n}} \left[ k_{1t} - \frac{P_1}{2n}(m - \sqrt{m^2-4n}) \right] \exp\left[\frac{(m + \sqrt{m^2-4n})\theta}{2}\right] + \\ &+ \frac{P_1}{n} \end{aligned} \quad (2.20)$$

de forma análoga podía obtenerse la correspondiente ecuación para la fracción molar de Buteno-2-cis, y . Este resultado demuestra la complejidad del tratamiento integral del esquema cinético propuesto tal como se ha comentado anteriormente.

Haag y Pines explican sus resultados cinéticos mediante un mecanismo que implica la formación de un anión alílico.



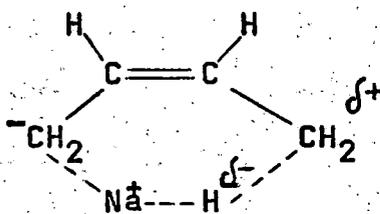
que puede adoptar las dos estructuras siguientes.



y el carboanión así formado puede reaccionar con una nueva molécula de olefina transformándose en uno de los isómeros posibles y regenerando otro carboanión lo que equivale a decir que la reacción tiene lugar por un mecanismo en cadena.

Es interesante señalar, que aun cuando de acuerdo con las concentraciones de equilibrio, el isómero trans está mucho más favorecido que el isómero cis (la concentración de equilibrio de Buteno-2-trans es aproximadamente tres veces mayor que la de Buteno-2-cis), sin embargo, cuando se parte de B1 el isómero B2 se forma a una velocidad cuatro veces superior a la del isómero trans, de acuerdo con los valores de las constantes indicadas en el esquema (2.9).

La consideración hecha anteriormente indica que la forma cis del carboanión (2.22) debe ser más estable que la forma trans con lo que al estar presente en mayor concentración determinará esa mayor velocidad de formación. Estos autores justifican esa mayor estabilidad indicando que el carboanión cis puede estabilizarse por resonancia en la forma



Es evidente que si el mecanismo en cadena propuesto por estos autores es correcto la velocidad de la etapa de propagación será de primer orden con respecto a la olefina y de primer orden con respecto a la concentración del correspondiente carbanión, con lo que esta última estará incluida en las constantes cinéticas relativas propuestas por estos autores. Conviene también destacar que la estereoselectividad señalada de rápida conversión de la olefina terminal al isómero cis cuando se utilizan catalizadores de carácter fuertemente básico ha sido también indicada por otros autores (O'Grady y Col(1959), Bank y Col.(1965) ).

La complejidad de estas reacciones es puesta claramente de manifiesto por los resultados publicados en 1964 por Rinhart y Lasky que encuentran que el  $\text{Cl}_3\text{Rh} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  isomeriza el 1,3 ciclooctadieno a 1,5 ciclooctadieno, resultado extraño si se tiene en cuenta que el 1,3 ciclooctadieno es el isómero termodinámicamente más estable y que los catalizadores usuales, como el hierro carbonilo y el t-butoxido potásico en dimetilsulfóxido isomerizan cuantitativamente el 1,5 ciclooctadieno a 1,3 ciclooctadieno.

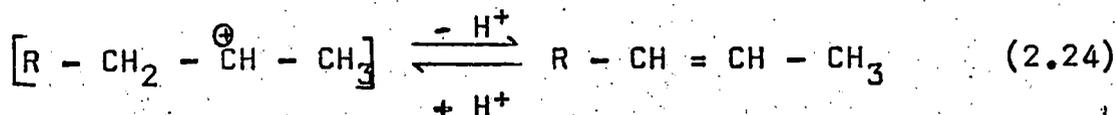
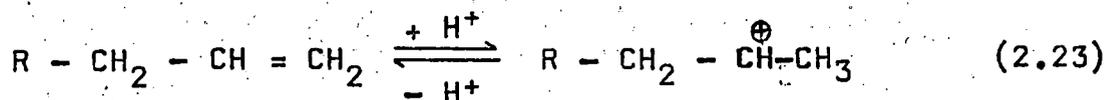
Sin embargo, esta contradicción de la termodinámica es solamente aparente ya que es debida a la formación de un complejo muy estable entre la diolefina cíclica y el cloruro de rodio, que al descomponerse por tratamiento con CNK acuoso conduce al isómero 1,5 prácticamente puro; como queda de manifiesto teniendo en cuenta que cuando se parte

de 1,3 ciclooctadieno en exceso el hidrocarburo sobrante sigue siendo el isómero 1,3 practicamente en el 100 %. Estos autores proponen una estructura de complejo  $\pi$ -alílico para el compuesto formado por la diolefina y el Cloruro de Rhodio.

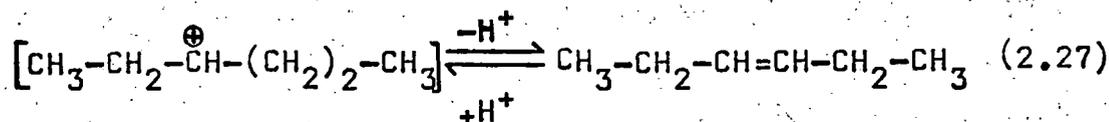
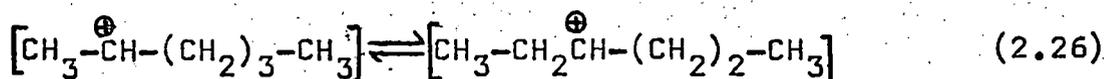
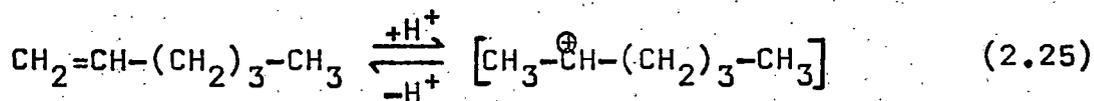
En general, la catálisis homogénea con complejos de metales de transición del grupo VIII, parece requerir la presencia de cocatalizadores, muy frecuentemente protónicos. Así por ejemplo, Harrod y Chalk (1.964), estudian la isomerización de 1-hexeno con catalizadores formados con complejos de Pt(II), Rh(III) y Pd(II). Con complejos de Pt(II), ensayan gran número de cocatalizadores, encontrando que en ausencia de éste la reacción no tiene lugar, mientras que en presencia de Etanol, Isopropanol, t-Butanol y ácido Acético, la isomerización se produce a velocidad apreciable, aunque disminuye ligeramente en el orden indicado anteriormente. Aunque no interpretan cinéticamente sus experimentos, estos autores detectan un ligero carácter autocatalítico de la reacción.

Harrod y Chalk, proponen un mecanismo para la isomerización que se basa en la formación de un complejo  $\pi$  entre la olefina y el hidruro del metal, salto del hidrógeno para dar un enlace sigma carbono-metal y posterior formación de nuevo del doble enlace en cualquiera de las posiciones posibles.

M. Orchin (1966) propone el siguiente mecanismo para la catálisis homogénea por ácidos de las reacciones de isomerización de olefinas.

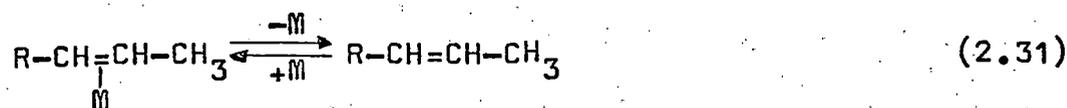
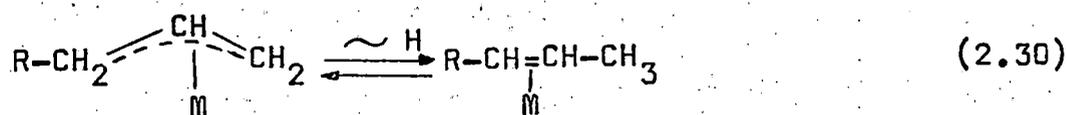
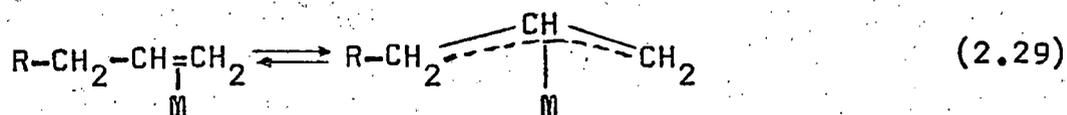
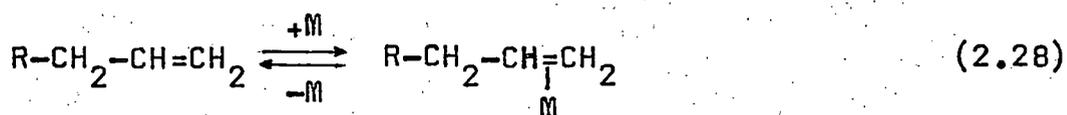


que tendría lugar por adición-eliminación de un protón; obsérvese que al contrario de la catálisis básica, que el compuesto intermedio era un carbanión, en este caso, es un ión carbonio. Con objeto de explicar los resultados de Harrod y Chalk ya comentados, este autor supone que en el ión carbonio intermedio formado puede producirse también la migración de un protón en la forma que se indica a continuación para el 1-hexeno.

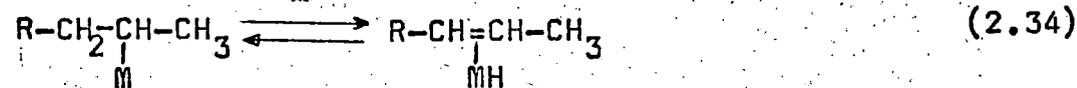
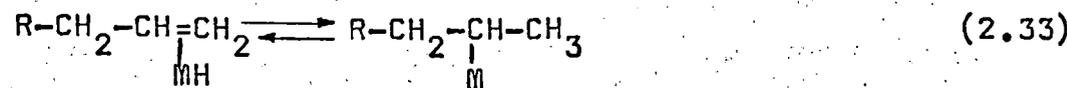
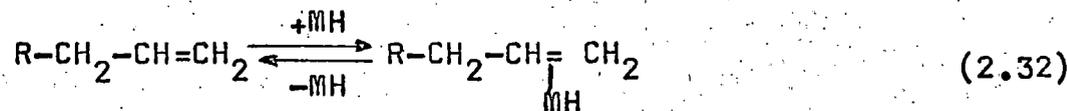


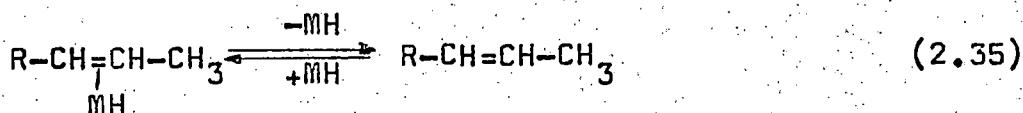
lo que explicaría la formación del 3-hexeno sin necesidad de pasar por el 2-hexeno como intermedio como parece indicar que ocurre los resultados de Harrod y Chalk.

Si bien los mecanismos hasta ahora indicados para la catálisis por ácidos o bases fuertes parecen estar bien fundamentados y son aceptados por la mayor parte de los investigadores, no ocurre lo mismo cuando la catálisis es a través de complejos de metales de transición. Así por ejemplo, Davies (1963) (1964) (1965) propone un mecanismo basado en el reagrupamiento de un hidruro  $\pi$ -alílico transitorio.

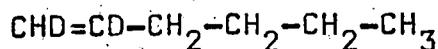


que es interesante comparar con el ya indicado propuesto por Harrod y Chalk

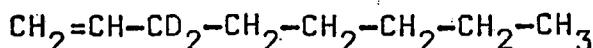




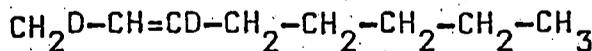
Con objeto de distinguir entre ambos mecanismos se realizaron experimentos con olefinas deuteradas cuyos resultados sin embargo no aclaran por completo la cuestión. Así, si bien Harrod y Chalk explican la mayor velocidad de isomerización del 1-hexeno deuterado en los carbonos 1 y 2 por efecto isotópico, es decir, será más fácil la eliminación de MH que de MD:



lo que determinaría una mayor facilidad de la eliminación de hidruro utilizando un protón del C-3 y por tanto conduciendo al hexeno-2; Davies por otra parte encuentra que en la isomerización del 1-octeno deuterado en el C-3



se produce

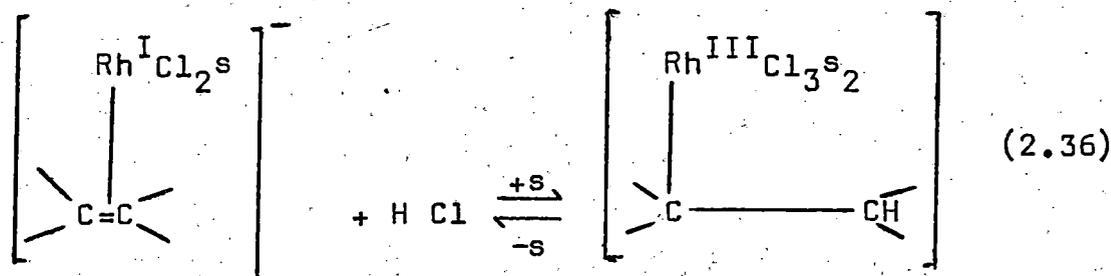


lo que parece justificar el mecanismo propuesto por este autor a través de un complejo  $\pi$ -alílico ya que en la etapa (2.30) del mismo se produce la migración de un hidrógeno desde el C-3 al C-1. Además Davies señala que el mecanismo propuesto por Harrod y Chalk requeriría una concentración apreciable del hidruro del metal especie que no ha sido detectada y que sería muy difícil imaginar cómo se forma en algunos sistemas en que se utilizan disolventes no pro-

tónicos.

Sin embargo, es evidente que el mecanismo propuesto por Harrod y Chalk implica un intercambio continuo del hidrógeno del hidruro del metal que actúa como catalizador y de los hidrógenos de la olefina, lo que también podría explicar la aparición del octeno deuterado en posición uno y tres de los experimentos de Davies; por otra parte en la mayoría de los casos se encuentra un periodo de inducción que podría corresponder al tiempo requerido para la formación del hidruro.

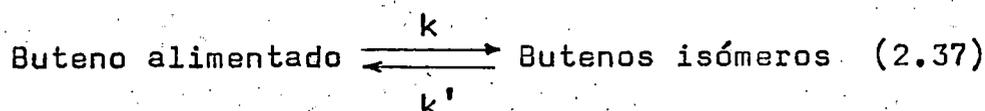
Cramer (1966), utiliza un catalizador formado por reacción de  $((C_2H_4)_2 RhCl)_2$  o  $acac Rh (C_2H_4)_2$  con  $ClH$ , con lo que se establece el siguiente equilibrio



y por tanto el estado de oxidación del metal predominante en la disolución catalítica dependerá de la concentración de  $ClH$ .  $s$  Representa una molécula del disolvente, en este caso, metanol.

El catalizador así obtenido, es activo para la isomerización de butenos en el intervalo de  $-25$  a  $0^\circ C$ , no presenta periodo de inducción y su actividad permanece constante en ausencia de aire. Si el  $ClH$  no está presente la isomerización no tiene lugar, sus resultados parecen indi-

car que es de primer orden con respecto al buteno, realizando experimentos a partir de los tres isómeros puros suponiendo para cada una de estas series de experimentos una ecuación global



la velocidad de reacción vendrá dada por

$$\frac{d[BA]}{d\theta} = k[BA] - k'[BI] \quad (2.38)$$

teniendo en cuenta que en el instante inicial solo hay BA puro y que en la reacción no hay variación en el número de moles:

$$[BA]_0 - [BA] = [BI] \quad (2.39)$$

con lo que sustituyendo en (2.38) e integrando se llega a

$$\ln \frac{[BA]_0 - [BA]_e}{[BA] - [BA]_e} = (k + k')\theta \quad (2.40)$$

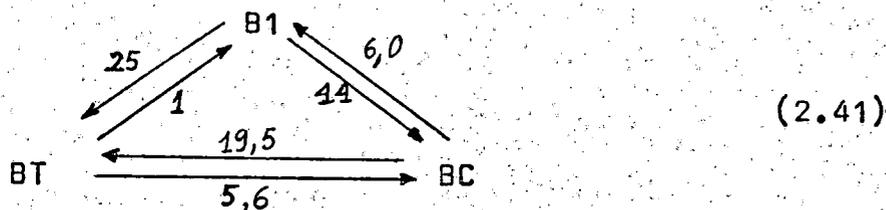
donde  $[BA]_e$  representa la concentración de equilibrio del isómero de partida.

Representando el primer miembro de la ecuación (2.40) frente al tiempo, Cramer obtiene los valores de,  $k + k'$ , que se indican a continuación para la temperatura de 0°C

Buteno de partida	$((k + k'), \text{min}^{-1}) \times 10^2$
B 1	1,9
B C	2,7
B T	0,8

Debe tenerse presente, sin embargo, que los valores anteriores no representan constantes cinéticas puesto que la ecuación (2.37) engloba realmente dos etapas en paralelo independientes, sin embargo, a partir de los valores obtenidos, este autor, deduce que la velocidad de isomerización es más rápida partiendo de BC que partiendo de B1 y de este último más rápida que de BT.

Por otra parte, utilizando el método propuesto por Haag y Pines ya descrito, Cramer obtiene los valores relativos de las constantes cinéticas, a 0°C, que se indican en el siguiente esquema



Es interesante señalar que en contra de lo indicado anteriormente, los valores del esquema (2.41) indican que la velocidad de isomerización es mayor partiendo de B1 (los valores de 25 y 44 son los más grandes del esquema y por otra parte las constantes inversas 1 y 6 son las más pequeñas). Esta contradicción, no es explicada por Cramer

en forma convincente, y en nuestra opinión puede ser debida a la incorrección implícita en el método utilizado para calcular,  $k + k'$ , que representa una simplificación demasiado drástica del sistema.

Con objeto de distinguir entre los dos mecanismos ya indicados este autor realiza experimentos de isomerización de 1-Buteno en metanol deuterado,  $\text{CH}_3\text{OD}$ , y experimentos de isomerización con  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ . En el primer caso se producen butenos deuterados, aproximadamente 1 mol de buteno deuterado por cada mol de buteno isomerizado, sin embargo, se detecta 1-Buteno deuterado sobre todo en el C-2 mientras que parte del Buteno-2 obtenido por isomerización no está deuterado. Por otra parte ambas reacciones, la deuteración y la isomerización parecen ser dos aspectos de un mismo proceso, ya que son afectadas por igual por las variaciones en las condiciones de reacción.

Es evidente que los resultados comentados anteriormente, permiten descartar por lo menos en este caso, el mecanismo propuesto por Davies a través de un complejo  $\pi$ -alílico, ya que, como se ha visto, esto implica un intercambio de hidrógeno intramolecular y los resultados anteriores demuestran que se produce un intercambio de hidrógeno entre la olefina y el disolvente, lo que parece confirmar el mecanismo de adición-eliminación de hidruro, puesto que este último deberá formarse a partir de los hidrógenos presentes en el medio. Los experimentos realizados con  $\text{CH}_3\text{-CD}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$  confirman también esta idea detec-

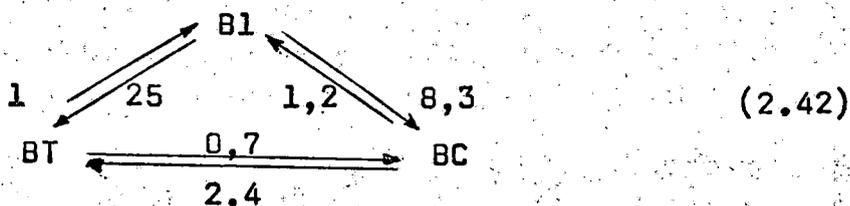
tándose claramente un efecto isotópico.

Sin embargo, Cramer señala que sigue persistiendo la dificultad de no haber podido detectar el hidruro de Rhodio ni siquiera por análisis de R.M.N., lo que únicamente podría explicarse, admitiendo que la concentración del mismo es muy pequeña debido a que su velocidad de adición a la olefina sea muy rápida.

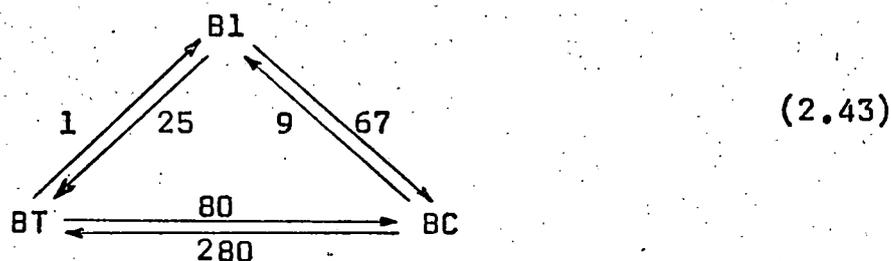
Cramer y Lindsey (1966) continúan desarrollando el trabajo anterior ya comentado del primero de ellos y ampliándolo a otros catalizadores tales como Pt (II), Pd(II), Ni (o) y Fe (-II). El estudio de estos sistemas catalíticos permite llegar a las siguientes conclusiones generales:

- a) Generalmente se requiere un cocatalizador
- b) En ausencia del cocatalizador, la isomerización es facilitada por ácidos.
- c) La isomerización en disolvente deuterado produce siempre olefina deuterada.

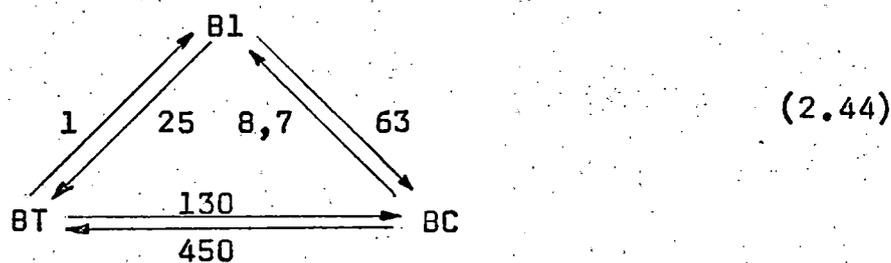
Los valores relativos de las constantes cinéticas obtenidas con el sistema catalítico  $H_2PtCl_6-SmCl_2 \cdot H_2O$  en metanol a 25°C son los que se indican en el siguiente esquema



con el sistema catalítico  $\text{Li}_2 \text{Pd Cl}_4$  en ácido trifluoracético también a 25 °C se obtiene



y finalmente con el sistema  $\text{Ni}(\text{P}(\text{OEt})_3)_4 - \text{SO}_4 \text{H}_2$  en metanol a 25 °C se obtiene



La isomerización de los butenos con los compuestos de hierro resultaron ser mucho más lentas que para los catalizadores indicados anteriormente, por lo que estos autores no utilizaron los escasos resultados que indican con estos sistemas para el cálculo de las constantes relativas.

Es interesante señalar que entre los tres sistemas catalíticos más estudiados en este trabajo, existen diferencias importantes, así por ejemplo: mientras que para el catalizador a base de Pt la velocidad de apari-

ción de BT cuando se parte de B1 es apreciablemente mayor que la velocidad de aparición de BC (tres veces mayor) en los catalizadores con Pd o Ni el isómero cis se produce más de dos veces más rápidamente que el isómero trans; y por otra parte mientras que en el catalizador a base de Pt la isomerización geométrica parece estar dificultada, en los catalizadores a base de Ni o Pd a este tipo de isomerización le corresponden los valores más altos de las constantes de velocidad.

Los resultados obtenidos cuando se emplean disolventes deuterados parecen confirmar de nuevo el mecanismo de adición-eliminación de hidruro para estas isomerizaciones, sin embargo, de nuevo se observa una diferencia importante: la proporción de olefina deuterada en el caso del Pd y del Ni es muy inferior a la que se obtiene con el catalizador de Pt.

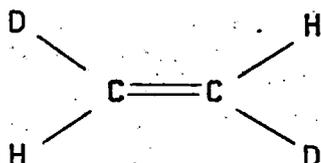
Indudablemente la aparición de olefina deuterada parece indicar que el hidruro metálico debe ser generado a partir del protón del disolvente, sin embargo, en los experimentos realizados con Pd, estos autores indican que, se encontraron trazas de cloruro de vinilo en la olefina, lo que significaría la posible formación del hidruro de paladio por intercambio de un cloro y un hidrógeno entre la olefina y el metal.

Al apreciar una desactivación continua del catalizador de Pd sin que aparentemente se produzca la reducción a paladio metal, estos autores, proponen para explicar esta circunstancia la posible formación de un complejo  $\pi$ -alílico estable.

En nuestra opinión los numerosos datos experimentales suministrados en este trabajo sugieren que el mecanismo por el que estas reacciones tienen lugar depende de una manera muy importante, de la naturaleza del sistema catalítico utilizado, por lo que un mecanismo general válido en todos los casos se complicaría de una forma extraordinaria como se observa en el propuesto por estos autores.

Lyons (1.971), realiza un estudio de la influencia de los hidroperóxidos sobre la isomerización de olefinas catalizadas por complejos de Ru(II), encontrando que pequeñas cantidades de hidroperóxido aceleran grandemente las velocidades de isomerización, si bien no profundiza en el mecanismo por la que esta acción tiene lugar.

De los investigadores que emplean catalizadores a base de Ru, caben destacar los trabajos publicados por Webster, Wells y col. (1.972). En un primer trabajo estos autores ponen en contacto Etileno-trans-dideuterado



con disoluciones de hidruros de Co, Ru y Rh en forma de complejos, encontrando que se produce una redistribución al azar de los isótopos del hidrógeno en el etileno, lo que indudablemente parece confirmar el mecanismo de adición-eliminación de hidruro. Entre los catalizadores utilizados el más activo parece ser  $\text{Ru Cl}_2 (\text{PPh}_3)_3$ . Sin embargo, con  $\text{Pd Cl}_2 (\text{PhCN})_2$  en benceno a 50 °C, se produce la conversión del etileno transdideuterado en cis sin redistribución de los isótopos. Este último resultado parece confirmar lo ya indicado anteriormente sobre la influencia del sistema catalítico en el mecanismo.

En un trabajo posterior de estos mismos autores, también publicado en 1.972, se estudia la isomerización de 1-penteno con disoluciones de  $\text{Ru HCl} (\text{PPh}_3)_3$  en benceno a 50 °C. Los resultados parecen indicar que la reacción es de primer orden con respecto al complejo catalítico y con respecto al 1-penteno cuando las concentraciones de ambos son bajas. Sin embargo, a altas concentraciones encuentran desviaciones apreciables del comportamiento de primer orden y sugieren como posibles

causas de estas desviaciones las siguientes: que la especie catalítica activa es formada por la disociación del complejo y que se producen cambios en la naturaleza del disolvente a altas concentraciones de penteno. Estos autores consideran para el tratamiento cinético el sistema completo, es decir, el anillo de tres reacciones de primer orden reversible ya indicado y utilizan un método basado en las transformadas de Laplace-Carson para obtener las constantes cinéticas.

Conti, Raimondi y Pregaglia (1974) estudian la isomerización de 1-penteno en disolventes apróticos, utilizando  $\text{Cl}_2 \text{ Pd}$  como catalizador. Cuando el complejo formado por esta sal y la olefina se encuentra disuelto en cloroformo puro y seco o en benceno a 25 °C, la olefina coordinada se isomeriza lentamente, pero sí se eleva la temperatura o se introduce una pequeña cantidad de catalizador tal como etanol, la isomerización tiene lugar a velocidad apreciable y puede ser seguida por infrarrojo o R.M.N. .Conviene señalar que estos autores trabajan con una relación olefina/paladio muy próxima a la estequiométrica para la formación del complejo, por lo que realmente siguen la cinética de la isomerización de la olefina coordinada y no como en la mayor parte de los trabajos de investigación comentados, en que la evolu-

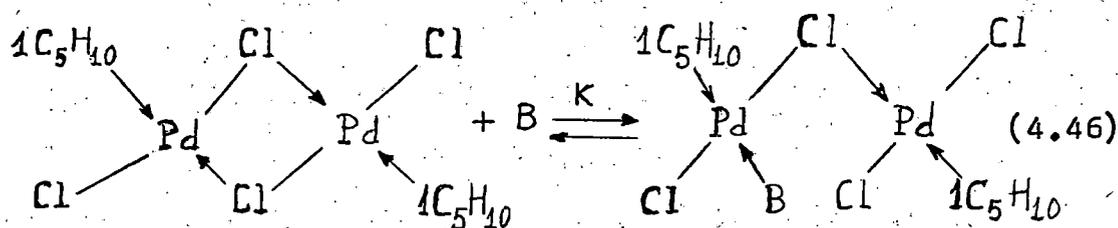
ción de la reacción se sigue por el cambio de concentración de la olefina libre en la fase líquida, si esta es de elevado peso molecular, o por el cambio de composición en la fase gaseosa si se trata de olefinas ligeras.

Estos autores estudian el papel del cocatalizador proponiendo para la velocidad de reacción una ecuación de la forma

$$r = k_1 [C] + k_2 [C] [B] \quad (2.45)$$

donde  $[C]$  representa la concentración de catalizador y  $[B]$  la concentración de etanol. La expresión (2.45) equivale a suponer que el cocatalizador proporciona un camino paralelo para la reacción. Sin embargo, las constantes de (2.45) no cumplen la ley de Arrhenius en el rango de temperaturas de 0° a 30°C, lo que indica que el mecanismo de la isomerización es más complejo y que las constantes de velocidad medidas no corresponden a verdaderas constantes cinéticas de las etapas determinantes de la velocidad.

En cuanto al mecanismo por el cual el cocatalizador actúa, Conti y cols., sugieren que puede ser por la apertura del complejo mediante ataque a uno de los cloruros puentes



indicando que puede ser este complejo dimérico con un solo puente o bien la forma monómera a la que podría dar lugar, la especie catalítica activa en presencia del cocatalizador.

Es muy interesante señalar que estos autores descartan por completo la acción del cocatalizador como agente que suministre el hidrógeno para la formación del hidruro metálico, porque empleando Metanol tetradeuterado como cocatalizador no encontraron deuterio en los productos de la isomerización obtenidos después de desplazarlos del complejo de paladio.

#### 2.4 Objeto de la presente investigación.

Es indudable el extraordinario interés industrial de la catálisis homogénea como fuente de hidrocarburos específicos por reacciones de modificación de estructuras, tales como las ya indicadas de isomerización, oligomerización etc... sobre todo por las elevadas selectividades que suministran estos procesos al no someter al hidrocarburo de partida a condiciones muy drásticas.

Por otra parte desde el desarrollo industrial del proceso de oxidación de etileno a acetaldehído catalizado por  $\text{Cl}_2\text{Pd}$  se ha incrementado de una forma muy intensa el interés por el estudio de la catálisis de reacciones, en las que intervienen olefinas, por complejos de metales de

transición del grupo VIII, como lo demuestra el creciente número de trabajos de investigación que se publican y de patentes industriales que se registran en este campo.

El estudio bibliográfico realizado en el apartado anterior ha puesto claramente de manifiesto que si bien el mecanismo por el que la isomerización de olefinas tiene lugar cuando se utilizan catalizadores de carácter ácido fuerte o básico fuerte parece estar perfectamente establecido, no ocurre así con la isomerización en presencia de complejos de los metales de transición. Los trabajos comentados, realizados con todo lujo de técnicas experimentales, ponen de manifiesto que aún no ha sido posible distinguir claramente entre los dos mecanismos más utilizados: a través de un complejo  $\pi$ -alílico o por adición-eliminación de hidruro.

Por estas razones, y con objeto de iniciar una línea de investigación sobre la catalísis homogénea se decidió estudiar la isomerización de olefinas ligeras, escogiendo en primer lugar los butenos dado su interés como materia prima en la industria química y utilizando como catalizador fundamentalmente sales de paladio por las mismas razones.

El programa experimental planeado consistió en estudiar en primer lugar las composiciones de equilibrio, se-

leccionar a continuación los sistemas catalíticos más idóneos, y finalmente realizar experimentos cinéticos partiendo de los distintos isómeros puros.

Es evidente que con el objeto de profundizar en el mecanismo de la catálisis homogénea, hubiera sido más conveniente seleccionar un sistema cinético más simple, pero es preciso tener en cuenta que las transformaciones estudiadas en esta investigación son las más suaves que pueden producirse en las modificaciones de la estructura de los hidrocarburos, y que las dos isomerizaciones, geométricas y de posición se dan lamentablemente siempre de forma simultánea.

### 3. TECNICA EXPERIMENTAL.

### 3. TECNICA EXPERIMENTAL.

#### 3.1 Productos utilizados.

Las características garantizadas de los productos utilizados son:

1) Butenos. Todos los butenos isómeros utilizados fueron de  $\geq 99\%$  de pureza con designación comercial N 20 en envases de tipo B1 de 520g y B10 de 5,4 Kg suministrados por SEO -  
- OXICAN.

2) Cloruro de Paladio BDH con no menos del 59% de Paladio y no más de 0,02% de metales pesados (Pb)

3) Cloruro de Rhodio BDH hidratado sin especificación del número de moléculas de agua de hidratación.

4) Cloroformo Merck de pureza analítica, con 99-99,4% de pureza y 0,6-1,0% de etanol como estabilizador.

5) Cloruro de Cobalto Merck de pureza analítica con seis moléculas de agua de hidratación. También se utilizó después de perder el agua de hidratación por calentamiento en una mufla.

6) Cloruro de Niquel hexahidratado M & B con no menos de 97% de pureza y no más de 0,02% de sulfato y 0,025% de hierro. También se utilizó deshidratándolo previamente en la mufla.

7) Nitrobenceno M & B purificado por destilación simple antes de su utilización.

8) Etanol Merck del 99,8% de pureza como mínimo.

### 3.2 Aparato y procedimiento.

El reactor consistía en un matraz de 100 ó 250 cc. en el que se disponía el disolvente y la masa de catalizador a utilizar en cada caso. En la mayor parte de los experimentos se utilizaba un matraz de tres bocas, la central con objeto de disponer de un agitador de cierre de mercurio y las dos restantes para la entrada y la salida de los gases respectivamente. La entrada de isómero del buteno que se utilizaba como reactivo se hacía a través de un burbujeador sumergido en el seno de la fase líquida y la salida de los gases estaba conectada directamente a un pequeño refrigerante con objeto de evitar pérdida del disolvente por arrastre. En este refrigerante se utilizaba agua procedente de un criostato a 2-3°C dada la gran volatilidad de los disolventes utilizados.

El matraz, utilizado como reactor, iba sumergido en un termostato; experimentos previos indicaron que la agitación dentro del matraz era suficientemente buena como para anular casi completamente el gradiente de temperatura entre la mezcla reaccionante y el líquido termostático, por lo que se suprimió el termómetro que inicialmente también se disponía en el reactor a través de una cuarta boca.

Previamente a su entrada en el reactor el caudal de buteno utilizado como reactivo, se medía con un diafragma de acero inoxidable de 0,1; 0,3 ó 0,6 mm de diámetro de garganta insertos en una conducción de 7,5 mm de diámetro. Estos diafragmas se habían calibrado previamente y en cada caso se seleccionaba el diámetro de garganta adecuado en -

función del caudal de buteno necesario. En el orificio se medía la temperatura, la caída de presión manométrica y la sobrepresión, estos datos permitían calcular el caudal másico de buteno alimentado.

Los gases procedentes del reactor una vez abandonado el refrigerante entraban en una válvula de gases con un volumen interno de 0,06 cc, conectada a un cromatógrafo Perkin-Elmer F - 11 con detector de llama provista de un tubo de recogida de muestra de 0,25 cc y finalmente eran eliminados al exterior. En este último circuito una vez pasada la válvula de gases se disponía de una llave de dos vías que permitía mediante un contador de gases de burbuja jabonosa, medir de vez en cuando el caudal de salida de los gases.

Mediante la válvula de gases podía inyectarse en el cromatógrafo una muestra de los gases de salida a tiempos previamente determinados y de esta forma analizarlos.

Se procuró que el recinto gaseoso del aparato fuera mínimo (refrigerante de pequeño tamaño y tuberías lo más cortas posibles y de pequeño diámetro) con objeto de que la composición del gas que atraviesa la válvula de gases sea prácticamente la misma que la que en ese mismo instante abandona el reactor.

