

2
005791

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PRODUCCION DE TERDODECIL

MERCAPTANO

TESIS QUE PARA OBTENER
EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN
INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS).
PRESENTA:
ALEJANDRO JORGE CORAS MERINO

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1990



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

C O N T E N I D O

I.	INTRODUCCION
II.	ANTECEDENTES GENERALES
III.	JUSTIFICACION DEL ESTUDIO DEL TERDODECIL MERCAPTANO
IV.	PROPIEDADES Y USOS DEL TERDODECIL MERCAPTANO
V.	MECANISMOS DE REACCION
VI.	SISTEMA CATALITICO
6.1	ANTECEDENTES
6.2	ESTUDIO DE LOS CATALIZADORES A UTILIZAR
6.2.1	ZEOLITA
6.2.2	γ - ALUMINA
6.2.3	RESINA ACIDA
6.2.3.1	AMBERLYST - 15
6.3	SELECCION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION TEORICA EN EL SISTEMA CATALITICO
VII.	SISTEMA FOTOQUIMICO
7.1	MECANISMO TEORICO DE LA REACCION FOTOQUIMICA
7.2	RENDIMIENTO CUANTICO
7.3	EFFECTOS DE LA LONGITUD DE ONDA
7.4	SELECCION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION PARA LA FOTOREACCION
7.5	ANTECEDENTES DE LA PRODUCCION DE TERDODECIL MERCAPTANO POR MEDIOS FOTOQUIMICOS
7.6	SELECCION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION A EXPERIMENTAR
VIII.	PARTE EXPERIMENTAL
8.1	SISTEMA CATALITICO
8.1.1	CONDICIONES DE OPERACION
8.1.2	DESCRIPCION Y OPERACION DEL EQUIPO CATALITICO
8.2	SISTEMA FOTOQUIMICO
8.2.1	CONDICIONES DE OPERACION
8.2.2	DESCRIPCION Y OPERACION DEL EQUIPO FOTOQUIMICO Y EQUIPOS UTILIZADOS PARA EL ANALISIS
IX.	RESULTADOS
9.1	SISTEMA CATALITICO
9.2	SISTEMA FOTOQUIMICO
XI.	CONCLUSIONES
	REFERENCIAS
	ANEXOS

I. INTRODUCCION

El Tereododecil Mercaptano es un compuesto orgánico sulfurado no simétrico de 12 átomos de carbono, de gran importancia industrial. Se utiliza como agente tensioactivo y como controlador de peso molecular en las polimerizaciones del hule sintético.

En los últimos 30 años se han estudiado procedimientos de producción de mercaptanos, debido a la gran utilidad industrial que presentan estos productos.

Los procedimientos convencionales para la obtención de mercaptanos de cadena simétrica con mas de 10 átomos de carbono se basan en la utilización de altas presiones que en su mayoría son procesos catalíticos ó baja temperatura como en los procesos fotoquímicos.

La bibliografía (14,18,19,20,31) manifiesta que el proceso catalítico ha venido usando tradicionalmente un sistema homogéneo con catalizadores que son del tipo ácido de Lewis como $AlCl_3$ (17), BFS (18). $SnCl_4-H_2PO_4$ (14,15); así como la utilización de un sistema heterogéneo con catalizadores que presentan sitios ácidos (1,2).

El presente trabajo forma parte de una serie de estudios encaminados a promover el desarrollo de la química del azúfre en México, y en particular la utilización del ácido sulfhídrico como reactivo de síntesis, ya que en la actualidad éste se transforma en azúfre mientras que en otros países, como en Francia y E.E.U.U. existe una gran industria construida alrededor del ácido sulfhídrico como se muestra en la figura No.1.

Así pues, éste trabajo tiende a explorar la factibilidad de producción del tereododecil mercaptano por dos métodos, uno fotoquímico y otro catalítico utilizando como reactivos el tetramero de propileno y al ácido sulfhídrico.

Con el objeto de ver la influencia del tipo y grado de acidez del sólido, en el proceso catalítico se probarán varios tipos de catalizadores sólidos ácidos.

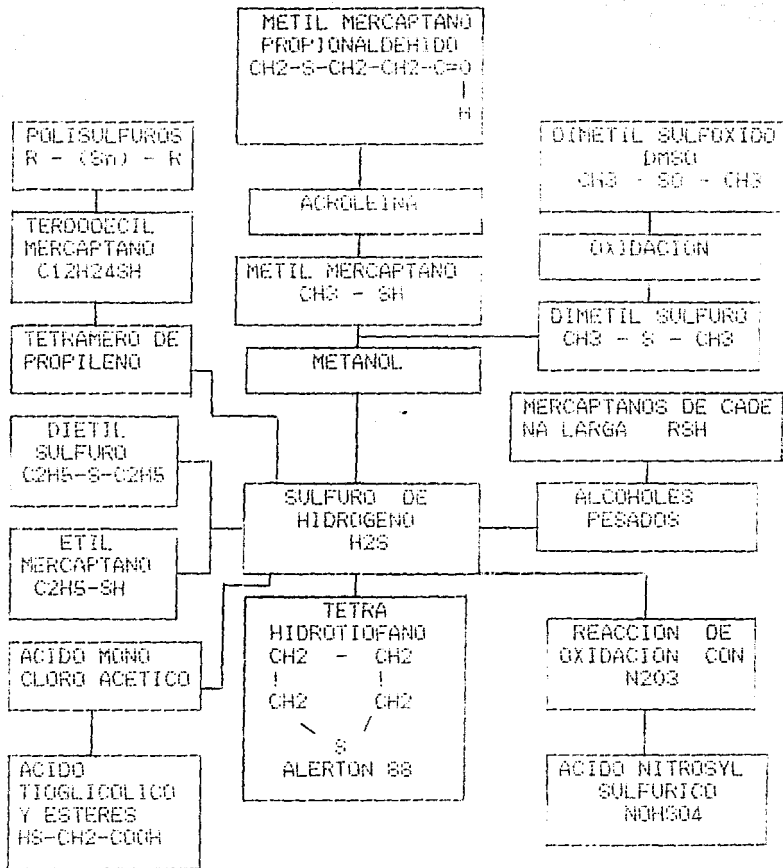


FIGURA 1.- INDUSTRIAS DERIVADAS EN BASE AL ACIDO SULFIDRICO

II. ANTECEDENTES GENERALES

La manufactura de los mercaptanos puede realizarse por el método de adición directa del ácido sulfhídrico a los hidrocarburos alifáticos, en presencia de un catalizador.

La formación de mercaptanos puede también realizarse haciendo reaccionar los sulfuros metálicos (Na ó K) con hidrocarburos halogenados, en una reacción de sustitución formando las sales halogenadas, y el mercaptano correspondiente. El método directo genera una dificultad que se manifiesta en la formación de los sulfuros orgánicos, que se producen por la adición de los mercaptanos formados a los hidrocarburos no saturados, produciendo una mezcla de productos. Para evitar la formación de los sulfuros orgánicos (27), es necesario controlar las condiciones de reacción de la producción de los diferentes mercaptanos.

La reacción por el método de adición directa utiliza un catalizador sólido ó líquido que bien puede ser ácido, base, peróxidos ó sulfuros de metales (2,3).

La producción de los mercaptanos se da a diferentes condiciones de operación dependiendo del método de producción que se utilice. En el método fotoquímico se emplean normalmente temperaturas inferiores a 0°C, y presión atmosférica, mientras que en el método catalítico se utilizan temperaturas superiores a 160°C y presiones altas que van desde 500 a 1500 lb/pulg.2. (1,2).

Por lo tanto es posible utilizar una fuente de energía luminosa de una determinada región del espectro electromagnético como iniciador para la generación de radicales libres que con ó sin ayuda de un sensibilizador produzcan la adición directa del ácido sulfhídrico al hidrocarburo, por ejemplo la radiación de los rayos ultravioleta (27,28,29) y de los rayos -A, - β , - γ y -X (30). La utilización de un sensibilizador (27,28) y de un promotor (28), aumenta el rendimiento cuántico de la reacción. Por otro lado también es posible la utilización de un disolvente (28,29), que tiene la propiedad de impedir la formación de los sulfuros orgánicos y facilita la separación del mercaptano de otros posibles productos dentro de la fotoreacción. Las fotoreacciones necesitan de temperaturas bajas que faciliten la solubilidad del H₂S en el hidrocarburo que se este probando.

De acuerdo con la literatura de patentes los catalizadores utilizados pueden ser sólidos como la sílica - alumina, alumina, sílica (1,2), óxidos de metales suspendidos en superficies de arcillas (1,3), sulfuros de níquel (14,15), cloruro de aluminio (12,13), zeolitas (23,24,25), resinas ácidas (22) y catalizadores líquidos como el ácido sulfúrico (14,15), ácido fosfórico (6,7,8,9,10), piperidina (17), trifluoruro de boro (18,19,20), ácido fluorhídrico (21) y peroxisteros (26).

III. JUSTIFICACION DEL ESTUDIO DE PRODUCCION DE TERDODECIL MERCAPTANO.

El objetivo del presente trabajo es la producción del terdodecil mercaptano, por el método de adición directa de ácido sulfhídrico al tetramero de propileno, utilizando reactivos y materias primas nacionales. Según los datos del Anuario Estadístico del Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos (4a), la industria química mexicana a incrementado el consumo de terdodecil mercaptano, como se puede apreciar en el siguiente cuadro:

CUADRO 1

CONSUMO APARENTE DEL TERDODECIL MERCAPTANO				
AÑO	PROD. NAC.	IMPORTACION (Kg)	CONSUMO (Kg)	PRECIO (Dols/Kg)
1975	----	70,662.0	70,662.0	0.664
1976	----	106,633.0	106,633.0	0.750
1977	----	111,574.0	111,574.0	1.164
1978	----	36,197.0	36,197.0	1.240
1979	----	149,501.0	149,501.0	1.275
1980	----	157,537.0	157,537.0	1.456
1981	----	179,824.0	179,824.0	1.455
1982	----	158,222.0	158,222.0	1.500

El terdodecil mercaptano es importado de los E.E.U.U. y de los países europeos. Las principales empresas que lo producen en el mundo son:

CUADRO 2

EMPRESA	PAIS
PHILLIPS PETROLEUM Co.	E.E.U.U.
PENN WALT CORPORATION	E.E.U.U.
BAYER	ALEMANIA OCCIDENTAL
PENN VEND S.A.	FRANCIA

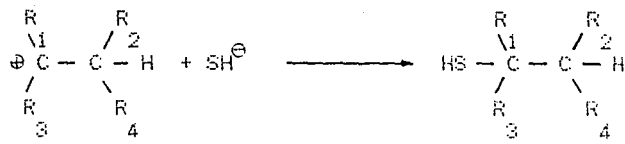
De acuerdo a los datos de consumo se ha podido efectuar una proyección de la demanda a nivel nacional del terdodecil mercaptano, como se puede ver en el siguiente cuadro donde el crecimiento promedio es de un 12% anual.

CUADRO 3

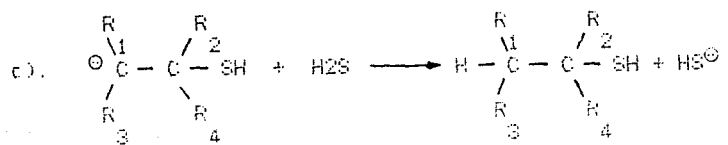
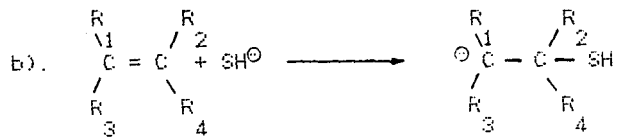
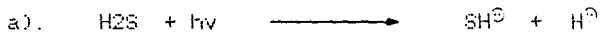
PROYECCION DE LA DEMANDA DE TERDODECIL MERCAPTANO	
1983	177,200.0
1984	198,500.0
1985	222,300.0
1986	249,000.0
1987	278,800.0
1988	312,256.0
1989	349,726.0
1990	391,693.0

En cuanto a la producción nacional de las materias primas, el país cuenta con una gran producción de ácido sulfhídrico que sin embargo no se licua para su venta.

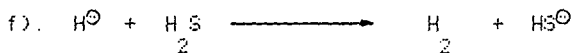
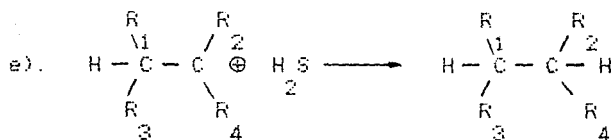
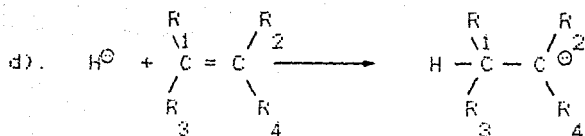
El tetramero de propileno se produce racionalmente, lo que asegura la disponibilidad de las materias primas para la producción del terdodecil mercaptano.



