

## Discrepancias en los Cálculos Termodinámicos Relacionados con la Deshidrogenación de Parafinas

Rosario Caicedo-Realpe, Luis A. Rios\*, Eliana M. Cardona y Gloria M. Restrepo

Universidad de Antioquia, Facultad de Ingeniería, Grupo Procesos Físicoquímicos Aplicados, Calle 62 No.52-59, Torre 2 – Laboratorio 329, Medellín-Colombia (e-mail: larios@udea.edu.co)

\*autor a quien debe ser dirigida la correspondencia

---

### Resumen

En este artículo se presentan las diferencias existentes entre las constantes de equilibrio y las conversiones, para la deshidrogenación de parafinas, calculadas por tres diferentes métodos y los valores tradicionalmente aceptados en la literatura. Usualmente se ha considerado que la conversión en el equilibrio, en la deshidrogenación de parafinas, aumenta con el número de carbonos de forma monotónica. Sin embargo, las conversiones calculadas en este trabajo, correspondientes a las parafinas C3 hasta C10, oscilan entre el 15 y el 20%, y sólo a partir de C11 se nota un incremento con el número de carbonos, pero que no llega a ser de la misma magnitud que la tendencia aceptada. Esta tendencia ampliamente mencionada en la literatura científica difiere de los resultados obtenidos en este trabajo por lo que se concluye que la aceptada tendencia entre conversión de equilibrio y número de carbonos, no es correcta.

*Palabras clave: termodinámica, equilibrio químico, conversión, deshidrogenación, parafina*

## Differences in Thermodynamic Calculations Related to the Dehydrogenation of Paraffins

### Abstract

In this paper, the differences between the equilibrium constants and conversions, for the dehydrogenation of paraffins, calculated by three methods and the values traditionally accepted in the literature are presented. Usually, it is accepted that the equilibrium conversions, for the dehydrogenation of paraffins, increase with the number of carbons in a monotonous way. However, the conversions calculated in this work for paraffins from C3 to C10, oscillate between 15 and 20%, and only from C11 a similar trend to the traditionally reported values is observed. The trend widely mentioned in the scientific literature shows important differences with the results obtained in this work, concluding that the accepted tendency between equilibrium conversion and number of carbons is not correct.

*Keywords: thermodynamics, chemical equilibrium, conversion, dehydrogenation, paraffins*

## INTRODUCCIÓN

Para las industrias productoras de bienes, en donde la transformación de materias primas en productos ocurre mediante reacciones químicas, es fundamental definir las condiciones de operación bajo las cuales se obtiene el rendimiento suficiente para hacer viable un proceso y competitiva una empresa. El diseño de reactores se debe realizar teniendo en cuenta el equilibrio, sin embargo, como muchas reacciones industriales no lo alcanzan, el diseño se debe basar además en la cinética de la reacción. Si la conversión en el equilibrio (máxima conversión posible) no es rentable bajo condiciones técnicamente factibles, no se justifica una investigación. Cuando la conversión en el equilibrio es superior a la obtenida en el proceso real se debe investigar para determinar las condiciones de reacción apropiadas (temperatura, presión, naturaleza de reactantes y concentración y, tipo de catalizador) para alcanzar la conversión requerida por un proceso rentable.

Existen numerosas bases de datos y programas de computador que contribuyen a calcular los valores en el equilibrio, y aunque es normal que se presente variabilidad en los resultados, lo que se muestra en este artículo es una enorme diferencia entre los valores obtenidos por diferentes métodos realizados en este trabajo y la tendencia aceptada ampliamente por la comunidad científica para la deshidrogenación de parafinas (Bhasin et al., 2001; Waku et al., 2004; Novakova et al., 2005; Lange et al., 2005; Zhang et al., 2006; He et al., 2008; Rezai y Traa, 2008).

En este trabajo se desarrollaron rutinas de cálculo en Excel y MatLab 7.0 para calcular las constantes de equilibrio y las conversiones, y también se usó el software PROII-Provision Application 7.0, especializado y actualizado en el tema. La constante de equilibrio y la conversión se determinaron mediante cálculos termodinámicos a partir de la energía libre de Gibbs (Smith y van Ness, 1990). La validez de los resultados que se muestran en este artículo se puede apoyar en los valores de las energías del enlace C-H más débil que se presentan en la Tabla 1 (Weast, 1985; Smith, 1996). Sin embargo, hace falta mayor información experimental, difícil de obtener (Smith, 1996), que permita validar los modelos termodinámicos usados para estudiar la deshidrogenación de parafinas.