Para llevar a cabo cada experimento se seguía el siguiente procedimiento: Una vez dispuestos en el reactor la masa de catalizador y el disolvente a utilizar (en la mayor parte de los casos el catalizador no se disuelve inicialmen-

te) se conecta el agitador y cuando se alcanzaba la temperatura de reacción se iniciaba el paso de buteno. Durante este periodo el catalizador se iba disolviendo formando el complejo activo coloreado y la mayor parte del buteno alimentado era absorbida de manera que el caudal de gases a la salida era nulo o muy pequeño. Medidas repetidas de este caudal permitían determinar el momento que se alcanzaba la saturación de la fase líquida, detectado por la igualdad de los caudales máxicos a la entrada y la salida. Este periodo duraba usualmente de media a dos horas dependiendo de la temperatura y del caudal de buteno alimentado.

A partir de este momento y a intervalos regulares de tiempo se determinaba mediante el cromatógrafo la composición de los gases de salida inyectando dos muestras, distanciadas cinco minutos (periodo de tiempo que permitía que no se interfirieran ambos cromatogramas).

Una vez terminado el experimento se medía el volumen de fase líquida, que dada la gran solubilidad de los butenos en los disolventes utilizados solía ser apreciablemente mayor que el inicial. También se observaba el color de la disolución y la aparición o no de algún precipitado.

### 3.3 Métodos de análisis

El problema de análisis fundamental que se planteaba en esta investigación consistía en determinar la composición de una mezcla gaseosa de los tres butenos isómeros. El método seleccionado con este objeto fue la cromatografía en

fase gaseosa, que es el más frecuentemente citado en la bibliografía y el que permitía un análisis casi continuo de una corriente gaseosa como requería el procedimiento dinámico utilizado.

Después de ensayar diferentes soportes, fases estacionarias y condiciones de operación se seleccionaron las siguientes:

Fase estacionaria: bis-2-metoxi-etiladipato + di-2-etilhexilsebacato

Soporte: chromosorb P

Temperatura del horno: 30°C

Gas portador: Argón

que dentro de las posibilidades del cromatógrafo utilizado permitían una mejor resolución de los tres picos.

No obstante, aunque los picos cromatográficos obtenidos se distinguían perfectamente, como se observa en la figura 3.1

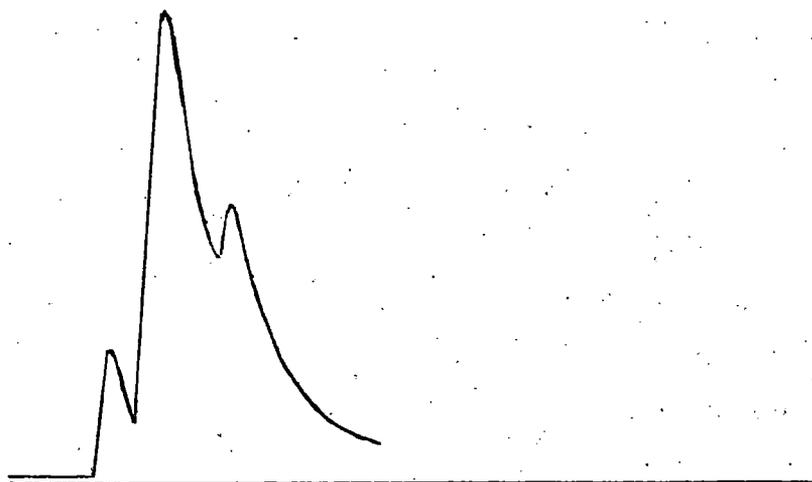


Figura 3.1

es evidente que se superponen en parte ya que sus tiempos de retención son muy próximos. Con objeto de corregir este defecto se determinó la altura verdadera de los correspondientes picos por el método de Yoshio Mori (1972) tal como se indica a continuación.

Supóngase un cromatograma de dos picos solapados obtenidos por análisis de una mezcla de dos componentes 1 y 2, figura 3.2

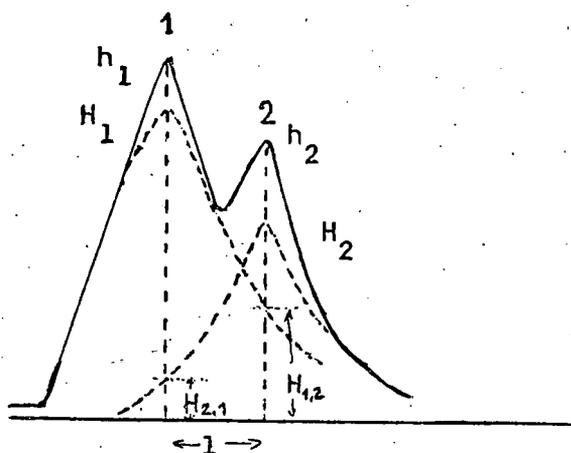


Figura 3.2

Sean  $H_1$  y  $H_2$  las alturas verdaderas de los componentes 1 y 2 que se obtendrían si no se influyeran mutuamente;  $l$ , la distancia horizontal entre los máximos de ambos picos y  $h_1$  y  $h_2$  las alturas medidas de los mismos. Si se denomina  $H_{m,n}$  a la contribución del componente  $m$  en la altura medida del pico del correspondiente  $n$ , podrá escribirse

$$h_1 = H_1 + H_{2,1} \quad (3.1)$$

$$h_2 = H_2 + H_{1,2} \quad (3.2)$$

Yoshio propone determinar los valores de  $H_{m,n}$  a partir de cromatogramas de los componentes puros, es decir,

puesto que el primer componente que sale es el 1, midiendo la altura de su pico a una distancia  $l$  a partir del máximo del mismo. Al valor relativo de esta altura con respecto a la del máximo es a lo que se denomina coeficiente de solapamiento

$$a_{m,n} = \frac{H_{m,n}}{H_m} \quad (3.3)$$

es decir

$$H_{m,n} = H_m \cdot a_{m,n} \quad (3.4)$$

es evidente que en el caso de querer evaluar la influencia de un componente sobre otro de menor tiempo de retención habría que medir la altura del pico correspondiente a una distancia  $l$  anterior al máximo.

Teniendo en cuenta las ecuaciones (3.1) (3.2) y (3.4) se deduce que para el cromatograma de la mezcla

$$h_1 = H_1 + a_{2,1} \cdot H_2 \quad (3.5)$$

$$h_2 = H_2 + a_{1,2} \cdot H_1 \quad (3.6)$$

resolviendo el sistema formado por las ecuaciones (3.5) y (3.6)

$$H_1 = \frac{h_1 - a_{2,1} h_2}{1 - a_{1,2} a_{2,1}} \quad (3.7)$$

$$H_2 = \frac{h_2 - a_{1,2}h_1}{1 - a_{1,2} \cdot a_{2,1}} \quad (3.8)$$

que permiten obtener las alturas reales de ambos picos cromatográficos.

El mismo procedimiento aplicado a una mezcla de tres componentes conduce a las ecuaciones

$$H_1 = h_1 - a_{2,1} \frac{(h_2 - a_{1,2}h_1) - a_{3,2}(h_3 - a_{1,3}h_1)}{1 - a_{1,2} \cdot a_{2,1} - a_{2,3} \cdot a_{3,2} + a_{1,3} \cdot a_{2,1} \cdot a_{3,2}} \quad (3.9)$$

$$H_2 = \frac{(h_2 - a_{1,2}h_1) - a_{3,2}(h_3 - a_{1,3}h_1)}{1 - a_{1,2} \cdot a_{2,1} - a_{2,3} \cdot a_{3,2} + a_{1,3} \cdot a_{2,1} \cdot a_{3,2}} \quad (3.10)$$

$$H_3 = h_3 - a_{1,3}h_1 - (a_{2,3} - a_{1,3} \cdot a_{2,1}) \frac{(h_2 - a_{1,2}h_1) - a_{3,2}(h_3 - a_{1,3}h_1)}{1 - a_{1,2} \cdot a_{2,1} - a_{2,3} \cdot a_{3,2} + a_{1,3} \cdot a_{2,1} \cdot a_{3,2}}$$

Los sistemas de ecuaciones (3.7) y (3.8) para una mezcla binaria y (3.9), (3.10) y (3.11) para una mezcla ternaria, pueden simplificarse en algunos casos teniendo en cuenta las características especiales de la mezcla en estudio; por ejemplo, en el caso de los butenos que se está considerando, los picos cromatográficos que se obtienen, aunque son esbeltos ( y por tanto aptos para un calibrado por alturas ) son también asimétricos, de manera que se produce una subida rápida seguida de un descenso más lento, esto determina, como ha podido comprobarse aplicando el método de

Yoshio que los componentes de mayor tiempo de retención no afecta la altura de los picos de los componentes de menor tiempo de retención, es decir,

$$a_{2,1} = 0$$

$$a_{3,1} = 0$$

$$a_{3,2} = 0$$

suponiendo que los componentes se han numerado en orden creciente de tiempos de retención. Teniendo en cuenta este resultado las ecuaciones (3.9) (3.10) y (3.11) se reducen a

$$H_1 = h_1 \quad (3.12)$$

$$H_2 = h_2 - a_{1,2} h_1 \quad (3.13)$$

$$H_3 = h_3 - a_{1,3} h_1 - a_{2,3} (h_2 - a_{1,2} h_1) \quad (3.14)$$

que son las ecuaciones que se han utilizado para evaluar las alturas reales en los cromatogramas correspondientes a las mezclas de butenos isómeros.

Es evidente, sin embargo, que para hacer uso de las ecuaciones (3.12) (3.13) y (3.14) será preciso conocer previamente los tres coeficientes de solapamiento no nulos, lo que como ya se indicó puede hacerse a partir de los cromatogramas de los componentes puros, obteniéndose los siguientes valores medios

$$a_{B1,BT} = 0,055$$

$$a_{BT,BC} = 0,350$$

$$a_{B1,BC} = 0,025$$

Donde B1 representa el buteno-1, BT el buteno-2-trans y BC el buteno-2-cis.

Como ya se ha indicado, dada la forma de los picos cromatográficos se decidió realizar un calibrado por alturas, y puesto que los únicos componentes de la mezcla a analizar son los tres butenos isómeros se escogió como patrón el BT, dado que es el isómero termodinámicamente más favorecido y por tanto el que frecuentemente resulta en mayor proporción, con lo que al tomar como referencia una altura mayor los errores relativos son más pequeños.

El calibrado consistió en relacionar las razones de fracciones molares

$$\frac{x_{B1}}{x_{BT}} \text{ y } \frac{x_{BC}}{x_{BT}}$$

con las correspondientes razones de alturas

$$\frac{H_{B1}}{H_{BT}} \text{ y } \frac{H_{BC}}{H_{BT}}$$

Por otra parte dado que el isómero BT es el de tiempo de retención intermedio, permite realizar los calibrados utilizando mezclas binarias ya que la influencia mutua de los dos isómeros extremos es muy pequeña como demuestra el valor de su coeficiente de solapamiento.

Para llevar a cabo el calibrado de las dos mezclas binarias a considerar (B1 y BT, BC y BT) se preparaba una mezcla a partir de caudales medidos de los dos isómeros y

se hacía circular a través de la válvula de gases del cromatógrafo, una vez alcanzado el régimen estacionario, se hacía una media de ocho inyecciones para cada punto de calibrado.

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 3.1 y se han representado en las figuras 3.3 y 3.4.

En la figura 3.3 se representa la relación  $X_{B1}/X_{BT}$  frente a la relación  $H_{B1}/H_{BT}$ , puede observarse en esta figura que para valores de esta última relación superiores a 1 los puntos de calibrado se ajustan prácticamente a una línea recta, cuya ecuación obtenida por mínimos cuadrados es

$$\frac{X_{B1}}{X_{BT}} = 1,977 \frac{H_{B1}}{H_{BT}} - 1,194 \quad (3.14)$$

mientras que para valores de  $H_{B1}/H_{BT}$  menores o iguales a 1 los puntos de calibrado se ajustan a un polinomio de 2º grado sin término independiente

$$\frac{X_{B1}}{X_{BT}} = 0,4906 \left( \frac{H_{B1}}{H_{BT}} \right)^2 + 0,123 \frac{H_{B1}}{H_{BT}} \quad (3.15)$$

En la figura 3.4 se ha representado la relación  $X_{BC}/X_{BT}$  frente a la relación  $H_{BC}/H_{BT}$  y se observa en esta figura que los puntos de calibrado pueden ajustarse a dos líneas rectas

TABLA 3.1

Calibrado del cromatógrafo

$x_{B1}/x_{BT}$	$H_{B1}/H_{BT}$	$x_{BC}/x_{BT}$	$H_{BC}/H_{BT}$
0,111	0,362	0,333	0,196
0,190	0,526	0,504	0,290
0,422	0,797	0,735	0,423
0,929	1,140	0,890	0,509
0,929	1,074	1,032	0,597
6,500	3,870	1,584	0,836
8,110	4,670	2,286	1,105
12,470	6,850	2,940	1,327
20,180	10,870	3,333	1,521
		4,324	1,837
		4,848	2,034

$x_{B1}/x_{BT}$

20

15

10

5

0

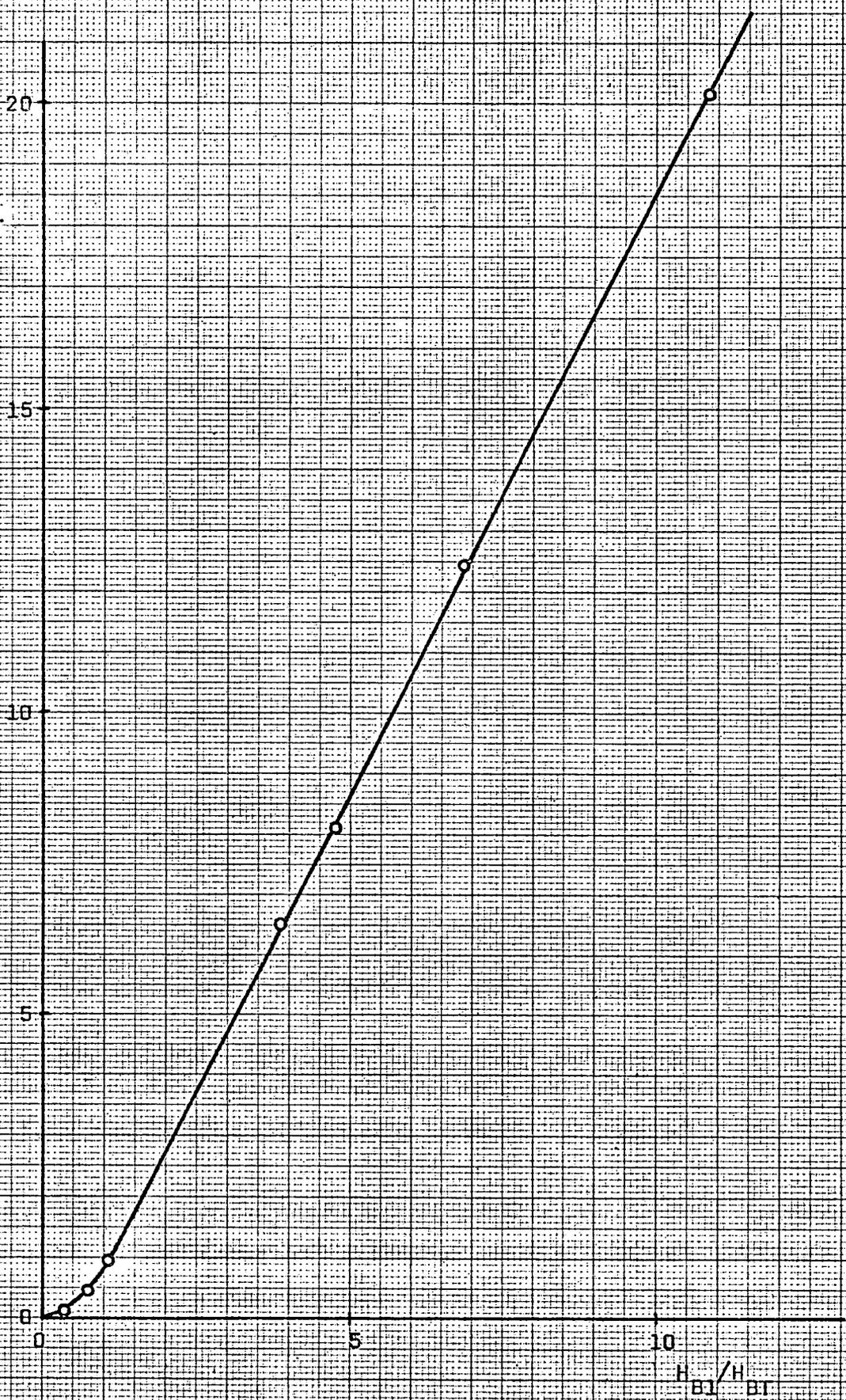
0

5

10

$H_{B1}/H_{BT}$

Figura 3.3



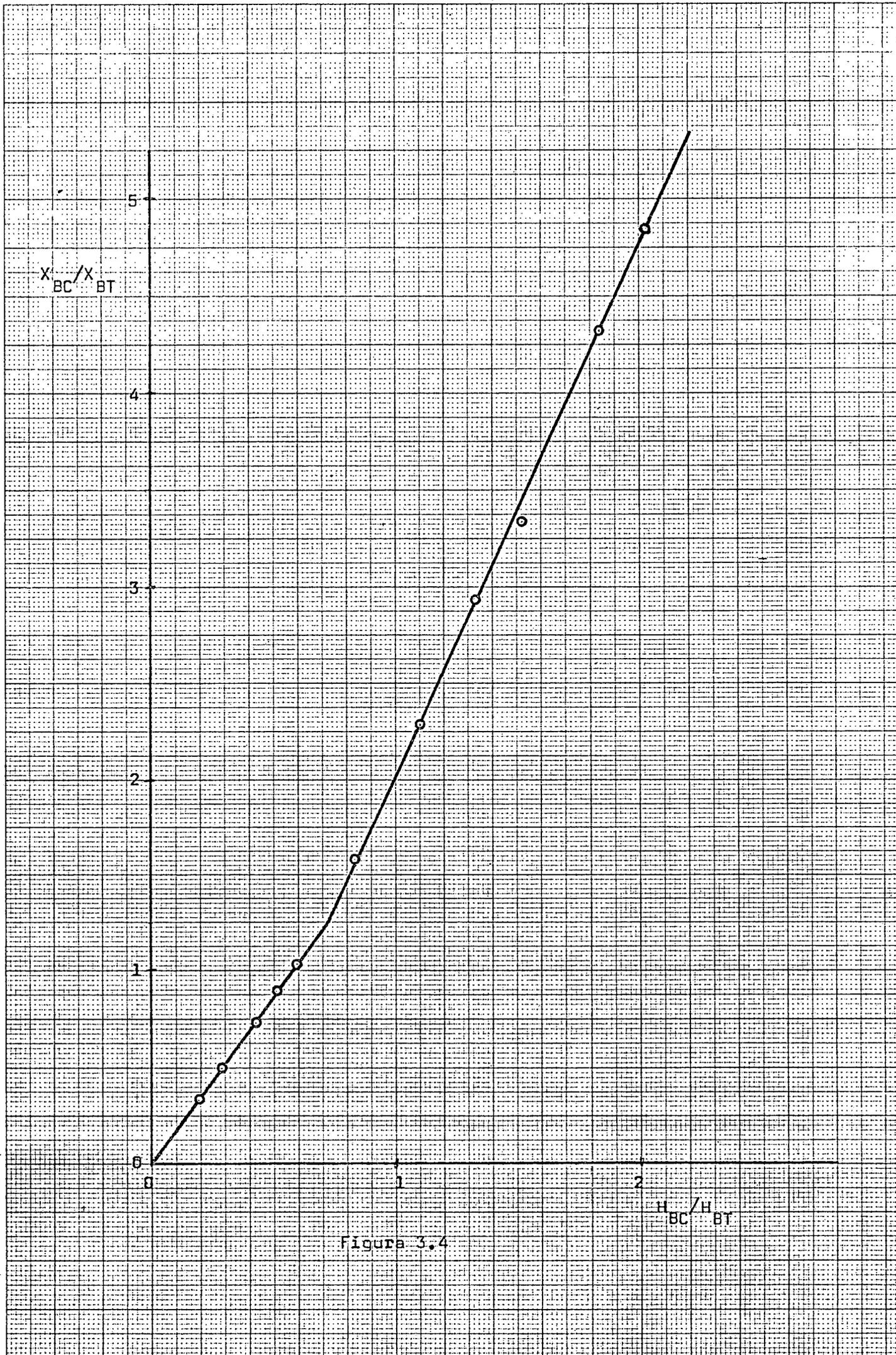


Figura 3.4

$$\frac{X_{BC}}{X_{BT}} = 1,727 \frac{H_{BC}}{H_{BT}} \text{ para } \frac{H_{BC}}{H_{BT}} \leq 0,6 \quad (3.16)$$

y

$$\frac{X_{BC}}{X_{BT}} = 2,690 \frac{H_{BC}}{H_{BT}} - 0,631 \text{ para } \frac{H_{BC}}{H_{BT}} > 0,6 \quad (3.17)$$

Las ecuaciones (3.14) (3.15) (3.16) y (3.17) permiten obtener las dos relaciones de fracciones molares buscadas, en cualquier caso, e incluso puede hacerse uso de ellas con un ordenador.

Puesto que ha de cumplirse que

$$X_{B1} + X_{BC} + X_{BT} = 1 \quad (3.18)$$

Dividiendo ambos miembros por  $X_{BT}$  se obtiene

$$\frac{X_{B1}}{X_{BT}} + \frac{X_{BC}}{X_{BT}} + 1 = \frac{1}{X_{BT}} \quad (3.19)$$

Despejando  $X_{BT}$  en función de las dos relaciones citadas de la ecuación (3.19)

$$X_{BT} = \frac{1}{1 + \frac{X_{B1}}{X_{BT}} + \frac{X_{BC}}{X_{BT}}} \quad (3.20)$$

que permite el cálculo de la fracción molar de BT y por tanto de las otras dos fracciones molares para la mezcla gaseosa analizada.

Actualmente se está tratando de poner a punto métodos de análisis de la fase líquida que permitan por un lado la determinación de la concentración real del metal correspon-

diente (absorción atómica, se dispone ya de la válvula de Pd) y por otro tratar de profundizar en la estructura de los complejos que se forman por espectroscopía infrarroja y RMN. Aunque este conocimiento no es absolutamente necesario para el estudio cinético de estas reacciones es evidente que puede dar mucha luz sobre el mecanismo real por el que tienen lugar.

Por otra parte, dado que los catalizadores de isomerización de olefinas, conducen también frecuentemente a la dimerización de las mismas se analizó la fase líquida después de destruir y separar el complejo metálico para tratar de detectar la presencia de octenos con resultados negativos en todos los casos.

### 3.4 Solubilidad de los butenos en la fase líquida

Con objeto de determinar la concentración de los butenos isómeros en la fase líquida se hicieron una serie de experimentos, en los que se saturaba un volumen dado de disolvente, cuya masa había sido previamente medida, burbujeando a su través el correspondiente isómero puro a 720 mm Hg hasta que no se observaba absorción del mismo. Una vez alcanzado este punto se medía de nuevo el volumen y la masa con lo que podía determinarse la concentración del buteno correspondiente a la saturación.

Puesto que de todos los sistemas catalíticos ensayados únicamente resultaron útiles para la isomerización aquellos en los que el disolvente era el cloroformo, solo se

determinó la solubilidad en este líquido.

Los resultados obtenidos se reflejan en la tabla 3.2

TABLA 3.2

Concentraciones correspondientes a la saturación

<u>T<sub>o</sub>C</u>	<u>isómero</u>	<u>α, moles-g/l</u>
20	BC	5,00
30	BC	3,33
40	BC	1,56
50	BC	0,82
60	BC	0,42
30	BT	2,73
20	B1	2,00
30	B1	1,19
60	B1	0,15

Como se observa en esta tabla la solubilidad disminuye muy apreciablemente al aumentar la temperatura y al aumentar la volatilidad del isómero:

### 3.5 Grado de mezcla en el reactor.

Con objeto de analizar el comportamiento del reactor desde el punto de vista del grado de mezcla de la fase líquida se realizó un experimento de estímulo-respuesta, que consistió en saturar 100 cc de cloroformo con BT en las mismas condiciones de reacción pero sin catalizador y a la temperatura más baja ensayada con objeto de incrementar la influencia de la transferencia de materia si es que tiene alguna (condiciones conservativas), y una vez alcanzada la saturación se cambió bruscamente la alimentación a BC sin modificar ninguna de las otras condiciones. A partir de es-

te instante se fue analizando de tiempo en tiempo el gas que abandonaba el reactor hasta que prácticamente se había barrido el 75% de BT.

Los resultados obtenidos en este experimento de estímulo continuo se indican en la Tabla 3.3. Es evidente que la función F de respuesta vendrá dada por la fracción molar de BC en la corriente de salida ya que se está alimentando BC puro, por otra parte, conocido el caudal de alimentación de BC (0,173 molesg/hr) y la masa del mismo necesaria para saturar la fase líquida (0,471 molesg) puede calcularse el Tiempo medio de residencia.

$$\bar{t} = \frac{0,471}{0,173} = 2,72 \text{ hr}$$

que permite el cálculo del tiempo adimensional

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} \quad (3.21)$$

Los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla 3.3 y se representan en la figura 3.5 junto con la curva teórica correspondiente a mezcla perfecta

$$F = 1 - e^{-\theta} \quad (3.22)$$

en la que se observa un comportamiento similar de ambas curvas, y dado que el pequeño retraso de la curva experimental era de esperar por la mayor solubilidad del BC alimentado en segundo lugar, puede llegarse a la conclusión de que la fase líquida está totalmente mezclada.

TABLA 3.3

Experimento estímulo continuo

<u>t(hr)</u>	<u>X<sub>BC</sub></u>	<u>X<sub>BT</sub></u>	<u>θ</u>
1,000	0,281	0,719	0,368
1,167	0,315	0,685	0,429
1,333	0,355	0,645	0,490
1,500	0,386	0,613	0,551
1,667	0,412	0,588	0,613
1,833	0,444	0,556	0,674
2,000	0,468	0,532	0,735
2,333	0,517	0,483	0,858
2,667	0,574	0,426	0,980
3,000	0,623	0,377	1,103
3,333	0,655	0,345	1,225
3,667	0,694	0,306	1,348
4,000	0,718	0,282	1,471
4,333	0,747	0,253	1,593

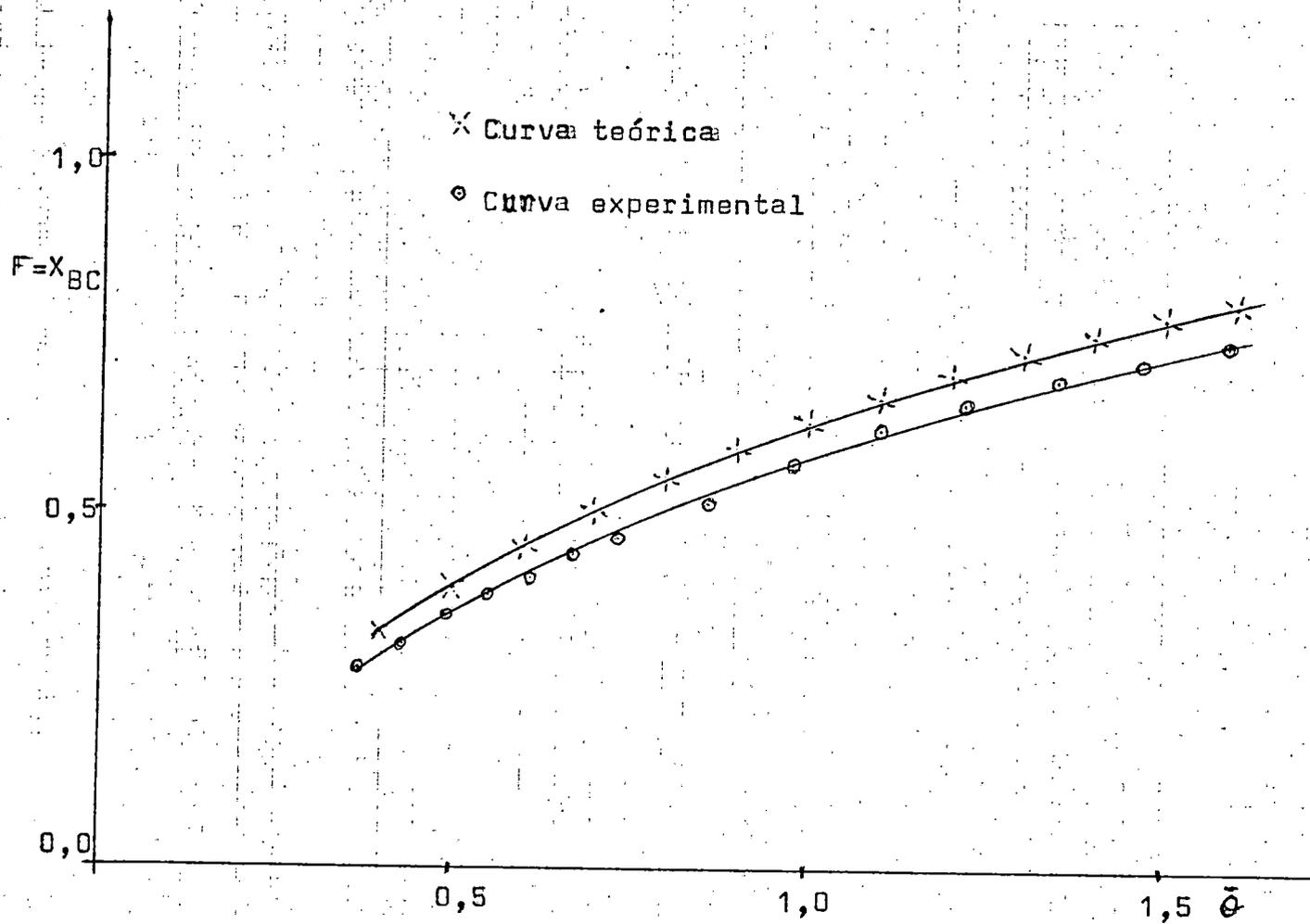


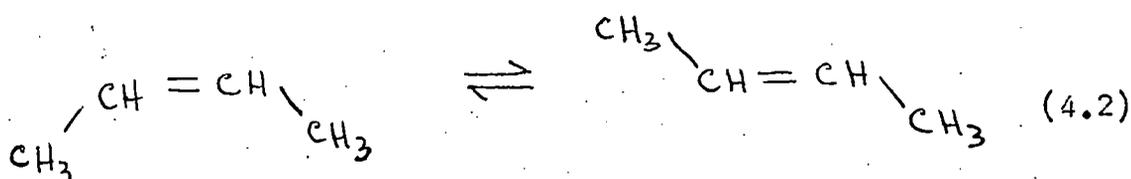
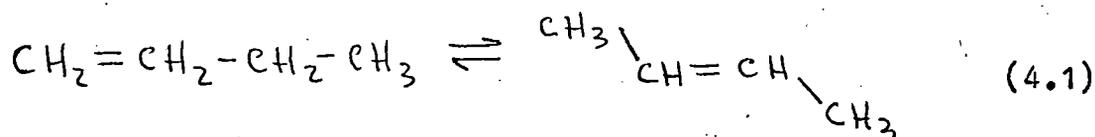
Figura 3.5

#### 4. RESULTADOS E INTERPRETACION DE LOS MISMOS.

#### 4. RESULTADOS E INTERPRETACION DE LOS MISMOS.

##### 4.1 Estudio del equilibrio

Previamente al estudio cinético de las reacciones de isomerización de los butenos se realizaron una serie de experimentos con objeto de determinar las constantes de equilibrio de las dos reacciones independientes



que corresponden a la isomerización de posición y a la isomerización geométrica respectivamente.

Estos experimentos se realizaron en el intervalo de temperatura de trabajo 30-50°C y utilizando los dos catalizadores que resultaron más eficaces, cloruro de Rhodio y cloruro de Paladio en cloroformo.

En ambos casos el procedimiento de operación fue el siguiente: A través de la fase líquida formada por el cloroformo y la masa de catalizador en suspensión se burbujea BC a la temperatura en estudio con lo que se va disolviendo el catalizador y saturando la disolución. Una vez alcanzada esta se cerraban la entrada y la salida del reactor continuando con la agitación. De tiempo en tiempo se extraían muestras de la fase gaseosa, que se inyectaban en el

cromatógrafo, hasta que en un intervalo de una hora o superior no se observaba ningún cambio de composición.

Los resultados obtenidos en estos experimentos se indican en la Tabla 4.1. Dado que los valores de las constantes de equilibrio de las reacciones (4.1) y (4.2) serán

$$K_{T, 1} = \left( \frac{[BT]}{[B1]} \right)_e \quad (4.3)$$

$$K_{T, C} = \left( \frac{[BT]}{[BC]} \right)_e \quad (4.4)$$

vendrán dados por las inversas de las relaciones de fracciones molares que suministra el análisis cromatográfico. Los valores calculados se indican también en la Tabla 4.1

TABLA 4.1

Estudio del equilibrio

<u>T °k</u>	<u>Catalizador</u>	$\left( X_{BC}/X_{BT} \right)_e$	$\left( X_{B1}/X_{BT} \right)_e$	<u>K<sub>T, C</sub></u>	<u>K<sub>T, 1</sub></u>
303	Cl <sub>3</sub> Rh	0,200	0,048	5,00	21
303	Cl <sub>2</sub> Pd	0,193	0,040	5,18	25
313	Cl <sub>3</sub> Rh	0,202	0,059	4,95	17
323	Cl <sub>3</sub> Rh	0,207	---	4,83	---

Es interesante comparar estos resultados con los encontrados en la bibliografía. Vogé y May (1946) son los primeros autores que tratan de calcular experimentalmente

estas constantes de equilibrio. Utilizando catalizadores sólidos en un intervalo de temperatura 200-600°C. Los resultados obtenidos por estos autores se indican en la Tabla 4-2

TABLA 4-2

Resultados de Vogt y May

<u>T °K</u>	<u>K<sub>T</sub> C</u>	<u>K<sub>T</sub> 1</u>
500	1,59	3,9
600	1,40	2,3
700	1,31	1,6
800	1,30	1,3
900	1,32	1,1

Benson y colaboradores (1963 y 1964) determinan las constantes de equilibrio de isomerización de los butenos catalizando la reacción en fase gaseosa por iodo atómico generado térmica o fotoquímicamente, algunos de sus resultados se indican en la Tabla 4.3.

TABLA 4.3

Resultados de Benson y colaboradores

<u>T °C</u>	<u>K<sub>T C</sub></u>	<u>K<sub>T 1</sub></u>
95,2	2,74	---
95,2	2,69	---
125,7	2,35	---
125,7	2,49	---
192,1	---	4,30
192,1	---	4,59
237,3	---	3,45
237,3	---	3,48
237,3	1,72	---
237,3	1,82	---
269,8	---	2,92
269,8	1,74	2,84
269,8	1,65	---
331,8	1,69	2,29
331,8	1,48	---
331,8	---	2,17

Maccoll y Ross (1965) estudian el equilibrio de las reacciones de isomerización de los butenos en el intervalo de temperatura 363-724°K. Para las temperaturas más bajas 363-526°K la reacción se catalizaba de forma heterogénea con ácido fosfotungsténico, mientras que para temperaturas superiores, el equilibrio se alcanzaba por una isomerización homogénea con bromuro de hidrógeno como catalizador, los resultados obtenidos por estos autores se indican en la Tabla 4.4.

TABLA 4.4

Resultados de Maccoll y Ross

T °K	Concentraciones en el equilibrio en %		
	B 1	B T	B C
400	7,4	55,6	37,0
458	11,3	52,3	36,4
567,3	18,5	56,4	35,1
620,7	22,1	43,3	34,6
640,8	23,4	45,6	31,0
724,0	28,2	39,0	32,8

Sin embargo, Akimoto y colaboradores (1971) encuentran que el  $\text{NO}_2$  como catalizador en fase homogénea es selectivo para la isomerización geométrica, sin que se produzca la isomerización de posición, a partir de sus resultados obtienen los valores para la constante de equilibrio  $K_T C'$ , en el intervalo de 298-370°K, que se indican a conti-

nuación, Tabla 4.5.