La estructura (2) se produce de una adición anti-Markownikoff, provocada en una reacción de radicales libres. Los radicales libres son producidos utilizando la energía luminosa de una región específica del espectro electromagnético ó con un iniciador producido por un sensibilizador, como se puede ver en los siguientes pasos (27):



donde se puede apreciar la formación de una reacción en cadena con la constante formación de radicales SH^\ominus , el radical H^\ominus puede formar una cadena de reacciones como podemos ver:



produciendo H₂, hidrocarburos y radicales libres de HS[⊖].

El proceso de producción del mercaptano depende de las etapas (b) y (c), y la cantidad que se forma de mercaptano depende de la destrucción que puede ocurrir por recombinación ó en la desactivación de los radicales formados que pueden ocurrir en las paredes del reactor.

VI. SISTEMA CATALITICO

6.1 ANTECEDENTES

Se han desarrollado varios métodos en la síntesis de los mercaptanos, la bibliografía manifiesta como un método atractivo de producción, la adición directa del ácido sulfhídrico al hidrocarburo no saturado. En los trabajos de Schulze (1) se señala la producción de los mercaptanos con 12 a 16 átomos de carbono utilizando sílica - alumina como catalizador, y usando una proporción molar de 1 a 1.5 de H₂S : Olefina, en un rango de temperatura de 165.5°C a 198.8°C con presiones de 35.15 a 105.5 Kg/cm², utilizando un reactor tubular donde se alcanza una conversión de 20 % de la olefina; Bell (4,5,6,7,8,9, 10 y 11), a manifestado que la sílica-alumina debe de ser activada a 400°C, añadiendo alcohol a la mezcla reactiva en una proporción molar de 10.23:32.69:0.2 de H₂S:Olefina :ROH, a 56.35 Kg/cm² alcanzando conversiones de 56 a 89% de olefina. Buchholz (12,23), en su trabajo utiliza como catalizador Zeolita sintética del tipo X y Y, que se caracterizan por la variación del porcentaje en peso del metal alcalino en su composición, no excediendo del 10% en peso y variaciones en la proporción molar de Al₂O₃ : SiO₂ dentro de su estructura, la proporción molar de H₂S : olefina fue de 10 : 1, utilizando un rango de temperatura de 50 a 130°C, en un rango de presiones de 1.4 a 70.3 Kg/cm². obtenido conversiones de la olefina mayores a los 87% en las 10 primeras horas pero declina al paso del tiempo a 50%. Robinson (18), utiliza como catalizador una mezcla de BF₃ y ROH, en la siguiente proporción molar 33 : 1 : 1, de H₂S : BF₃ : ROH a 25°C alcanzando rendimientos de la olefina de 86.3%; también se hacen uso de los siguientes catalizadores (14,15), AlCl₃, SnCl₄-H₂SO₄ o el HF, en una mezcla de gases de H₂S y CO₂ que pasan por una columna a 2.26 kg/hr. poniéndose en contacto con los reactivos a 0°C en 2 horas, obteniendo conversiones de la olefina de 93%; Donche (17,18,19,20), manifiesta el incremento del rendimiento por el peso en el reciclo de 80% a 90% al introducir como catalizador a AlCl₃ anhidro a 283-293°C obteniendo 36% de conversión de la olefina.

Mirassou (32) utiliza como catalizador un intercambiador de cationes para obtener los mercaptanos a la temperatura de $60 \pm 2^\circ\text{C}$, obteniendo los mercaptanos con una selectividad de 100%. La preparación del mercaptano fue efectuada con tetramero de propileno y ácido sulfhídrico, utilizando reactores tubulares empacados y reactores agitados, se utilizaron catalizadores sólidos acondicionados al reactor. En el laboratorio se dispuso de un reactor tanque agitado, por la dificultad de montar un reactor tubular de reciclo de alta presión.

6.2 ESTUDIO DE LOS CATALIZADORES A UTILIZAR

En el presente trabajo, se utilizaron catalizadores comerciales de tipo δ -alúmina, zeolitas y resinas ácidas.

A continuación se dan algunos datos de cada uno de los catalizadores utilizados.

6.2.1 ZEOLITA

Las zeolitas son catalizadores alúmino-silicatos cristalinos, que están compuestos de tetraedros de SiO_4 y de AlO_4 enlazados en los vértices por iones de oxígeno compartidos. Esta demostrada la presencia de centros activos básicos y ácidos en la superficie de estos sólidos. En una superficie iónica donde estos iones pueden formar los enlaces coordinados, todos los cationes son centros ácidos Lewis y todos los aniones son los centros básicos Lewis. Si los aniones contienen Hidrógeno, este puede disociarse funcionando el centro como un ácido de Bronsted; por otro lado el agua coordinada con los centros ácidos de Lewis puede disociarse originando nuevos centros ácidos de Bronsted.

La estructura básica de la zeolita es formada por átomos de silicio. La inclusión de los átomos de Aluminio III origina cargas negativas, que pueden ser neutralizadas con la presencia de un protón. Las cavidades estructurales de las redes cristalinas tienen la capacidad de alojar iones o moléculas de agua, facilitando así un intercambio iónico ó una deshidratación reversible. El tratamiento a altas temperaturas de estos catalizadores elimina los grupos hidroxilos, formando átomos de Aluminio tricoordinado que son los centros ácidos de Lewis.

Los factores que influyen en la actividad de las zeolitas son varias, las más importantes son :

- 1.- La abertura en el armazón estructural, que en si representa la medida del poro.
- 2.- La proporción de por ciento en peso de SiO₂ : Al₂O₃ en la estructura de la misma.
- 3.- La cantidad de por ciento en peso del contenido de cationes dentro de su composición.

Las composiciones dadas por los fabricantes de las zeolitas utilizadas, en las diferentes pruebas se muestran en el siguiente cuadro.

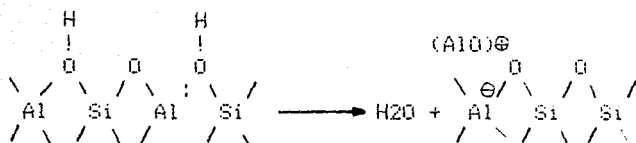
CUADRO 4

ZEOLITA	SiO ₂ % P.	Al ₂ O ₃ % P.	Na ₂ O % P.	Fe ₂ O ₃ % P.	CaO %P.	Area m ² /g	DENS gr/cm ³
LZY-52	66.5	20.8	10.4	0.23	0.33	825	0.606
LZY-62	57.1	39.8	2.3	0.22	0.18	670	0.609
LZY-82	65.6	33.6	0.15	0.18	0.03	625	0.607

De acuerdo al cuadro 4 se puede apreciar las variaciones del contenido de cationes, así como el contenido en peso de alumina y óxidos de silicio.

La actividad de este tipo de catalizadores va de acuerdo al contenido de por ciento en peso de Al₂O₃; así la zeolita que está compuesta con mayor por ciento en peso de Al₂O₃ presenta mayor actividad, como se presentó en los casos de craking de cumeno a 500°C y en la polimerización de propileno (32).

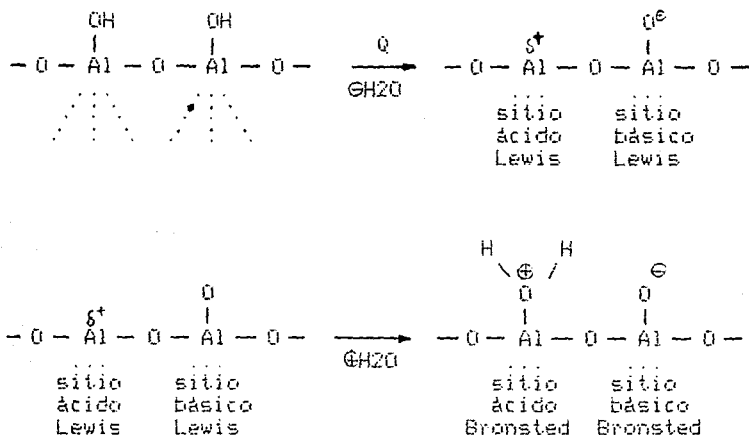
Los sitios ácidos de Lewis que presentan las zeolitas no se encuentran en los átomos de aluminio como fue propuesto por Hall y colaboradores (63), estos se encuentran representados como (AlO)⁺ en la superficie del catalizador, como se puede apreciar en el siguiente esquema de deshidroxilación propuesto por Beyer y Jacobs(33,34).



El esquema de deshidroxilación muestra la superficie del catalizador donde se puede ver la formación del sitio activo, éste sitio activo se tomará como referencia para idear un mecanismo de reacción para la formación del terdodecil mercaptano.

6.2.2 γ - ALUMINA

Las aluminas son los catalizadores más comunes usados en la industria. Las aluminas (γ), presenta en la superficie sitios ácidos de Lewis y de Bronsted y algunos sitios básicos dependiendo del grado de hidratación de la superficie como se puede apreciar en el siguiente esquema:

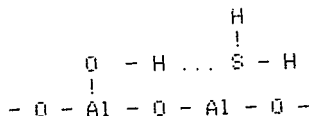


La transformación de las diversas aluminas hidratadas en alumina anhidra (Al_2O_3) es compleja. Las aluminas hidratadas pierden agua en un dominio de temperatura que cubre más de 1000°C , siguiendo vías de deshidratación que no han sido totalmente esclarecidas pero quedan como producto final a la alumina anhidra. Se ha puesto gran atención en el estudio de la estructura que presentan las diferentes formas modificadas de alumina, que pueden ser A-, B-, C-, etc. Emmett (35), afirma que la alumina catalíticamente activa es la γ -alumina, donde la superficie del catalizador es enteramente imaginada de átomos de oxígeno con algunos átomos de hidrógeno. La estructura cristalina es considerada iónica, donde la superficie externa dispone de iones (OH^-) y (OH^+) . Pero la

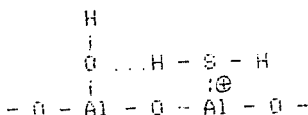
parte interna del cristal, por estudios de rayos-X (33), está descrita en términos de iones de Al^{3+} y de O^{2-} , manifestando que los átomos de la superficie del catalizador γ -alúmina, están unidos por ligaduras las cuales tienen apreciable carácter covalente.

Con respecto a la adsorción del ácido sulfhídrico sobre la superficie del catalizador de alúmina se ha encontrado lo siguiente: Rosset (36), manifiesta que el ácido sulfhídrico se adsorbe en forma análoga al agua pero con diferente energía. Los resultados de sus experimentos indican que el ácido sulfhídrico reacciona como una base en los sitios ácidos de la alúmina. La reacción del ácido sulfhídrico con un protón superficial crearía un enlace de hidrógeno entre la superficie y el sorbato. La reacción de ácido sulfhídrico con un sitio Lewis superficial crearía un enlace Al-S.

En los estudios espectroscópicos de infrarrojo, realizados por Deo (37), observó que al ocurrir la adsorción la banda de alta frecuencia de 3725 cm^{-1} del grupo hidróxilo desaparece completamente, mientras que las otras dos bandas de los hidróxilos se mantienen. Notando la aparición de un pico en la banda de 3500 cm^{-1} que corresponde a la formación de un puente de hidrógeno entre el ácido sulfhídrico y los grupos hidróxilos superficiales. Proponiendo una representación como más probable para la adsorción del ácido sulfhídrico, como:



Utilizando la misma técnica Slager (38), deducí que el ácido sulfhídrico también se adsorbe a través del átomo de azufre en la superficie como se puede ver:



con el consecuente depósito del azufre en el sitio ácido de Lewis de la superficie. Un análisis paramagnético electrónico realizado por Lundsford (39), da a conocer que el ácido sulfhídrico cubre a los iones aluminio superficiales, confirmando así, que el ácido sulfhídrico es un veneno catalítico muy efectivo.

6.2.3 RESINA ACIDA

6.2.3.1 AMBERLYST - 15

Tiene la forma de un glóbulo, es una resina fuertemente ácida, desarrollada para catálisis ácida heterogénea de una gran variedad de reacciones orgánicas. La resina también es utilizada en sistemas de intercambio iónico no-acuoso para el cual es conveniente la eliminación de los cationes e impurezas básicas.