## MODELO Y CÁLCULOS TERMODINÁMICOS

En esta sección se presentan los aspectos termodinámicos más relevantes que soportan el trabajo y los modelos que se usaron para los cálculos de la constante y la conversión de equilibrio.

### *Energías de enlace*

Una reacción química involucra la activación o ruptura de enlaces en los reactantes y la formación de enlaces para generar los productos. La energía de disociación de enlace es la diferencia entre las entalpías de formación de los reactivos y las entalpías de formación de los productos (ecuación 1).

$$D^{\circ}_{(R-X)} = \Delta H^{\circ}_{f(R)} + \Delta H^{\circ}_{f(X)} - \Delta H^{\circ}_{f(RX)} \quad (1)$$

Las energías de enlace en moléculas poliatómicas son tremendamente difíciles de determinar a medida que aumenta la complejidad del sistema cinético. Esta situación ha causado una activa controversia en la literatura científica existente, a pesar de las herramientas experimentales y teóricas con que se cuenta actualmente. En la Tabla 1 (Weast, 1985; Smith, 1996) se observa que del propano en adelante las energías de los enlaces C-H más débiles son iguales, y es claro que no se está teniendo en cuenta el efecto del tamaño de la cadena, la cual afectaría la densidad electrónica alrededor del enlace y lo debilitaría. Tradicionalmente se acepta que a medida que aumenta la cadena de parafinas saturadas la deshidrogenación se favorece.

### *Energía libre de Gibbs y ruptura de enlaces en la deshidrogenación de parafinas*

Cuanto más estable es un compuesto menor es su energía libre de Gibbs de formación, en comparación con sus elementos constituyentes y otros compuestos. Los hidrocarburos son inestables a todas las temperaturas con respecto a C e H<sub>2</sub>, excepto metano y etano, los cuales son estables a temperaturas menores a 800 y 400 K, respectivamente (Guéret et al., 1997).

Tabla 1: Energía de enlace C-H y C-C de parafinas y olefinas ligeras

Reacción	C-H más débil n-parafina (kJ/mol)	C-C más débil n-parafina (kJ/mol)	C-H más débil- n-monoolefina (kJ/mol)	C-C más débil- n-monoolefina (kJ/mol)
metano → etano	440	-	410	377
etano → eteno	410	377	444	720
propano → propeno	398	368	361	414
butano → buteno	398	359	345	No reportada
pentano → penteno	398	359	No reportada	No reportada
hexano → hexeno	398	359	No reportada	No reportada

La deshidrogenación de parafinas está limitada por el equilibrio termodinámico y tiene alta tendencia al craqueo. Para que los hidrocarburos reaccionen, especialmente las parafinas saturadas, se necesitan altas temperaturas debido a que estas moléculas son poco polares y no tienen orbitales de baja energía vacíos ni orbitales de alta energía llenos, los cuales podrían fácilmente participar en una reacción (Labinger y Bercaw, 2002). La estructura molecular de un hidrocarburo saturado se basa en los enlaces: C-C y C-H, siendo la energía de disociación de enlace C-C más débil que la del enlace C-H. El primer paso para la activación de una parafina es la ruptura del enlace secundario C-H.

#### Energía libre de Gibbs y conversión en el equilibrio

El cambio en la energía libre de Gibbs de una reacción química permite calcular la constante de equilibrio  $K$  (ecuación 2):

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G_r}{R \cdot T}\right) \quad (2)$$

Para una reacción en fase gaseosa, y suponiendo comportamiento de gases ideales, la constante de equilibrio está dada por la ecuación 3:

$$K = \prod \left[ y_i^{\nu_i} \cdot \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{\nu} \right] \quad (3)$$

Donde,

$$\nu = \sum \nu_i \quad (4)$$

La ecuación 5 representa la deshidrogenación directa de n-parafinas a n-monoolefinas:



Entonces la ecuación 3 para la deshidrogenación de n-parafinas según la ecuación 4 y en términos de la fracción molar en el equilibrio,  $X_e$  es igual a:

$$K = \frac{P \cdot x_e^2}{1 - x_e^2} \quad (6)$$

Esta última ecuación es útil para determinar la conversión en el equilibrio para las reacciones de deshidrogenación de parafinas. La constante de equilibrio se puede calcular a partir de la ecuación 2, y el cambio de la energía libre de Gibbs se obtiene a partir de la ecuación 7:

$$\Delta G_T = \Delta H_o - \frac{T}{T_o}(\Delta H_o - \Delta G_o) + \int \Delta C_p \cdot dT - T \cdot \int \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT \quad (7)$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las Figuras 1, 2, 3 y 4 permiten la comparación entre los valores calculados para este trabajo y los datos obtenidos por Imai et al. (1989) y reportados por Bhasin et al. (2001), el cual a su vez ha sido ampliamente referenciado (Waku et al., 2004; Novakova et al., 2005; Lange et al., 2005; Zhang et al., 2006; He et al., 2008).