TABLA 4.5

Resultados de Akimoto

<u>T (°K)</u>	<u>K<sub>T</sub> C</u>
298,7	2,977
304,8	2,909
313,0	2,781
322,4	2,663
332,4	2,541
342,3	2,464
351,9	2,370
360,9	2,253
370,0	2,203

Meyer y Stroz (1972) estudian este equilibrio por catálisis heterogénea con hidrógeno adsorbido sobre paladio metal en intervalo 250-360°k, sus valores se indican en la Tabla 4.6.

TABLA 4.6

Resultados de Meyer y Stroz

<u>T (°C)</u>	<u>K<sub>T, 1</sub></u>	<u>K<sub>T, C</sub></u>
250,8	65,5	4,59
273,2	30,8	3,69
303,8	22,4	2,99
318,5	18,5	2,84
333,6	14,7	2,62
346,5	12,3	2,41
357,2	12,1	--
357,2	--	2,47
360,4	10,6	2,36

Por otra parte es posible predecir el equilibrio de las reacciones (4.1) y (4.2) a partir de los datos termodinámicos que se encuentran en la bibliografía, Hougen y Watson. (Principios de los Procesos Químicos, 1964); Perry (Chemical Engineers Handbook, 1950) y que se indican en la Tabla 4.7.

TABLA 4.7

Datos termodinámicos de formación

<u>Isómero</u>	<u>ΔH<sup>0</sup></u> <u>Kcal/mol</u>	<u>ΔG<sup>0</sup></u> <u>Kcal/mol</u>	<u>ΔS<sup>0</sup></u> <u>cal/mol.°K</u>
B 1	0,280	17,217	73,04
B C	-1,362	16,007	71,90
B T	-2,405	15,323	70,86

Teniendo en cuenta que

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298,16}^0 + \int_{298,16}^T \Delta C_p^0 dT \quad (4.5)$$

y utilizando los valores de formación de la Tabla 4.7 y las capacidades caloríficas que se indican en la Tabla 4.8.

TABLA 4.8

$$C_p^0 = a + b T + c T^2 + d T^3$$

Isómero	a	b x 10 <sup>2</sup>	c x 10 <sup>5</sup>	d x 10 <sup>9</sup>
B 1	-0,240	8,650	-5,110	12,07
B C	-1,778	8,078	-4,074	7,890
B T	2,340	7,220	-3,403	6,070

se obtienen las siguientes expresiones para el calor de reacción en función de la temperatura correspondientes a las dos reacciones de isomerización que se están considerando.

$$\Delta H_T^0 = -2957,588 + 2,58 T - 0,715 \times 10^{-2} T^2 + 5,69 \times 10^{-6} T^3 - 1,5 \times 10^{-9} T^4 \text{ cal/mol} \quad (4.6)$$

$$\Delta H_T^0 = -1012,49 - 1,538 T - 2,86 \times 10^{-3} T^2 + 3,45 \times 10^{-6} T^3 - 1,045 \times 10^{-9} T^4 \text{ cal/mol} \quad (4.7)$$

Por otra parte puesto que

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298,16}^0 + \int_{298,16}^T \frac{\Delta C_p^0}{T} dT \quad (4.8)$$

aplicada a las reacciones (4.1) y (4.2) se obtienen

$$\Delta S_T^0 = -13,37 + 2,58 \ln T - 1,43 \times 10^{-2} T + 8,535 \times 10^{-4} T^2 - 2 \times 10^{-9} T^3 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^{\circ}\text{K}} \quad (4.9)$$

$$\Delta S_T^0 = 8,90 - 1,538 \ln T - 0,572 \times 10^{-2} T + 5,18 \times 10^{-6} T^2 - 3,48 \times 10^{-10} T^3 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^{\circ}\text{K}} \quad (4.10)$$

y teniendo en cuenta que la variación standar de energía libre viene dada por,

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 \quad (4.11)$$

es posible obtener la expresión de la misma para ambas reacciones en función de la temperatura.

$$\Delta G_T^0 = -2.957,588 + (15,95 - 2,58 \ln T) T + 0,715 \times 10^{-2} T^2 - 2,84 \times 10^{-6} T^3 + 0,5 \times 10^{-9} T^4 \text{ cal/mol} \quad (4.12)$$

$$\Delta G_T^0 = -1012,49 + (-10,438 + 1,538 \ln T) T + 2,86 \times 10^{-3} T^2 - 1,73 \times 10^{-6} T^3 - 6,97 \times 10^{-10} T^4 \text{ cal/mol} \quad (4.13)$$

La constante termodinámica de equilibrio vendrá dada por

$$\ln K = - \frac{\Delta G_T^0}{R T} \quad (4.14)$$

con lo que finalmente se obtiene

$$\ln K_{T1} = + \frac{1493,73}{T} - 8,06 + 1,30 \ln T - 0,0036 \times T + 1,43 \times 10^{-6} T^2 - 0,252 \times 10^{-9} T^3 \quad (4.15)$$

$$\ln K_{TC} = \frac{511,36}{T} + 5,27 - 0,777 \ln T - 0,00144 T + 0,87 \times 10^{-6} T^2 + 3,52 \times 10^{-10} T^3 \quad (4.16)$$

Es evidente que, como los valores experimentales de la constante de equilibrio se obtiene generalmente a presiones bajas (siempre menores o iguales a una atmósfera) y en fase gaseosa, las constantes de equilibrio medidas deben coincidir prácticamente con las constantes termodinámicas de equilibrio, sin embargo tal como se observa en las figuras 4.1 y 4.2 existe una diferencia apreciable entre los valores calculados por los datos API. (calculados según las ecuaciones (4.15) y (4.16)) y las medidas experimentalmente sobre todo en el equilibrio  $BC \rightleftharpoons BT$ .

Es rara la dispersión existente en este último equilibrio entre los puntos experimentales de los diferentes autores, ya que estos dos productos son los que se encuentran en mayor cantidad en la composición del equilibrio y por tanto los errores de análisis son mínimos; mientras que los datos experimentales correspondientes al equilibrio  $B1 \rightleftharpoons BT$  coinciden aceptablemente, y precisamente en este caso la concentración de B1 en el equilibrio suele ser muy pequeña, a veces del orden de trazas, y por tanto muy sometidas a errores de medida. Aunque podría explicarse este hecho por la circunstancia de que la mayor parte de los

autores emplean la cromatografía gas-líquido como método de análisis, lo que implica una mayor dificultad de separación entre los dos isómeros de volatilidad más parecida, BC y BT.

Parece evidente de las figuras 4.1 y 4.2 que es necesario corregir los datos API, por ejemplo Meyer y Stroz proponen sustituir el valor tabulado de la entropía del B1 a 298,16°K por 74,46 u.e. en lugar del antiguo de 73,04 u.e. Sin embargo, la gran dispersión en los datos experimentales correspondientes al equilibrio  $BC \rightleftharpoons BT$  parece indicar una influencia del mecanismo por el cual se alcanza el equilibrio, lo cual solo puede explicarse admitiendo que en función de la naturaleza del catalizador utilizado y de la naturaleza de la catálisis (homogénea o heterogénea) se llegue a estados de pseudoequilibrio, es decir no se ha alcanzado el equilibrio pero la evolución del sistema es ya muy lenta. En este sentido es interesante señalar que partiendo de BC no es posible aceptar que se alcance un estado de pseudoequilibrio en el que la conversión a BT sea superior a la correspondiente al equilibrio, por lo que salvo errores de análisis creemos más fiables los datos experimentales obtenidos en esta investigación, a los que corresponde mayores valores de la constante de equilibrio  $K_{TC}$ . Sin embargo, conviene señalar, que la pequeña pero apreciable diferencia obtenida en la composición de equilibrio a 30°C según se utilice  $Cl_3Rh$  o  $Cl_2Pd$  como catalizador parece indicar de nuevo la influencia del cataliza-

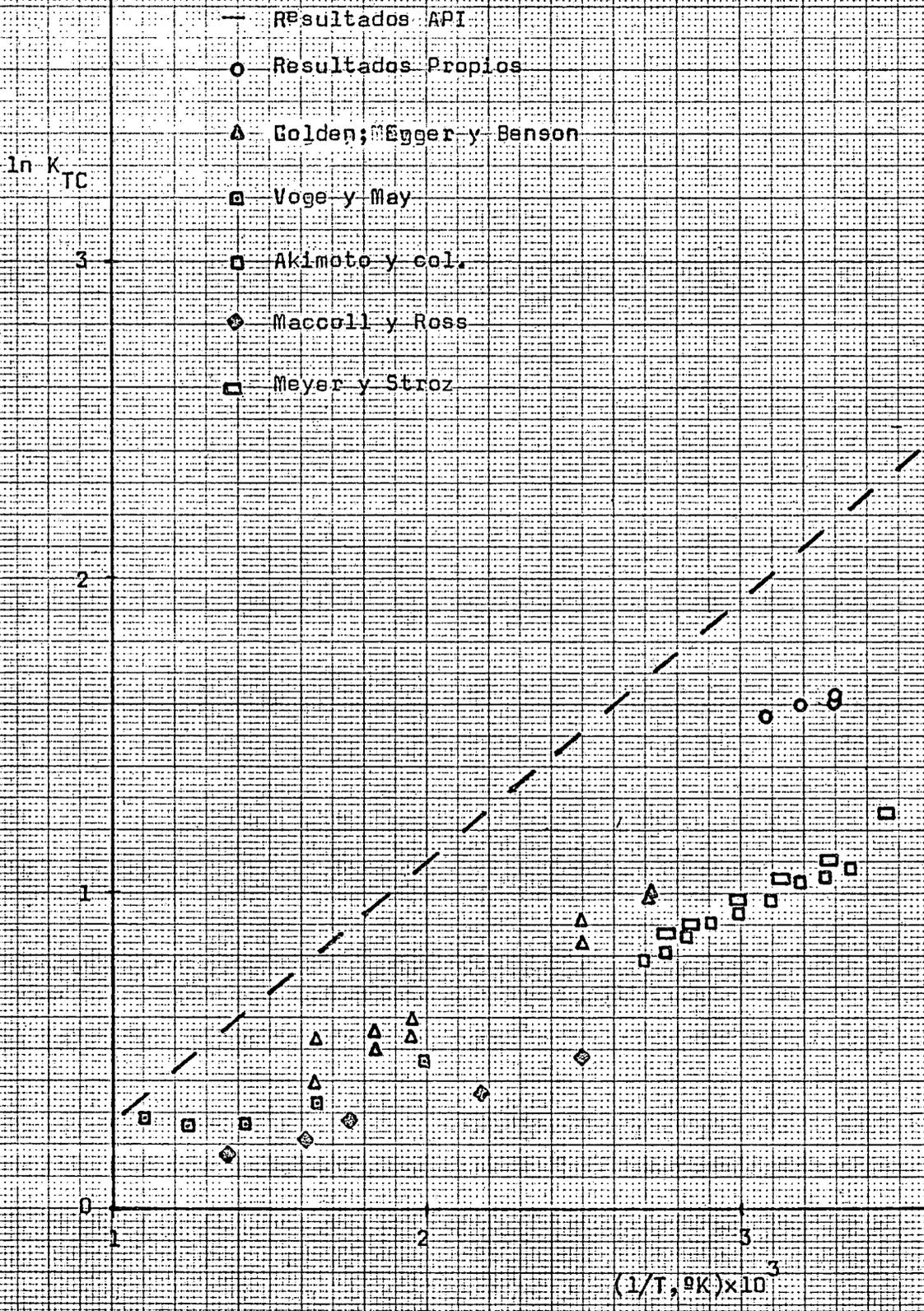


Figura 4.1

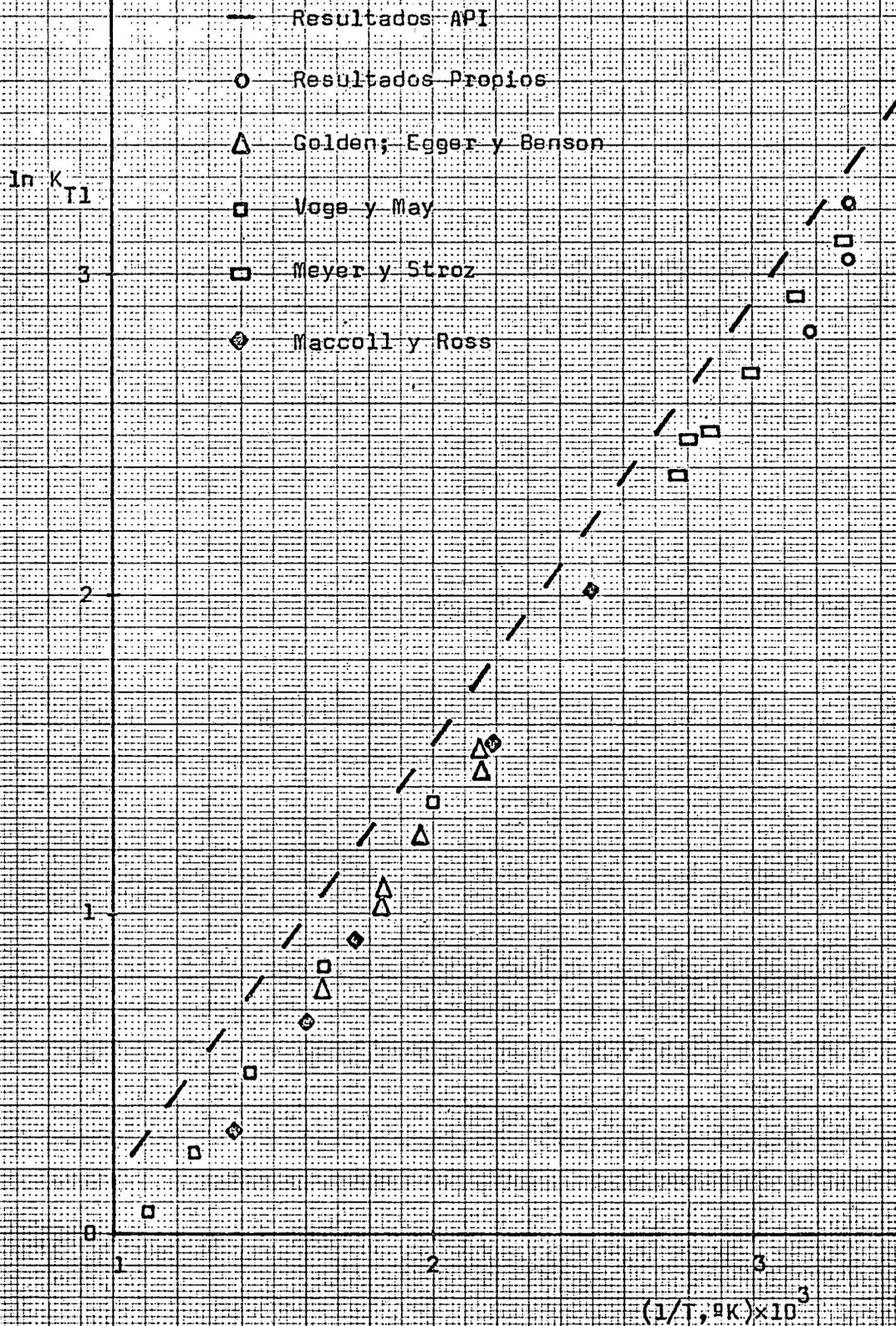


Figura 4.2

ador sobre la composición del equilibrio.

En la figura 4.3 se han representado los datos experimentales obtenidos en esta investigación y los correspondientes a Meyer y Stroz para el equilibrio  $B1 \rightleftharpoons BT$  y de esta figura se obtienen las ecuaciones

$$\ln K_{T1} = 1417,12(1/T) - 1,578 \quad (4.17)$$

$$\ln K_{TC} = 256,657(1/T) + 0,780 \quad (4.18)$$

que se han utilizado en lo sucesivo para el cálculo de las constantes de equilibrio en el intervalo de trabajo 30-50°C.

ln K

3

2

1

3,0

3,1

3,2

3,3

3,4

$(1/T, ^\circ K) \times 10^3$

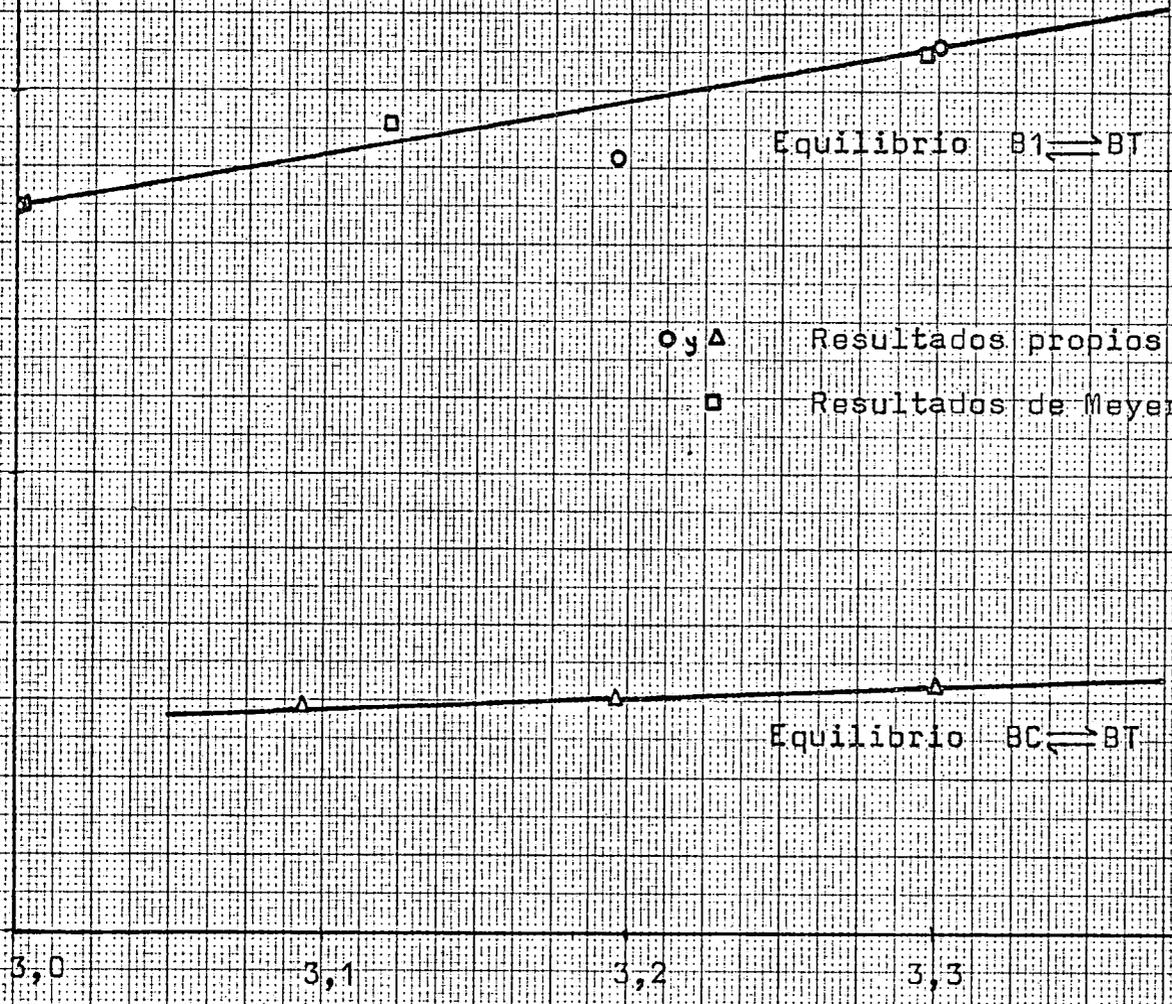
Equilibrio  $B1 \rightleftharpoons BT$

○ y △ Resultados propios

□ Resultados de Meyer y Stroz

Equilibrio  $BC \rightleftharpoons BT$

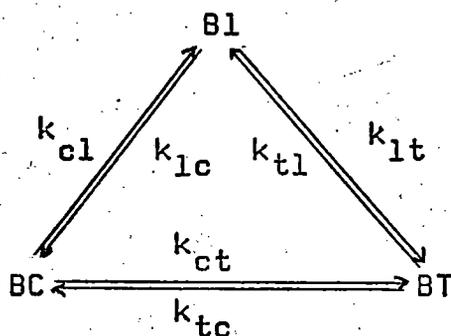
Figura 4.3



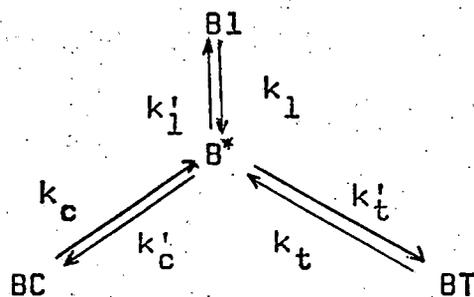
## 4.2 Estudio cinético

### 4.2.1 Modelos para representar el sistema

De acuerdo con la revisión bibliográfica realizada, es evidente que cuando las reacciones de isomerización de los butenos se llevan a cabo en fase líquida, catalizada por complejos de metales de transición del grupo VIII, se producen simultáneamente las reacciones de isomerización geométrica y de posición. Si bien en el sistema solo tienen lugar dos reacciones químicas independientes, para representarlo en su conjunto podrían utilizarse, en principio, cualquiera de los dos esquemas que se proponen a continuación.



Esquema A



Esquema B.

De acuerdo con el esquema A las velocidades de aparición por reacción química de los tres isómeros vendrían dadas por

$$r_1 = k_{c1} [BC] - k_{1c} [B1] + k_{t1} [BT] - k_{1t} [B1] \quad (4.19)$$

$$r_c = k_{1c} [B1] - k_{c1} [BC] + k_{tc} [BT] - k_{ct} [BC] \quad (4.20)$$

$$r_t = k_{1t} [B1] - k_{t1} [BT] + k_{ct} [BC] - k_{tc} [BT] \quad (4.21)$$

Suponiendo que todas las reacciones son de primer orden con respecto a los butenos y considerando incluida la influencia de la concentración del catalizador en las constantes cinéticas.

Puesto que la cinética de estas reacciones se seguirá experimentalmente por el cambio de composición en la fase gaseosa, y dado que los experimentos de estímulo-respuesta realizados han demostrado que la agitación es suficientemente intensa para que ambas fases estén continuamente en equilibrio; será necesario relacionar las concentraciones de los tres butenos isómeros en la fase líquida con sus presiones parciales en la fase gaseosa. Suponiendo, en principio, que se cumple la ley de Henry podría escribirse.

$$[BC] = h_c P_{BC} \quad (4.22)$$

$$[BT] = h_t P_{BT} \quad (4.23)$$

$$[B1] = h_1 P_{B1} \quad (4.24)$$

y teniendo en cuenta que la presión total fue aproximadamente constante en todos los experimentos realizados (720 mm de Hg) puede incluirse en la constante de Henry con lo que las ecuaciones (4.22) a (4.24) quedarían en la forma

$$[BC] = a_c X_{BC} \quad (4.25)$$

$$[BT] = a_t X_{BT} \quad (4.26)$$

$$[B1] = a_1 X_{B1} \quad (4.27)$$

En la parte tres de esta Memoria se indica como se llevó a cabo la determinación experimental de los valores de  $\alpha_c$ ,  $\alpha_t$  y  $\alpha_1$ . Si bien estos valores son demasiado grandes para que pueda aceptarse que se cumple la ley de Henry, no cabe duda que la estructura molecular de los tres isómeros, muy semejante, permite suponer que las desviaciones de la ley de Henry para los tres serán análogas y por tanto, que las conclusiones relativas obtenidas suponiendo aceptables las ecuaciones (4.25) a (4.27) serán válidas.

Sustituyendo las ecuaciones (4.25) a (4.27) en (4.19) a (4.21) se obtiene:

$$r_1 = k_{c1} \alpha_c X_{BC} - k_{1c} \alpha_1 X_{B1} + k_{t1} \alpha_t X_{BT} - k_{1t} \alpha_1 X_{B1} \quad (4.28)$$

$$r_c = k_{1c} \alpha_1 X_{B1} - k_{c1} \alpha_c X_{BC} + k_{tc} \alpha_t X_{BT} - k_{ct} \alpha_c X_{BC} \quad (4.29)$$

$$r_t = k_{1t} \alpha_1 X_{B1} - k_{t1} \alpha_t X_{BT} + k_{ct} \alpha_c X_{BC} - k_{tc} \alpha_t X_{BT} \quad (4.30)$$

que pueden reagruparse en la forma

$$r_1 = k_{1c} \alpha_1 \left( \frac{k_{c1}}{k_{1c}} \frac{\alpha_c}{\alpha_1} X_{BC} - X_{B1} \right) + k_{1t} \alpha_1 \left( \frac{k_{t1}}{k_{1t}} \frac{\alpha_t}{\alpha_1} X_{BT} - X_{B1} \right) \quad (4.31)$$

$$r_c = k_{1c} \alpha_1 \left( X_{B1} - \frac{k_{c1}}{k_{1c}} \frac{\alpha_c}{\alpha_1} X_{BC} \right) + k_{ct} \alpha_c \left( \frac{k_{tc}}{k_{ct}} \frac{\alpha_t}{\alpha_c} X_{BT} - X_{BC} \right) \quad (4.32)$$

$$r_t = k_{1t} a_1 \left( x_{B1} - \frac{k_{t1}}{k_{1t}} \frac{a_t}{a_1} x_{BT} \right) + k_{ct} a_c \left( x_{BC} - \frac{k_{tc}}{k_{ct}} \frac{a_t}{a_c} x_{BT} \right) \quad (4.33)$$

Donde los tres binomios diferentes encerrados entre paréntesis representan las fuerzas impulsoras de las tres reacciones químicas del esquema A. Es evidente que cuando se alcance el equilibrio estos tres binomios deberán ser nulos, por tanto

$$\left( \frac{x_{BC}}{x_{B1}} \right)_e = K_{C1} = \frac{k_{1c} a_1}{k_{c1} a_c} \quad (4.34)$$

$$\left( \frac{x_{BT}}{x_{B1}} \right)_e = K_{T1} = \frac{k_{1t} a_1}{k_{t1} a_t} \quad (4.35)$$

$$\left( \frac{x_{BT}}{x_{BC}} \right)_e = K_{TC} = \frac{k_{ct} a_c}{k_{tc} a_t} \quad (4.36)$$

Como ya se ha visto, en el apartado 4.1 de esta Memoria, se determinaron experimentalmente las composiciones de equilibrio en la fase gaseosa y a partir de ellos los valores de las constantes de equilibrio  $K_{C1}$ ,  $K_{T1}$  y  $K_{TC}$ ; con lo que utilizando estos valores las ecuaciones (4.31) a (4.33) se reducen a

$$r_1 = k_{1c} \alpha_1 \left( \frac{x_{BC}}{K_{C1}} - x_{B1} \right) + k_{1t} \alpha_1 \left( \frac{x_{BT}}{K_{T1}} - x_{B1} \right) \quad (4.37)$$

$$r_c = k_{1c} \alpha_1 \left( x_{B1} - \frac{x_{BC}}{K_{C1}} \right) + k_{ct} \alpha_c \left( \frac{x_{BT}}{K_{TC}} - x_{BC} \right) \quad (4.38)$$

$$r_t = k_{1t} \alpha_1 \left( x_{B1} - \frac{x_{BT}}{K_{T1}} \right) + k_{ct} \alpha_c \left( x_{BC} - \frac{x_{BT}}{K_{TC}} \right) \quad (4.39)$$

ecuaciones que expresan las velocidades de aparición de los tres butenos isómeros en función de las fuerzas impulsoras de las tres reacciones, que se determinarán experimentalmente y de las tres constantes cinéticas complejas;  $k_{1c} \alpha_1$ ,  $k_{1t} \alpha_1$  y  $k_{ct} \alpha_c$ .

Si se utiliza ahora el esquema B las velocidades de aparición por reacción química de los tres isómeros vendrían dadas por

$$r_1 = k'_1 [B^*] - k_1 [B1] \quad (4.40)$$

$$r_c = k'_c [B^*] - k_c [BC] \quad (4.41)$$

$$r_t = k'_t [B^*] - k_t [BT] \quad (4.42)$$

suponiendo régimen cuasiestacionario para el complejo intermedio  $B^*$  se verificará

$$\frac{d[B^*]}{dt} = k_1 [B1] + k_c [BC] + k_t [BT] - (k_1' + k_c' + k_t') [B^*] = 0. \quad (4.43)$$

de donde

$$[B^*] = \frac{k_1 [B1] + k_c [BC] + k_t [BT]}{k_1' + k_c' + k_t'} \quad (4.44)$$

que sustituidas en las ecuaciones (4.40) a (4.42) conduce a

$$r_1 = k_1' \frac{k_1 [B1] + k_c [BC] + k_t [BT]}{k_1' + k_c' + k_t'} - k_1 [B1] \quad (4.45)$$

$$r_c = k_c' \frac{k_1 [B1] + k_c [BC] + k_t [BT]}{k_1' + k_c' + k_t'} - k_c [BC] \quad (4.46)$$

$$r_t = k_t' \frac{k_1 [B1] + k_c [BC] + k_t [BT]}{k_1' + k_c' + k_t'} - k_t [BT] \quad (4.47)$$

reduciendo a común denominador y simplificando

$$r_1 = k_1' \frac{k_c [B1] + k_1' k_t [BT] - k_c' k_1 [B1] - k_t' k_1 [B1]}{k_1' + k_c' + k_t'} \quad (4.48)$$

$$r_c = k_c' \frac{k_1 [B1] + k_c' k_t [BT] - k_1' k_c [BC] - k_t' k_c [BC]}{k_1' + k_c' + k_t'} \quad (4.49)$$

$$r_t = k'_t \frac{k_1 [B1] + k'_t k_c [BC] - k'_1 k_t [BT] - k'_c k_t [BT]}{k'_1 + k'_c + k'_t} \quad (4.50)$$

ecuaciones totalmente semejantes a las (4.19) ; (4.20) y (4.21) con lo que se deduce que ambos modelos conducen al mismo resultado.

#### 4.2.2 Medida experimental de la velocidad de reacción.

Como se ha puesto de manifiesto en la parte tres de esta Memoria, el reactor utilizado puede considerarse como tipo tanque mezcla perfecta, al que se alimenta continuamente buteno-2-cis o buteno-1. En principio el balance de uno cualquiera de los tres isómeros deberá escribirse en la forma

$$\text{(Entrada)} = \left( \begin{array}{l} \text{desaparición por} \\ \text{reacción química} \end{array} \right) + \text{(salida)} + \text{(acumulación)} \quad (4.51)$$

es decir

$$F_{oA} d\theta = (-r_A) V_R d\theta + F_{sA} d\theta + d(V_R [A]) \quad (4.52)$$

donde se ha extendido el balance a un elemento diferencial de tiempo.  $F_{oA}$  y  $F_{sA}$  representan los caudales molares de entrada y salida del isómero que se considera,  $V_R$ , el volumen de la mezcla reaccionante,  $[A]$  la concentración del citado isómero y  $(-r_A)$  la velocidad de reacción en moles de isómero A transformados por unidad de volumen y unidad de tiempo.

Los resultados obtenidos indican claramente que el complejo catalítico activo se va formando a medida que la disolución se satura de butenos (ya que se observa que el cloruro del metal que se utiliza como catalizador se va disolviendo a medida que esto ocurre). Por tanto, hay una etapa previa de régimen no estacionario en la que la concentración de catalizador aumenta continuamente. Las curvas experimentales, composición de la corriente de salida-tiempo, indican efectivamente que la conversión aumenta en las primeras horas, alcanza un valor máximo en el que se mantiene un cierto tiempo (tanto mayor cuanto menor es la temperatura), y posteriormente disminuye, bien por la formación de un complejo inactivo o por la reducción del catión a metal.

Durante el periodo en que la composición de la fase gaseosa de salida permanece constante puede aceptarse que el reactor funcione en régimen estacionario y la ecuación (4.52) se reducirá a

$$F_{0A} = (-r_A) V_R + F_{sA} \quad (4.53)$$

con lo que la velocidad de reacción vendrá dada por

$$(-r_A) = \frac{F_0 (X_{0A} - X_{sA})}{V_R} \quad (4.54)$$

siendo  $F_0$  el caudal total alimentado, que será igual al de salida puesto que en las reacciones consideradas no hay variación en el número de moles y  $X_{0A}$  y  $X_{sA}$  las fracciones molares en la entrada y en la salida del isómero considerado.

En todos los experimentos realizados se alimentaba un isómero puro (buteno-2-cis o buteno-1, ya que la posición del equilibrio muy desplazada hacia el buteno-2-trans no hacía aconsejable utilizar este como alimentación, puesto que las conversaciones serían muy pequeñas y por tanto muy sometidas a errores experimentales). Si se designa por A al isómero alimentado y por B a cualquiera de los otros dos, la aplicación de la ecuación (4.54) a los mismos conduce a

$$(-r_A) = \frac{F_o (1 - X_{sA})}{V_R} \quad (4.55)$$

$$r_B = \frac{F_o}{V_R} X_{sB} \quad (4.56)$$

Durante los periodos de régimen no estacionario será necesario considerar todos los términos de la ecuación (4.52). Desde el momento en que se alcanza la saturación de la fase líquida, pasado el primer periodo no estacionario de formación del complejo catalítico activo en el que la expansión de la fase líquida es muy apreciable, podrá considerarse constante el volumen de la mezcla reaccionante,  $V_R$ , y por tanto la ecuación (4.52) puede reducirse a

$$(-r_A) = \frac{F_{oA} - F_{sA}}{V_R} - \frac{d[A]}{d\theta} \quad (4.57)$$

y teniendo en cuenta las ecuaciones (4.25) a (4.27)

$$(-r_A) = \frac{F_0 (X_{0A} - X_{sA})}{V_R} - \alpha_A \frac{dX_{sA}}{d\theta} \quad (4.58)$$

puesto que al funcionar el reactor como mezcla perfecta la salida será representativa de su interior. Aplicando la ecuación (4.58) al isómero que se alimenta

$$(-r_A) = \frac{F_0 (1 - X_{sA})}{V_R} - \alpha_A \frac{dX_{sA}}{d\theta} \quad (4.59)$$

análogamente para cualquiera de los otros dos isómeros

$$r_B = \frac{F_0}{V_R} X_{sB} + \alpha_B \frac{dX_{sB}}{d\theta} \quad (4.60)$$

Es conveniente señalar que aunque el periodo de régimen estacionario sea muy corto, como ocurre en los experimentos de temperatura más alta, las ecuaciones (4.59) y (4.60) se reducirán a las (4.55) y (4.56) en el punto de máxima conversión, ya que en este, la derivada del segundo miembro de las primeras se anula.

#### 4.2.3. Selección del catalizador

En el estudio experimental de la cinética de las reacciones de isomerización de los butenos se ensayaron cuatro catalizadores, todos ellos cloruro de metales de transición del grupo VIII, a saber.

Cl<sub>2</sub> Co

Cl<sub>2</sub> Ni

Cl<sub>3</sub> Rh

Cl<sub>2</sub> Pd

y para cada uno de ellos se probaron los tres disolventes siguientes,

Cloroformo

Nitrobenceno

Etanol .

Esta primera selección se hizo con el estudio bibliográfico realizado que se describe en la parte dos de esta Memoria.

Los dos primeros catalizadores Cl<sub>2</sub> Co y Cl<sub>2</sub> Ni no resultaron activos en ningún caso, en cuanto al Cl<sub>3</sub> Rh y Cl<sub>2</sub> Pd resultaron activos cuando se utilizaba cloroformo como disolvente y solo ligeramente activos cuando se empleó Cl<sub>3</sub> Rh en etanol saturado de ClH y Cl<sub>2</sub> Pd en nitrobenceno.

Estos resultados nos llevaron a seleccionar estos dos catalizadores Cl<sub>3</sub> Rh y Cl<sub>2</sub> Pd en cloroformo como sistemas catalíticos más adecuados para el estudio cinético de estas reacciones.

#### 4.2.4. Estudio cinético de la isomerización geométrica.

Puesto que en el intervalo de temperaturas en que se ha trabajado, de 20 a 60°C, la concentración correspondien-

te al equilibrio de buteno-1 es muy pequeña, parece evidente que experimentos realizados utilizando buteno-2-cis puro como alimentación deben permitir un estudio prácticamente independiente, de la isomerización geométrica. En efecto, los experimentos realizados en estas condiciones, que se describen a continuación, demostraron que la concentración de buteno-1 en la corriente gaseosa de salida del reactor era en casi todos los casos inferiores al 1 % en moles.