Steinegger (40), manifiesta que la Amberlyst - 15 es una resina de intercambio iónico que está compuesta básicamente de poliestireno sulfonado fuertemente ácido, que disperso en el agua genera una acidez de 35 a 38% en peso de ácido sulfúrico disuelto en agua.

Para catálisis en medio acuoso, la Amberlyst - 15, posee una ventaja sobre los catalizadores convencionales, incluyendo a ácidos industriales ordinarios y a las convencionales resinas de intercambio catiónico del ácido sulfónico. Esto es consecuencia de una única estructura porosa, algunas veces referida como "macrorreticular". La estructura macrorreticular permite el paso de reactivos líquidos y gases a los iones de Hidrógeno presentes en la estructura de la resina.

La actividad de la Amberlyst - 15 depende de la concentración de protones del grupo funcional ácido. La actividad de la resina decae cuando el protón ó ión Hidrógeno son reemplazados por cationes, que se encuentran en forma de trazas metálicas producidos por corrosión ó erosión de la superficie de las tuberías, tanques de almacenamiento y reactores.

Una de las propiedades de la Amberlyst - 15 (41), es que se contrae a bajas temperaturas provocando la disminución del tamaño de los poros.

Otras propiedades de la Amberlyst - 15 se pueden apreciar en el siguiente cuadro.

CUADRO 5

PROPIEDADES	AMBERLYST - 15
Apariencia	partícula esférica, dura, seca.
Densidad (lb/cu.ft)	38(0.6092 gr/cm ³)
Humedad, por peso	menos que 1%.
Porcentaje de inchado del estado seco al es- tado saturado en el solvente	
hexano	10 - 15
tolueno	10 - 15
dicloro etileno	15 - 20
acetato de etilo	30 - 40
etanol (95%)	60 - 70
agua	60 - 70
Concentración del ión	
Hidrógeno meq/gr.seco.	4.7
Area superficial (m ² /g)	50.0
Porosidad ml poro/ml glóbulo	0.36
Diaméto promedio del poro (A)	240.0
Cuando se encuentra seco es higroscópico.	

6.3 SELECCION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION
TEORICA EN EL SISTEMA CATALITICO

Acontinuación se mencionarán algunas de las condiciones de operación utilizadas previamente en otros trabajos; Warner y Franz (18,19,20) manifiestan el uso de una proporción molar de 6:1 a 10:1 de H₂S a olefina, en este método se utiliza como catalizador un peróxido en una cantidad de 2 a 5% en peso, basado en peso de olefina, manteniendo la operación en un rango de temperatura de 50 a 120°C.

Buchholz (23,24), utiliza presiones altas que varían en un rango de 1.4 a 70.3 Kg/cm² en un rango de temperatura de 50 a 150°C, la cantidad de catalizador que utilizó varía en un rango de 25 a 150 gr.mol de olefina por kg de catalizador en 24 horas de proceso. Arretz y colaboradores (22) varían la temperatura de la reacción en un rango de 50 a 70°C y trabajarán a presiones en un rango de 10.2 a 16.53 Kg/cm², manifestando que se encuentra en un exceso de H₂S que se puede reportar en una relación

molar de 2 a 5 de H₂S/olefina. Otra de las condiciones que se tomo en cuenta es el porciento de catalizador con relación a la olefina el cual no debe de exceder del 5% y que el catalizador debe de ser previamente secado a una temperatura de 80°C durante 6 horas antes de su utilización.

Como se puede ver los diferentes métodos de preparación del terdodecil mercaptano, utilizan un exceso de H₂S. A pesar de que un exceso de H₂S promoverá una conversión mayor de sulfuros en este trabajo se decidió realizar experimentos con relaciones de H₂S/Olefina cercanas a la estequiométrica. Se ha de experimentar una alimentación con una proporción molar de H₂S a olefina que varíe en un rango de 0.5 a 1.2. La cantidad de catalizador presente en cada prueba no ha de exceder al 5% en peso en relación a la carga de olefina; en lo que ha temperatura se refiere estará sujeto a las características de los catalizadores que han de utilizarse.

VII. SISTEMA FOTOQUIMICO

Lo interesante de un proceso fotoquímico es su posible alta selectividad. Debido a que en la actividad fotoquímica, el proceso de absorción de luz es específico y se eleva la energía electrónica de una molécula a un nivel superior con una selección adecuada de longitud de onda de luz. Esto no se puede lograr en una activación térmica donde se aumenta la energía vibracional, traslacional y rotacional. La naturaleza de una activación fotoquímica hace posible que una simple molécula térmicamente inestable se active sin el peligro de provocar una descomposición de la misma.

7.1 MECANISMO TEORICO DE LA REACCION FOTOQUIMICA

Se ha estudiado que existen ó generalmente ocurren dos tipos de fotoreacciones simples:

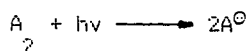
Aquellas donde se obtienen los productos en el proceso primario ó iniciación, por ejemplo la dimerización y la isomerización (42,43).

Y aquellas donde la reacción se produce en una sola etapa después de la degradación química, con una molécula ó átomo activado.

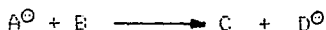
Sin embargo la gran mayoría de las fotoreacciones siguen un mecanismo complejo que consiste de una etapa primaria ó activada, una etapa de propagación y la etapa de terminación (42). Con algunas variantes como una terminación homogénea realizada dentro de las fases de los reactivos y los gases ó líquidos inertes que se encuentren presentes en la reacción. Otra de las variantes es la terminación heterogénea que se puede dar en las paredes de los reactores, con el consecuente depósito de los productos en ellos. Lo que afecta la distribución espectral y la intensidad por obstrucción de la radiación que debe de llegar a los reactivos. Estos factores son responsables de las dificultades dentro de la producción de datos en el estudio de la cinética fotoquímica.

Una reacción fotoquímica puede incluir las siguientes etapas:

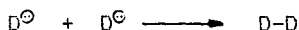
ETAPA PRIMARIA



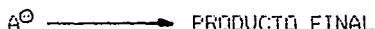
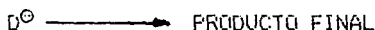
ETAPA DE PROPAGACION



ETAPA DE TERMINACION
(Homogéneo)



ETAPA DE TERMINACION
(Heterogéneo)



Los fotoprocesos pueden hacer factible la producción de un compuesto que sea imposible obtener por medios térmicos. La activación fotoquímica puede ser utilizada en ciertos momentos para aumentar la velocidad de reacción sin alterar la naturaleza del producto.

La absorción de luz en la fotoquímica se da en la región comprendida entre los 180 nm y 800nm que corresponde a la radiación ultravioleta y la visible del espectro electromagnético. Las reacciones fotoquímicas ocurren cuando las moléculas absorben radiación dando como resultado la elevación del contenido energético de las moléculas produciendo un estado activado que se ha de traducir en una reacción química.

Solamente la luz que es absorbida puede causar cambios químicos.

La probabilidad ó velocidad de absorción es dada por la ley de Beer - Lambert. La ley de Lambert establece que la fracción de radiación incidente, utilizando un medio transparente, es independiente de la intensidad de radiación y que cada capa sucesiva del medio donde incide la luz, absorbe una fracción igual de radiación incidente. La ley de Beer establece que el monto de radiación absorbida es proporcional al número de moléculas absorbiendo la radiación, que es la concentración de la

especie absorbiendo. Bajo circunstancias normales, las características de absorción de energía luminosa de un compuesto que se puede encontrar en fase vapor, líquido ó sólido, y pueden ocurrir de acuerdo a las leyes de Beer - Lambert conlleva a la determinación de la intensidad absorbida por las moléculas.

Si efectuamos un balance de radiación de cada longitud de onda y para cada dirección de radiación, la ecuación de radiación se expresa como sigue:

$$\nabla \cdot I(\mathbf{m}, A) = -u(A) \cdot I(\mathbf{m}, A)$$

donde:

\mathbf{m} = identifica una dirección de radiación.
 $u(A)$ = coeficiente de atenuación.

Para la radiación con luz monocromática y en una sola dirección, la ecuación anterior se reduce a la forma vectorial que puede ser aplicada a la geometría de un reactor.

$$\nabla \cdot I = -u |I|$$

donde $|I|$ es la velocidad de absorción volumétrica, u es convenientemente dividida en dos partes, la primera referida a la luz absorbida por la molécula que es activada y la segunda u'' , que es el coeficiente de extinción correspondiente a la energía disipada sin causar reacción.

El factor de atenuación es comúnmente expuesto a ser directamente proporcional a la concentración molecular de la especie que absorbe la radiación. (42).

Entonces para una molécula i :

$$u_i = A_i C_i$$

donde:

A_i = coeficiente de absorción molar.

Si hay absorción de radiación por diferentes moléculas de diferentes compuestos presentes en el medio reactivo, y las concentraciones no son grandes, la suposición de absorción aditiva puede ser válida, donde X_i es la fracción molar de la especie i , esto es una aproximación del coeficiente de atenuación total expresado por:

$$u = \sum X_i u_i$$

Bajo circunstancias normales las características de absorción de energía luminosa de un compuesto que puede estar en fase vapor, líquido ó solución puede ocurrir de acuerdo la ley de Beer y Lambert. Si hacemos un balance de radiación para cada longitud de onda emitido por la lámpara y cada dirección de radiación se tendría la siguiente ecuación:

$$\nabla \cdot I_m a = - u_a | I_m a |$$

donde:

- m = dirección de la radiación.
- a = longitud de onda.
- u_a = coeficiente de atenuación, que esta en función de la longitud de onda.

Para una radiación unidireccional, con luz monocromática se reduce a la forma vectorial de ley Lambert, aplicado a un reactor con una geometría definida:

$$\nabla \cdot I = - u | I |$$

Tomando en cuenta que se utilizó un reactor de inmersión de geometría cilíndrica, donde la ecuación de continuidad de $\nabla \cdot I$ para una fracción del reactor, es la siguiente:

$$\frac{1}{r} \frac{d(rI_r)}{dr} + \frac{1}{r} \frac{dI_\theta}{d\theta} + \frac{dI_z}{dz} = - u I$$

Si la intensidad de la radiación solo se efectuó en la dirección radial (r), la dirección axial (z) y la angular (θ) son consideradas igual a cero obteniendo la ecuación siguiente:

$$\frac{1}{r} \frac{d(rI_r)}{dr} = - u_r I \quad \dots \dots (1)$$

donde:

- u = Av C
- u = coeficiente de atenuación.
- C = concentración de la especie que se activa.
- Av = constante de proporcionalidad.

integrando la ecuación (1) se tiene :

$$\frac{1}{r} \frac{d(rI_r)}{dr} = -u \cdot I_r$$

$$d(rI_r) = -u \cdot I_r \cdot dr$$

$$\frac{d I_r}{I_r} = -\frac{u \cdot dr}{r} - u \cdot dr$$

$$\ln I_r + \ln r = -u \cdot r + C \dots \dots (2)$$

tomando las siguientes condiciones a la frontera:

$$r = R_1 \quad I_r = I_0$$

$$\ln I_0 + \ln R_1 = -u \cdot R_1 + C$$

$$C = \ln I_0 + \ln R_1 + uR_1$$

sustituyendo estos valores en la ecuación (2):

$$\ln I_r + \ln r = -u \cdot r + \ln I_0 R_1 + u R_1$$

$$\ln \frac{I_r}{I_0} = -u \cdot r + \ln \frac{R_1}{r} + \frac{R_1}{1} u$$

Si consideramos a I_a como el monto de luz absorbida por el sistema ésta se puede expresar como :

$$I_a = I_0 - I_r$$

sustituyendo la última ecuación en I_r para obtener I_a que representa la radiación absorbida.

$$I_a = I_0 \left(1 - \exp \left(-u \left(r - R_1 \right) + \ln \frac{R_1}{r} \right) \right)$$

El cálculo de la intensidad absorbida es uno de los factores para determinar el rendimiento cuántico de los reactivos activados durante la radiación y con ella se puede determinar la eficiencia de la reacción fotocatalítica.

7.2 RENDIMIENTO CUANTICO

La eficiencia de la reacción fotoquímica determina el rendimiento del producto, pero en vista de que no existe camino directo para medir la concentración de la molécula activada que es producida, la medición usual de la eficiencia fotoquímica es el rendimiento cuántico ó eficiencia cuántica (43) dado por:

$$\phi = \frac{\text{número de moléculas descompuestas ó formadas por unidad de tiempo.}}{\text{número de cuántas absorbidos por unidad de tiempo ó radiación absorbida.}}$$

Si la molécula activada es producida por la presencia de un sensibilizador, el rendimiento cuántico está basado sobre el número de fotones absorbidos por el sensibilizador. Si el rendimiento cuántico excede la unidad, indica la existencia de procesos secundarios que posiblemente se deben a la presencia de productos intermedios inestables.