Las curvas denominadas PROII se obtuvieron con el software PROII-Provision Application versión 7.0, el cual emplea el método de minimización de la energía libre de Gibbs para calcular las conversiones en el equilibrio, usando su propia base de datos. Las curvas TD se determinaron en Excel combinando las ecuaciones 2, 6 y 7. Las curvas Gmin se obtuvieron por el método de minimización de la energía libre de Gibbs y resolviendo un sistema de ecuaciones no lineales usando MatLab 7.0. Este sistema de ecuaciones resulta considerando el equilibrio termodinámico y la ley de conservación de masas, según las expresiones (8) y (9):

$$\sum_i n_i \cdot a_{ik} - A_k = 0 \quad (8)$$

$$\Delta G_{f_i,T} + R \cdot T \cdot \ln(y_i \cdot \phi_i \cdot P) + \sum_k \lambda_k \cdot a_{ik} = 0 \quad (9)$$

La ecuación 8 se debe escribir para todos los elementos que intervienen en la reacción química. La ecuación 9 se escribe para todos los compuestos presentes en el sistema reaccionante. El multiplicador de Lagrange  $\lambda_k$  resulta del desarrollo matemático que se realiza para obtener la ecuación 9. Finalmente se llega a un sistema con  $i$  ecuaciones no lineales,  $k$  ecuaciones lineales y  $k+i$  incógnitas (Smith y van Ness, 1990). Los métodos TD y Gmin utilizaron los datos para  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  y  $C_p$  de Reid et al. (1987).

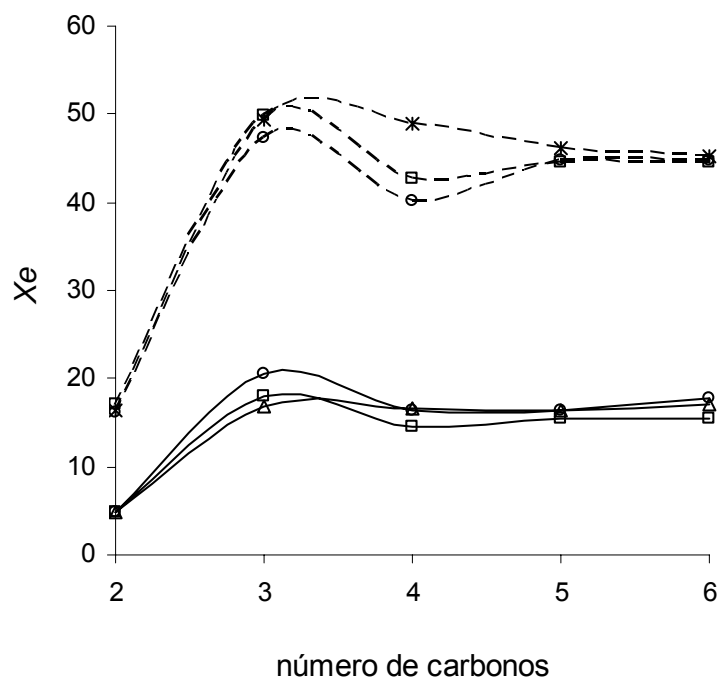


Fig. 1: Conversiones en el equilibrio para n-parafinas a 1 atm (— 500°C, - - - 600°C,  $\Delta$  TD, O Gmin,  $\square$  PROII)

En la Figura 1 que compara las conversiones en el equilibrio ( $X_e$ ) para las n-parafinas C2-C6 calculadas por diferentes métodos, a 500°C y 600°C, y a la presión de 1 atm, se muestra que la conversión en el equilibrio de las n-parafinas aumenta con la temperatura, y que además la deshidrogenación del etano es la más limitada termodinámicamente mientras que la del propano es la más favorecida de las cinco.