Considerando por tanto que en estas condiciones se produce únicamente la reacción reversible



la ecuación (4.39) se reduce a

$$r_t = k_{ct} \alpha_c \left( x_{BC} - \frac{x_{BT}}{K_{TC}} \right) \quad (4.62)$$

con lo que la constante cinética  $k_{ct}$  vendrá dada por

$$k_{ct} = \frac{r_t}{\alpha_c \left( x_{BC} - \frac{x_{BT}}{K_{TC}} \right)} \quad (4.63)$$

Con objeto de evaluar esta constante y estudiar la forma en que depende de la concentración del catalizador se realizaron una serie de experimentos con Cloruro de pala-

dio en cloroformo como sistema catalítico, cuyos resultados se indican en las Tablas 4.9 a 4.16 y se han representado en las figuras 4.4 a 4.11.

Se observa en estas figuras que la composición de la fase gaseosa que abandona el reactor tiende a un valor constante que se alcanza generalmente al cabo de las 5-8 h, una vez terminado el periodo previo no estacionario de formación del complejo catalítico activo. No se observa en ellas disminución de la actividad del catalizador a partir de este momento, por lo menos en el tiempo en que se desarrolló cada experimento (alrededor de unas 8 h).

La composición correspondiente al régimen estacionario junto con las condiciones en que se realizaron los citados experimentos se indican en la Tabla 4.17. A partir de estos datos y mediante la ecuación (4.56)

$$r_t = \frac{F_o}{V_R} X_{BT} \quad (4.64)$$

se determinó la velocidad de formación de BT y teniendo en cuenta que como se ha indicado anteriormente para la temperatura de 30°C

$$K_{TC} = 5,09 \quad \text{y} \quad \alpha_c = 3,33 \text{ molesg/l}$$

podrá calcularse el binomio que representa la fuerza impulsora y por tanto la constante cinética  $k_{ct}$  mediante la ecuación (4.63). Estos cálculos junto con la concentración de paladio utilizado en cada experimento se indica en la

TABLA 4.9

Alimentación Buteno-2-cis; Experimento A-1

$$T = 30^{\circ}\text{C} \quad F_0 = 0,170 \text{ moles-g/h}$$

$$[\text{Pd}^{++}] = 0,020 \text{ moles-g/l} \quad V_R = 0,140 \text{ l}$$

$\theta$ (h)	$X_{B1}$	$X_{BC}$	$X_{BT}$
4,04	0,0046	0,833	0,162
4,63	0,0043	0,835	0,160
5,04	0,0043	0,830	0,165
5,54	0,0040	0,832	0,163
6,04	0,0037	0,838	0,157
6,50	0,0034	0,840	0,155

TABLA 4.10

Alimentación Buteno-2-cis; Experimento A-2

$$T = 30^{\circ}\text{C} \quad F_0 = 0,150 \text{ moles-g/h}$$

$$[\text{Pd}^{++}] = 0,020 \text{ moles-g/l} \quad V_R = 0,140 \text{ l}$$

$\theta$ (h)	$X_{B1}$	$X_{BC}$	$X_{BT}$
4,04	0,0038	0,861	0,134
4,54	0,0041	0,845	0,150
5,04	0,0041	0,840	0,155
5,54	0,0040	0,836	0,159
6,04	0,0039	0,839	0,156
6,54	0,0036	0,841	0,155

TABLA 4.11

Alimentación Buteno-2-cis; Experimento A-3

$$T = 30^{\circ}\text{C} \quad F_0 = 0,105 \text{ moles-g/h}$$

$$[\text{Pd}^{++}] = 0,020 \text{ moles-g/l} \quad V_R = 0,140 \text{ l}$$

$\theta$ (h)	$X_{B1}$	$X_{BC}$	$X_{BT}$
4,04	0,0057	0,795	0,199
4,54	0,0065	0,757	0,236
5,06	0,0071	0,732	0,260
5,54	0,0064	0,732	0,261
6,04	0,0058	0,730	0,264
6,54	0,0059	0,723	0,270
7,04	0,0059	0,725	0,268

TABLA 4.12

Alimentación Buteno-2-cis; Experimento A-4.

$$T = 30^{\circ}\text{C} \quad F_0 = 0,150 \text{ moles-g/h}$$

$$[\text{Pd}^{++}] = 0,033 \text{ moles-g/l} \quad V_R = 0,135 \text{ l}$$

$\theta$ (h)	$X_{B1}$	$X_{BC}$	$X_{BT}$
3,04	0,0069	0,752	0,241
3,54	0,0077	0,699	0,293
4,04	0,0074	0,673	0,319
4,54	0,0072	0,650	0,342
5,04	0,0072	0,635	0,357
5,54	0,0068	0,632	0,361
6,04	0,0067	0,634	0,358

TABLA 4.13

Alimentación Buteno-2-cis; Experimento A-5

$$T = 30^{\circ}\text{C} \quad F_0 = 0,085 \text{ moles-g/h}$$

$$[\text{Pd}^{++}] = 0,020 \text{ moles-g/l} \quad V_R = 0,135 \text{ l.}$$

$\theta$ (h)	$X_{B1}$	$X_{BC}$	$X_{BT}$
7,04	0,0079	0,642	0,350
7,54	0,0081	0,634	0,357
8,04	0,0082	0,628	0,364
8,54	0,0080	0,624	0,368

TABLA 4.14

Alimentación Buteno-2-cis; Experimento A-6

$$T = 30^{\circ}\text{C} \quad F_0 = 0,085 \text{ moles-g/h}$$

$$[\text{Pd}^{++}] = 0,024 \text{ moles-g/l} \quad V_R = 0,135 \text{ l}$$

$\theta$ (h)	$X_{B1}$	$X_{BC}$	$X_{BT}$
5,04	0,0071	0,723	0,269
5,54	0,0078	0,662	0,330
6,04	0,0081	0,625	0,367
6,54	0,0082	0,598	0,393
7,13	0,0084	0,571	0,420
7,54	0,0088	0,550	0,441
8,04	0,0087	0,544	0,446
8,23	0,0086	0,540	0,450
8,50	0,0076	0,540	0,451

TABLA 4.15

Alimentación Buteno-2-cis; Experimento A-7

$T = 30^{\circ}\text{C}$   $F_0 = 0,110$  moles-g/h

$[\text{Pd}^{++}] = 0,033$  moles-g/l  $V_R = 0,135$

$\theta$ (h)	$X_{B1}$	$X_{BC}$	$X_{BT}$
6,08	0,0111	0,461	0,527
6,56	0,0111	0,421	0,567
7,06	0,0109	0,397	0,591
7,54	0,0112	0,384	0,604
8,06	0,0109	0,372	0,616
8,54	0,0110	0,369	0,619

TABLA 4.16

Alimentación Buteno-2-cis; Experimento A-8

$T = 30^{\circ}\text{C}$   $F_0 = 0,090$  moles-g/h

$[\text{Pd}^{++}] = 0,033$  moles-g/l  $V_R = 0,135$  l

$\theta$ (h)	$X_{B1}$	$X_{BC}$	$X_{BT}$
3,54	0,0063	0,758	0,235
4,04	0,0087	0,582	0,410
4,54	0,0093	0,461	0,529
5,04	0,0093	0,413	0,578
5,54	0,0093	0,387	0,602
6,04	0,0090	0,372	0,618
6,54	0,0089	0,359	0,631
7,04	0,0087	0,353	0,638
7,54	0,0087	0,350	0,640
8,04	0,0087	0,351	0,640

1,0

X

0,5

0,0

Experimento A-1

$T = 30^{\circ}\text{C}$        $V_R = 0,140 \text{ l}$

$F_0 = 0,150 \text{ moles g/h}$

$[Pd^{++}] = 0,020 \text{ moles g/l}$

○ BC

△ BT

2

5

5

7

0 h

Figura 4.4

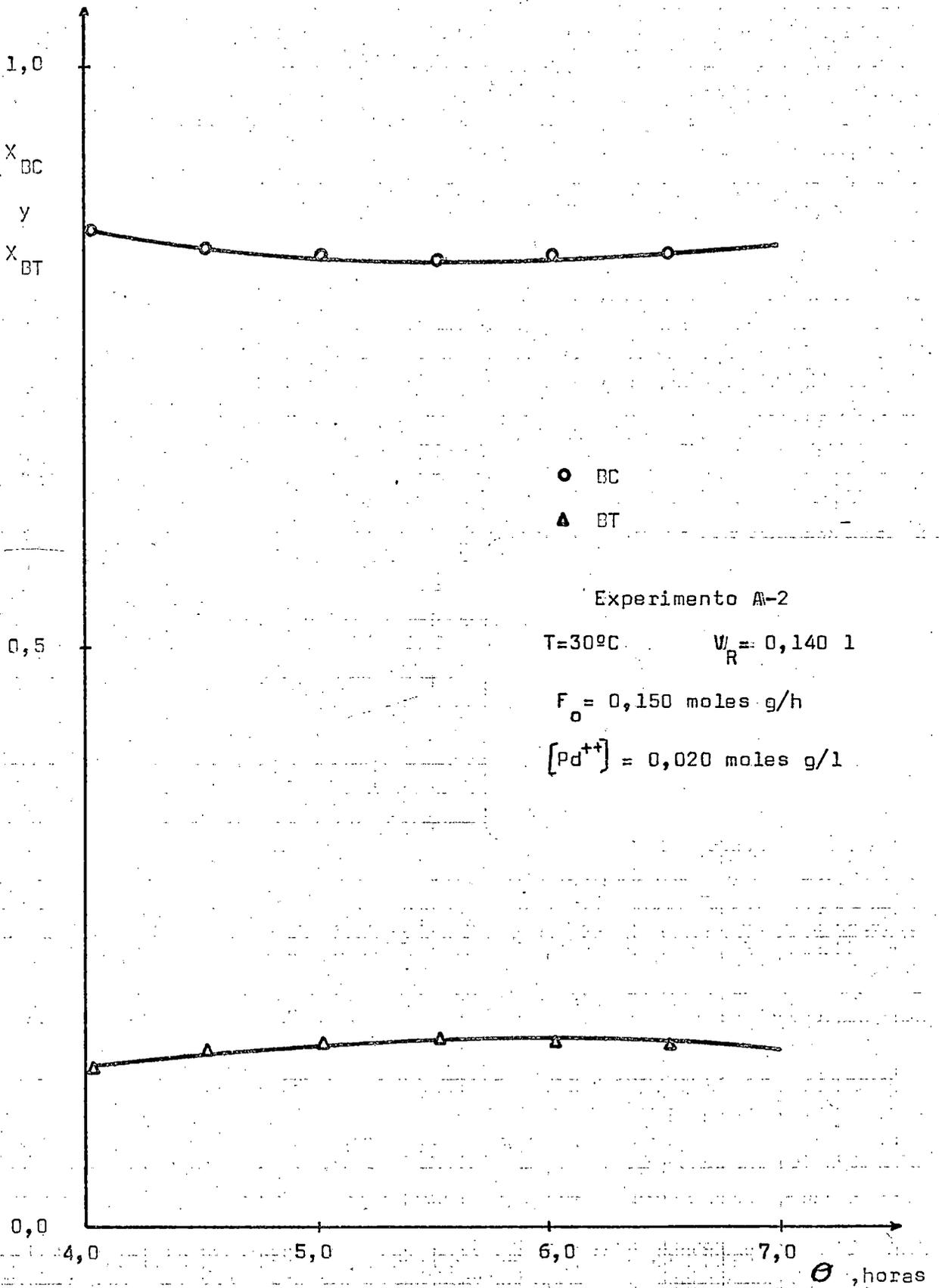


Figura 4.5

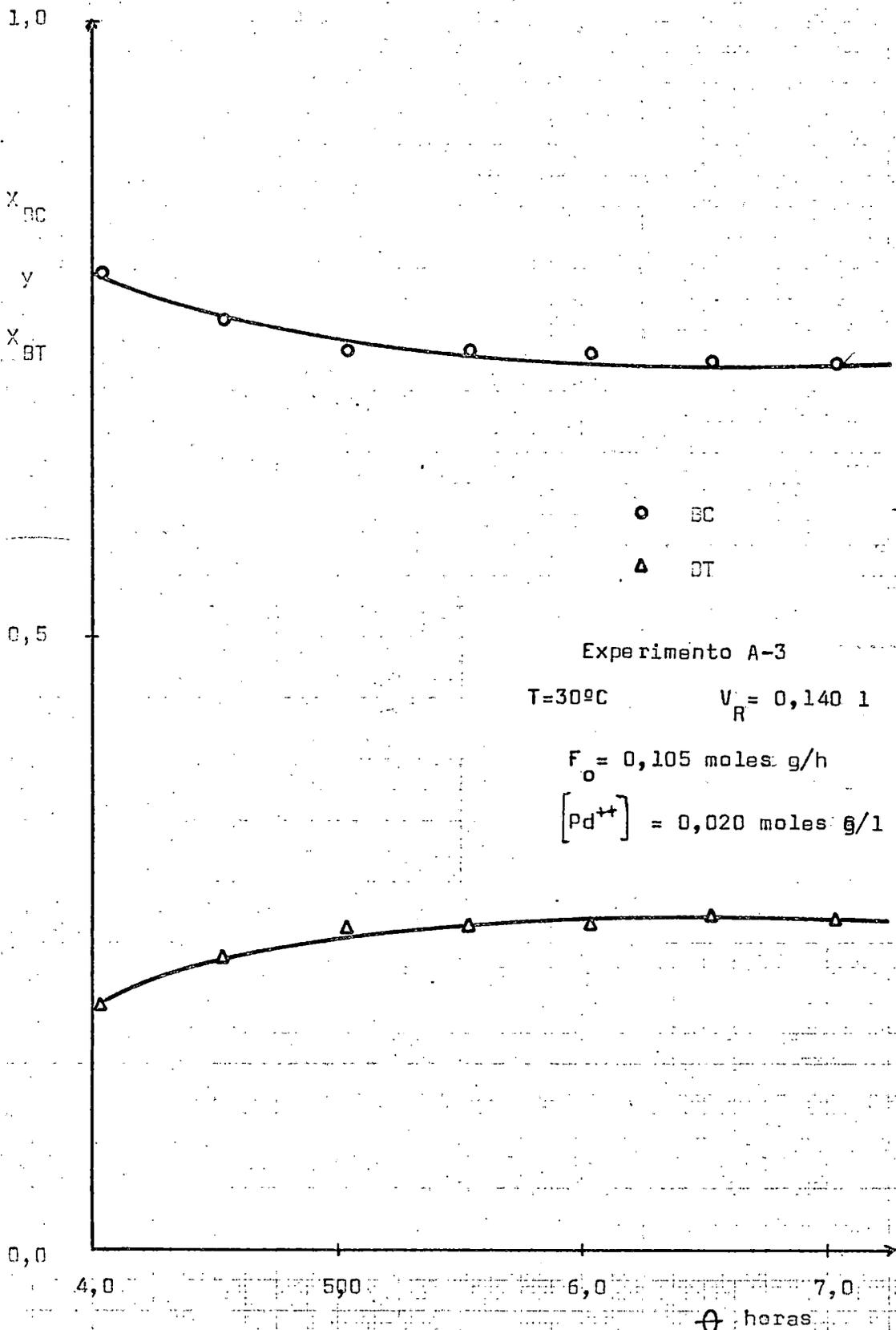


Figura 4.6

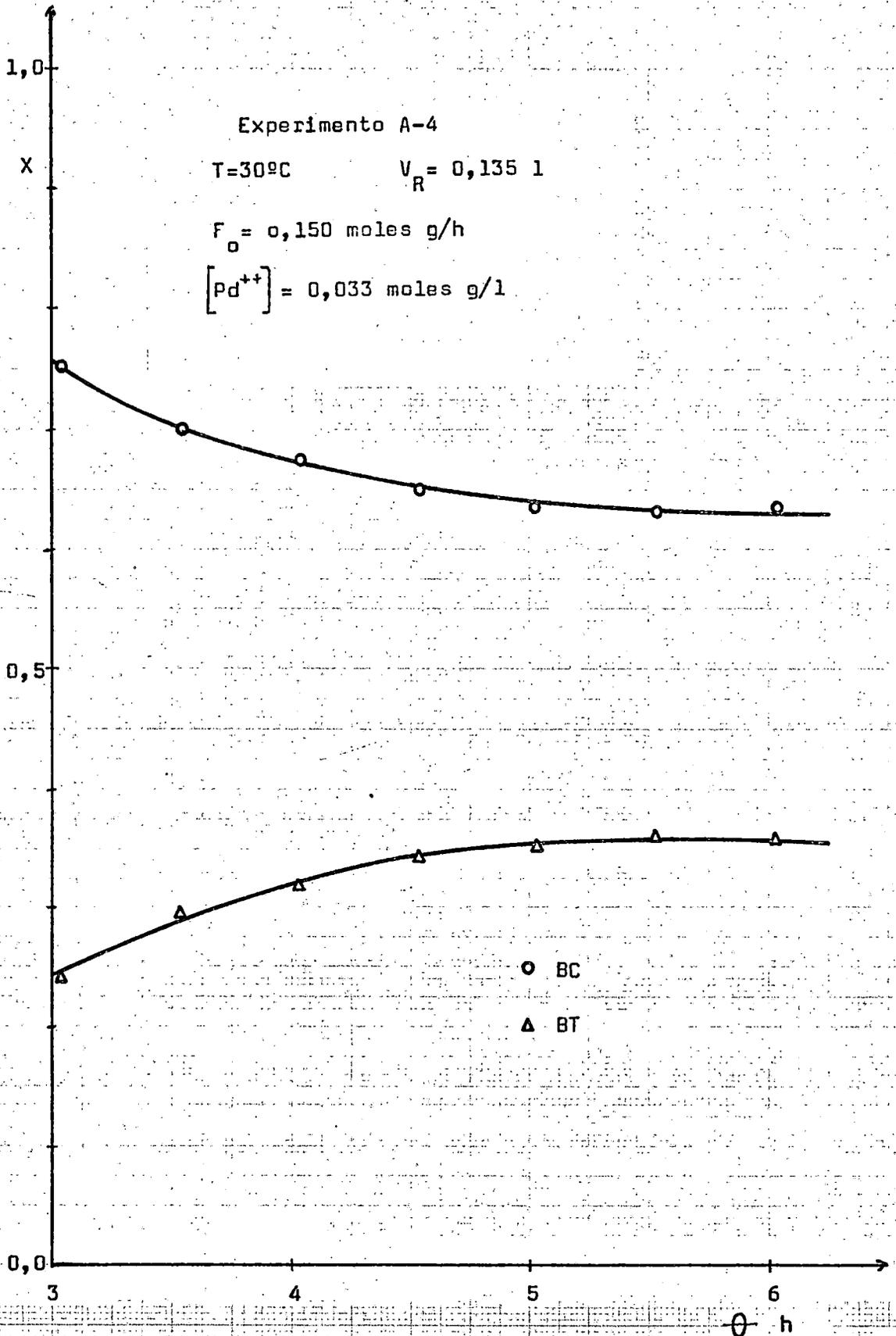


Figura 4.7

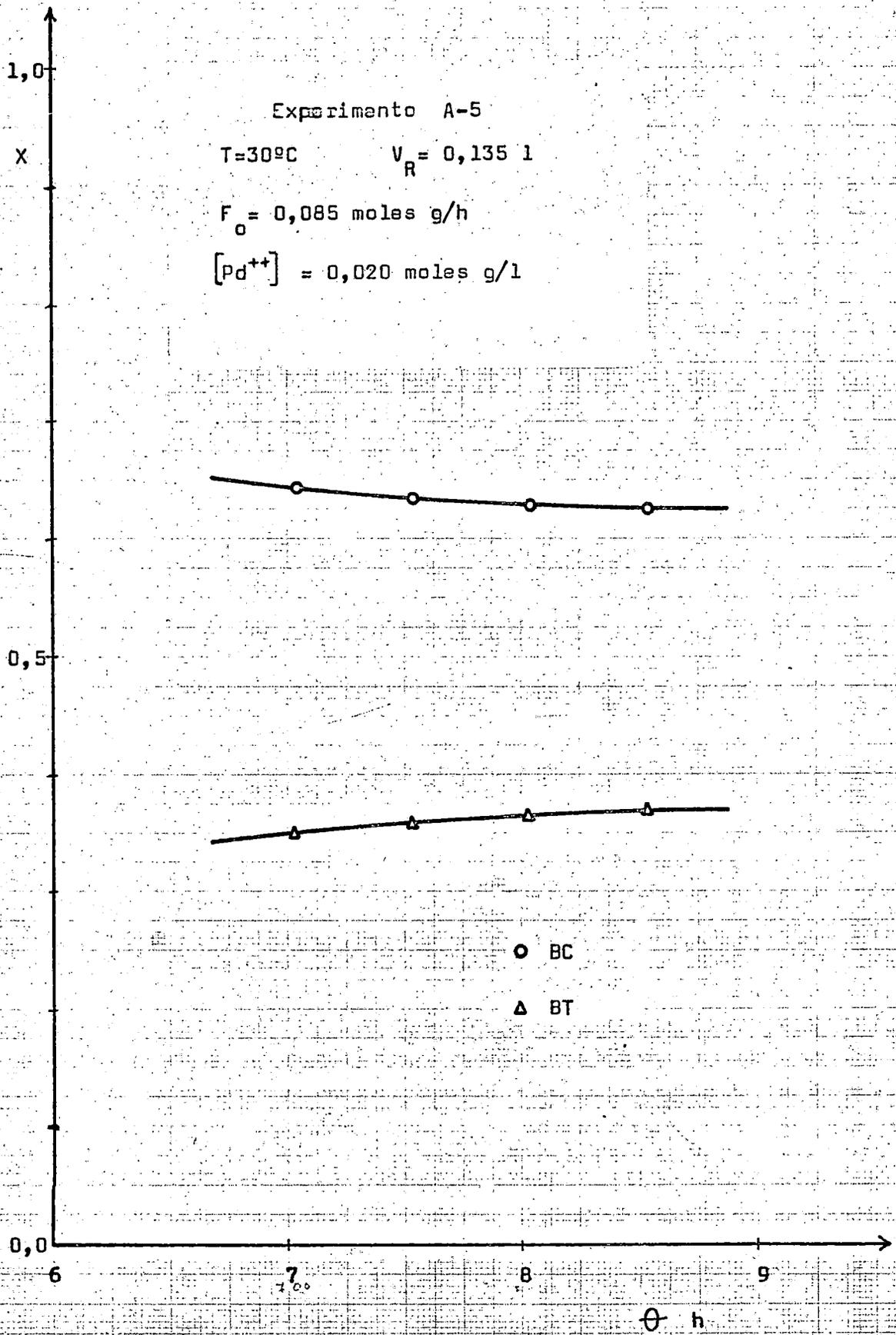


Figura 4.8

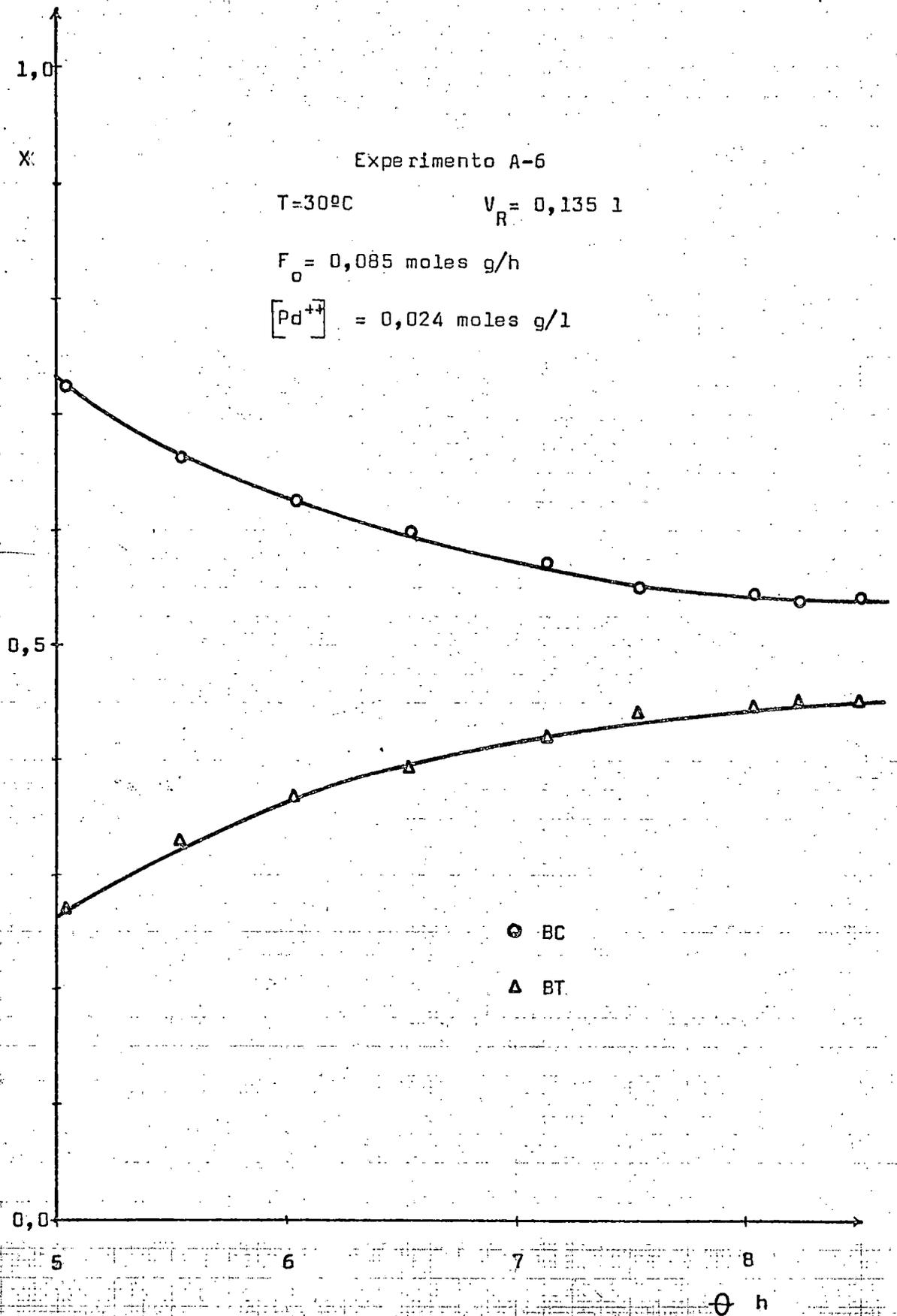


Figura 4.9

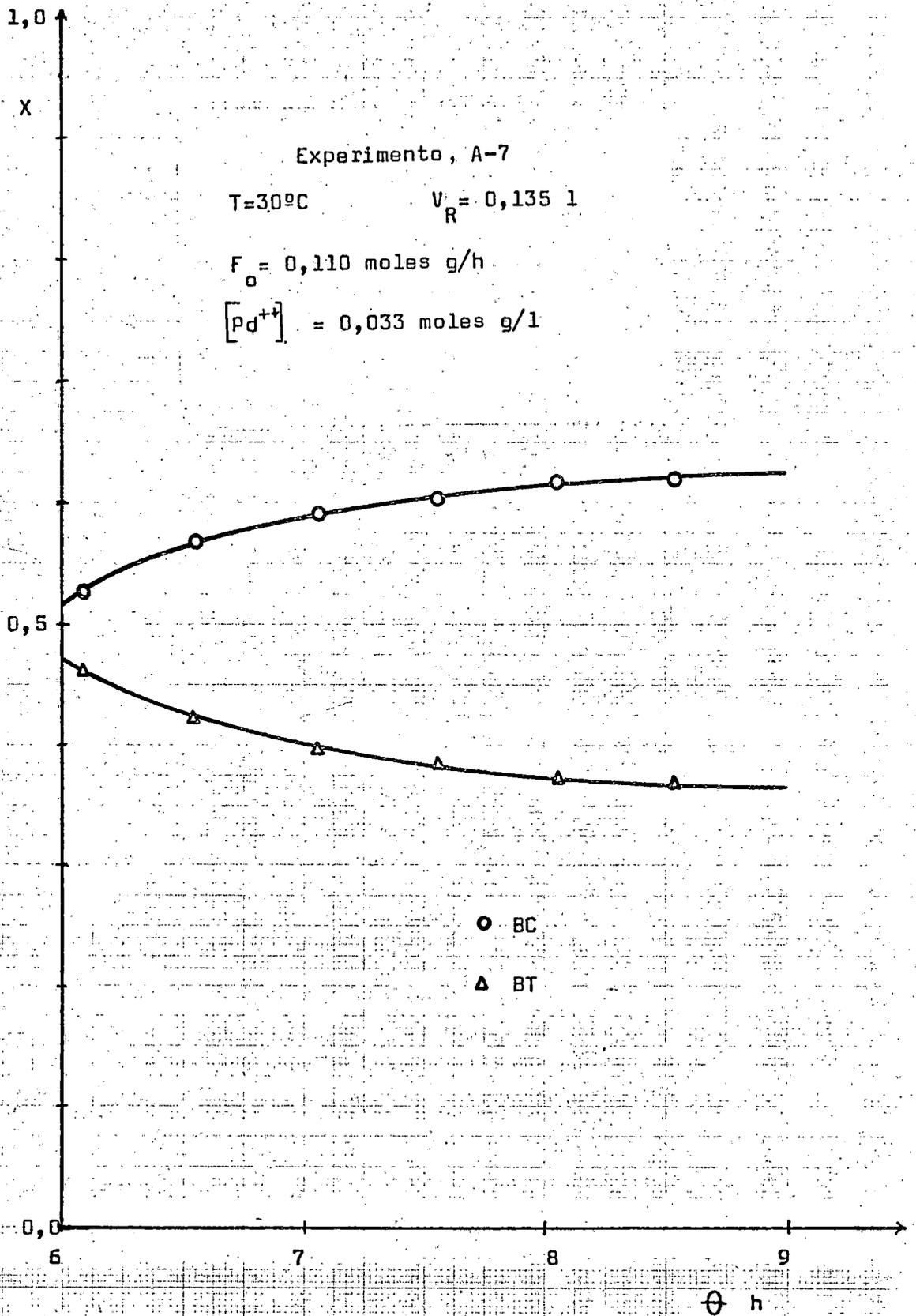


Figura 4.10

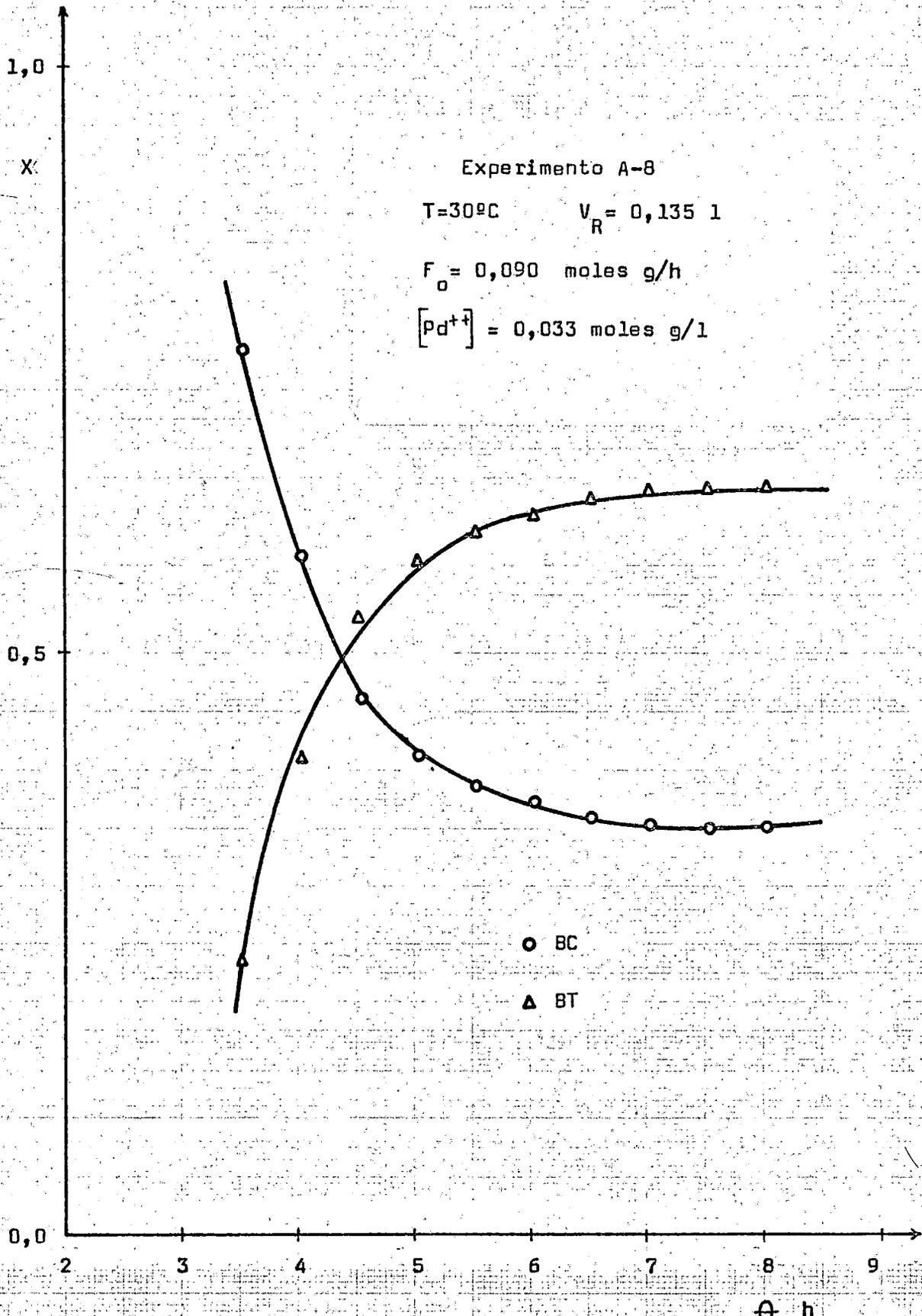


Figura 4.11

TABLA 4.17

Alimentación Buteno-2-cis; T = 30°C.

<u>Exp.</u>	<u>X<sub>BC</sub></u>	<u>X<sub>BT</sub></u>	<u>X<sub>B1</sub></u>	<u>F<sub>o</sub> moles-g/h</u>	<u>V<sub>R</sub> litros</u>
A-1	0,835	0,161	0,004	0,170	0,140
A-2	0,840	0,156	0,004	0,150	0,140
A-3	0,728	0,265	0,006	0,105	0,140
A-4	0,630	0,363	0,007	0,150	0,135
A-5	0,620	0,372	0,008	0,085	0,135
A-6	0,535	0,457	0,008	0,085	0,135
A-7	0,365	0,625	0,010	0,110	0,135
A-8	0,345	0,646	0,009	0,090	0,135

Tabla 4.18.

Es evidente, de los resultados que se indican en la Tabla anterior que,  $k_{ct}$  no debe ser función única de la concentración de paladio ya que, por ejemplo, en los experimentos A-1, A-2, A-3 y A-5 la concentración de paladio es la misma y sin embargo el valor de  $k_{ct}$  se duplica del primero al último, algo semejante ocurre con los experimentos A-4, A-7 y A-8 en los que  $k_{ct}$  se triplica a pesar de ser también igual la concentración de paladio.

Es también interesante señalar que el valor de  $k_{ct}$  parece aumentar a medida que la composición de la fase gaseosa de salida del reactor se aproxima a la composición de equilibrio, es decir, a medida que aumenta la conversión, como si se produjera algún efecto de autocatálisis.

Estos resultados junto con el hecho observado experimentalmente de que la velocidad de isomerización es mucho menor cuando se parte de buteno-2-cis que cuando se utiliza buteno-1 puro como alimentación, parecen sugerir que el isómero BC podría tener algún efecto negativo sobre la concentración de complejo catalítico activo, lo que explicaría el aumento de la velocidad de reacción al disminuir su concentración.