Un gran valor de la eficiencia cuántica, indica una reacción en cadena, los valores pequeños indican la desactivación (colisión en las paredes) ó recombinación y presupone la disociación del estado activado en moléculas estables.

Cuando la reacción fotoquímica no puede iniciarse directamente por absorción de la luz, debido a que no se encuentra dentro de la longitud de onda adecuada, es posible iniciar la reacción utilizando sustancias capaces de absorber la luz y de transferir su energía a las sustancias reactivas.

7.3 EFECTOS DE LA LONGITUD DE ONDA

Una ecuación de velocidad la cual es independiente de longitud de onda debe de satisfacer 2 hipótesis:

- 1.- La etapa de absorción es independiente de la longitud de onda.
- 2.- Todas las reacciones secundarias siguen el camino en el rango de longitud de onda de luz.

Los datos evaluados no están sujetos a una ó otra hipótesis como regla general. Estos datos pueden ser aceptados si son verificados experimentalmente.

Un cuidadoso análisis de la etapa de iniciación es necesario para desarrollar una buena ecuación de velocidad, para ello se requiere un detallado estudio de los espectros de absorción en el ultravioleta.

La importancia de un proceso fotoquímico puede involucrar la absorción de luz por átomos, moléculas diatómicas y poliatómicas. La absorción de radiación por átomos lleva a espectros electrónicos, discretos sobre los límites de la fotoionización. Un ejemplo importante es la absorción en cierto rango de longitud de onda por el átomo de mercurio (46) que se aplica a las reacciones que requiere la presencia del mercurio activado, estas reacciones se les denomina reacciones con átomos sensibilizados. La absorción de luz por el átomo de mercurio no es un proceso simple; éste sigue la ley de Lambert pero está sujeto a cambios, que pueden ser; apagamiento químico, desactivación por colisión, apagamiento físico (fluorescencia y fosforescencia), dimerización, reactivación y activación a un nivel de energía superior por absorción de más de un cuanto de luz.

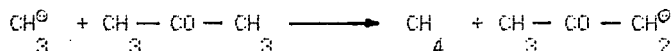
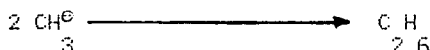
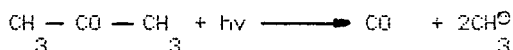
Así, la aplicación de la ley de Lambert, conlleva a resultados erróneos, cuando no se considera la posibilidad del uso de energía en caminos que no causan reacción.

La absorción por moléculas diatómica puede llevar a espectros vibracionales, rotacionales ó electrónicos. Los dos primeros espectros envuelven pequeños niveles de energía cuantificable, que generalmente son pequeñas para producir fotoreacción. Los niveles de energía electrónicos son similares a los que tiene un átomo. De esta forma se tiene la posibilidad de algunos procesos primarios como resultados de la luz absorbida, dependiendo del tipo de molécula y la longitud de onda que al ser absorbida puede causar alguna fotoionización ó disociación. Lo expuesto anteriormente es importante para fotoreacciones directas ó del tipo fotosensibilizado. Los diferentes estados activados son posibles dependiendo de una específica longitud de onda que se irradie a la especie una vez activada pueda seguir un sin número de caminos.

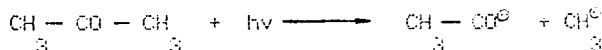
El análisis del espectro de absorción da información valiosa para los estudios cinéticos, pero lo más importante es conocer el monto de energía y la longitud de onda de absorción.

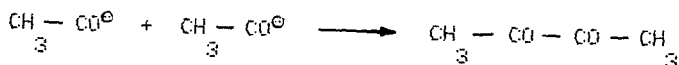
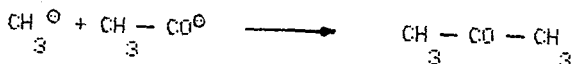
Los espectros de absorción de moléculas poliatómicas presentan dificultades en la interpretación por lo compleja de su estructura. Los efectos primarios de luz sobre una molécula poliatómica son físicos (fluorescencia y fosforescencia) y químicos (disociación, fotosensibilización, isomerización y dimerización). Los efectos químicos son de mayor importancia para las fotoreacciones, por la diversidad de etapas primarias que puedan ocurrir superando a los posibles productos secundarios. Pueden ocurrir cambios adicionales cuando se tiene más de una fase en la mezcla reactiva ó diferentes condiciones de operación, como se puede apreciar en el caso de la acetona.

El vapor de la acetona absorbe en 313 nm a 10 Kpa., a 120°C en una celda de 10 cm³ este compuesto absorbe 30% de la luz incidente y se disocia (47):

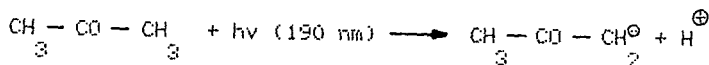


Por debajo de 120°C se encontró que el rendimiento cuántico del CO es menor que la unidad, resultando como producto el biacetilo, dando:





A temperaturas bajas el radical del biacetilo es más estable y puede ocurrir una reacción posterior y generar acetona, en ambas reacciones no se produce CO de modo que el rendimiento cuántico es menor que uno. A longitudes de onda más cortas se observan efectos similares pero se suma una reacción primaria de menor importancia, que es representada de la siguiente manera donde se activa la acetona:



Después que ocurre la etapa primaria, los distintos niveles de energía son asociados con cada estado activado del átomo ó molécula, y se puede afirmar que la etapa primaria es dependiente de la longitud de onda. Solo cuando la etapa primaria es bien conocida puede ser válido el asumir que la constante cinética es independiente de la longitud de onda.

Las reacciones secundarias son más térmicas que fotoquímicas, sin embargo la longitud de onda frecuentemente afecta su camino como se pudo apreciar en el caso de la acetona, donde se pueden tener diferentes productos con una sola variación de la temperatura y de la longitud de onda de irradiación. El estudio de la longitud de onda es primordial para determinar las condiciones de operación y poder elegir las fuentes de irradiación adecuada.

7.4 SELECCION DE LAS CONDICIONES PARA UNA FOTOREACCION

Para llevar a efecto una reacción fotoquímica, previamente se tiene que seleccionar la fuente de luz, los accesorios necesarios para alimentar el número requerido de cuántum a los reactivos y las condiciones de operación de la reacción.

La selección de la longitud de onda, se basa en la ley fundamental de la fotoquímica donde la luz que es absorbida por el sistema es capaz de producir algún cambio químico, la mayoría de los compuestos químicos orgánicos son activados en la región de 200 a 390 nm. Este concepto no necesariamente es confiable, para saber que longitud de onda de luz se debe utilizar en un experimento fotoquímico, se debe de obtener el espectro de absorción en el ultravioleta - visible de las moléculas que se desee estudiar.

Este espectro mide la cantidad de la luz incidente que es absorbida por la molécula en función de la longitud de onda. Si el reactivo absorbe en más de una región del espectro, la fotoreacción en una región absorbida no puede ser la misma como en una segunda región.

Si el producto de la reacción absorbe algo de la luz de la fuente, éste puede descomponerse en otros productos y así bajar el rendimiento químico de la reacción, este efecto puede controlarse por el uso de una radiación con una longitud de onda restringida.

La selección de la fuente de luz, se hace de acuerdo a los requerimientos de la reacción, pero generalmente se utilizan lámparas de mercurio, que se ajustan muy bien dentro de la región del ultravioleta (200 a 400 nm) como se puede apreciar (45), en el cuadro 6.

Para limitar la longitud de onda de una luz emitida por medio de una lámpara de mercurio, es necesaria la utilización de un filtro colocado entre la lámpara y los reactivos. Estos filtros (46), generalmente permiten el paso de luz, de determinada longitud de onda de acuerdo al filtro utilizado. Los filtros más utilizados están listados en el cuadro 7.

Las lámparas de rayos ultravioleta incorporan un material filtrante como envolvente de la misma lámpara. Es importante obtener del fabricante la distribución de la longitud de onda con la que cuenta cada lámpara.

En el mercado existen dos tipos de reactores fotoquímicos de laboratorio uno donde la muestra a irradiar se encuentra en el centro rodeado de las fuentes de luz, éstas fuentes están localizadas a una distancia del recipiente del reactivo. Este tipo de reactor también se le denomina reactor de irradiación externa. Este tipo de reactor permite la variación de las medidas y las formas del recipiente del reactivo. Una ventaja de este arreglo es la gran área dispuesta a la luz. Pero el depósito de los productos de la reacción en la pared del reactor impide el paso de la luz por el cual decae el proceso de la reacción.

CUADRO 6

LAMPARAS	INTERVALO DE LONG. DE ONDA (nm)
FUENTES DEBILES:	EFFECTIVA
Lámpara de Tungsteno	450 al visible.
Lámpara de Hidrógeno	150 al visible.
Arco de Carbono.	400 al visible.
FUENTES INTERMEDIAS:	
Arco de Mercurio (baja presión)	185 a 254
Arco de Cadmio	229 a 326
Arco de Cinc	214 a 308
FUENTES PODEROSAS:	
Luc solar	340 al visible.
Arco de Mercurio (presión media)	200 al visible.
Arco de Mercurio (alta presión)	240 al visible.
Arco de Xenón	200 al visible.
Laser continuo	
Helio-Neón	633

CUADRO 7

MATERIAL	GROSOR NOMINAL (mm)	TRASMISION (%)				
		A	254 nm	300nm	360nm	450nm
CUARZO	2		90	90	90	90
VYCOR 791	2		90	90	90	90
COREX D	2		0	60	90	90
PYREX	2		0	35	90	90
VIDRIO DE VENTANA	2		0	5	90	90

El otro tipo de reactor tiene la fuente de luz en el centro, el cual se encuentra rodeado del reactivo, la principal ventaja de este arreglo es el eficiente uso de los fotones de la fuente, pero con el inconveniente de estar confinada dentro de una determinada área. La muestra es protegida del calor producido por la lámpara con un baño de un líquido refrigerante, que por lo general es agua, este reactor es de fácil adaptación y también se le conoce como reactor de irradiación interna.

En cuanto al control de las temperaturas, tomando casos donde se tienen grandes calores de reacción, existe la necesidad de enfriar la masa reactiva para prevenir excesivas variaciones en la temperatura, generalmente es uno de los problemas más agudos que suele presentarse.

La utilización de los reactivos gaseosos involucra el manejo de reactores de grandes volúmenes, por lo que se requiere del uso de un reactor continuo. En caso contrario cuando se tienen fases líquidas y sólidas, se puede utilizar reactores Batch ó continuos de tamaño adecuado.

Los materiales de construcción de un reactor fotoquímico, se elegirán de acuerdo a las condiciones de operación verificando resistencia al ataque corrosivo de la corriente reaccionante, y no debe de existir acción adversa sobre la masa reaccionante tal como la catálisis de una reacción no deseada.

El medio en el cual se puede llevar a cabo la fotoreacción puede ser líquido, sólido ó vapor. La mayoría de las fotoreacciones son realizadas en un medio líquido. La utilización de los reactivos en estado líquido puro en grandes cantidades es de muy poco interés, debido a que la molécula activada puede reaccionar entre ellas y formar capas de productos en la pared del reactor impidiendo el paso de luz, de aquí la necesidad de utilizar los disolventes previamente seleccionados, dando la oportunidad al disolvente de reaccionar ó de mantenerse inerte dentro del proceso, en nuestro caso la utilización del disolvente es para brindar mayor exposición del reactivo a activarse a la luz. Para la elección de un disolvente que se mantenga inerte en el proceso se tiene que considerar la transparencia dentro de la región espectral de trabajo.

Las impurezas presentes en el disolvente con una concentración menor del 1%, no interfieren en la reacción y puede considerarse que el reactivo absorbe toda la radiación.

7.5 ANTECEDENTES DE LA PRODUCCION DE TERDODECIL MERCAPTANOS POR MEDIOS FOTOQUIMICOS

Para la producción de mercaptanos se han desarrollado varios métodos basados en reacciones fotoquímicas, empleando diferentes condiciones de operación. Vaughan (27) reporta la adición directa del ácido sulfhídrico a la olefina utilizando una radiación de 222.4 nm de longitud de onda; la cual disocia al ácido sulfhídrico en radicales que reaccionan con la doble ligadura de la olefina formando el mercaptano, haciendo uso de una lámpara de arco de mercurio y recipiente de cuarzo.