En las Figuras 2 y 3 se compara la tendencia reportada por Bhasin et al. (2001) con los valores obtenidos de conversiones en el equilibrio y constantes de equilibrio, respectivamente vs número de carbonos. En todas, a excepción de la tendencia reportada, se observa que el propano es ligeramente más fácil de deshidrogenar que el butano, y así hasta el C10. Aunque en términos prácticos se puede decir que C3-C10 alcanzan la misma conversión en el equilibrio.

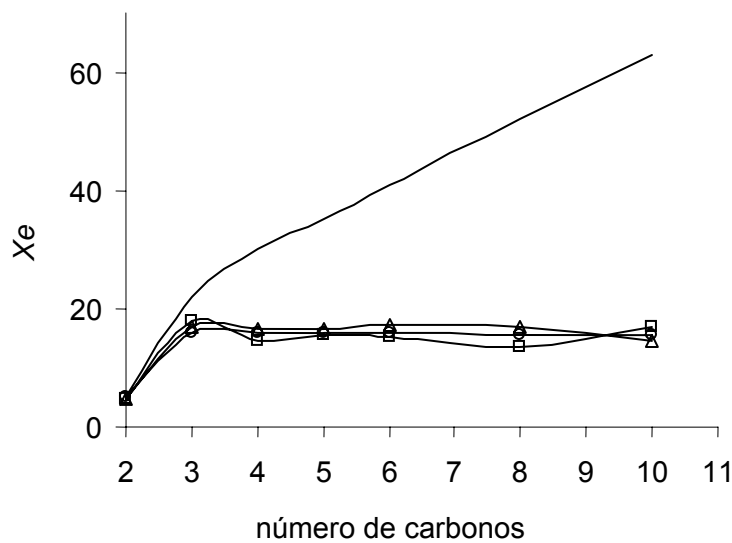


Fig. 2: Conversiones en el equilibrio para n-parafinas a 500°C y 1 atm (— Bhasin et al., 2001,  $\Delta$  TD, O Gmin,  $\square$  PROII)

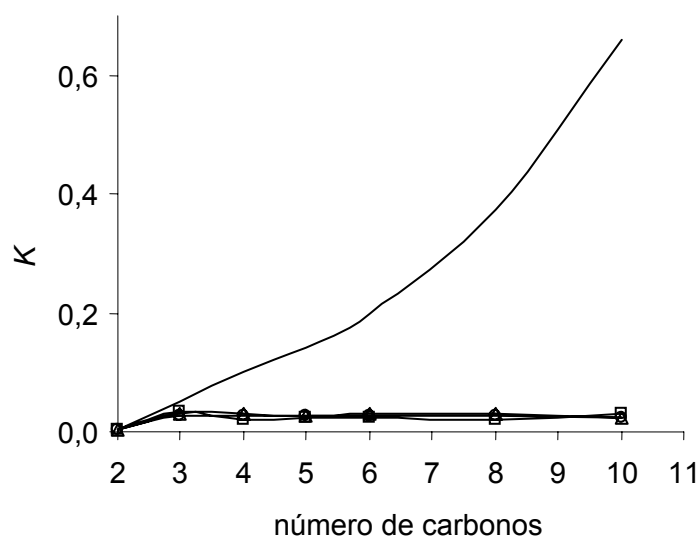


Fig. 3: Constantes de equilibrio para n-parafinas a 500°C y 1 atm (— Bhasin et al., 2001,  $\Delta$  TD, O Gmin,  $\square$  PROII)

En la Figura 4 se presentan las constantes de equilibrio  $K$  para la deshidrogenación de parafinas C2-C18 obtenidas con PROII y las reportadas por Bhasin et al. (2001), con el objetivo de mostrar que al parecer la tendencia repetidamente aceptada no solo es demasiado global e imprecisa si no que también difiere enormemente de los valores calculados por métodos usados en este estudio.

En el planteamiento de las ecuaciones se supone que sólo ocurre la reacción de deshidrogenación para producir la 1-olefina correspondiente, pero es de esperarse que a medida que se incrementa la cadena de hidrocarburos se aumenta el número de reacciones y compuestos que se pueden formar. Teniendo en cuenta lo anterior, se realizaron los cálculos para la deshidrogenación de n-butano y n-pentano (Tabla 2) considerando la formación de 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno, 1-penteno y cis-2-penteno, respectivamente, usando el software PROII y el programa desarrollado en MatLab 7.0.