La concentración real de BC en la fase líquida puede calcularse mediante la ecuación (4.25), y a partir de ella se han determinado los valores del cociente

TABLA 4.18

Cálculo de la constante cinética.  $k_{ct}$

Exp.	$r_t$ molesg/hl	$(X_{BC} - \frac{X_{BT}}{K_{TC}})$	$(k_{ct}, h^{-1}) \cdot 10^2$	$[Pd^{++}]$ molesg/l
A-1	0,196	0,803	7,33	0,020
A-2	0,167	0,809	6,20	0,020
A-3	0,199	0,676	8,84	0,020
A-4	0,403	0,559	21,7	0,033
A-5	0,234	0,547	12,9	0,020
A-6	0,288	0,445	19,5	0,024
A-7	0,509	0,242	63,2	0,033
A-8	0,431	0,218	59,4	0,033

$$[\text{Pd}^{++}] / [\text{BC}]$$

que se indican en la Tabla 4.19. En la figura 4.12 se han representado los valores de  $k_{ct}$ , frente a los valores del cociente indicado anteriormente en coordenadas doble logarítmicas, siendo esta la única combinación de las variables que conducen a resultados consistentes de las muchas que se han ensayado. En esta figura se observa que los puntos experimentales quedan aceptablemente alineados en una recta de pendiente positiva, de valor 1,74.

Con objeto de comprobar estos resultados se realizaron dos series de experimentos a 40 y 50°C respectivamente; los datos primarios obtenidos en ellos se indican en las Tablas 4.20 a 4.25 y se han representado en las figuras 4.13 a 4.18.

Tanto en los experimentos realizados a 40°C (figuras 4.13, 4.14 y 4.15) como en los realizados a 50°C (figuras 4.16, 4.17 y 4.18) no se observa claramente como en los experimentos anteriores a 30°C una zona de régimen estacionario, sino que la conversión pasa por un máximo para disminuir después de una forma continua, lo que indica que el complejo catalítico activo desaparece. Si se considera de momento que el punto en que se alcanza el máximo de conversión corresponde a la disponibilidad total del paladio utilizado en el experimento, se podrán repetir los cálculos anteriores en la misma forma que se han realizado para 30°C.

TABLA 4.19

Alimentación Buteno-2-cis; T - 30°C

<u>Exp.</u>	<u><math>(k_{ct}; h^{-1}) \times 10^2</math></u>	<u>(BC)</u>	<u><math>(Pd^{++}) / (BC) \times 10^3</math></u>
A-1	7,33	2,78	7,19
A-2	6,20	2,80	7,14
A-3	8,84	2,42	8,26
A-4	21,7	2,10	15,7
A-5	12,9	1,86	10,7
A-6	19,5	1,78	13,4
A-7	63,2	1,21	27,2
A-8	59,4	1,15	28,7

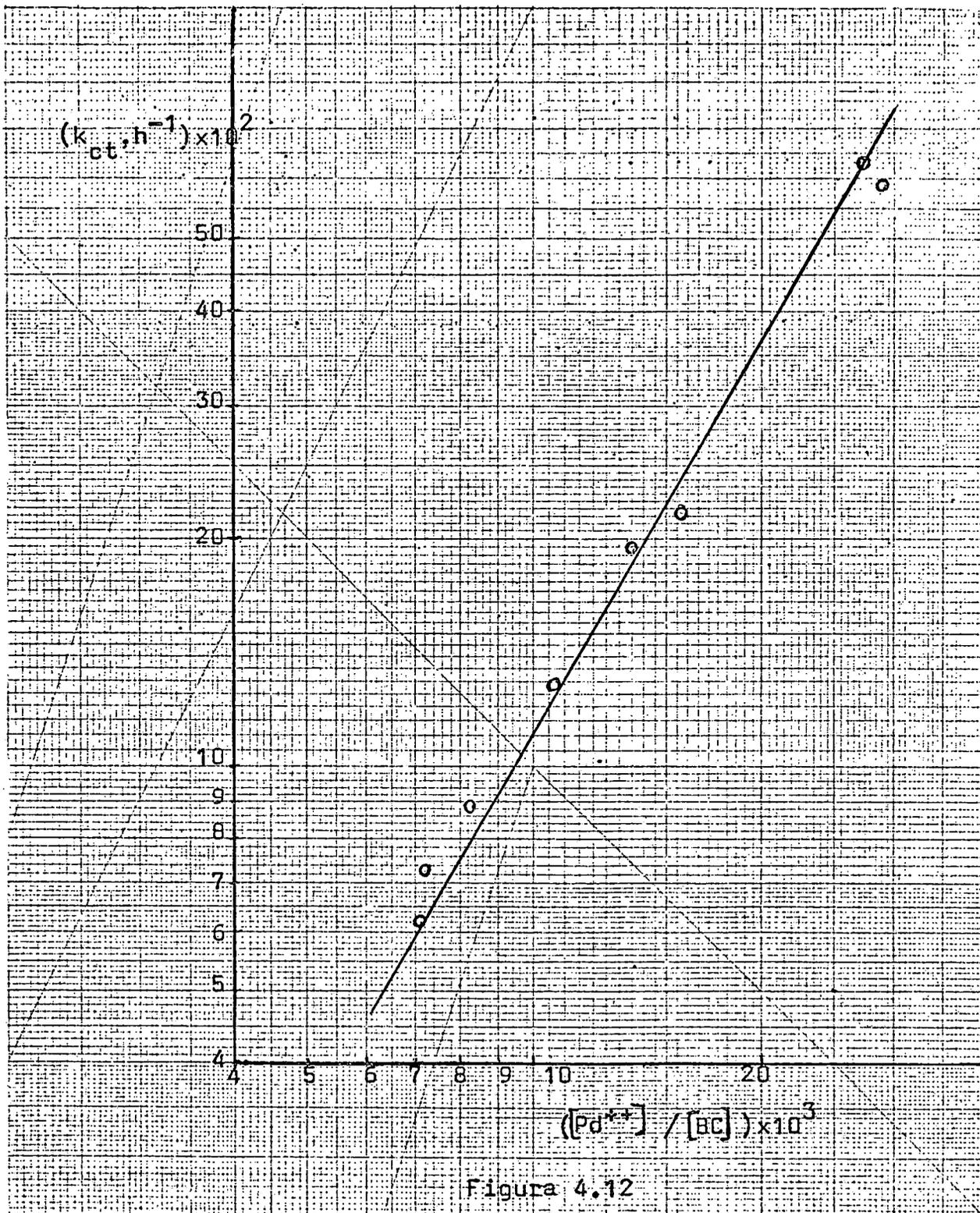


Figura 4.12

TABLA 4.20

Alimentación Buteno-2-cis; Experimento B-1

$T = 40^{\circ}\text{C}$   $F_0 = 0,036$  molesg/h

$[\text{Pd}^{++}] = 0,025$  molesg/l  $V_R = 0,027$  l

<u><math>\varnothing</math> (h)</u>	<u><math>X_{B1}</math></u>	<u><math>X_{BC}</math></u>	<u><math>X_{BT}</math></u>
2,06	0,0055	0,833	0,160
2,54	0,0063	0,794	0,198
3,04	0,0074	0,762	0,229
3,54	0,0067	0,753	0,239
4,04	0,0069	0,747	0,245
4,54	0,0065	0,749	0,242
5,04	0,0057	0,763	0,230
5,54	0,0055	0,777	0,217
6,04	0,0050	0,792	0,202
6,58	0,0040	0,802	0,193
7,06	0,0037	0,835	0,160

TABLA 4.21

Alimentación Buteno-2-cis; Experimento B-2

$T = 40^{\circ}\text{C}$   $F_0 = 0,042$  molesg/h

$[\text{Pd}^{++}] = 0,027$  molesg/l  $V_R = 0,027$  l

$\theta$ (h)	$X_{B1}$	$X_{BC}$	$X_{BT}$
2,08	0,0088	0,720	0,270
2,54	0,0083	0,701	0,288
3,04	0,0081	0,698	0,293
3,54	0,0078	0,708	0,283
4,04	0,0069	0,727	0,265
4,54	0,0062	0,748	0,245
5,04	0,0055	0,769	0,223
5,54	0,0051	0,790	0,203
6,04	0,0040	0,818	0,176
6,54	0,0030	0,848	0,148

TABLA 4.22

Alimentación Buteno-2-cis; Experimento B-3

$T = 40^{\circ}\text{C}$   $F_0 = 0,025$  molesg/h

$[\text{Pd}^{++}] = 0,026$  molesg/l  $V_R = 0,028$  l

$\theta$ (h)	$X_{B1}$	$X_{BC}$	$X_{BT}$
2,08	0,0061	0,849	0,144
2,29	0,0088	0,759	0,232
2,54	0,0273	0,637	0,335
2,75	0,0375	0,557	0,404
3,05	0,0201	0,520	0,459
3,29	0,0126	0,519	0,467
3,54	0,0122	0,494	0,494
4,04	0,0123	0,471	0,516
4,54	0,0123	0,457	0,530
5,04	0,0123	0,437	0,550
5,54	0,0116	0,446	0,542
6,08	0,0120	0,455	0,533
6,54	0,0117	0,463	0,524
7,04	0,0114	0,468	0,520

TABLA 4.23

Alimentación Buteno-2-cis; Experimento C-1

$T = 50^{\circ}\text{C}$   $F_0 = 0,030$  molesg/h

$[\text{Pd}^{++}] = 0,028$  molesg/l  $V_R = 0,025$  l

$\theta$ (h)	$X_{B1}$	$X_{BC}$	$X_{BT}$
1,26	0,0075	0,803	0,188
1,54	0,0084	0,751	0,239
2,04	0,0093	0,702	0,287
2,54	0,0095	0,685	0,303
3,04	0,0092	0,695	0,295
3,55	0,0078	0,719	0,271
4,05	0,0076	0,735	0,256
4,55	0,0068	0,775	0,226
5,06	0,0060	0,780	0,213
5,54	0,0051	0,806	0,187
6,04	0,0048	0,826	0,167

TABLA 4.24

Alimentación Buteno-2-cis; Experimento C-2

$$T = 50^{\circ}\text{C} \quad F_o = 0,022 \text{ molesg/h}$$

$$[\text{Pd}^{++}] = 0,028 \text{ molesg/l} \quad V_R = 0,025 \text{ l}$$

$\theta$ (h)	$X_{B1}$	$X_{BC}$	$X_{BT}$
1,54	0,0073	0,807	0,184
1,79	0,0091	0,748	0,241
2,04	0,0097	0,704	0,284
2,54	0,0105	0,650	0,338
3,04	0,0118	0,620	0,367
3,54	0,0116	0,604	0,383
4,04	0,0115	0,608	0,379
4,54	0,0109	0,623	0,364

TABLA 4.25

Alimentación Buteno-2-cis; Experimento C-3

$$T = 50^{\circ}\text{C} \quad F_0 = 0,026 \text{ molesg/h}$$

$$[\text{Pd}^{++}] = 0,028 \text{ molesg/l} \quad V_R = 0,025 \text{ l}$$

$\theta$ (h)	$X_{B1}$	$X_{BC}$	$X_{BT}$
1,05	0,0069	0,824	0,168
1,29	0,0116	0,644	0,343
1,54	0,0138	0,492	0,492
1,79	0,0137	0,446	0,540
2,04	0,0140	0,429	0,556
2,54	0,0127	0,426	0,560
3,04	0,0125	0,438	0,548
3,54	0,0122	0,454	0,532
4,04	0,0122	0,469	0,517
4,54	0,0122	0,490	0,497
5,04	0,0120	0,503	0,485
5,54	0,0114	0,540	0,449
6,05	0,0107	0,575	0,413
6,56	0,0096	0,617	0,372
7,04	0,0098	0,642	0,347

1,0  
X

0,5

0,0

2 3 4 5 6 7 8  
0 h

Experimento B-1

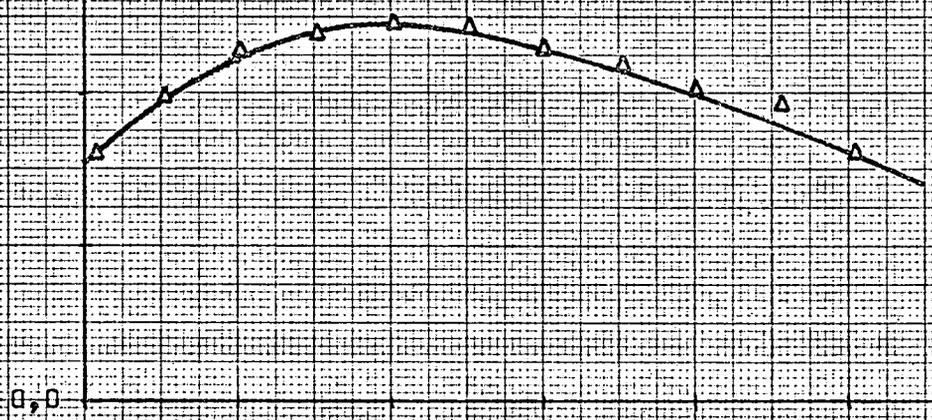
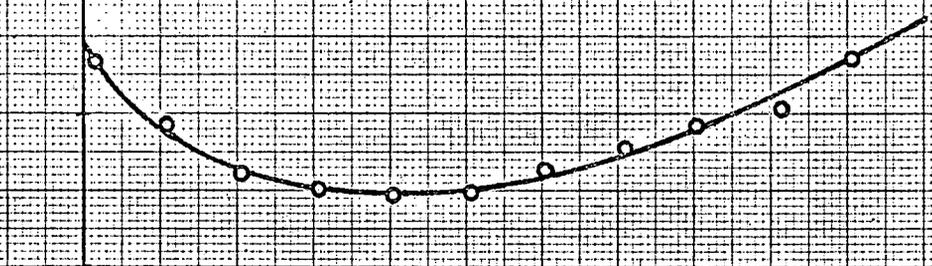
$T=40^{\circ}\text{C}$        $V_R=0,0275\text{ l}$

$F_0=0,0358\text{ moles g/h}$

$[Pd^{++}] = 0,0257\text{ moles g/l}$

○ BC  
△ BT

Figura 4.13



1,0

X

0,5

0,0

Experimento B-2

T=40°C

$V_R = 0,027$  l

$F_0 = 0,042$  moles g/h

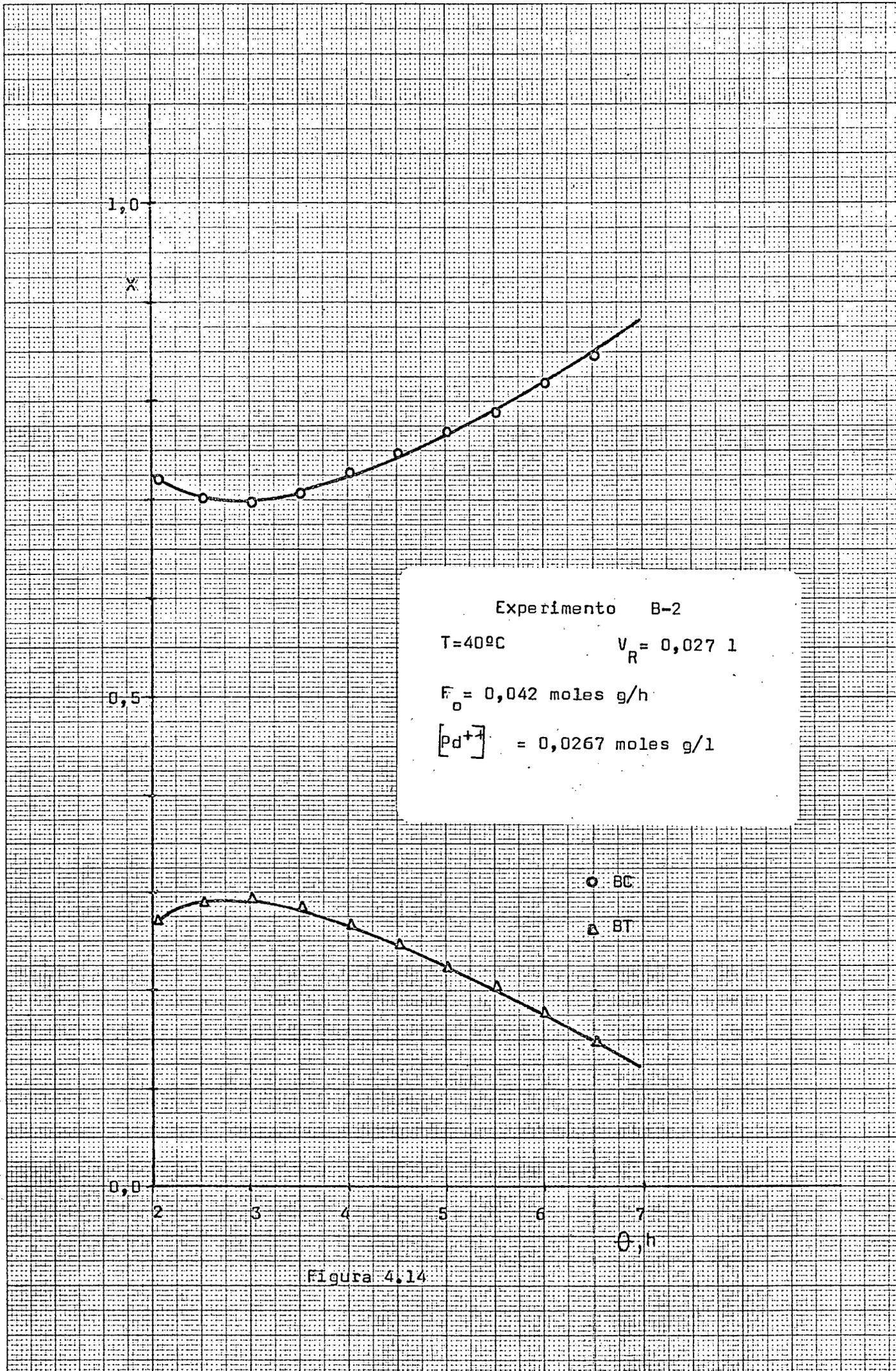
$[Pd^{+4}] = 0,0267$  moles g/l

○ BC

△ BT

θ, h

Figura 4.14



1,0

X

Experimento B-3

T=40°C

$V_R = 0,0275$  l

$F_0 = 0,025$  moles g/h

$[Pd^{+4}] = 0,0256$  moles g/l

0,5

0,0

1

2

3

4

5

6

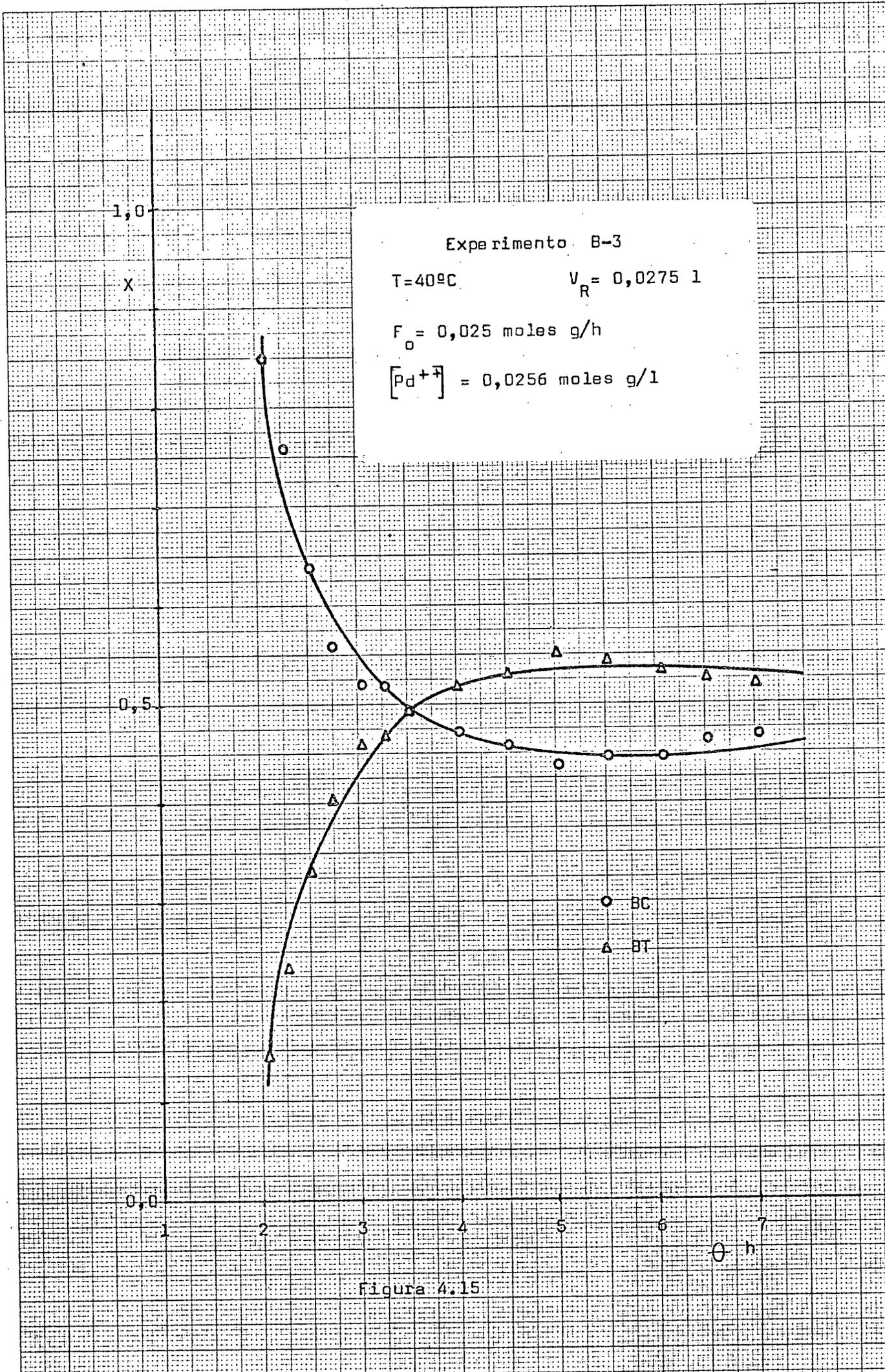
7

0 h

○ BC

△ BT

Figura 4.15



1,0  
X

0,5

0,0

Experimento C-1

T=50°C  $V_R = 0,025$  l

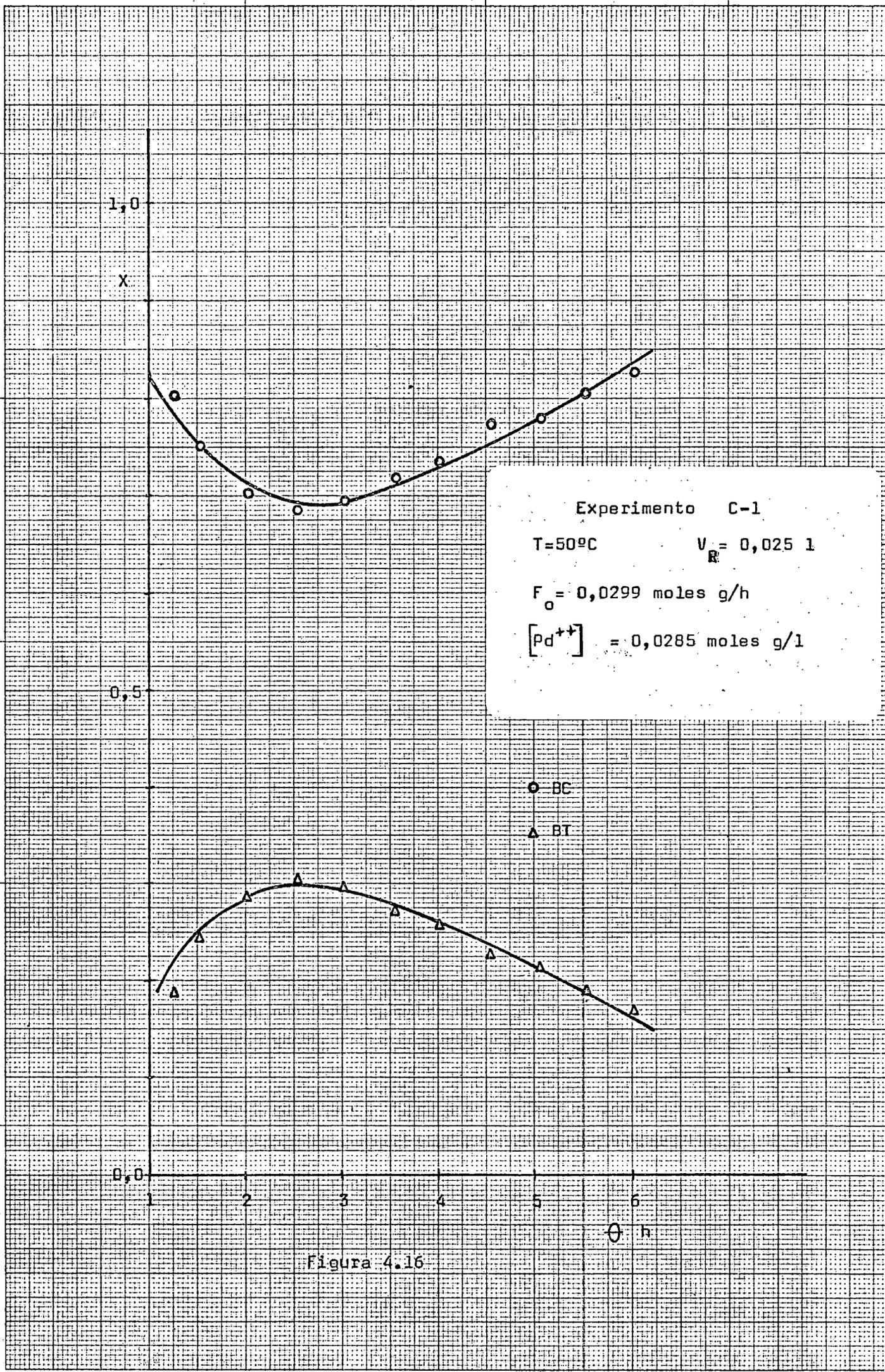
$F_o = 0,0299$  moles g/h

$[Pd^{++}] = 0,0285$  moles g/l

○ BC  
△ BT

θ n

Figura 4.16



1,0

X

Experimento C-2

T=50°C

$V_R = 0,025 \text{ l}$

$F_o = 0,0264 \text{ moles g/h}$

$[Pd^{++}] = 0,0283 \text{ moles g/l}$

0,5

0,0

1

2

3

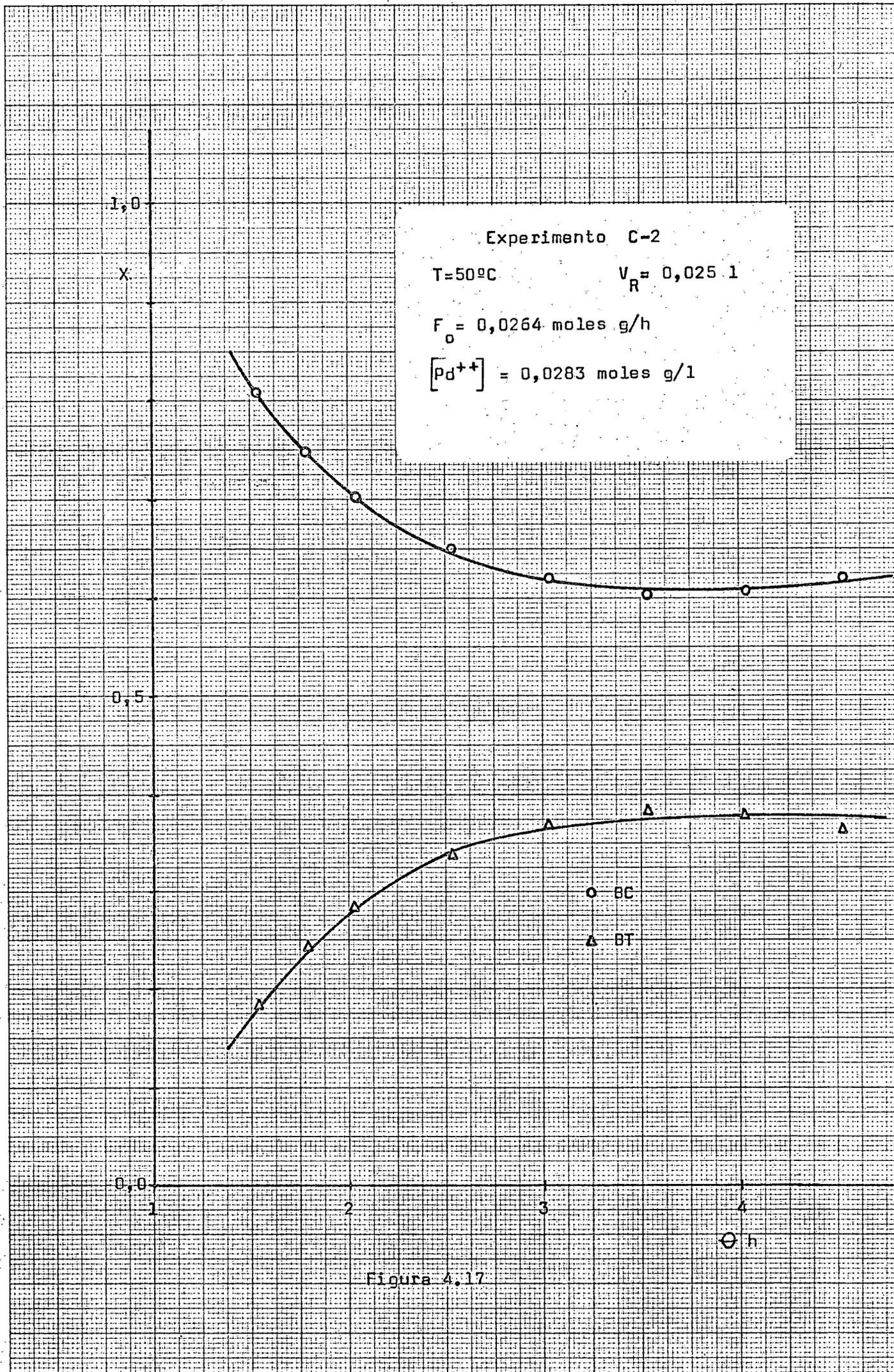
4

Q h

○ BC

△ BT

Figura 4.17



1,0  
X

Experimento C-3  
T=50°C      V<sub>R</sub> = 0,025 l  
F<sub>0</sub> = 0,0223 moles g/h  
[Pd<sup>++</sup>] = 0,0282 moles g/l

0,5

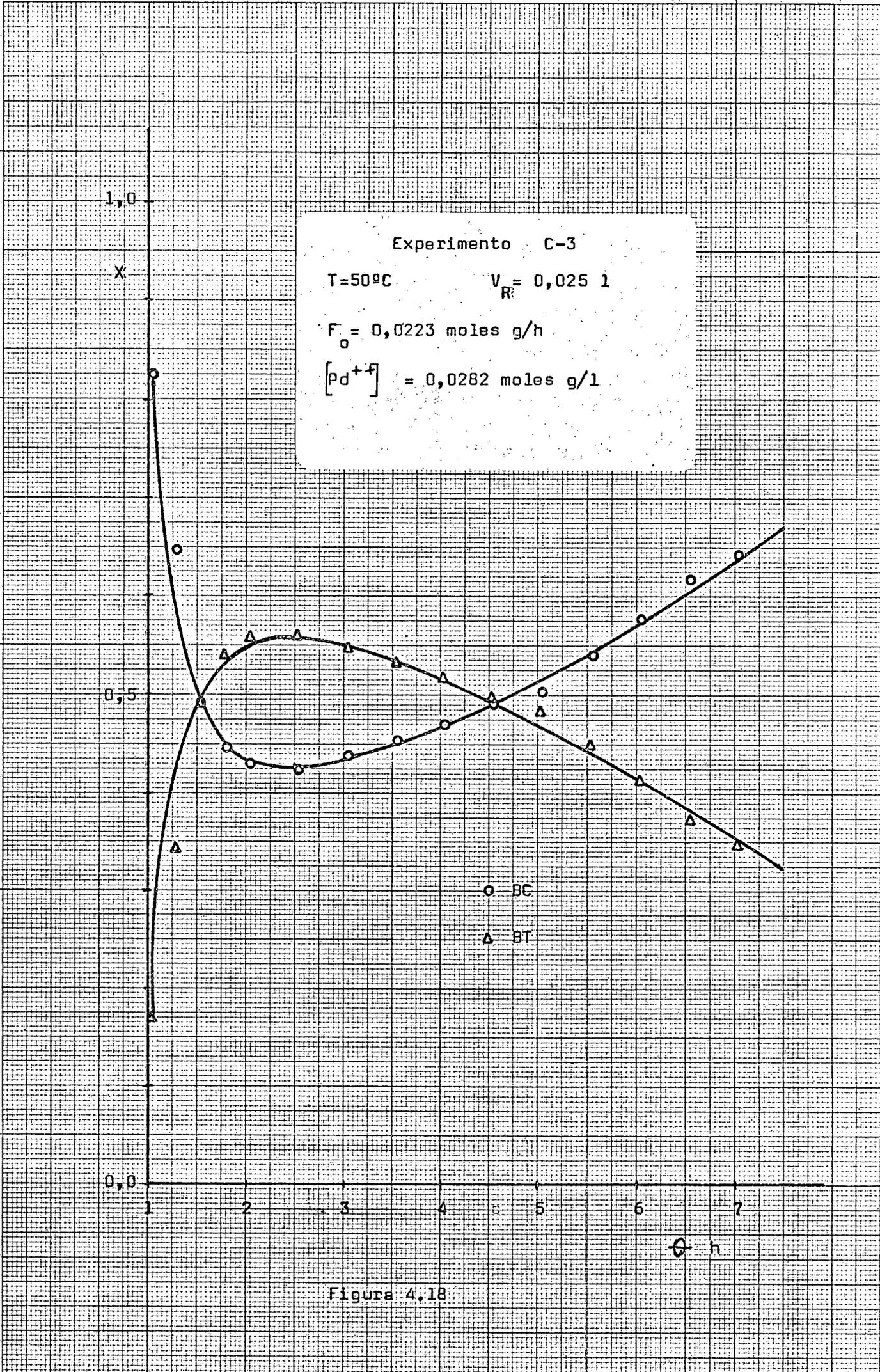
○ BC  
△ BT

0,0

1      2      3      4      5      6      7

θ h

Figura 4.18



Los resultados de estos cálculos se indican en las Tablas 4.26 y 4.27, para obtener las cuales se ha tenido en cuenta que

$$T = 40^{\circ}\text{C} \quad K_{TC} = 4,95 \quad \alpha_c = 1,56$$

$$T = 50^{\circ}\text{C} \quad K_{TC} = 4,83 \quad \alpha_c = 0,82$$

En la figura 4.19 se realiza para los experimentos de 40 y 50°C la misma representación que se hizo en la figura 4.12 para los experimentos de 30°C. En esta figura se observa de nuevo que  $k_{ct}$  es una función potencial del cociente

$$\frac{[\text{Pd}^{++}]}{[\text{BC}]}$$

los valores de las pendientes obtenidas gráficamente son de 2,12 a 40°C y 1,95 para 50°C.

Como consecuencia del tratamiento realizado para estos experimentos parece evidente que, si bien la dispersión de los datos es apreciable, existe una relación del tipo

$$k_{ct} = k'_{ct} \left( \frac{[\text{Pd}^{++}]}{[\text{BC}]} \right)^2 \quad (4.65)$$

donde  $k'_{ct}$  representa ya una constante cinética independiente de las concentraciones de los tres isómeros y de la concentración del catalizador. La potencia dos del cociente indicado es el valor alrededor del cual oscilan las pendientes obtenidas gráficamente a las tres temperaturas ensayadas. Este resultado explicaría de una forma cuantitativa el

TABLA 4.26

Alimentación Buteno-2-cis.