La utilización de recipientes de vidrio pyrex implica necesariamente la utilización de un sensibilizador en la mezcla reactiva, debido a que este tipo de vidrio deja pasar irradiaciones de luz superiores a los 330 nm y la mayoría de sustancias orgánicas necesitan de irradiaciones de baja longitud de onda inferiores a los 254 nm.

Se utilizó un reactor de radiación externa para una mezcla reactiva de tetramero de propileno, acetona y H₂S a 0°C, con 6 minutos de radiación obteniendo rendimientos de 80%. La preparación fotoquímica de mercaptanos con más de 9 átomos de carbono se efectúa en fase líquida en disolventes capaces de separar el mercaptano formado de otros posibles productos. Ollivier (29) manifiesta que el disolvente más utilizado son los compuestos polares de preferencia los alcoholes primarios secundarios ó terciarios saturados, en casos muy especiales propone utilizar la diglima.

La utilización de un reactor de radiación interna como es descrito por Seris y colaboradores (28) facilita la conversión de la olefina a mercaptanos, por ejemplo de una mezcla de 1-dodeceno, metanol y H₂S a -5°C con 5 minutos de radiación obtuvieron una conversión de 65% de la olefina.

Kochenny (30) describe la utilización de alta energía (rayos -A, - β , y -X), utilizando un sensibilizador para producir los mercaptanos de 8 a 14 átomos de carbono, sin importar la posición de la doble ligadura de la olefina, alcanzando conversiones de 78 a 88% de olefina.

Para favorecer la formación de los radicales de H₂S es necesario utilizar un sensibilizador en especial una cetona (29) que bien puede ser la benzofenona, tiobenzofenona ó bien la acetona.

Ollivier(29) manifiesta la utilización de un promotor que es un compuesto orgánico de un elemento del grupo VA de la tabla periódica para facilitar la estabilidad de los radicales formados del H₂S.

Los diferentes métodos de preparación de tereodecil mercaptano manifiestan la utilización de un reactor de radiación interna que facilita la conversión de la olefina a mercaptano. También se indica la utilización de un sensibilizador, disolvente y promotor. Como sensibilizador se ha de utilizar la benzofenona ó acetona. El disolvente a utilizar ha de ser un alcohol primario, que bien puede ser metanol ó etanol. El promotor a utilizar es el trietil fosfito que reúne las características específicas por Ollivier (29).

Las diferentes pruebas a efectuarse se llevarán a cabo a presiones atmosféricas. Las temperaturas a experimentar tendra variaciones en un rango de 20°C a -10°C. La olefina a utilizar estará en la proporción de 15 a 20 partes en peso por parte de disolvente.

El sensibilizador a utilizar deberá estar en la proporción de 0.023 moles por litro de medio reaccionante. El promotor debe de mantener una proporción de 0.0330 moles por litro de medio reaccionante.

7.6 SELECCION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION A EXPERIMENTAR.

Parte del objetivo del presente trabajo es probar la efectividad de la producción del tereodecil mercaptano por el método de adición directa del ácido sulfídrico al tetramero de propileno por irradiación de luz de la región ultravioleta a la mezcla reactiva en fase líquida. Para el efecto se buscaron las condiciones favorables a la fotoresacción en fase a la revisión bibliográfica (27,28,29 y 30).

Para determinar la longitud de onda necesario que activa el H₂S, se obtuvieron los espectros de absorción en el ultravioleta de los reactivos que pueden ser activados.

La figura 2 muestra la absorptividad en función de la longitud de onda para la benzofenona, acetona, metanol y etanol. La gráfica correspondiente a la benzofenona muestra dos lugares de absorción de energía, uno a 253 nm y otro a 330 nm de longitud de onda; para la acetona muestra un pico a 279 nm de longitud de onda; el metanol absorbe energía a 210 nm de longitud de onda y el etanol absorbe energía a 205 y 230 nm de longitud de onda. Vaughan (27) manifiesta que el ácido sulfhídrico absorbe energía a 308 nm de longitud de onda.

Resumiendo, los picos de mayor absorción de energía quedaría de la siguiente manera:

ACETONA	279 nm. de longitud de onda.
ACIDO SULFIDRICO	308 nm. de longitud de onda.
BENZOFENONA	253 nm a 330 nm. de longitud de onda.
METANOL	210 nm de longitud de onda.
ETANOL	205 nm y 230 nm de longitud de onda.

De acuerdo a lo visto en los espectros de absorción en el ultravioleta se selecciona un haz de luz con una longitud de onda que active a la acetona, benzofenona y posiblemente al ácido sulfhídrico, de manera que no se activen los alcoholes (disolventes) con la finalidad que permanezcan inertes y cumplan con el papel de disolventes.

La figura 3 muestra un esquema del reactor utilizado en el experimento fotoquímico, el cual se encuentra equipado con una lámpara de mercurio de alta presión (240nm al visible), que proporciona la longitud adecuada para activar las moléculas de benzofenona, acetona y el ácido sulfhídrico, evitando así la activación de los disolventes.

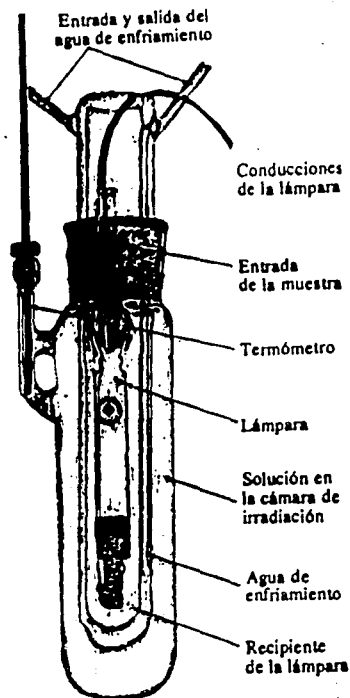


Fig. 3.- Matraz de reacción fotoquímica.
(Por cortesía de Ace Glass Incorporated and Englehard Hanovia.)

VIII. PARTE EXPERIMENTAL

En la realización del presente trabajo experimental se ve la factibilidad de la producción del terdodecil mercaptano a partir del tetramero de propileno de grado técnico (PEMEX) y de ácido sulfhídrico de alta pureza por dos diferentes métodos uno fotoquímico y otro catalítico, donde se prueban varios tipos de catalizadores sólidos.

Los reactivos utilizados como el alcohol metílico, alcohol etílico, trietil fosfito, acetona y benzofenona fueron de grado "reactivo analítico".

La figura 4 muestra el cromatograma del tetramero de propileno.

Las figuras 5A, 5B, 5C, 5D y 5E muestra el análisis de espectroscopia de masas de los picos de más importancia del tetramero de propileno utilizado; la fig.5A con tiempo de residencia 1.825 min. muestra la existencia de benceno; la fig.5B con tiempo de residencia 2.869min. muestra la presencia del tolueno; la fig.5C con tiempo de residencia 7.237min. muestra la presencia del deceno; la fig.5D con tiempo de residencia 8.557min. muestra la presencia de undeceno y la fig.5E con tiempo de residencia 10.991 min. muestra la presencia del tetramero de propileno. Seguidamente se listan los picos de mayor importancia del espectro de masas.

COMPUESTO	TEMP.de Eb.(°C)	%VOL.	PESO MOLECULAR
Benceno	80.18	0.0949	78
Tolueno	110.6	0.1103	92
n-Deceno	170.5	5.5560	140
n-Undeceno	192.6	13.5900	154
Tetr.de Prop.	176.6-198.8	57.1440	168
Tetradeceno	251.1	14.8810	196

Las propiedades de) tetramero de propileno son:

Peso molecular	168.0	
Densidad a 15°C	0.774 g/cc.	
Rango de ebullición	176.6 - 198.8°C	
Viscosidad a 37°C	1.25 cp.	
	101.1°C	0.62 cp.

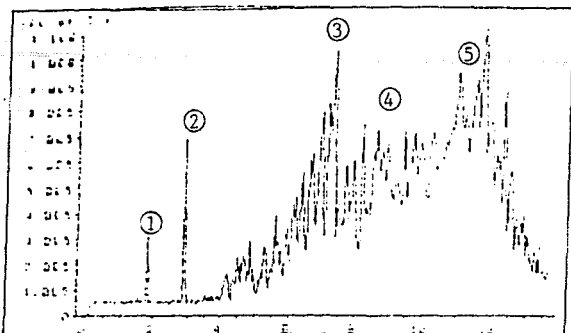


FIG. No. 4. - CROMATOGRAMA DEL TETRAMERO DE PROPILENO TOMADA COMO REFERENCIA PARA EL ANALISIS DE MASAS.

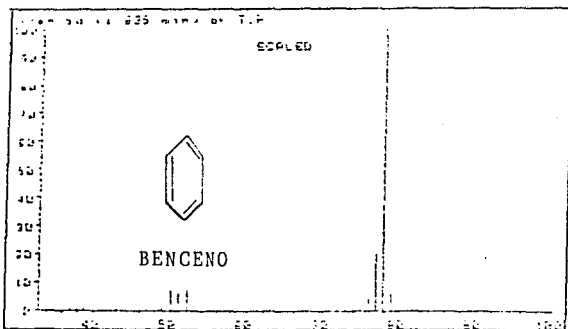


FIG. 5A. - ESPECTRO DE MASA DEL PICO (1) DE LA FIG. 4 DONDE SE VE LA EXISTENCIA DE BENCENO (p.m. 78) TIEMPO DE RETENCION 1.625 min.

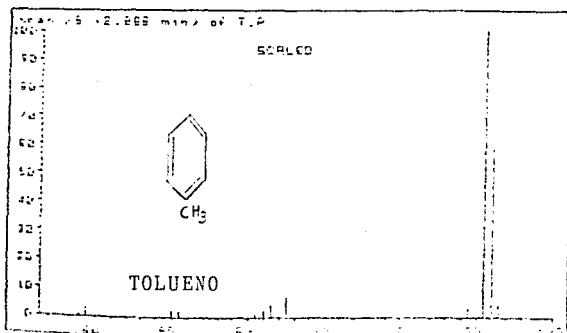


FIG. 5B. - ESPECTRO DE MASA DEL PICO (2) DE LA FIG. 4 DONDE SE VE LA EXISTENCIA DE TOLUENO (p.m. 92) TIEMPO DE RETENCION 2.266 min.

Las propiedades del ácido sulfhídrico son:

Peso molecular	34.08
Punto de ebullición	- 60°C
Punto de solidificación	- 85°C
Viscosidad a 37°C	0.0134 cp.
Densidad a 0°C	0.001515 gr/cm ³ .

Las condiciones de operación y descripción de los equipos utilizados se ven a continuación en forma individual para cada uno de los sistemas.

8.1 SISTEMA CATALITICO

8.1.2 CONDICION DE OPERACION

La condición de operación del sistema catalítico fueron las siguientes:

La temperatura de operación se varió en el rango de 20 a 120°C.

La presión de operación se varió en un rango de 16.8 a 21 kg/cm², la relación en peso de catalizador a hidrocarburo utilizado fue de 0.055, se utilizó un rango de relación molar de tetramero de propileno a ácido sulfhídrico de 0.60 a 1.05.

8.1.3 DESCRIPCION Y OPERACION DEL EQUIPO CATALITICO

Los experimentos se efectuaron en un equipo como se muestra en la figura 6 donde se aprecia los tanques de nitrógeno (A) y de ácido sulfhídrico (B). El reactor (C) por lotes de acero inoxidable de 256 cc. de capacidad, construido en los talleres del Instituto de Material de la UNAM, permitió trabajar a presiones relativamente altas (24 kg/cm²), éste se encuentra provisto de un agitador magnético (D), el cual funciona por medio de la perilla de agitación magnética (E), el catalizador se introduce en el reactor en canastas de acero inoxidable (F).

La humedad que el nitrógeno y el ácido sulfhídrico puedan presentar es eliminada haciendo pasar el gas por una cámara de sílicagel (G) antes de ser alimentado al reactor.