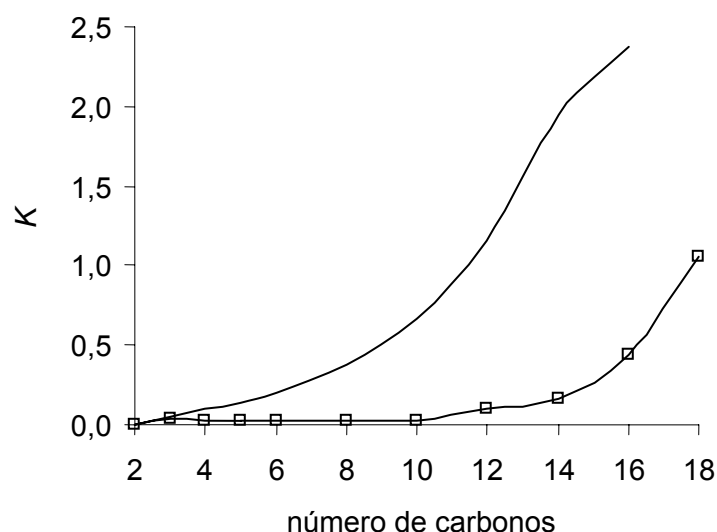


Fig. 4: Conversiones en el equilibrio para n-parafinas a 500°C y 1 atm (— Bhasin et al.,2001, □ PROII)

Tabla 2: Productos formados en la dehidrogenación de butano y pentano a 500°C y 1 atm

	PROII-C4		MatLab-C4		PROII-C5		MatLab-C5	
	Flujo molar	Composición	Flujo molar	Composición	Flujo molar	Composición	Flujo molar	Composición
H <sub>2</sub>	<b>0.29</b>	0.23	<b>0.32</b>	0.24	<b>0.28</b>	0.22	<b>0.28</b>	0.22
Parafina	0.71	0.55	0.68	0.51	0.72	0.56	0.72	0.56
1-olefina	0.07	0.05	0.08	0.06	0.08	0.06	0.09	0.07
cis-2-olefina	0.09	0.07	0.14	0.11	0.20	0.16	0.19	0.15
trans-2-olefina	0.14	0.10	0.10	0.08				

La conversión obtenida para el butano es 29% con PROII y 32% usando el método de minimización de la energía libre de Gibbs hecho en MatLab, mientras que para el pentano por los dos medios se obtiene una conversión del 28%. En estos casos tampoco es inmediata la conclusión de que a medida que aumenta el número de carbonos la conversión sea mayor, cabe recordar que esta tendencia se especifica en la literatura para las reacciones de deshidrogenación de parafinas donde los productos son 1-olefina e hidrógeno (Bhasin et al., 2001).

Los únicos datos experimentales disponibles, que son para C2-C4, muestran que a medida que aumenta el número de carbonos es más fácil la disociación de las parafinas (Frey y Huppke, 1933), sin embargo, los cálculos obtenidos en este trabajo no se ajustan a este comportamiento, puesto que se observa que la parafina C4 es más difícil de deshidrogenar que C3 (comportamiento que también

se puede extender a C5-C10). Es necesario resaltar las grandes diferencias encontradas en los valores de  $K$  y  $X_e$  calculados en este trabajo por los tres diferentes métodos ya explicados y los reportados por Bhasin et al. (2001) y obtenidos por Imai et al. (1989). La tendencia mostrada en la Figura 4, en la cual se presenta las constantes de equilibrio para un mayor rango de parafinas (C2-C18), al parecer se obtuvo con muy pocos puntos (no se reportan los valores calculados), mientras que en este trabajo se calcularon los parámetros termodinámicos para cada parafina. Por otra parte, las n-parafinas C3-C10 exhiben una tendencia localizada que puede ser explicada por la poca variabilidad de las energías de enlace C-H más débil (Tabla 1). El estudio de Bhasin et al. (2001), sobre la deshidrogenación y la oxideshidrogenación de parafinas a olefinas ha sido ampliamente referenciado y posiblemente usado para explicar y justificar investigaciones.

## CONCLUSIONES

La determinación de la conversión en el equilibrio es un tema que merece mayor atención (las n-parafinas C3-C10 son altamente interesantes a nivel comercial) y que requiere soporte experimental para validar los valores obtenidos a partir de los diferentes modelos termodinámicos. Definitivamente la forma más directa, pero la más compleja, de calcular la máxima conversión posible es la medición experimental de las concentraciones en el equilibrio, pero determinar con certeza el equilibrio y orientar la reacción sólo a la deshidrogenación requiere de equipos con gran sensibilidad y un catalizador altamente selectivo a mono-olefinas. Los valores de  $X_e$  y  $K$  para la deshidrogenación de parafinas reportados por Bhasin et al. (2001), y que son citados en numerosas publicaciones, no fueron reproducibles con nuestros cálculos; esto se debe posiblemente a que ellos parten de cálculos muy genéricos y pocos puntos, lo que conduce a una tendencia global en la que  $X_e$  y  $K$  crecen monotónicamente con el número de carbonos de la parafina (Figura 4). En este trabajo se realizaron los cálculos en detalle para cada parafina y se obtuvo una tendencia enormemente diferente.

## AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Colombiano de Ciencia y Tecnología COLCIENCIAS por el apoyo para la realización del trabajo doctoral de María R. Caicedo-Realpe.

## NOMENCLATURA

- $D^0$  : Energía de disociación de enlace  
 $\Delta H_f^0$  : Entalpía de formación  
 $\Delta G^0$  : Cambio de la energía libre de Gibbs  
 $\phi_i$  : Coeficiente de fugacidad del componente i  
 $\nu_i$  : Coeficiente estequiométrico del componente i  
 $n_i$  : Número de moles del compuesto i  
 $a_{ik}$  : Número de átomos del componente k presente en el compuesto i  
 $A_k$  : Cantidad total de átomos del k-ésimo elemento presentes al inicio de la reacción

## REFERENCIAS

- Bhasin, M.M. y otros cuatro autores; *Dehydrogenation and Oxydehydrogenation of Paraffins to Olefins*, Appl. Catal. A: Gen.: 221(1-2), 397-419 (2001).
- Frey, F.E. y W.F. Huppke; *Equilibrium Dehydrogenation of Ethane, Propane, and the Butanes*, Ind. Eng. Chem.: 25 (1), 54-59 (1933).
- Guéret C., M., Daroux y F. Billaud; *Methane Pyrolysis: Thermodynamics*, Chem. Eng. Sci.: 52(5), 815-827 (1997).
- He S. y otros cuatro autores; *Effect of Carbon Addition on the Pt-Sn/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Long Chain Paraffin Dehydrogenation to Olefin*, Chem. Eng. J.: 141, 284-289 (2008).

- Imai, T., B.V. Vora y J.C. Bricker; *Development of Dehydrogenation Catalysts and Processes*, Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Bangkok, Tailandia (1989).
- Labinger, J.A. y J.E. Bercaw; *Understanding and Exploiting C-H Bond Activation*, Nature: 417, 507-514 (2002).
- Lange, J.P., R.J. Schoonbeek, P.D.L. Mercera y F.W. van Breukelen; *Oxycracking of Hydrocarbons: Chemistry, Technology and Economic Potential*, Appl. Catal. A: Gen.: 283(1-2), 243-253 (2005).
- Novakova, E., N. Winterton, K. Jarosch y J. Brophy; *High-productivity Dehydrogenation of Light Alkanes in a Microchannel Reactor*, Catal. Commun.: 6(9), 586-590 (2005).
- Reid R. C., J. M. Prausnitz y B. E. Poling; *The Properties of Gases and Liquids*, 4a edición, McGraw-Hill, Nueva York, U.S.A., A35-A46 (1987).
- Rezai S.A.S.R. e Y. Traa; *Equilibrium Shift in Membrane Reactors: A Thermodynamic Analysis of the Dehydrogenative Conversion of Alkanes*, J. Memb. Sci.: 319, 279-285 (2008).
- Smith D. W; *Additive Bond Energy Scheme for the Calculation of Enthalpies of Formation and Bond Dissociation Energies for Alkyl Radicals*, J. Chem. Soc. Faraday Trans.: 92, 4415-4417 (1996).
- Smith J.M. y H.C. van Ness; *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. 4a edición, McGraw-Hill, México D.F., México, 554-558 (1990).
- Waku T., J.A. Biscardi y E. Iglesia; *Catalytic Dehydrogenation of Alkanes on Pt/Na-[Fe]ZSM5 and Staged O<sub>2</sub> Introduction for Selective H<sub>2</sub> Removal*, J. Catal.: 222(2), 481-492 (2004).
- Weast R.C. (Ed); *Handbook of Chemistry and Physics*, 66a edición, F-185, CRC Press, Florida, U.S.A. (1985).
- Zhang Y. y otros seis autores; *Effect of Hydrothermal Treatment on Catalytic Properties of PtSnNa/ZSM-5 Catalyst for Propane Dehydrogenation*, Micropor. Mesopor. Mater.: 96(1-3), 245-254 (2006).