<u>Exp.</u>	<u>T°C</u>	<u>X<sub>BC</sub></u>	<u>X<sub>BT</sub></u>	<u>X<sub>B1</sub></u>	<u>F<sub>o</sub> molesg/h</u>	<u>V<sub>R</sub>, l</u>	<u>[Pd<sup>++</sup>] molesg/l</u>
B-1	40	0,740	0,253	0,007	0,036	0,027	0,025
B-2	40	0,695	0,297	0,008	0,042	0,027	0,027
B-3	40	0,450	0,540	0,010	0,025	0,028	0,026
C-1	50	0,680	0,310	0,010	0,030	0,025	0,028
C-2	50	0,603	0,385	0,012	0,026	0,025	0,028
C-3	50	0,425	0,560	0,015	0,022	0,025	0,028

TABLA 4.27

Cálculo de la constante cinética.  $k_{ct}$

<u>Exp.</u>	<u><math>r_t</math> molesg/hl</u>	<u><math>(X_{BC} - \frac{X_{BT}}{K_{TC}})</math></u>	<u><math>(k_{ct}, h^{-1})</math></u>	<u><math>[BC]</math></u>	<u><math>[Pd^{++}] / [BC]</math></u>
B-1	0,337	0,688	0,314	1,16	0,0215
B-2	0,462	0,635	0,466	1,08	0,0250
B-3	0,482	0,341	0,984	0,70	0,0371
C-1	0,372	0,615	0,738	0,56	0,0500
C-2	0,400	0,523	0,933	0,49	0,0570
C-3	0,493	0,309	1,94	0,34	0,0820

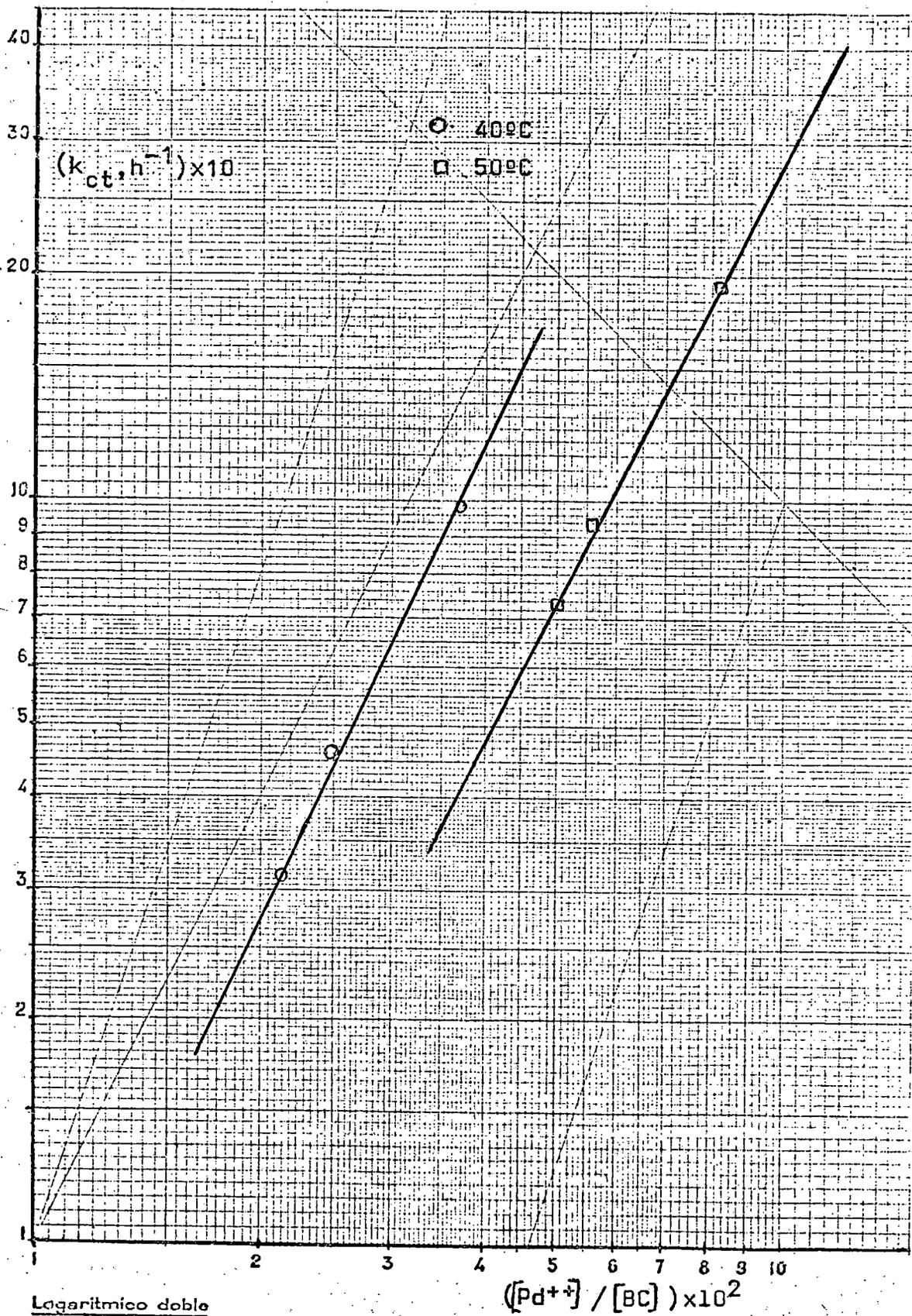


Figura 4.19

efecto negativo de la concentración de BC sobre la velocidad de isomerización, o lo que es equivalente la autocatalisis cuando se parte de BC.

Utilizando la ecuación (4.65) puede calcularse el valor medio de  $k'_{ct}$  para las tres temperaturas utilizadas, los resultados obtenidos son

<u>T °C</u>	<u><math>k'_{ct} \text{ h}^{-1}</math></u>
30	1.100
40	700
50	300

que se han representado en la figura 4.20 frente a la inversa de la temperatura absoluta en coordenadas semilogarítmicas, de esta figura se deduce la ecuación

$$k'_{ct} = 1,348 \times 10^{-6} \cdot e^{\left(\frac{12.400}{RT}\right)} \quad (4.66)$$

que indica un coeficiente de temperatura negativo para la constante cinética compleja  $k'_{ct}$

También se realizaron dos experimentos utilizando cloruro de Rhodio en cloroformo como sistema catalítico; los resultados obtenidos, se indican en las Tablas 4.28 y 4.29 y se han representado en las figuras 4.21 y 4.22. Se observa en estas figuras que el comportamiento del sistema es análogo al obtenido utilizando paladio como catalizador hasta el punto de que en el experimento D-2 la conversión pasa por un máximo para disminuir posteriormente. Dado que estos dos catalizadores Paladio y Rhodio son activos también

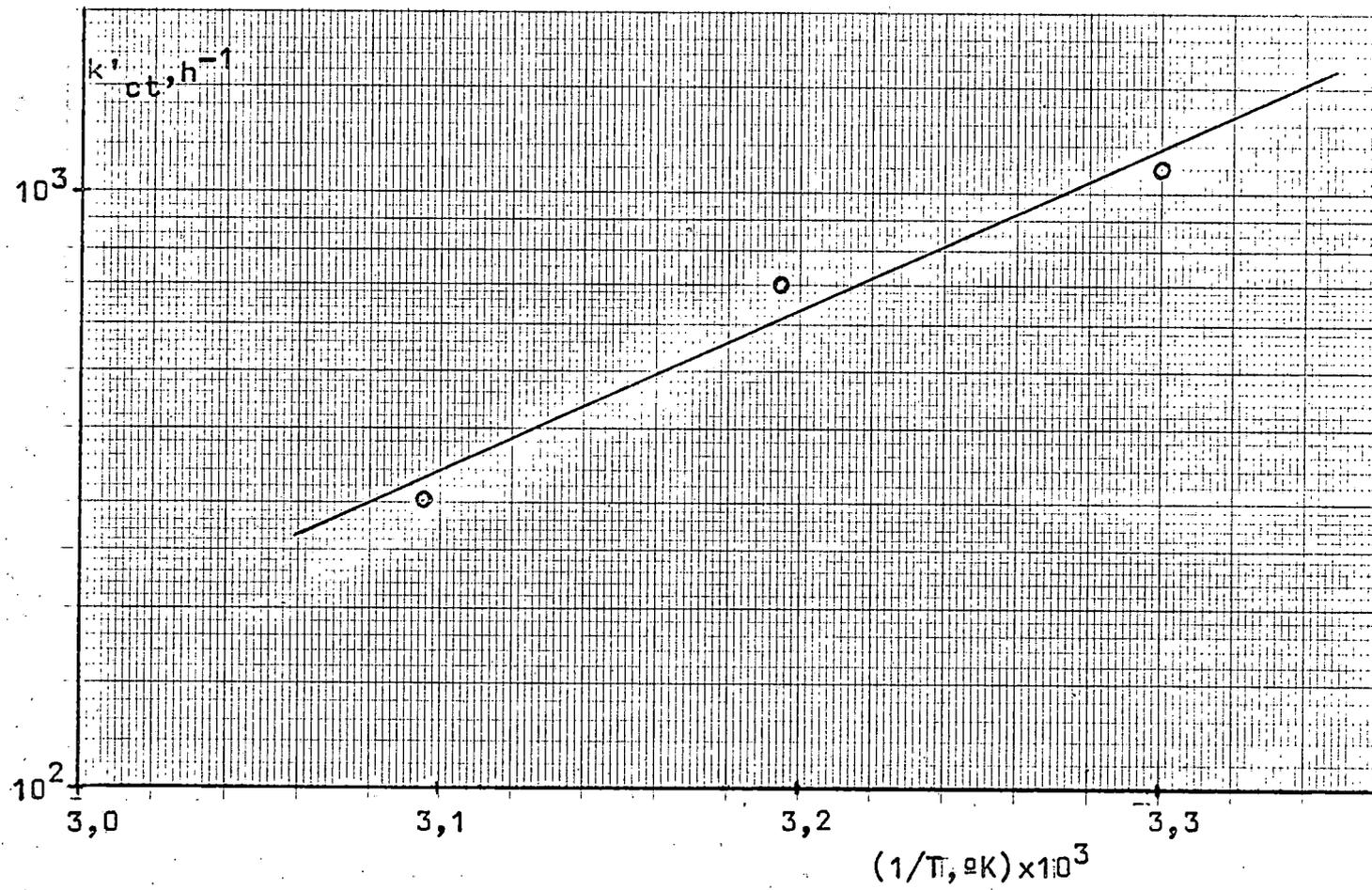


Figura 4.20

TABLA 4.28

Alimentación Buteno-2-cis; Experimento D-1

$$T = 30^{\circ}\text{C} \quad F_0 = 0,143 \text{ molesg/h}$$

$$[\text{Rh}^{+3}] = 0,0038 \text{ molesg/l} \quad V_R = 0,132 \text{ l}$$

<u><math>\theta</math> (h)</u>	<u><math>X_{B1}</math></u>	<u><math>X_{BC}</math></u>	<u><math>X_{BT}</math></u>
3,08	0,0101	0,823	0,166
3,54	0,0135	0,768	0,218
4,04	0,0153	0,727	0,258
4,54	0,0152	0,682	0,302
5,04	0,0166	0,640	0,342
5,54	0,0167	0,604	0,378
6,04	0,0168	0,579	0,403
6,54	0,0160	0,569	0,414
7,04	0,0149	0,560	0,425
7,54	0,0145	0,558	0,427
7,75	0,0141	0,559	0,426

TABLA 4.29

Alimentación Buteno-2-cis; Experimento D-2

$T = 30^{\circ}\text{C}$   $F_0 = 0,165$  molesg./h.

$[\text{Rh}^{+3}] = 0,0038$  molesg./l.  $V_R = 0,130$  l.

<u><math>\theta</math>(h)</u>	<u><math>X_{B1}</math></u>	<u><math>X_{BC}</math></u>	<u><math>X_{BT}</math></u>
2,04	0,0062	0,917	0,076
2,54	0,0074	0,892	0,100
3,04	0,0099	0,858	0,131
3,54	0,0111	0,823	0,165
4,04	0,0124	0,787	0,200
5,04	0,0156	0,721	0,263
5,54	0,0159	0,697	0,287
6,04	0,0159	0,680	0,304
6,54	0,0151	0,672	0,312
7,04	0,0114	0,711	0,278
7,21	0,0101	0,725	0,264

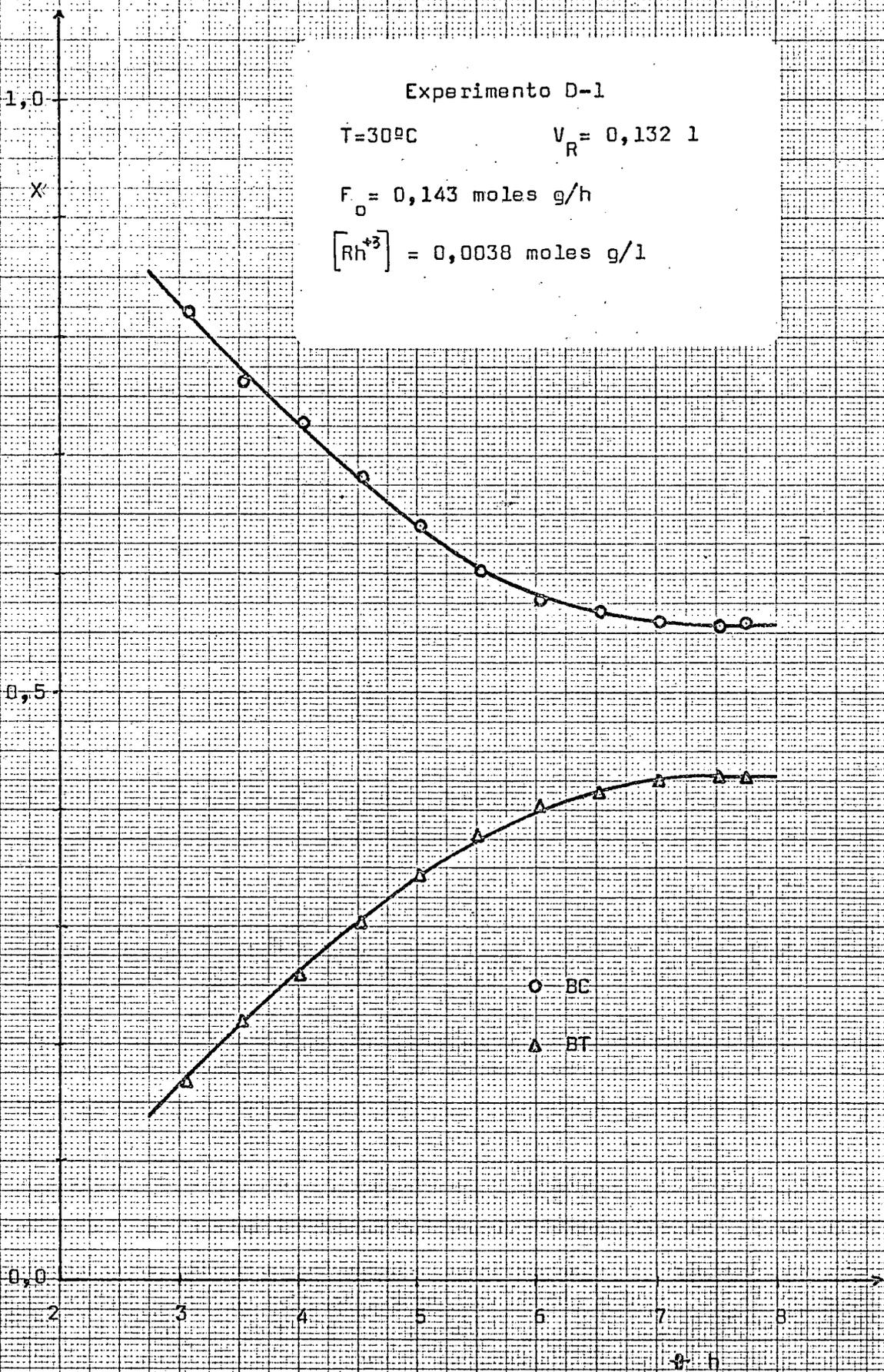
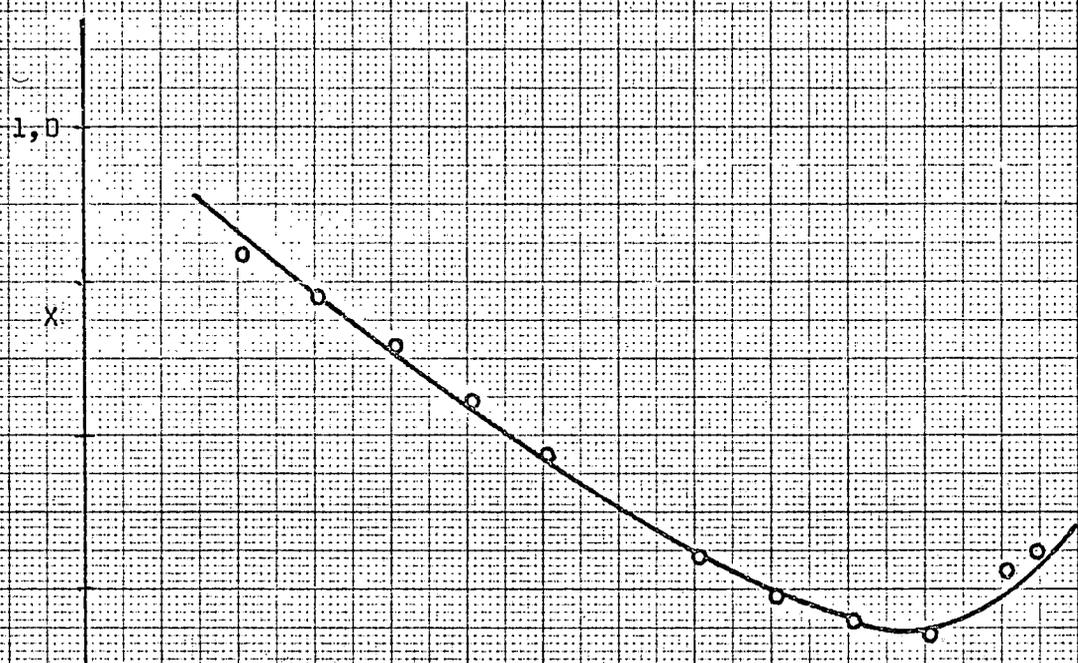


Figura 4.21



Experimento D-2  
T=30°C       $V_R = 0,130$  l  
 $F_0 = 0,165$  moles g/h  
 $[Rh^{+3}] = 0,0038$  moles g/l

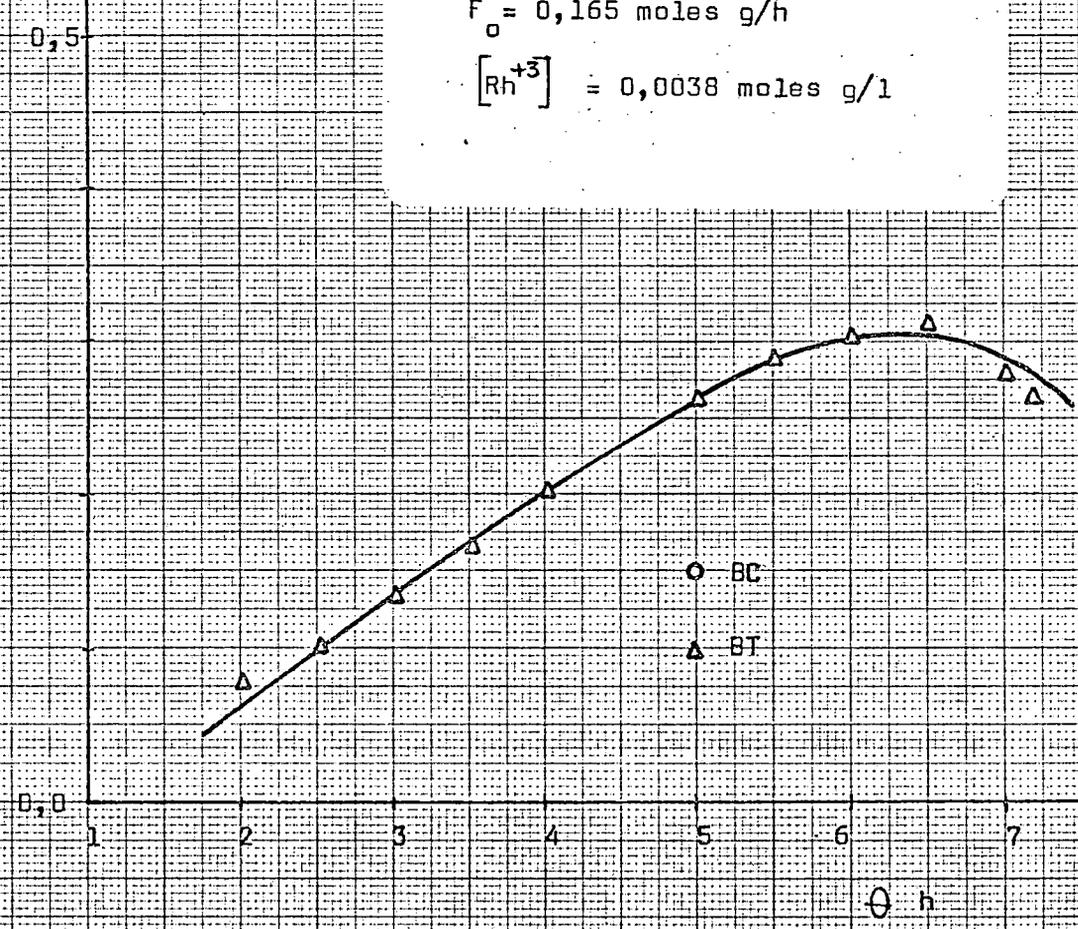


Figura 4.22

para la dimerización de etileno a butenos, la cinética de las reacciones con Rhodio como catalizador se piensa sea - objeto de un trabajo posterior.

Conviene señalar sin embargo, que este último catalizador es ligeramente más activo que el paladio, aunque esta ventaja puede quedar compensada por su mayor precio.

#### 4.2.5. Experimentos con alimentación de buteno-1

Cuando se alimenta buteno-1 puro, que es el isómero menos favorecido por la composición de equilibrio, las velocidades de aparición de los otros dos isómeros, BC, BT, son apreciables y por tanto su velocidad de interconversión también debe serlo, por lo que habrá que considerar el sistema de reacciones completo.

En el aparato anterior se ha determinado la velocidad neta de la reacción (4.61),  $r_{c \rightleftharpoons t}$  que viene dada por

$$r_{c \rightleftharpoons t} = 1,348 \cdot 10^{-6} e^{\frac{12.400}{RT}} \left( \frac{[Pd^{++}]}{[BC]} \right)^2 \cdot \alpha_c \left( X_{BC} - \frac{X_{BT}}{K_{TC}} \right) \quad (4.67)$$

expresiones que permite poner las ecuaciones (4.38) y (4.39) en la forma:

$$r_c = k_{1c} \alpha_1 \left( X_{B1} - \frac{X_{BC}}{K_{C1}} \right) - r_{c \rightleftharpoons t} \quad (4.68)$$

$$r_t = k_{1t} \alpha_1 \left( X_{B1} - \frac{X_{BT}}{K_{T1}} \right) + r_{c \rightleftharpoons t} \quad (4.69)$$

estas dos ecuaciones permitirán el cálculo de  $k_{1c}$  y de  $k_{1t}$  a partir de los experimentos realizados alimentando B1 puro

$$k_{1c} = \frac{r_c + r_{c \rightleftharpoons t}}{\alpha_1 \left( x_{B1} - \frac{x_{BT}}{K_{C1}} \right)} \quad (4.70)$$

$$k_{1t} = \frac{r_t - r_{c \rightleftharpoons t}}{\alpha_1 \left( x_{B1} - \frac{x_{BT}}{K_{T1}} \right)} \quad (4.71)$$

Con este objeto se realizaron cuatro experimentos a la temperatura de 30°C cuyos resultados se indican en las Tablas 4.30 a 4.33 y se han representado en las figuras 4.23 a 4.26.

Se observa en estas figuras que se alcanzan concentraciones apreciables de los dos isómeros geométricos, a pesar de que los caudales empleados son del orden de cuatro veces mayores de cuando se utilizaba alimentación de BC, y también que el máximo de conversión es más acusado y se alcanza a tiempos menores que en los experimentos a la misma temperatura con BC como alimento.

Al ensayar el mismo modelo utilizado en el apartado anterior no se obtuvieron resultados consistentes, más que cuando se utilizaba en vez del cociente  $[Pd^{++}] / [BC]$  la relación  $[Pd^{++}] / ([BC] + [B1])$ ; lo cual no está en desacuerdo con los experimentos anteriores ya que en estos las

TABLA 4.30

Alimentación Buteno-1; Experimento E-1

$T = 30^{\circ}\text{C}$   $F_0 = 0,400$  molesg/h

$[Pd^{++}] = 0,0280$  molesg/l  $V_R = 0,100$  l

$\theta$ (h)	$X_{B1}$	$X_{BC}$	$X_{BT}$
1,04	0,890	0,047	0,061
1,37	0,804	0,085	0,110
1,71	0,738	0,107	0,153
2,04	0,690	0,125	0,184
2,37	0,671	0,132	0,195
2,71	0,659	0,140	0,199
3,04	0,659	0,140	0,199
3,54	0,661	0,132	0,196
4,04	0,661	0,138	0,190
4,54	0,683	0,138	0,177
5,04	0,700	0,128	0,170

TABLA 4.31

Alimentación Buteno-1; Experimento E-2

$T = 30^{\circ}\text{C}$   $F_0 = 0,400$  molesg/h

$[Pd^{++}] = 0,0285$  molesg/l  $V_R = 0,125$  l

$\theta$ (h)	$X_{B1}$	$X_{BC}$	$X_{BT}$
1,04	0,896	0,045	0,057
1,33	0,824	0,076	0,098
1,71	0,743	0,112	0,144
2,04	0,703	0,127	0,168
2,37	0,676	0,136	0,187
2,71	0,665	0,140	0,194
3,04	0,655	0,146	0,197
3,54	0,658	0,143	0,198
4,04	0,659	0,145	0,195
4,54	0,671	0,138	0,189
5,04	0,678	0,136	0,184

TABLA 4.32

Alimentación Buteno-1; Experimento E-3

$T = 30^{\circ}\text{C}$   $F_0 = 0,425$  molesg./h.

$[Pd^{++}] = 0,0310$  molesg./l.  $V_R = 0,095$  l.

$\theta$ (h)	$X_{B1}$	$X_{BC}$	$X_{BT}$
0,75	0,953	0,022	0,023
1,04	0,884	0,048	0,066
1,37	0,781	0,092	0,125
1,71	0,698	0,125	0,177
2,04	0,642	0,145	0,212
2,37	0,600	0,172	0,227
2,71	0,576	0,183	0,241
3,08	0,559	0,187	0,253
3,37	0,576	0,175	0,249
3,71	0,572	0,178	0,249
4,04	0,582	0,172	0,246
4,37	0,576	0,174	0,248
4,71	0,590	0,170	0,240

TABLA 4.33

Alimentación Buteno-1. Experimento E-4

$T = 30^{\circ}\text{C}$   $F_0 = 0,455$  molesg./h.

$[\text{Pd}^{++}] = 0,0550$  molesg./l.  $V_R = 0,082$  l.

<u><math>\theta</math> (h)</u>	<u><math>X_{B1}</math></u>	<u><math>X_{BC}</math></u>	<u><math>X_{BT}</math></u>
0,77	0,718	0,121	0,159
1,06	0,570	0,171	0,258
1,57	0,410	0,215	0,374
2,54	0,373	0,220	0,406
3,54	0,423	0,223	0,352
4,21	0,476	0,199	0,323
4,83	0,486	0,214	0,299

1,0

X

0,5

0,0

Experimento E-1

$T = 30^{\circ}\text{C}$

$V_R = 0,100 \text{ l}$

$F_0 = 0,400 \text{ moles g/h}$

$[\text{Pd}^{+}] = 0,0280 \text{ moles g/l}$

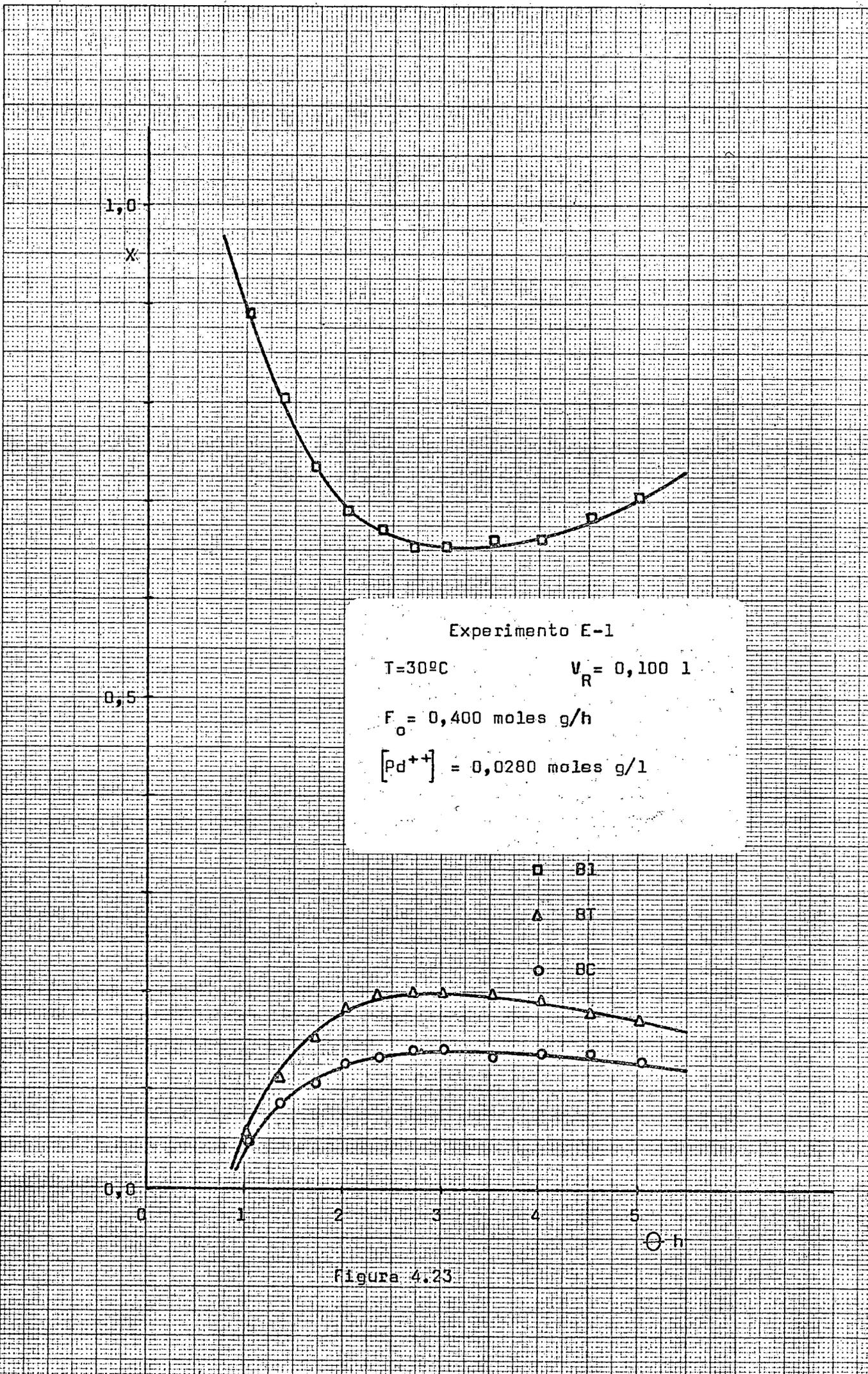
□ B1

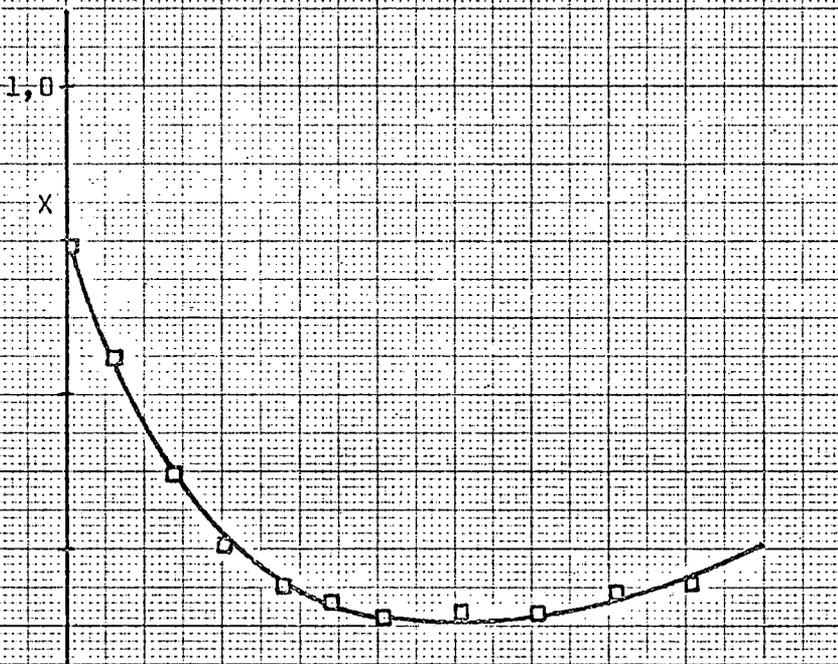
△ BT

○ BC

h

Figura 4.23





Experimento E-2  
 $T = 30^{\circ}\text{C}$        $V_R = 0,125 \text{ l}$   
 $F_o = 0,400 \text{ moles g/h}$   
 $[Pd^{+}] = 0,0285 \text{ moles g/l}$

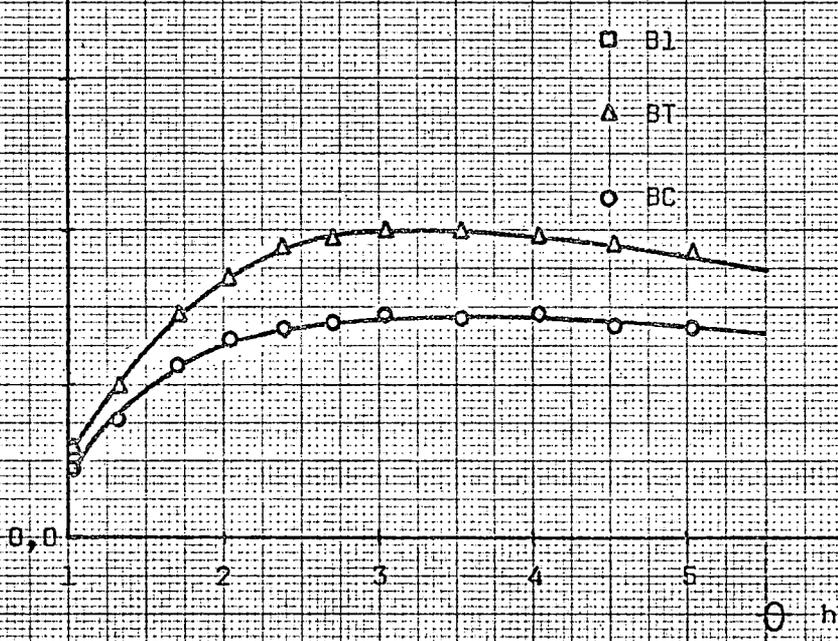


Figura 4.24

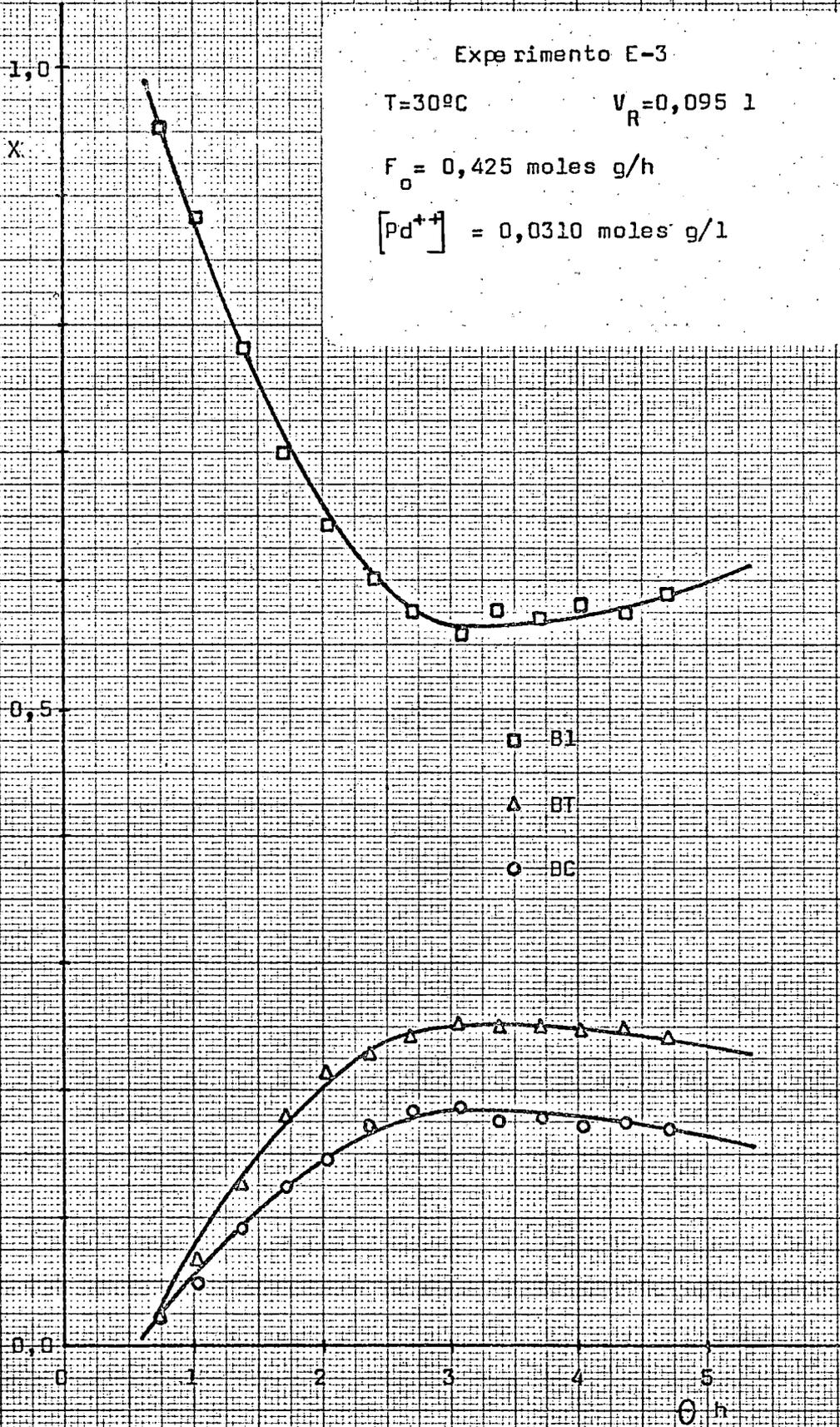


figura 4.25

1,0  
X

Experimento E-4  
T=30°C       $V_R = 0,082$  l  
 $F_o = 0,459$  moles g/h  
 $[Pd^{++}] = 0,0550$  moles g/l