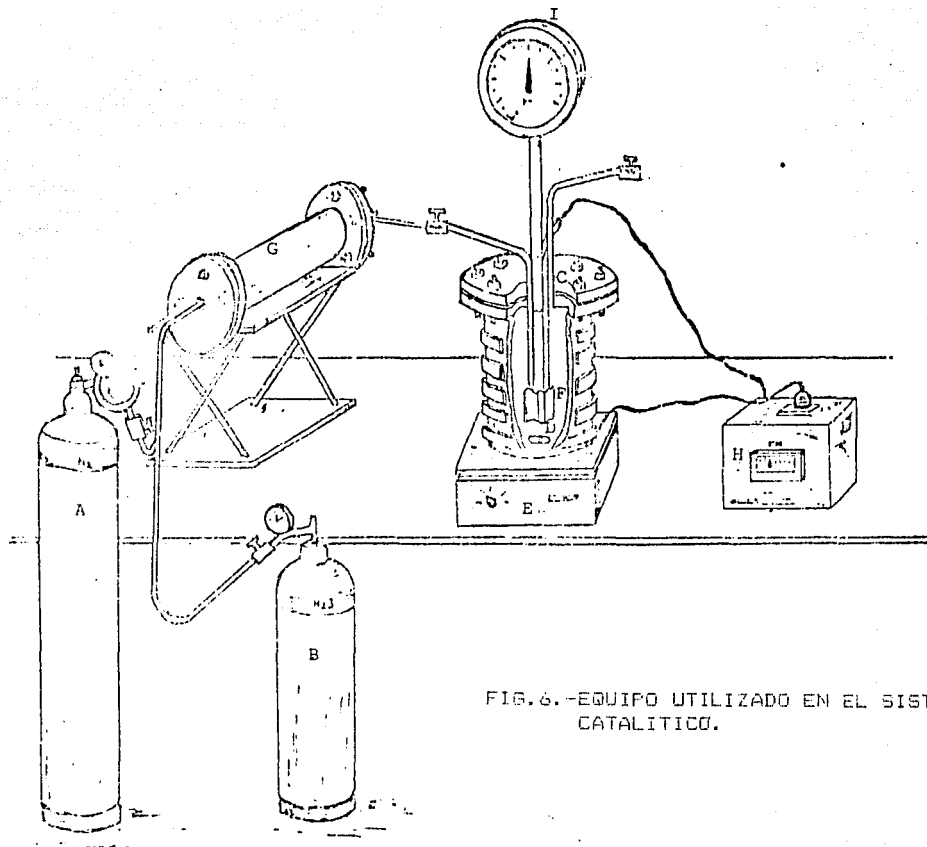


FIG. 6.-EQUIPO UTILIZADO EN EL SISTEMA CATALITICO.

El control de temperatura se logró por medio de un termostato de recirculación (H) con una variación de $\pm 1^{\circ}\text{C}$, la presión fue leída por medio de un manómetro (I). El reactor es enfriado a (-15°C) para alimentar el gas ácido sulfhídrico. La cantidad de gas alimentado es determinado por diferencia de peso del reactor antes y después de la operación de llenado, luego el reactor es calentado hasta la temperatura de operación dando una presión máxima e inicial de operación.

La operación del equipo tiene los siguientes pasos:

- Se hace una revisión del reactor el cual debe de encontrarse totalmente seco, para evitar la interferencia del agua en la reacción.
- El catalizador es secado y pesado luego es introducido y fijado en el reactor en canastas de acero inoxidable.
- El tetramero de propileno es medido y pesado para ser alimentado al reactor.
- Se cierra el reactor y se alimenta el tetramero de propileno.
- Para eliminar aire del reactor se hace circular una corriente de nitrógeno formando un ambiente inerte.
- El reactor es pesado y se enfria para alimentar el ácido sulfhídrico.
- El ácido sulfhídrico es pasado por una cama de sílica gel para eliminar la humedad que puede contener el gas y es alimentado al reactor hasta alcanzar en el reactor una presión similar al del tanque que fue de 5.62 kg/cm^2 .
- El reactor es pesado y luego es calentado hasta la temperatura de operación.
- Muestras de medio mililitro fueron extraídas cada cierto tiempo establecido para poder medir la conversión del tetramero de propileno contra el tiempo.

8.2.1 CONDICIONES DE OPERACION

8.2 SISTEMA FOTOQUIMICO

El sistema fotoquímico se desarrolló primeramente utilizando un reactor de inmersión construido en su totalidad de vidrio para evitar como filtro de vidrio pasar irradiación de 254 nm de longitud de onda al visible. Las pruebas se realizaron utilizando condiciones de operación reportadas en la literatura. En estas pruebas no se obtuvo la transformación del líquido de propano que fue depositado en cantidades apreciables, por lo que se recurrió al empleo de un equipo de cuarzo que permite pasar irradiación con 254 nm de longitud de onda al visible suficiente para activar a la benzofenona y acetona. Al mismo tiempo el equipo fue utilizado como sistema de refrigeración interna ubicado entre el reactivo y la lámpara.

Los reactivo utilizados en los diferentes experimentos fueron únicamente puros de grado analítico, con excepción del líquido de propano que fue proporcionado por PEMEX.

La temperatura de operación se mantuvo constante durante la reacción, experimentando cambios de temperatura en cada prueba, variando en un rango de -20°C a 10°C. La presión de operación en el equipo fue la atmosférica.

El reactor utilizado fue el modelo 10510 utilizado en la producción de 0.05 moles por litro del medio reactivo. El sensibilizador benzofenona y acetona fue utilizado en la producción de 0.05 moles por litro del medio reactivo. La óxigena es utilizado en la producción de 10 a 20 partes en peso por partes de disolvente.

8.2.2 DESCRIPCION Y OPERACION DEL EQUIPO FOTOQUIMICO

El equipo utilizado se muestra en la figura 7 y se encuentra dentro de una campana extractora y esta compuesto de una bomba de recirculación (A) para obtener muestras para análisis. Un sistema de refrigeración y bomba de recirculación (B) para enfriar la parte interna del reactor. Un enfriador de serpentín (C) para enfriar el líquido del baño externo del reactor y un agitador de flecha (D) para mantener la temperatura uniforme en todo el baño externo. La temperatura fue leída en un termómetro digital (T°C).

En nuestro caso se dispuso de una lámpara de alta presión de arco de MERCURIO HANOVIA SOL 608A (E) que tiene una salida total de 11.49 watts que alimenta luz de la región comprendida entre 222.4 a 366 nm. de longitud de onda suficiente para activar a los reactivos.

La lámpara HANOVIA SOL 608A esta construida con cuarzo permitiendo el paso de rayos ultravioletas.

Es necesario utilizar un sistema de refrigeración que este construido de cuarzo que funcione como filtro, con la finalidad de remover el calor generado por el medio reaccionante y la lámpara. Se dispuso de un reactor de radiación interna ó de inmersión, el cual se puede apreciar en la figura 8.

El sistema de refrigeración interna (F) del reactor, que se encuentra entre el reactivo y la lámpara, utiliza como líquido refrigerante una mezcla de agua y etanol, que es recirculado manteniendo la temperatura de operación. El sistema de refrigeración externa (G) que envuelve al reactor con una mezcla líquida de agua y etilenglycol mantiene la temperatura del medio de reacción.

La alimentación de los gases se efectúa por medio de un saturador (H) que se encuentra en la base del reactor y en medio del reactivo. Para llevar a efecto una prueba, primero se pone a funcionar el equipo de refrigeración tanto interno y externo hasta alcanzar la temperatura de operación.

El reactivo líquido es alimentado al reactor por medio de la bomba de muestreo (A). se mide las temperaturas y se recircula el líquido refrigerante del sistema interno se pasa nitrógeno (I) por el saturador para eliminar aire del reactor. luego se hace pasar el ácido sulfúrico (J) saturando el líquido por 3/4 de hora, efectuado lo anterior se procede a irradiar la muestra, y se extrae muestras cada determinado tiempo para su respectivo análisis.

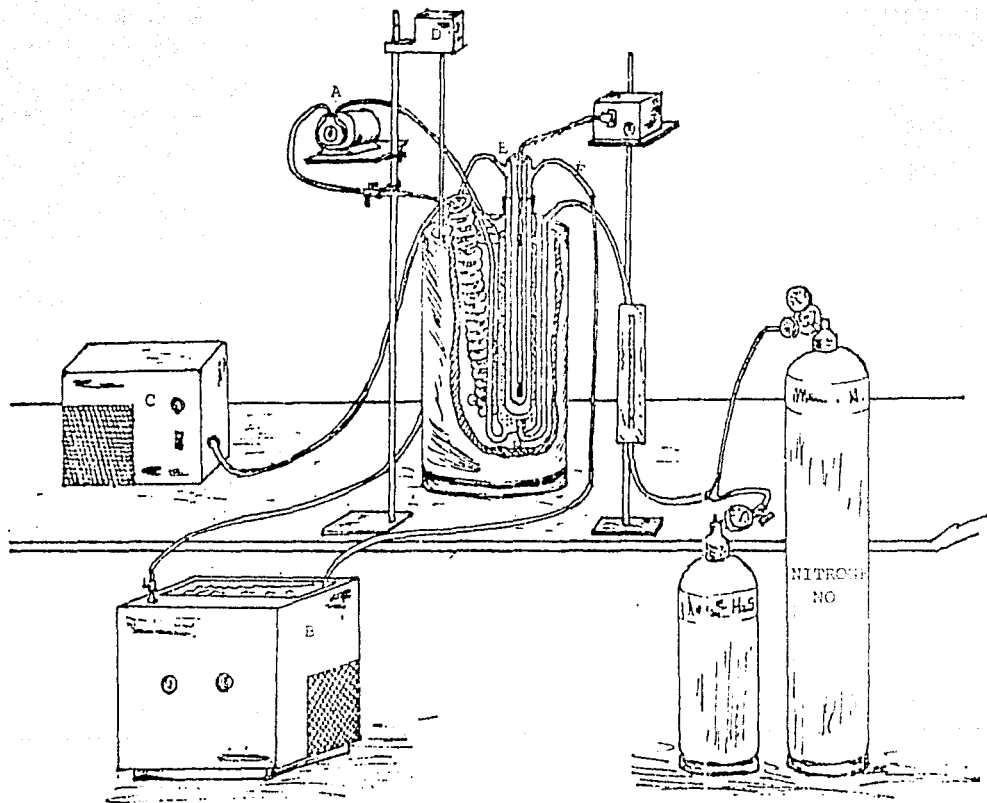


FIG. 7.-EQUIPO UTILIZADO EN EL SISTEMA FOTOQUIMICO.

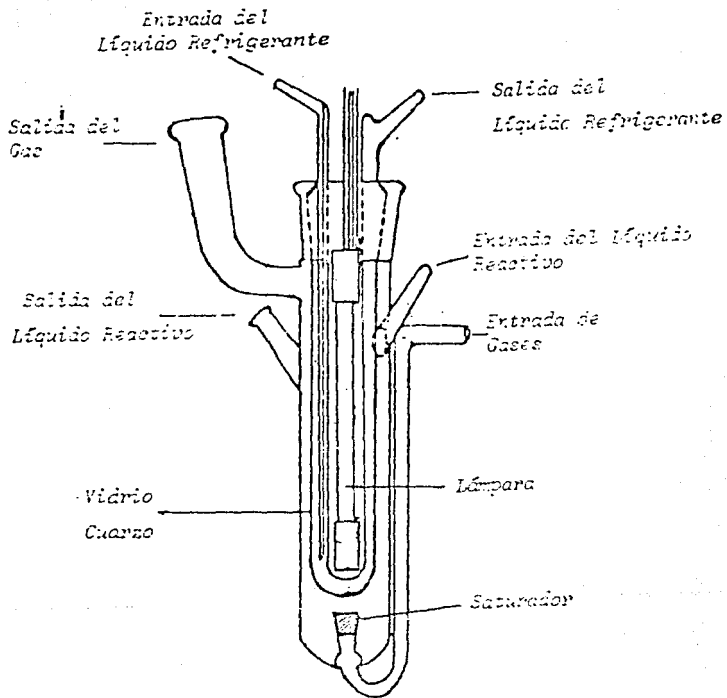


FIGURA 3 .- REACTOR FOTOQUÍMICO

IX. TECNICAS Y EQUIPOS EMPLEADOS PARA EL ANALISIS

El análisis de las muestras contenidas de las pruebas se efectuó en los laboratorios de análisis de la división de Estudios de Pósteros, en el laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Los experimentos de resonancia magnética nuclear se efectuaron en un espectrómetro de 100 MHz de ^1H de 90 Hz.

Los experimentos del infrarrojo se efectuaron en un espectrómetro de NUC 217 B) con cristales de NaCl para las regiones comprendidas entre $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$.

El análisis cuantitativo de reactivos y productos se estimaron por medio de un cromatografía de gases con detector de ionización de flama PERKIN ELMER SIGMA - 3B, utilizando una columna de Silicón 201N : 20/80 - 101 - (hp), 100 - 120 WHPB2, de 40 cm. de largo.

Las condiciones óptimas de operación del aparato para separar los picos en el análisis fueron las siguientes:

- Flujo del gas acarreador	15
- Presión del gas acarreador	25 kpa.
- Presión del aire	200 kpa.
- Presión del Hidrógeno	200 kpa.
- Temperatura del detector	150°C.
- Temperatura del inyector	150°C.
- Atenuación en el detector	5

Las condiciones del programa de temperaturas para realizar la separación de los compuestos en la mezcla reactiva fueron:

- Temperatura inicial	65°C.
- Tiempo inicial	12 min.
- Incremento de temperatura	35°C/min.
- Temperatura final	100°C.
- Tiempo final	10 min.

Se utilizó metanol como gas acarreador.

Una serie de 701 sistemas de análisis efectuado puede verse en las siguientes figuras como se analizaron las muestras contenidas de la prueba tipo 7 del sistema retailítico.

Las figuras 9A y 9B muestran un análisis cromatográfico de la formación de los picos que caracterizan la presencia del producto. Los espectros de infrarrojo se muestran en las figuras 10A a 10F. Las figuras 11A y 11B muestran los espectros de resonancia magnética nuclear de los patrones de tetramero de propileno y del terdodecil mercaptano respectivamente, y las figuras 11C a 11H muestran los análisis de RMN de la formación del terdodecil mercaptano. El análisis de gases que se puede ver en las figuras 12A a 12G se realizó en base a los picos principales del cromatograma de la figura 12A.

Este sistema fue utilizado para analizar las diferentes pruebas efectuadas tanto en el sistema fotoquímico como en el catalítico.

El análisis por cromatografía de gases de las muestras extraídas, como se puede ver en las figuras 9C al 9N los picos correspondientes al tetramero de propileno van desapareciendo para formar los picos que caracterizan al terdodecil mercaptano, estos fueron comparados con el cromatograma patrón del terdodecil mercaptano.

En el análisis de espectroscopia infrarrojo que se muestra en las figuras 10A al 10F, se aprecia la formación del pico en la banda de 2550 a 2650 cm^{-1} (61) que revela la presencia del ion sulfhidrilo en la molécula analizada, así como la formación del pico en la banda de 1150 cm^{-1} que manifiesta la presencia del azufre en la molécula del mercaptano.

En los análisis de resonancia magnética nuclear el texto (62) manifiesta que el ion sulfhidrilo aparece en el rango de 1.2 a 1.6 ppm (8); en los análisis realizados que se muestran en las figuras 11A al 11F, se puede apreciar la formación del pico en el rango de 1.3 ppm (8), lo que manifiesta la formación del terdodecil mercaptano.

Los espectros de análisis de gases presentados en las figuras 12A a 12G fueron analizados en función de los picos más importantes del cromatograma de la figura 12A. Las primeras tres figuras 12B, 12C y 12D muestran la existencia de tetramero de propileno en la muestra de reacción y las siguientes figuras 12E, 12F, 12G muestran la existencia del producto por la presencia del pesa molecular de 3000 en el análisis de gases. Por tanto, de el producto que se forma es el terdodecil mercaptano con un peso molecular de 300 unidades.

FIG. 9A.-CROMATOGRAMA DEL
TETRAMERO DE PROPILENO.

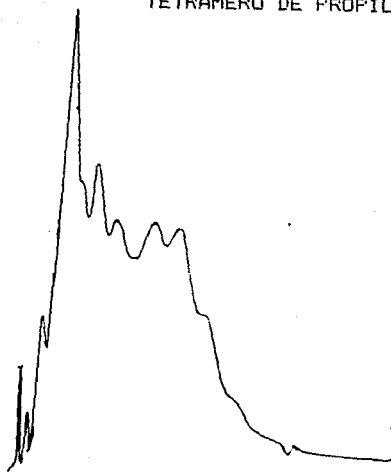


FIG. 9B.-CROMATOGRAMA DEL
TERDODECIL MERCAPTANO.

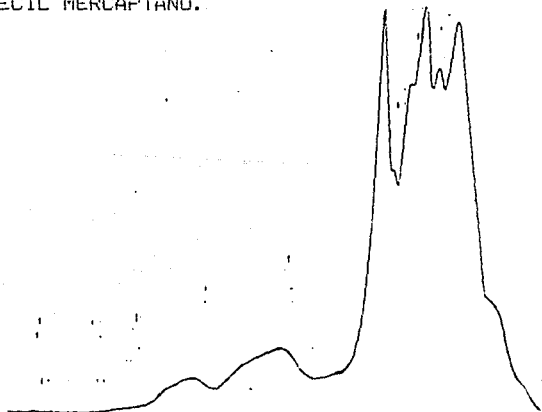


FIG. 9C. - CROMATOGRAMA DE LA
FORMACION DEL TERD. MERCAP.
PRUEBA Nro. 5
CAT. RESINA ACIDA
TEMP. DE OP. = 120°C
MUESTRA Nro. 1.
Tiempo de Reac. 2 Hr.

10000
8000
6000
4000
2000
0

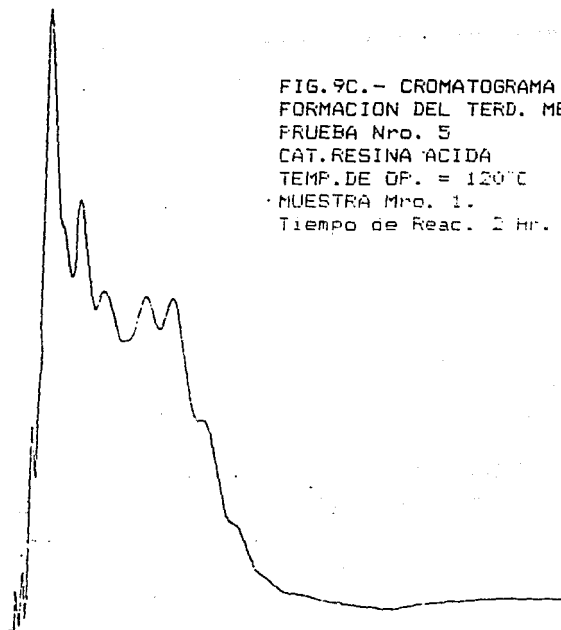


FIG. 9D. - CROMATOGRAMA DE LA
FORMACION DEL TERD. MERCAP.
PRUEBA Nro. 5
CAT. RESINA ACIDA
TEMP. DE OP. = 120°C
MUESTRA Nro. 1.
Tiempo de Reac. 4 Hr.

10000
8000
6000
4000
2000
0

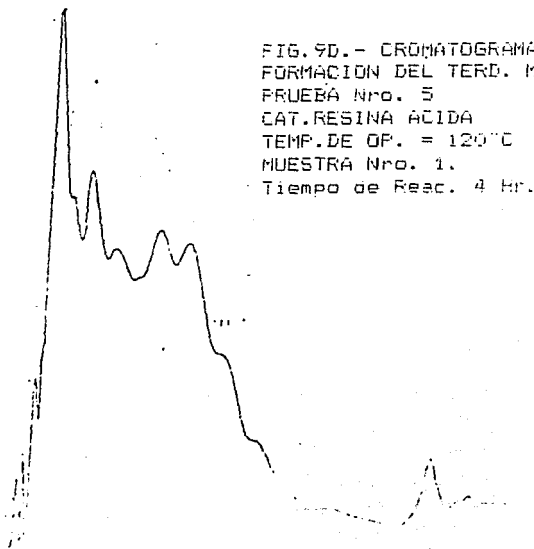


FIG. 9E. - CROMATOGRAMA DE LA
FORMACION DEL TERD. MERCAP.
PRUEBA Nro. 5
CAT. RESINA ACIDA
TEMP. DE OF. = 120°C
MUESTRA Nro. 3.
Tiempo de Reac. 6 Hr.

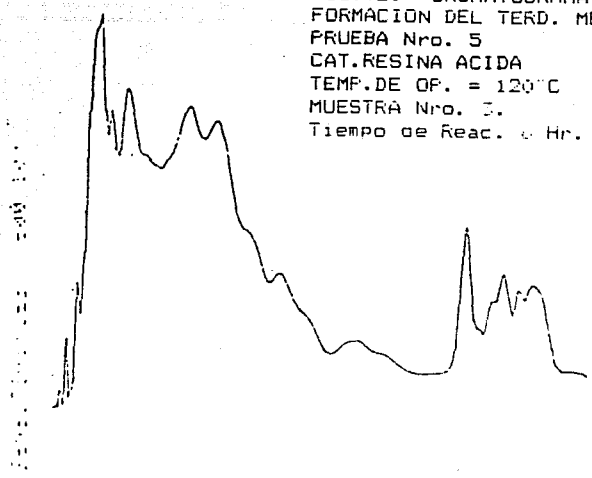


FIG. 9F. - CROMAT. DE LA
FORMACION DEL TERD. MERCAP.
PRUEBA Nro. 5
CAT. RESINA ACIDA
TEMP. DE OF. = 120°C
MUESTRA Nro. 4.
Tiempo Reac. 8 Hr.

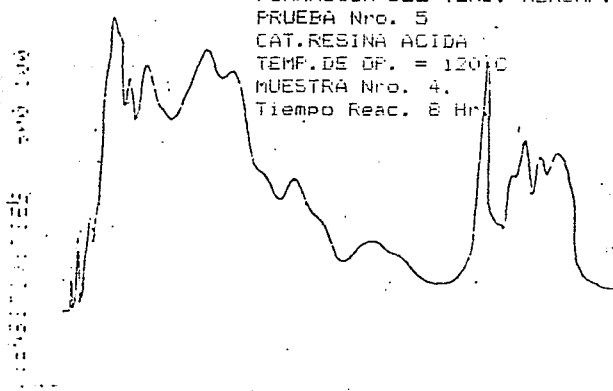


FIG. 9G. - CROMAT. DE LA
FORMACION DEL TERD. MERCAP.
PRUEBA Nro. 5
CAT. RESINA ACIDA
TEMP. DE OF. = 120°C
MUESTRA Nro. 5.
Tiempo Reac. 20 Hr.

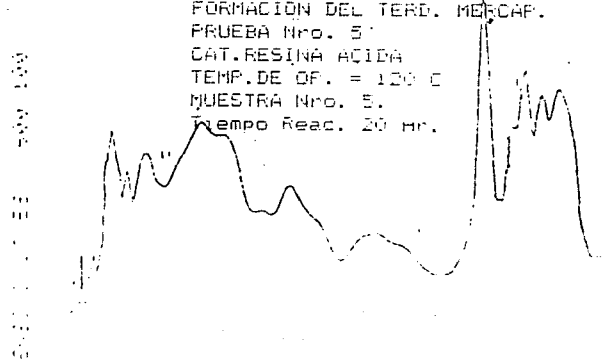


FIG. 9H.-CROMATOGRAMA DE LA
FORMACION DEL TERD. MERCAP.
PRUEBA Nro. 5
CAT. RESINA ACIDA
TEMP. DE OP. = 120°C
MUESTRA Nro. 75.
Tiempo Reac. 26 Hr.

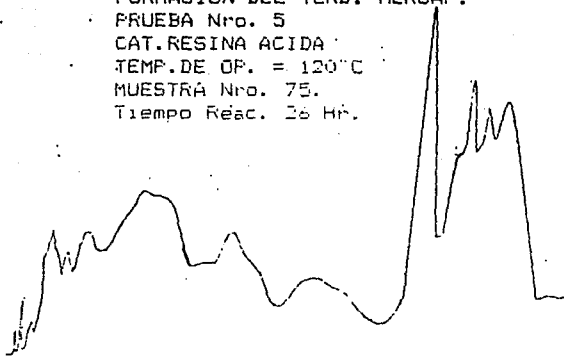


FIG. 9I.-CROMATOGRAMA DE LA
FORMACION DEL TERD. MERCAP.
PRUEBA Nro. 5
CAT. RESINA ACIDA
TEMP. DE OP. = 120°C
MUESTRA Nro. 9.
Tiempo Reac. 30 Hr.

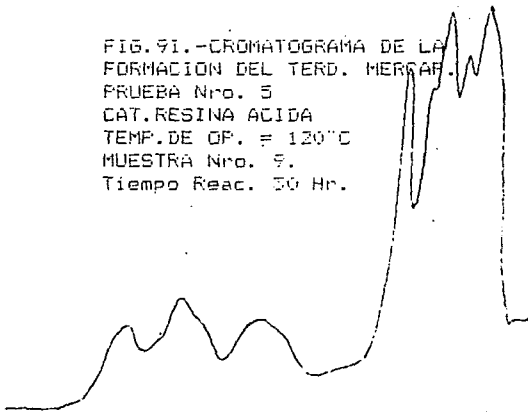


FIG. 9J.- CROMATOGRAMA DE LA
FORMACION DEL TERD. MERCAP.
PRUEBA Nro. 5
CAT. RESINA ACIDA
TEMP. DE OP. = 120°C
MUESTRA Nro. 10.
Tiempo Reac. 44 Hr.