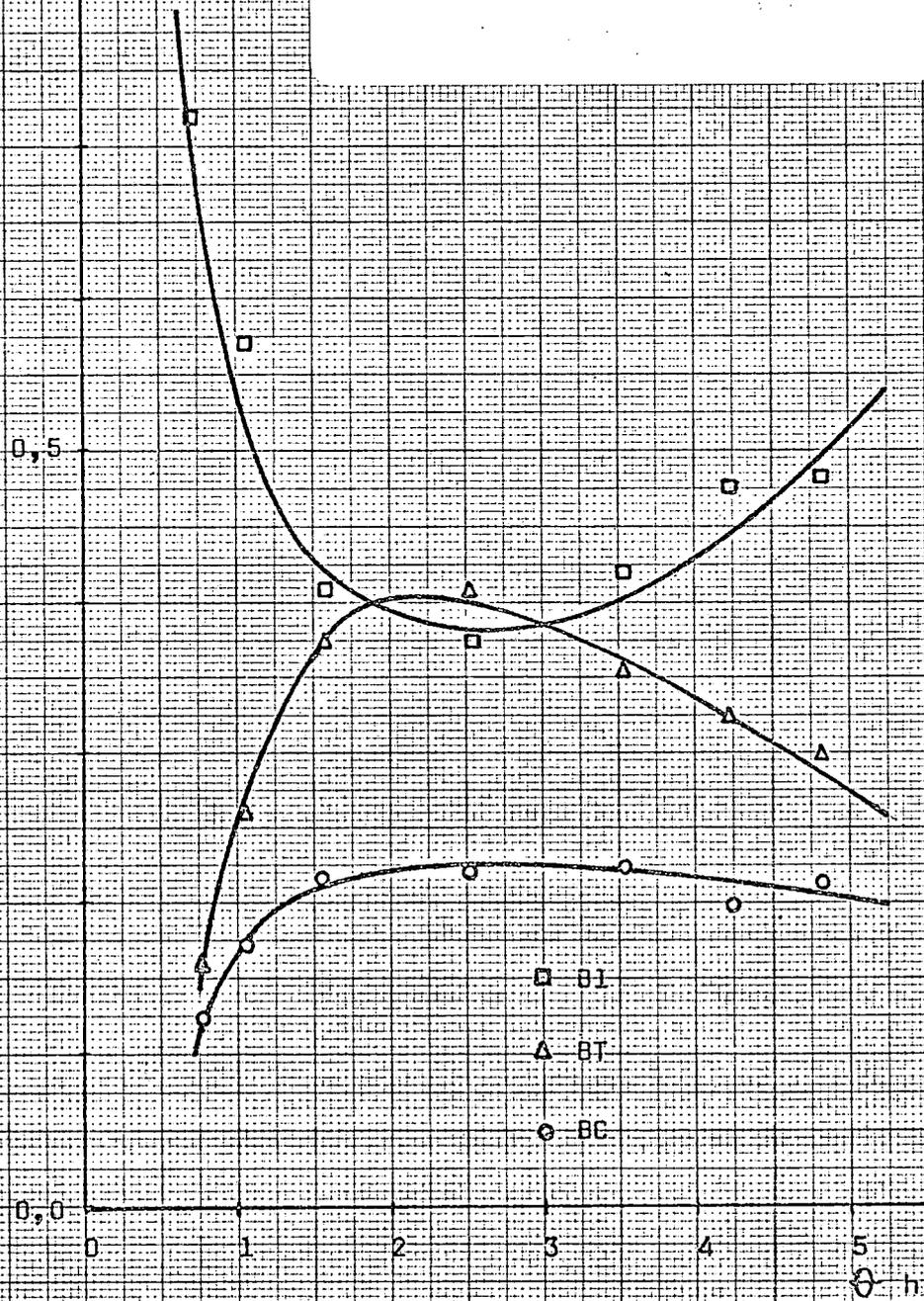


Figura 4.26

concentraciones de B1 eran muy pequeñas.

Modificando en este sentido la ecuación (4.67)

$$r_{c \rightleftharpoons t} = 1,438 \cdot 10^{-6} e^{-\frac{E}{RT}} \left( \frac{[Pd^{++}]}{[BC] + [B1]} \right)^2 \alpha_c \left( X_{BC} - \frac{X_{BT}}{K_{TC}} \right) \quad (4.72)$$

que aplicada a 30°C, teniendo en cuenta las ecuaciones (4.25) y (4.27), y que a esta temperatura

$$\alpha_c = 3,33 \text{ molesg/l}$$

$$\alpha_1 = 1,19 \text{ molesg/l}$$

se simplifica a

$$r_{c \rightleftharpoons t} = 3,952 \left( \frac{[Pd^{++}]}{3,33X_{BC} + 1,19X_{B1}} \right)^2 \left( X_{BC} - \frac{X_{BT}}{K_{TC}} \right) \quad (4.73)$$

A partir de los datos de los experimentos E - 1 a E - 4 se ha determinado la composición correspondiente al máximo de conversión y las velocidades de aparición de los dos isómeros geométricos, resultados que se indican en la Tabla 4.34. Por otra parte mediante la ecuación (4.73) se ha calculado la velocidad de conversión de BC a BT, Tabla 4.35. Y finalmente mediante las ecuaciones (4.70) y (4.71) los valores de  $k_{1t}$  y  $k_{1c}$ , Tabla 4.36.

Al igual que ocurría con los valores de  $k_{ct}$  se observa que  $k_{1t}$  y  $k_{1c}$  crecen con el valor de la relación  $\frac{[Pd^{++}]}{([BC] + [B1])}$  y las representaciones de ambas constantes frente a esta relación en coordenadas doble logarítmicas conducen a rectas de pendiente positiva y muy próxi-

TABLA 4.34

Alimentación : Buteno-1; Temperatura= 30°C.

<u>Exp.</u>	<u>X<sub>Bl</sub></u>	<u>X<sub>BC</sub></u>	<u>X<sub>BT</sub></u>	<u>r<sub>t</sub>, molesg/h.l</u>	<u>r<sub>c</sub>, moles g/h.l</u>
E-1	0,650	0,145	0,205	0,820	0,580
E-2	0,660	0,145	0,195	0,620	0,460
E-3	0,570	0,180	0,250	1,120	0,800
E-4	0,365	0,220	0,425	2,360	1,220

TABLA 4.35

Exp.	$\left( X_{BC} - \frac{X_{BT}}{K_{TC}} \right)$	$\frac{[Pd^{++}]}{[BC] + [B1]}$	$r_{cat}$ , moles g/h.l
E-1	0,105	0,022	0,210
E-2	0,107	0,018	0,140
E-3	0,131	0,024	0,300
E-4	0,136	0,047	1,200

TABLA 4.36

Exp.	$\left( X_{B1} - \frac{X_{BC}}{K_{C1}} \right)$	$\left( X_{B1} - \frac{X_{BT}}{K_{T1}} \right)$	$k_{1t}$ (h <sup>-1</sup> )	$k_{1c}$ (h <sup>-1</sup> )
E-1	0,617	0,641	0,80	1,08
E-2	0,627	0,651	0,62	0,80
E-3	0,529	0,559	1,23	1,75
E-4	0,314	0,345	2,83	6,47

mas a 2, figuras 4.27 y 4.28, 1,83 para  $k_{1t}$  y 2,20 para  $k_{1c}$ .

Este resultado indica que de manera semejante a la ecuación (4.65) puede escribirse

$$k_{1t} = k'_{1t} \left( \frac{[Pd^{++}]}{([BC] + [B1])} \right)^2 \quad (4.74)$$

y

$$k_{1c} = k'_{1c} \left( \frac{[Pd^{++}]}{([BC] + [B1])} \right)^2 \quad (4.75)$$

donde  $k'_{1t}$  y  $k'_{1c}$  representan ya constantes cinéticas independientes de las concentraciones de los tres isómeros y de la concentración de catalizador. Los valores medios que resultan para estas constantes a 30° a partir de los cuatro experimentos realizados son

$$k'_{1t} = 1.750 \text{ h}^{-1}$$

$$k'_{1c} = 2.670 \text{ h}^{-1}$$

Con objeto de estudiar la variación de estas constantes con la temperatura se realizaron dos experimentos a las temperaturas extremas que el método experimental permitía, 20 y 60°C respectivamente, ya que la mayor velocidad de isomerización cuando se alimenta B1 permitía trabajar a temperaturas superiores que cuando se alimenta BC, con conversiones apreciables.

Los resultados obtenidos en estos experimentos se indican en las Tablas 4.37 y 4.38 y se han representado en las figuras 4.29 y 4.30. A partir de estos datos y por un pro-

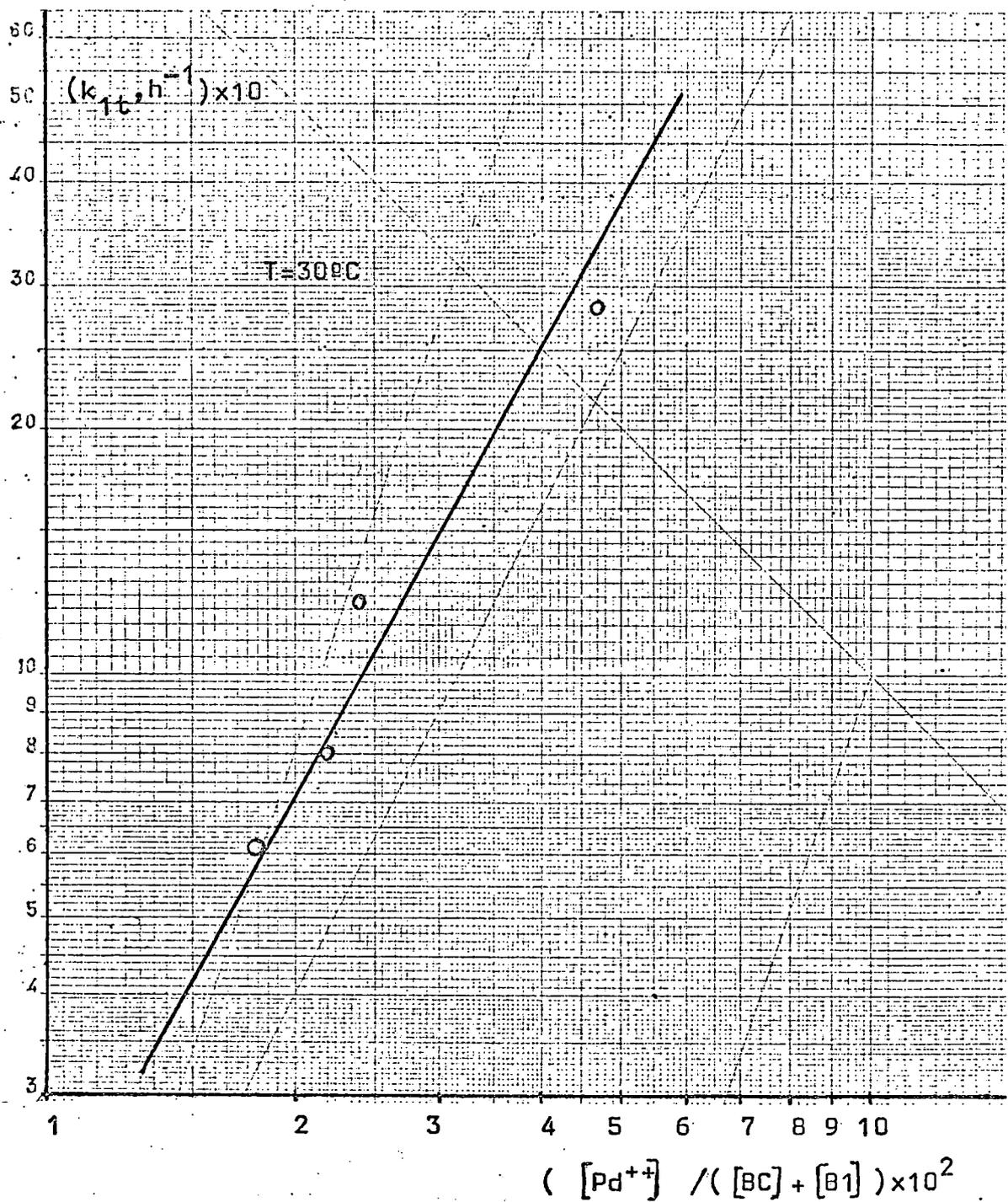


Figura 4.27

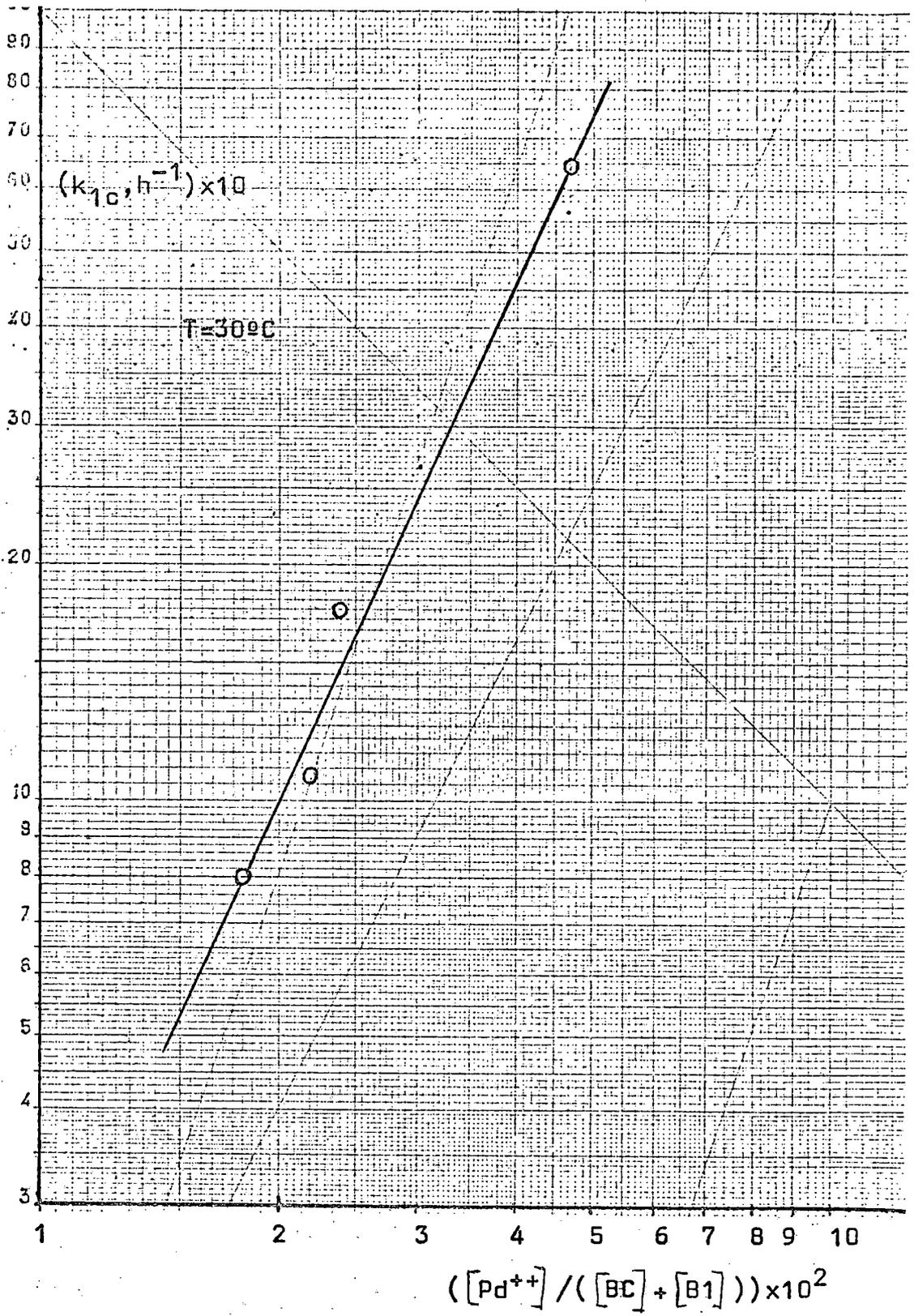


Figura 4.28

TABLA. 4.37

Alimentación Buteno-2. Experimento F-1.

Temp. = 20°C.

$F_0 = 0,34$  moles g/h.

$[Pd^{++}] = 0,0285$  moles/l.

$V_R = 0,12$  l.

$\theta$ (h)	$X_{B1}$	$X_{BC}$	$X_{BT}$
1,04	0,896	0,041	0,063
1,54	0,706	0,118	0,176
2,04	0,599	0,164	0,236
2,54	0,536	0,187	0,276
3,04	0,500	0,202	0,297
3,50	0,489	0,205	0,305
4,04	0,494	0,203	0,302
4,54	0,510	0,194	0,295

TABLA 4.38

Alimentación Buteno-1. Experimento F-2

T=60°C.

$F_0 = 0,43$  moles-g/h

$[Pd^{++}] = 0,028$  moles-g/l  $V_R = 0,10$  l

<u><math>\theta</math> (h)</u>	<u><math>X_{B1}</math></u>	<u><math>X_{BC}</math></u>	<u><math>X_{BT}</math></u>
0,21	0,912	0,044	0,043
1,04	0,816	0,079	0,104
1,38	0,817	0,079	0,104
1,71	0,806	0,085	0,108
2,05	0,792	0,094	0,112
2,38	0,810	0,085	0,104
2,42	0,816	0,081	0,102
2,67	0,817	0,084	0,099
3,38	0,864	0,063	0,073
3,71	0,878	0,058	0,063
4,06	0,897	0,049	0,055

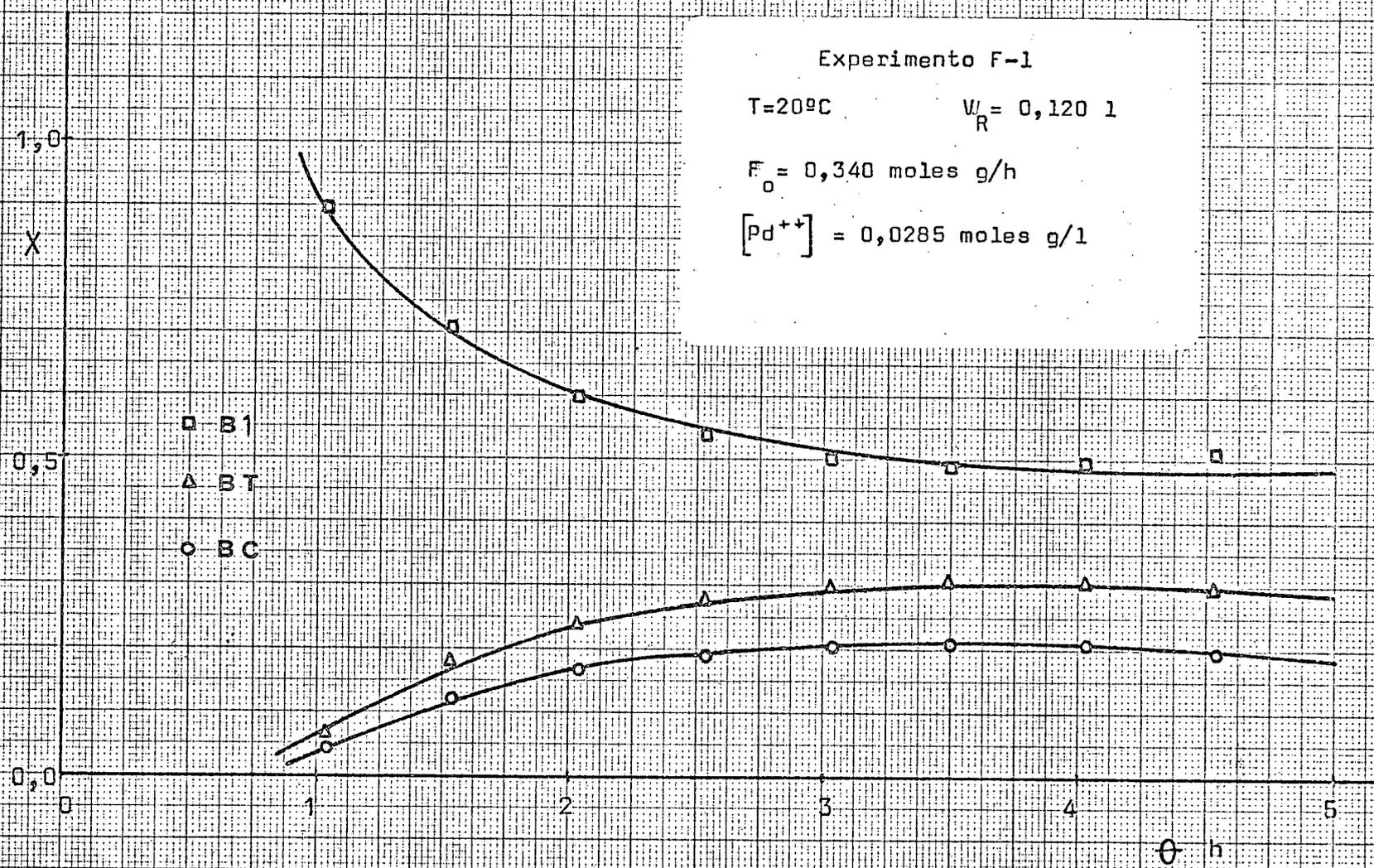


Figura 4.29

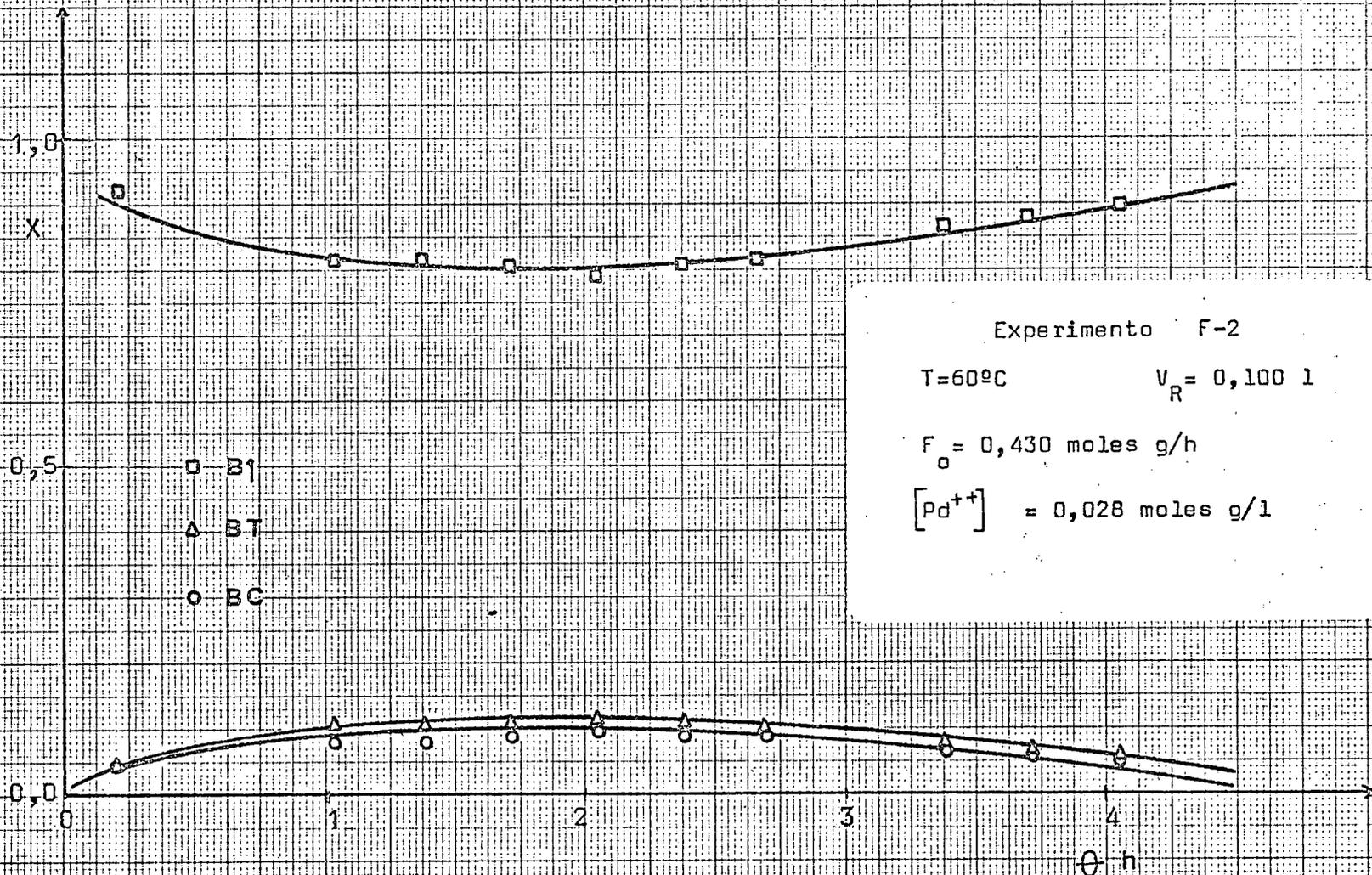


Figura 4.30

cedimiento similar al descrito anteriormente para los experimentos a 30°C se llegó a los siguientes resultados, Tabla 4.39

TABLA 4.39

Exp.	T°C	X <sub>B1</sub>	X <sub>BC</sub>	X <sub>BT</sub>	α <sub>c</sub> molesg/l
F - 1	20	0,490	0,205	0,305	5,4
F - 2	60	0,808	0,084	0,107	0,42

Exp.	α <sub>1</sub> molesg/l	r <sub>t</sub> molesg/hl	r <sub>c</sub> molesg/hl
F-1	2,0	1,09	0,73
F-2	0,15	0,46	0,36

Exp.	r <sub>c</sub> ⇌ <sub>t</sub> molesg/hl	[Pd <sup>++</sup> ] / ([BC] + [B1])
F-1	0,25	0,0115
F-2	0,15	0,179

Exp.	k <sub>1t</sub>	k <sub>1c</sub>	k' <sub>1t</sub>	k' <sub>1c</sub>
F-1	0,88	1,09	6.650	8.250
F-2	2,56	4,38	80	137

Los valores de las constantes cinéticas k'<sub>1t</sub> y k'<sub>1c</sub> se han representado frente a la inversa de la temperatura absoluta en las figuras 4.31 y 4.32 de las que se deducen las relaciones

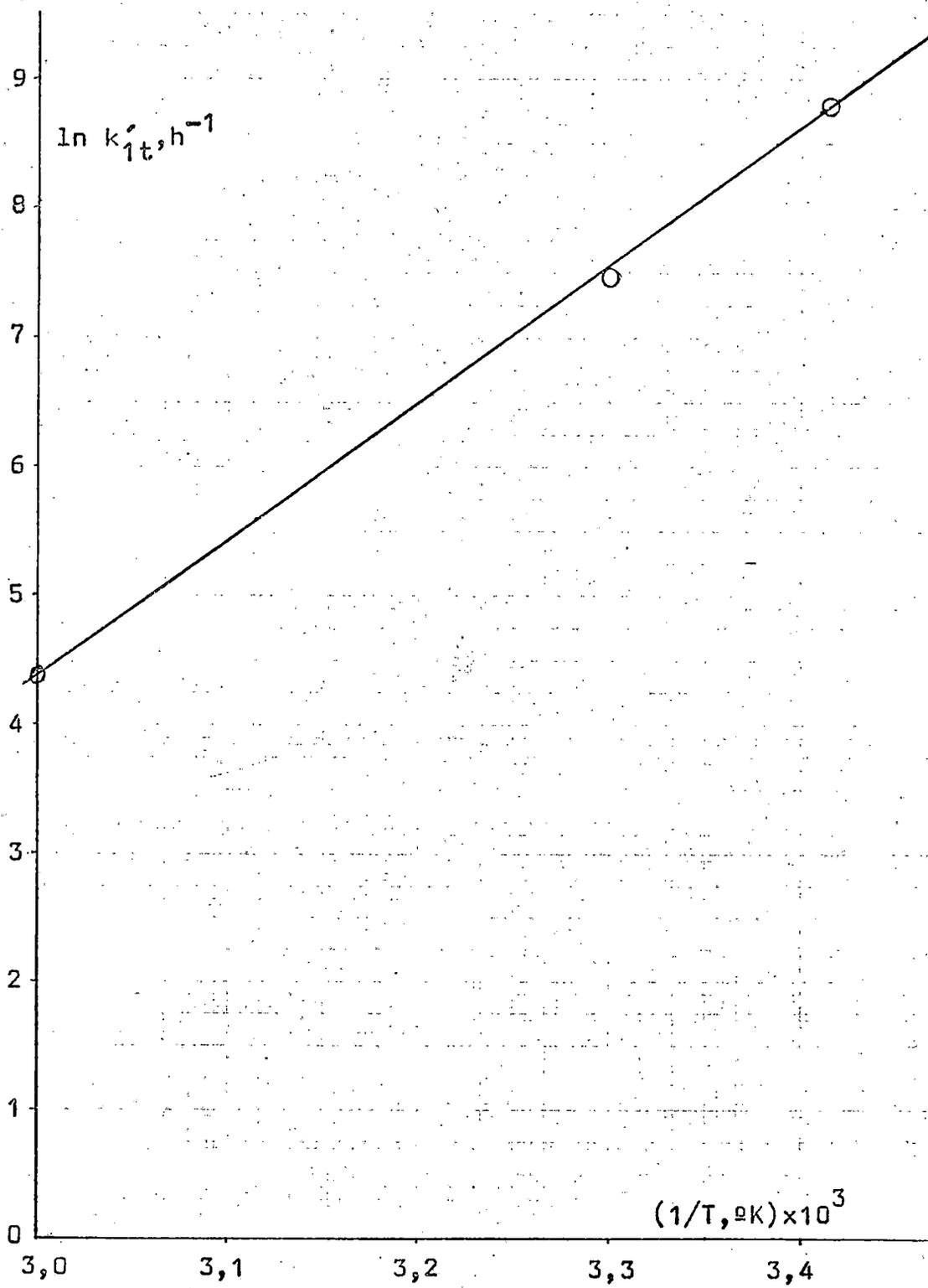


Figura 4.31

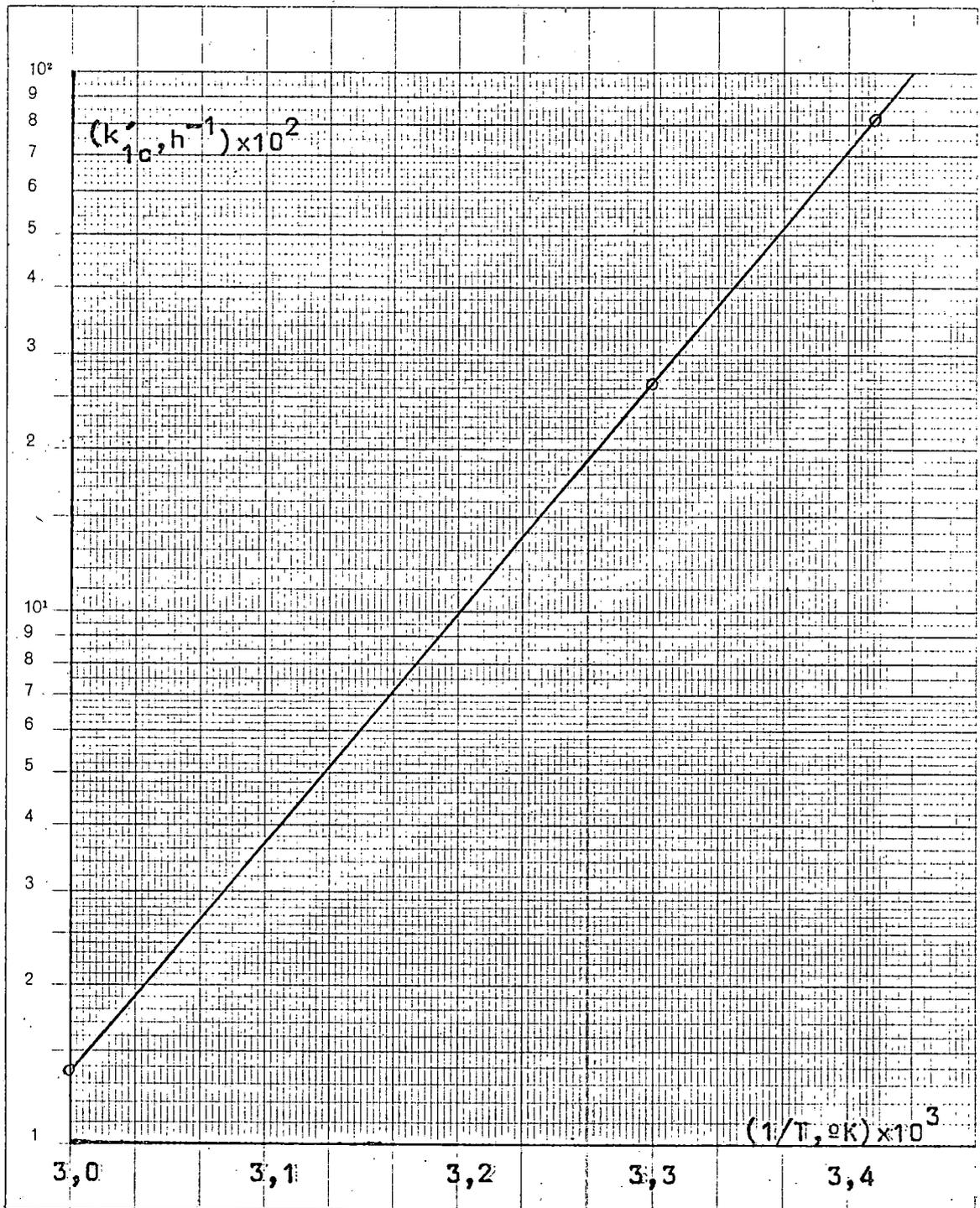


Figura 4.32

$$k'_{1t} = 8,233 \times 10^{-13} e^{\left(\frac{21.300}{RT}\right)} \quad (4.76)$$

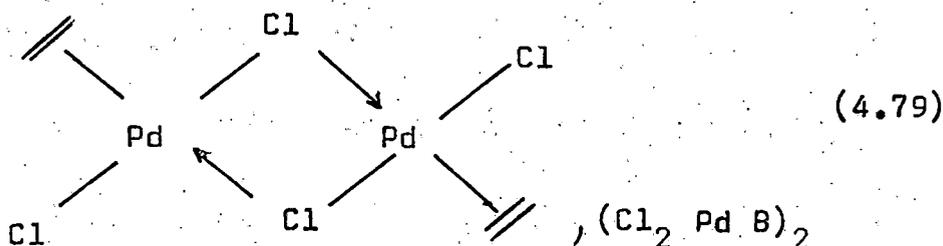
$$k'_{1c} = 1,617 \times 10^{-11} e^{\left(\frac{19710}{RT}\right)} \quad (4.77)$$

#### 4.2.6 Interpretación de los resultados

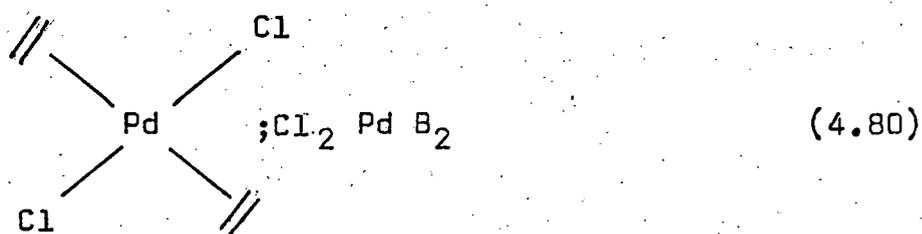
Es evidente que las constantes aparentes  $k'_{1c}$ ,  $k'_{1t}$  y  $k_{ct}$  que aparecen en las ecuaciones (4.37) (4.38) y (4.39) deben englobar la influencia de la concentración del complejo catalítico activo, como los resultados anteriores han puesto de manifiesto. El hecho de que estas magnitudes hayan resultado proporcionales a la segunda potencia de la relación  $[Pd^{++}] / ([BC] + [B1])$  parece indicar que esta debe ser la relación de la concentración de la especie catalítica con esas variables es decir

$$[\text{catalizador}] \propto \left( \frac{[Pd^{++}]}{([BC] + [B1])} \right)^2 \quad (4.78)$$

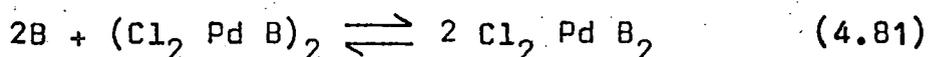
Esta ecuación podría explicarse si el complejo catalítico activo fuera la especie dímera



frecuentemente descrita en la bibliografía. Si esta especie dímera estuviera en equilibrio con el monómero



mediante la reacción



su concentración en cada instante vendría dada por

$$\left[ (\text{Cl}_2 \text{ Pd B})_2 \right] = K_e \frac{[\text{Cl}_2 \text{ Pd B}_2]^2}{[\text{B}]^2} \quad (4.82)$$

ecuación semejante a la (4.78) si se admite que la mayor parte del Paladio utilizado se encuentra en la forma monómera y que por impedimento estérico los dos isómeros que pueden aproximarse a la especie dímera para provocar su ruptura sean el B1 y BC, ya que indudablemente el doble enlace en estos dos isómeros es mucho más accesible por uno de sus lados.

El que la mayor parte del Paladio utilizado esté en su forma monómera parece lógico en principio dadas las elevadas concentraciones de butenos en la fase líquida, sobre todo cuando se parte de BC que es el isómero más soluble, esto último explicaría las velocidades de isomerización, bastante menores, cuando se alimenta BC.

Por otra parte, parece evidente, que el aumento de temperatura debe favorecer el predominio de la especie monómera, ya que este aumento generalmente favorece la esta-

bilidad de agrupaciones atómicas más simples, lo que podría explicar los coeficientes de temperaturas obtenidos para las tres constantes cinéticas:

$k'_{1c}$ ;  $k'_{1t}$  y  $k'_{ct}$  ya que estas deben incluir el valor  $K_e$ .

Resumiendo los resultados obtenidos puede construirse la siguiente Tabla.

TABLA 4.40

Constantes de equilibrio

$$K_{T1} = 0,206 \cdot \exp \frac{2.820}{RT}$$

$$K_{TC} = 2,181 \cdot \exp \frac{510}{RT}$$

$$K_{C1} = 0,0945 \cdot \exp \frac{2310}{RT}$$

Constantes cinéticas

$$k'_{1t} = 8,233 \times 10^{-13} \cdot \exp \frac{21.300}{RT}$$

$$k'_{t1} = 3,997 \times 10^{-12} \cdot \exp \frac{18.480}{RT}$$

$$k'_{1c} = 1,617 \times 10^{-11} \cdot \exp \frac{19.710}{RT}$$

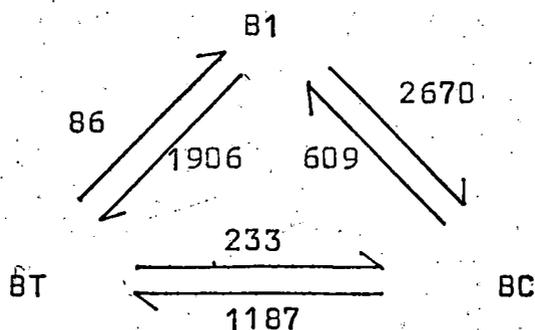
$$k'_{c1} = 1,711 \times 10^{-10} \cdot \exp \frac{17.400}{RT}$$

$$k'_{tc} = 6,181 \times 10^{-7} \cdot \exp \frac{11.890}{RT}$$

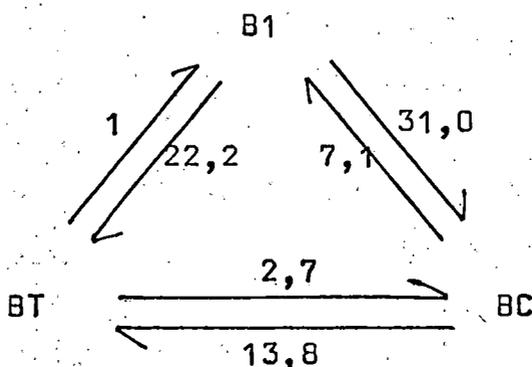
$$k'_{ct} = 1,348 \times 10^{-6} \cdot \exp \frac{12.400}{RT}$$

Donde se indican las expresiones de las constantes de equilibrio y de las constantes cinéticas complejas en función de la temperatura. Obsérvese que todos los coeficientes de temperatura son negativos (se prefiere darles este nombre en vez de energías de activación ya que como se ha indicado estos valores engloban factores muy distintos).

Aplicando las ecuaciones anteriores a una temperatura dada, por ejemplo, 30°C que es a la que se ha realizado la mayor parte de los experimentos se obtienen los valores que se indican en el siguiente esquema, en  $h^{-1}$ .



y refiriendo todos estos valores al de la constante cinética correspondiente a la transformación  $BT \rightarrow B1$ ,  $k'_{t1}$ , como se hace generalmente en la bibliografía ya que ésta suele ser la constante cinética más pequeña, se obtiene



válido para el sistema catalítico Cloruro de Paladio-Cloroformo y temperatura de 30°C como ya se ha indicado.

#### 4.2.7 Estudio de la desactivación del catalizador

Para analizar la desactivación del catalizador será preciso estudiar el periodo de régimen no estacionario del funcionamiento del reactor una vez pasado el punto de conversión máxima, es decir, si el complejo catalítico activo se fuera formando a medida que el Cloruro de Paladio se disuelve, durante el periodo en que la disolución se satura de buteno, pero no se desactivara, las curvas de composición de la corriente gaseosa de salida frente al tiempo tendrían la forma que se indica en la figura 4.33

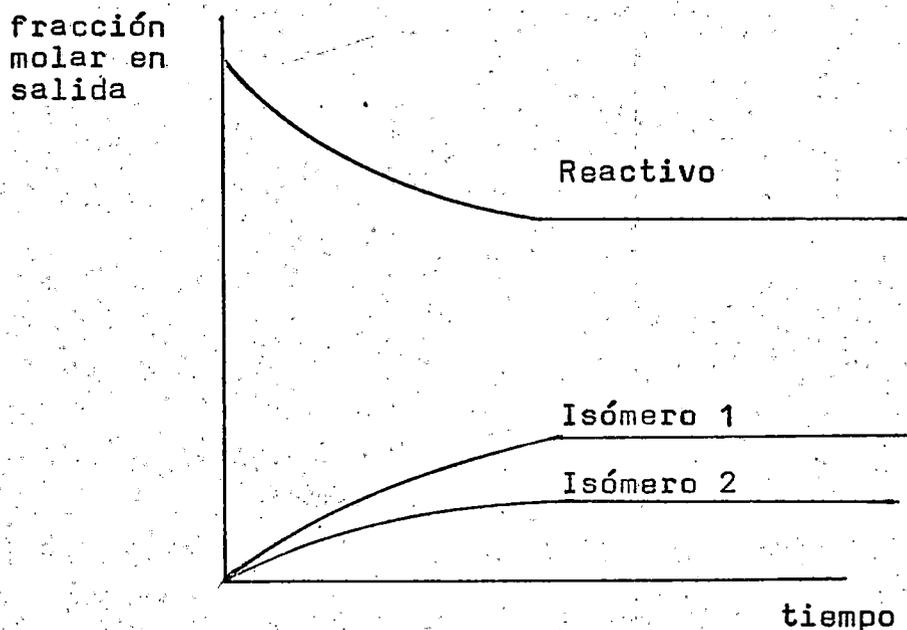


Figura 4.33

sin embargo, las curvas obtenidas son del tipo que se indican en la figura 4.34.

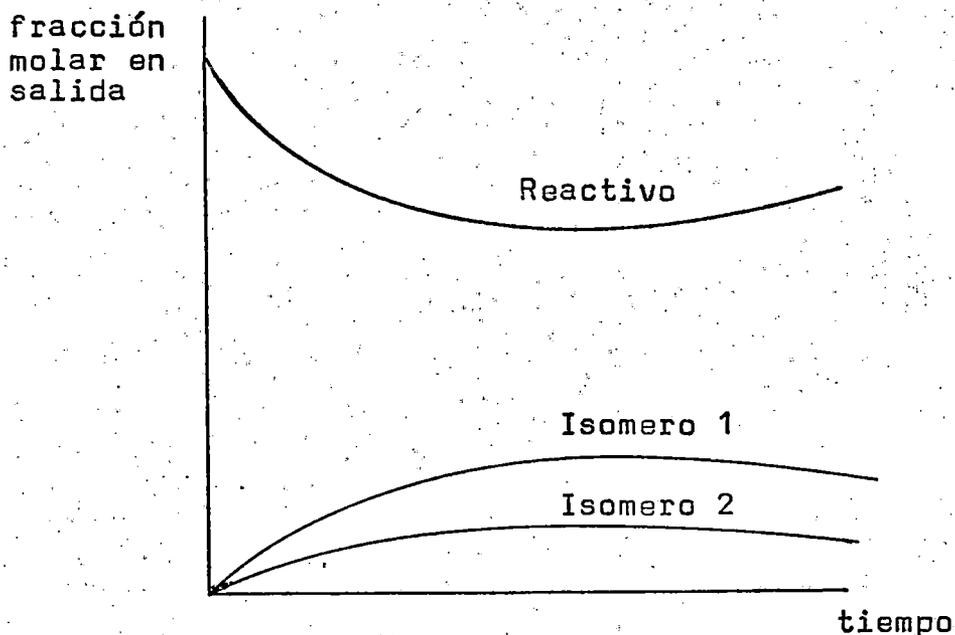


figura 4.34

que indican claramente la desactivación del catalizador, el funcionamiento del reactor en régimen no estacionario y por tanto la necesidad de utilizar la ecuación (4.59) para evaluar la velocidad de reacción.

Para poder utilizar esta ecuación será preciso determinar la derivada que aparece en su segundo miembro.

Es evidente, dada la complejidad del sistema en estudio, que el tratamiento de los datos experimentales admitiendo que la concentración de catalizador varía con el tiempo (debido a su desactivación) sería extraordinariamente difícil, si han de considerarse las tres reacciones de interconversión de los butenos isómeros. Por esto, se trató de analizar la desactivación del catalizador en los experimentos realizados alimentando BC puro, en los que como ya se ha visto solo es necesario considerar la reac-

ción de isomerización geométrica.

Para determinar la derivada que aparece en el segundo miembro de la ecuación (4.59) se trató de ajustar las curvas experimentales de desaparición de BC a algún tipo de función con respecto al tiempo que permitiera su cálculo analítico. Como más idóneas en el intervalo de tiempo en que se analizaba la composición de la corriente de salida resultaron ser las ecuaciones de la forma:

$$X_{BC} = \frac{a}{\theta^2} + \frac{b}{\theta} + c\theta + d \quad (4.83)$$

ya que la  $X_{BC}$  disminuye rápidamente en los primeros momentos pasa por un mínimo y después tiende a aproximarse asintóticamente a una línea recta.

Este método se utilizó para el experimento C-3 de 50°C, ya que a altas temperaturas la desactivación del catalizador se aprecia mejor, y por otra parte al alcanzarse más próximo el punto de máxima actividad se dispone de más puntos experimentales posteriores a éste.

Utilizando la ecuación (4.83) para ajustar los datos de la figura 4.18 se llegó a

$$X_{BC} = 0,260/\theta^2 + 0,161/\theta + 0,0594\theta + 0,439$$

y mediante esta ecuación se obtuvieron los datos de la velocidad de reacción que se indican en la Tabla 4.41.

Si se aplica la ecuación (4.67) al punto correspondiente al máximo de conversión y a otro instante cualquiera

TABLA 4.41

Alimentación Buteno-2-cis puro.

Temp. = 50 °C.

Exp. C-3.

$\theta$ (h)	$(X_{BC})_{exp.}$	$(X_{BC})_{cal.}$	$(-r_c)$ molesg/h.l
1,05	0,824	0,826	-----
1,29	0,644	0,619	0,796
1,54	0,492	0,514	0,695
1,79	0,446	0,460	0,619
2,04	0,429	0,433	0,570
2,54	0,426	0,417	0,512
3,04	0,438	0,424	0,477
3,54	0,454	0,443	0,451
4,04	0,469	0,467	0,432
4,54	0,490	0,492	0,411
5,04	0,503	0,520	0,377
5,54	0,540	0,548	0,363
6,05	0,575	0,578	0,331
6,56	0,617	0,607	0,293
7,04	0,642	0,636	0,270

posterior a este, se obtiene

$$(r_{c \rightleftharpoons t})_{\max} = k'_{ct} \frac{[Pd^{++}]_{\max}^2}{\alpha_c^2 (X_{BC})_{\max}^2} \alpha_c \left( X_{BC} - \frac{X_{BT}}{K_{TC}} \right)_{\max} \quad (4.84)$$

$$r_{c \rightleftharpoons t} = k'_{ct} \frac{[Pd^{++}]^2}{\alpha_c^2 (X_{BC})^2} \alpha_c \left( X_{BC} - \frac{X_{BT}}{K_{TC}} \right) \quad (4.85)$$

y dividiendo la ecuación (4.85) por (4.84)

$$\frac{r_{c \rightleftharpoons t}}{(r_{c \rightleftharpoons t})_{\max}} = \frac{[Pd^{++}]^2}{[Pd^{++}]_{\max}^2} \frac{(X_{BC})_{\max}^2}{(X_{BC})^2} \frac{\left( X_{BC} - \frac{X_{BT}}{K_{TC}} \right)}{\left( X_{BC} - \frac{X_{BT}}{K_{TC}} \right)_{\max}} \quad (4.86)$$

Despejando de esta última ecuación la fracción de Paladio útil para la reacción con respecto al Paladio útil en el punto de conversión máxima se obtiene

$$\frac{[Pd^{++}]}{[Pd^{++}]_{\max}} = \sqrt{\frac{r_{c \rightleftharpoons t}}{(r_{c \rightleftharpoons t})_{\max}} \frac{X_{BC}^2}{(X_{BC})_{\max}^2} \frac{\left( X_{BC} - \frac{X_{BT}}{K_{TC}} \right)_{\max}}{\left( X_{BC} - \frac{X_{BT}}{K_{TC}} \right)}} \quad (4.87)$$

Puesto que la conversión máxima se obtiene a las 2,54 h. se han aplicado las ecuaciones anteriores a partir de este momento obteniéndose los datos que se indican en la Tabla 4.42.

Los resultados obtenidos se ajustan a una reacción de desactivación del catalizador de primer orden con respecto a la concentración de este. En efecto si se denomina  $c$  a la concentración de Paladio útil y éste experimentara una

TABLA 4.42

Alimentación Buteno-2-cis puro.

Temp. = 50 °C

Exp. C-3.

$\theta$ (h)	$(\theta - \theta_{\text{máx.}})$ (h)	$\left( X_{\text{BC}} - \frac{X_{\text{BT}}}{K_{\text{TC}}} \right)$	$\frac{[\text{Pd}^{++}]}{[\text{Pd}^{++}]_{\text{máx.}}}$
2,54	0,00	0,310	1,000
3,04	0,50	0,325	0,969
3,54	1,00	0,344	0,950
4,04	1,50	0,362	0,935
4,54	2,00	0,387	0,922
5,04	2,50	0,403	0,912
5,54	3,00	0,447	0,889
6,05	3,51	0,489	0,864
6,56	4,02	0,540	0,830
7,04	4,50	0,570	0,807

reacción de desactivación de primer orden se tendría:

$$-\frac{dc}{d\theta} = k c \quad (4.88)$$

separando variables e integrando

$$\ln \frac{c}{c_{\max}} = -k (\theta - \theta_{\max.}) \quad (4.89)$$

ecuación a la que se ajustan los resultados experimentales obtenidos como se aprecia en la figura 4.35.

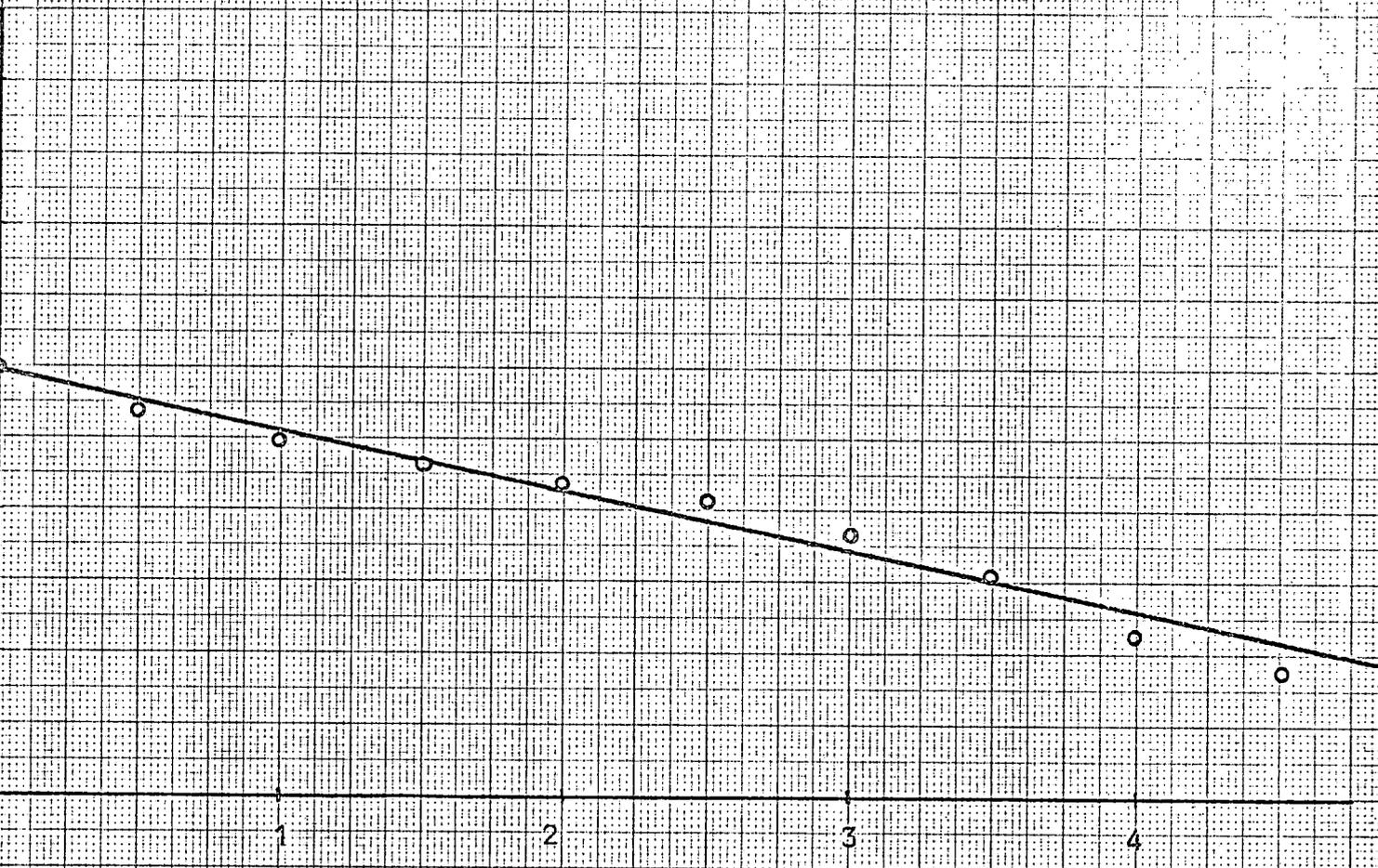
Es interesante señalar que a la máxima temperatura a que se trabajó (50°C) la desactivación del catalizador en un periodo de 4,5 h resultó ser inferior al 20%, si se tiene en cuenta que el punto de conversión máxima se alcanza generalmente alrededor de las 2-3 h. y que al disminuir la temperatura disminuye la velocidad de desactivación, se comprende que la hipótesis utilizada anteriormente de que en este punto la concentración de Paladio útil coincidía con la cantidad de éste empleada en cada experimento es aproximadamente aceptable.

$\ln \frac{c}{c_{\text{máx.}}}$

2  
1  
0  
-1  
-2  
-3  
0 1 2 3 4

$(\theta - \theta_{\text{máx.}}) h$

Figura 4.35

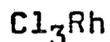
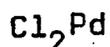
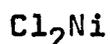
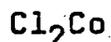


## 5. CONCLUSIONES.

## 5. CONCLUSIONES

Como resultado de la presente investigación se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1) Se han ensayado como sistema catalíticos para las reacciones de isomerización de los butenos de los siguientes cloruros de metales de transición del grupo VIII.



y para cada uno de ellos se utilizaron los disolventes que se indican a continuación

Cloroformo

Nitrobenceno

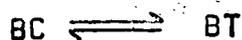
Etanol

Los dos primeros catalizadores  $\text{Cl}_2\text{Co}$  y  $\text{Cl}_2\text{Ni}$  no resultaron activos en ningún caso, en cuanto al  $\text{Cl}_2\text{Pd}$  y  $\text{Cl}_3\text{Rh}$  resultaron activos cuando se utilizaba cloroformo como disolvente y solo ligeramente activos cuando se utilizó  $\text{Cl}_2\text{Pd}$  en nitrobenceno y  $\text{Cl}_3\text{Rh}$  en etanol saturado de  $\text{ClH}$ .

Estos resultados nos llevaron a utilizar los dos sistemas que resultaron activos, en el estudio del equilibrio y fundamentalmente el  $\text{Cl}_2\text{Pd}$  en cloroformo, debido a su menor coste, en el estudio cinético.

2) En el estudio experimental del equilibrio de la reac-

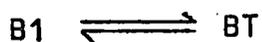
ción de isomerización geométrica:



se ha obtenido la siguiente expresión para la constante de equilibrio en función de la temperatura absoluta.

$$\ln K_{TC} = 257 (1/T) + 0,78$$

3) Analogamente para la reacción de isomerización de posición del doble enlace



utilizando los datos experimentales propios y los correspondientes a Meyer y Stroz se ha llegado a la siguiente ecuación

$$\ln K_{T1} = 1.417 (1/T) - 1,578$$

4) Dado que el equilibrio es muy poco favorable a la formación de Buteno-1, se ha podido estudiar la isomerización geométrica de una forma practicamente aislada, mediante experimentos en que se utilizaba Buteno-2-cis puro como alimentación. Los resultados experimentales se han interpretado admitiendo que la concentración de complejo catalítico activo era proporcional a la segunda potencia de la relación

$$[Pd^{++}] / [BC]$$

resultando para la constante cinética compleja la siguiente expresión en función de la temperatura absoluta

$$k'_{ct} = 1,35 \cdot 10^{-6} e^{\frac{12.400}{RT}}$$

5) Los resultados obtenidos en los experimentos realizados con Buteno-1 puro como alimentación confirman la conclusión anterior, si bien en estos experimentos, al ser ya apreciable la concentración de Buteno-1 resultó necesario sustituir la relación anterior por la:

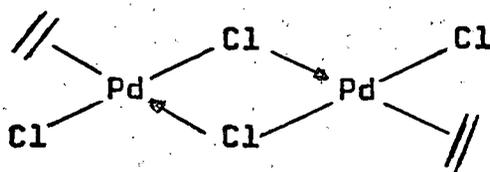
$$[Pd^{++}] / ([B1] + [B2])$$

obteniéndose las siguientes ecuaciones para las dos constantes cinéticas complejas correspondientes a la isomerización de posición

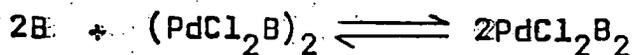
$$k'_{it} = 8,23 \cdot 10^{-13} e^{\frac{21.300}{RT}}$$

$$k'_{ic} = 1,62 \cdot 10^{-11} e^{\frac{19710}{RT}}$$

6) Las dos conclusiones anteriores podrían explicarse admitiendo que el complejo catalítico activo es la forma dímera



que se encuentra en equilibrio en la mezcla reaccionante con el monómero



siendo el Buteno-1 y el Buteno-2-cis los dos isómeros que predominantemente pueden provocar la rotura del dímero. El

desplazamiento del equilibrio anterior con el aumento de la temperatura hacia el monómero, sería el responsable de los coeficientes negativos de temperatura de las constantes cinéticas.

7) La pérdida de actividad del catalizador claramente apreciable en los experimentos realizados a temperaturas más altas y probablemente debida a la reducción a Paladio metal parece responder a una cinética de primer orden.

## 6. NOMENCLATURA.

## 6. NOMENCLATURA

B1	Buteno-1
BC	Buteno-2-cis
BT	Buteno-2-trans
$P_{BC}$	Presión parcial de Buteno-2-cis
$P_{BT}$	Presión parcial de Buteno-2-trans
$P_{B1}$	Presión parcial de Buteno-1
$X_{B1}$	Fracción molar en la fase gaseosa del Buteno-1
$X_{BT}$	Fracción molar en la fase gaseosa del Buteno-2-trans
$X_{BC}$	Fracción molar en la fase gaseosa del Buteno-2-cis
$\alpha_c$	Solubilidad en moles g/l del Buteno-2-cis en cloroformo
$\alpha_t$	Solubilidad en moles-g/l del Buteno-2-trans en cloroformo
$\alpha_1$	Solubilidad en moles-g/l del Buteno-1 en cloroformo
$K_{T1}$	Constantes de equilibrio de la reacción $B1 \rightleftharpoons BT$
$K_{TC}$	Constante de equilibrio de la reacción $BC \rightleftharpoons BT$
$K_{C1}$	Constante de equilibrio de la reacción $B1 \rightleftharpoons BC$
$r_1$	Velocidad de reacción de Buteno-1 en moles-g/h.l.
$r_c$	Velocidad de reacción de Buteno-2-cis en moles-g/h.l.
$r_t$	Velocidad de reacción de Buteno-2-trans en moles-g/h.l.
$k_{AB}$	Coeficiente cinético complejo de la reacción $A \longrightarrow B$ entre dos isómeros cualesquiera, que engloban la concentración de catalizador
$k'_{AB}$	Coeficiente cinético complejo de la reacción $A \longrightarrow B$ entre dos isómeros cualesquiera, independiente de la concentración de catalizador y de las concentraciones de los Butenos isómeros.

$B^*$	Complejo intermedio en las reacciones de isomerización
$V_R$	Volumen de la mezcla reaccionante en litros
$\theta$	Tiempo en horas
$F_{oA}$	Caudal de entrada del isómero A en moles-g/h
$F_{sA}$	Caudal de salida del isómero A en moles-g/h
$F_o$	Caudal total de entrada igual al de salida en moles-g/h
$T$	Temperatura en grados absolutos
$R$	Constante de los gases ideales en cal./mol-g °K
$E$	Coefficiente de temperatura en calorías
$r_{cat}$	Velocidad de reacción neta de la reacción $BC \rightleftharpoons BT$

## 7. BIBLIOGRAFIA.

7. BIBLIOGRAFIA

- Abell Paul I. J. Am. Chem. Soc. 88 1346 (1966)
- Alderson T.; Jenner E.L.; Lindsey R.V. J. Am. Chem. Soc. 87 5638 (1965)
- Akimoto H.; Sprung J.L.; Pitts J.N. Jr. J. Am. Chem. Soc. 94 4850 (1972)
- Bailar John Jr. Cat. Rev.-Sci. Eng. 10 17 (1974)
- Bank S.; Schriesheim A.; Rowe C.A. Jr. J. Am. Chem. Soc. 87 3244 (1965)
- Bank S. J. Am. Chem. Soc. 87 3245 (1965)
- Bauer S.H.; Yadava B.P.; Jeffers P. J. Phys. Chem. 78 770 (1974)
- Bingham D.; Webster D.; Wells P.B. Chemical Abstracts 81 151280q
- Bingham D.; Webster D.E.; Wells P.B. Chemical Abstracts 81 151281r
- Bingham D.; Hudson B.; Webster D.E.; Wells P.B. Chemical Abstracts 81 151282s
- Chatt J.; Venanzi L.M. J. Chem. Soc. 4735 (1957)
- Choudhary Vasant R. Chem. Ind. Dev. 8 32 (1974)
- Coates G.E.; Green M.L.; Powell P.; Wade K. "Principios de Química Organometálica" Reverté S.A. (1975)
- Conti F.; Raimondi L.; Pregaglia G.F.; Ugo R. J. Organometallic. Chem. 70 107 (1974)
- Cotton F.A.; Wilkinson G. "Química Inorgánica Avanzada" Limusa-Wiley S.A. (1969)
- Cotton F.A.; Wilkinson G. "Advanced Inorganic Chemistry" John Wiley

& Sons Inc. 3ª Edición

Cramer R. Inorg. Chem. 1 722 (1962)

Cramer R. J. Am. Chem. Soc. 87 4717 (1965)

Cramer R. J. Am. Chem. Soc. 88 2272 (1966)

Cramer R.; Lindsey R.V. Jr. J. Am. Chem. Soc. 88 3534 (1966)

Egger K.W.; Golden D.M.; Benson S.W. J. Am. Chem. Soc. 86 5420  
(1964)

Ewing D.F.; Hudson B.; Webster D.E.; Wells P.B. J.C.S. Dalton  
1287 (1972)

Farkas Adalbert Hydrocarbon Processing mayo 137 (1971)

Farkas Adalbert Hydrocarbon Processing junio 137 (1971)

van Gemert J.T.; Wilkinson P.R. J. Phys. Chem. 68 645 (1964)

Golden D.M.; Egger K.W.; Benson S.W. J. Am. Chem. Soc. 86  
5416 (1964)

Gurevich F.G.; Plaksunov T.K.; Grishkan I.A.; Arakelova L.V.  
Int. Chem. Eng. 11 458 (1971)

Haag W.O.; Pines H. Organic and Biological Chemistry 82 387 (1960)

Harrod J.F.; Chalk A.J. J. Am. Chem. Soc. 86 1776 (1964)

Hartley F.R. Chem. Rev. 69 799 (1969)

Heck R.F.; Breslow D.S. J. Am. Chem. Soc. 83 4023 (1961)

Hudson B.; Webster D.E.; Wells P.B. J.C.S. Dalton 1204 (1972)

Iwamoto M.; Yaguchi S. J. Org. Chem. 31 4290 (1966)

James B.R.; Markham L.D.; Hui B.C.; Rempel G.L. J. Chem. Soc.  
Dalton Trans. 2247 (1973)

- Johnson M. J. Chem. Soc. 4859 (1963)
- Jones J.R. J. Chem. Soc. (C) 1117 (1971)
- Jones J.R.; Symes T.J. J. Chem. Soc. (C) 1124 (1971)
- Ketley A.D.; Fisher L.P.; Berlin A.J.; Morgan C.R.; Gorman E.H.  
Steadman T.R. Inorg. Chem. 6 657 (1967)
- Kharasch M.S.; Seyler R.C.; Mayo F.R. J. Am. Chem. Soc. 60 882  
(1938)
- Lyons J.E. J. Chem. Soc. D. 11 562 (1971)
- Maccoll A.; Ross R.A. J. Am. Chem. Soc. 87 1169 (1965)
- Meyer E.F.; Stroz D.G. J. Am. Chem. Soc. 94 6344 (1972)
- Miller R.G.; Kealy T.J.; Barney A.L. J. Am. Chem. Soc. 89 3756  
(1967)
- Mori Y. J. Chromatogr. 66 9 (1972)
- Mori Y. J. Chromatogr. 70 31 (1972)
- Orchin M. "Advances in Catalysis" Academic Press Inc. New York (1966)
- Pines H.; Schaap L. "Advances in Catalysis" Academic Press Inc.  
New York (1960)
- Pisman I.I.; Chernikova I.M.; Dalin M.A.; Taktarov P.K.; Agadzhanov  
Y.A. Khim. Prom. 5 8 (1967)
- Pu L.S.; Yamamoto A.; Ikeda S. J. Am. Chem. Soc. 90 7170 (1968)
- Rinehart R.E.; Lasky J.S. J. Am. Chem. Soc. 86 2516 (1964)
- Sacco A.; Ugo R. J. Chem. Soc. 3274 (1964)
- Sternberg H.W.; Markby R.; Wender I. J. Am. Chem. Soc. 79  
6116 (1957)

Suga K.; Watanabe S.; Fujita T.; Shimada T. J. appl. Chem. Biotechnol. 23 131 (1973)

Tanaka T.; Tokuzumi T.; Iwachido K. Int. Chem. Eng. 10 138 (1970)

Tijero E.; Castaño F.; Hermana E. Catal. Proc. Int. Congr. 5th 1 505 (1972)

Ugo R. La Recherche 4 967 (1973)

Vogel H.H.; May N.C. J. Am. Chem. Soc. 68 550 (1946)

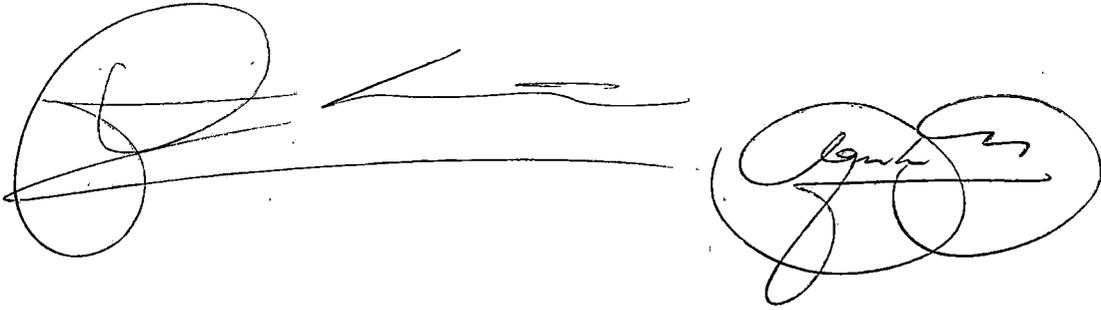
Wender I.; Metlin S.; Ergun S.; Sternberg H.W.; Greenfield H. J. Am. Chem. Soc. 78 5401 (1956)

Wilke G.; Bogdanovic B.; Hardt P.; y otros Angew. Chem. Internat. Edit. 5 151 (1966)

La presente Tesis fué leída en La Laguna ante el Tribunal formado por Dr. D. Enrique Costa Novella (Presidente), Dr. D. Agustín Arevalo Medina, Dr. D. Benito Rodríguez Pío y Dr. D. Fernando Camacho Rubio (vocales) y D. José Luis Sotelo Saucha (secretario)

mereciendo la calificación de sobresaliente cum laude

La Laguna, 6 de Diciembre de 1975.



F. Camacho

B. Rodríguez

J. Sotelo