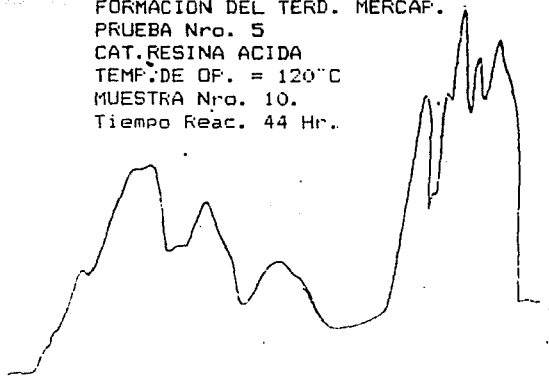


FIG. 9K. CROMATOGRAMA DE LA
FORMACION DEL TERD. MERCAP.
PRUEBA Nro. 5
CAT. RESINA ACIDA
TEMP. DE OP. = 120°C
MUESTRA Nro. 11.
Tiempo Reac. 46 Hr.

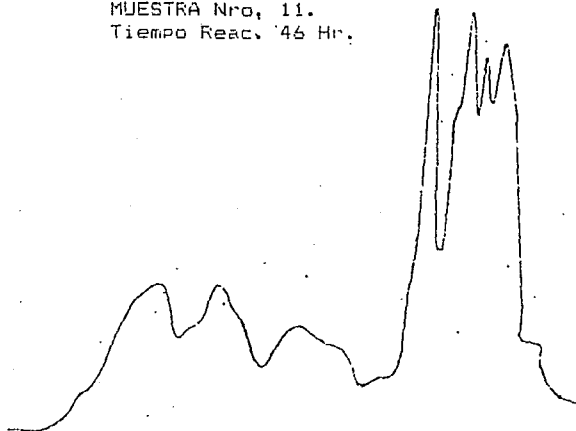
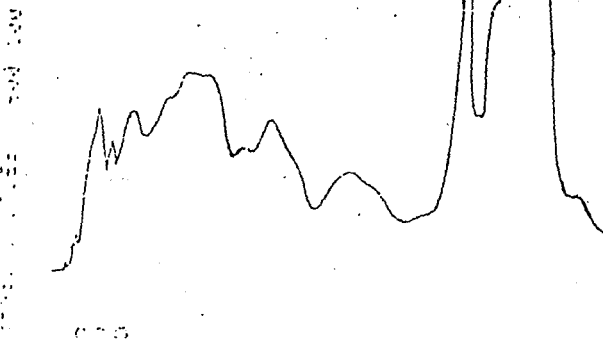
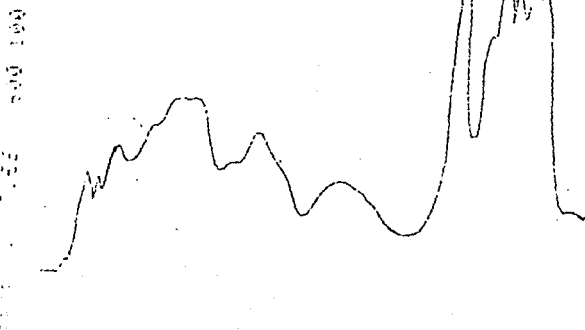


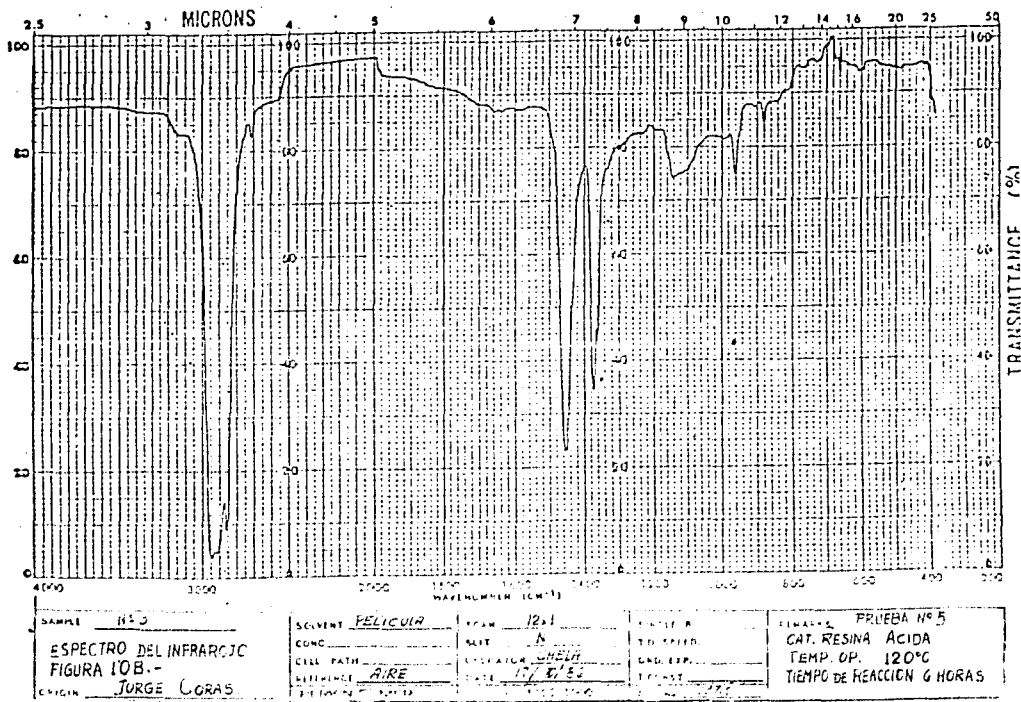
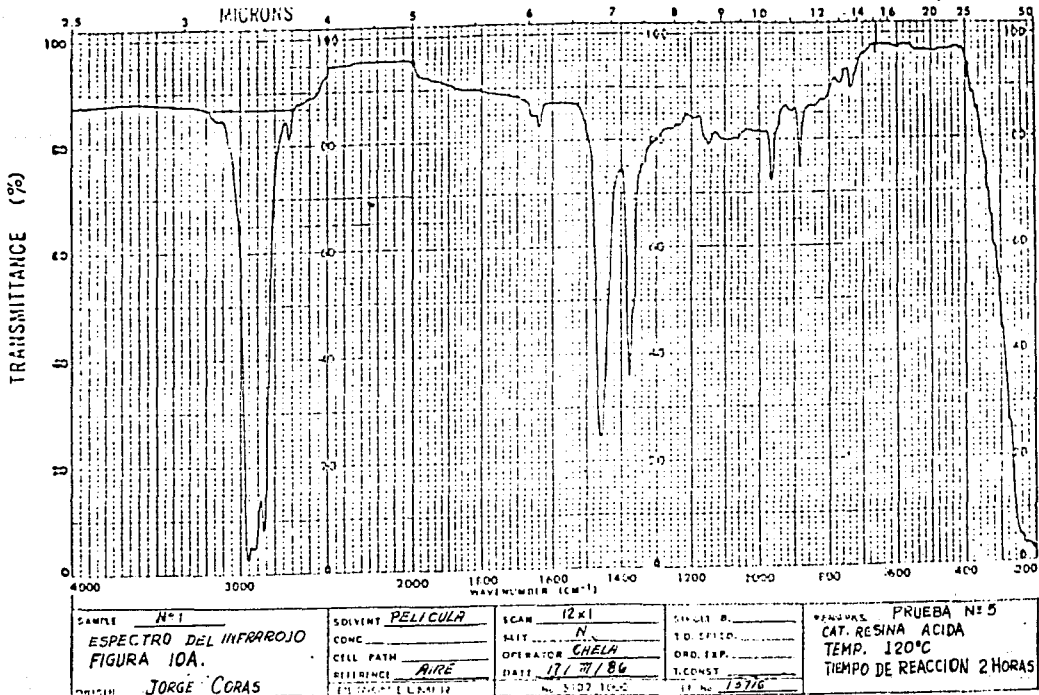
FIG. 9L.- CROMATOGRAMA DE LA
FORMACION DEL TERD. MERCAP.
PRUEBA Nro. 5
CAT. RESINA ACIDA
TEMP. DE OP. = 120°C
MUESTRA Nro. 12.
Tiempo Reac. 48 Hr.

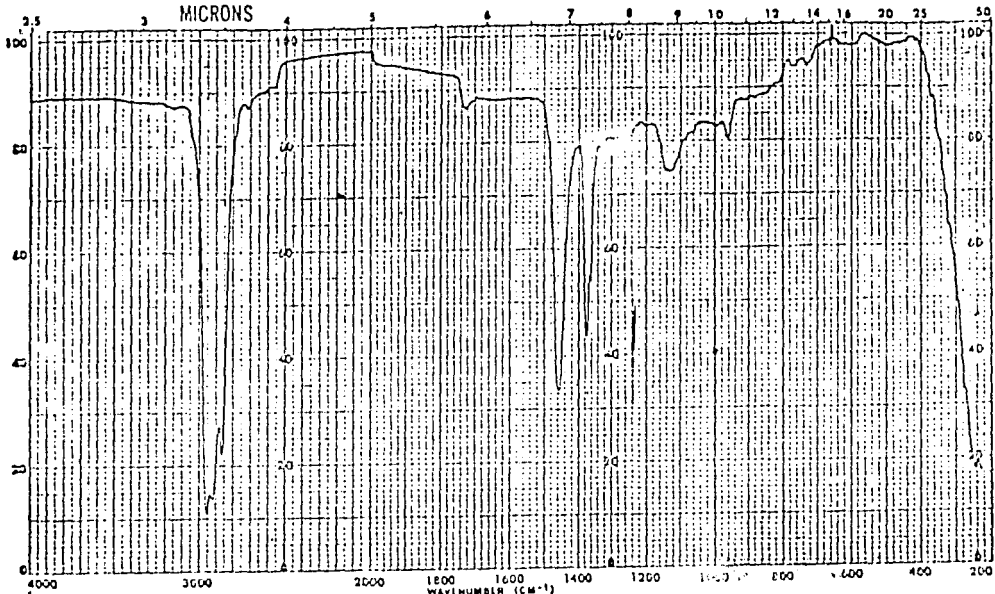


0.25

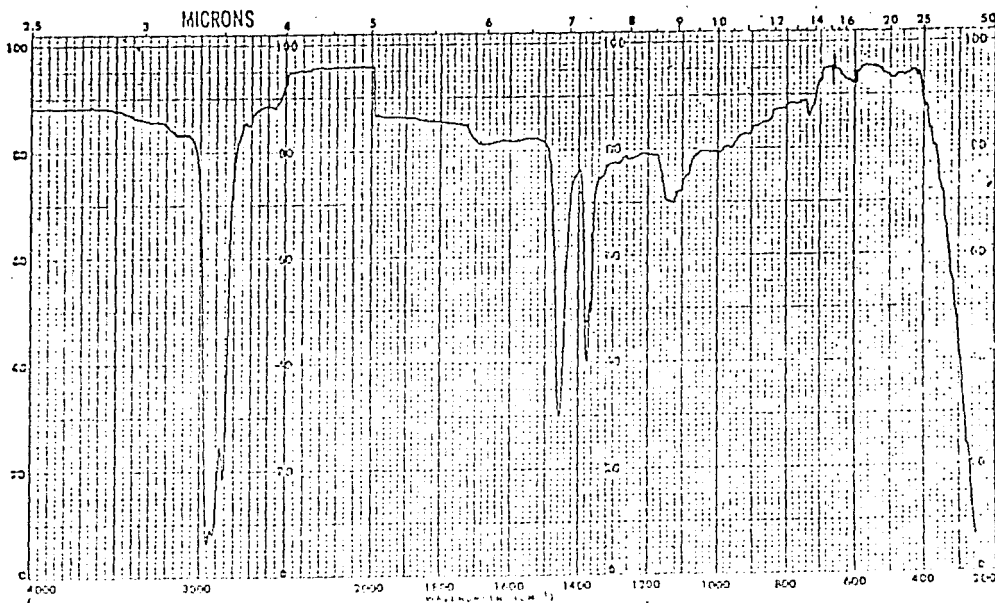
FIG. 9M.- CROMATOGRAMA DE LA
FORMACION DEL TERD. MERCAP.
PRUEBA Nro. 5
CAT. RESINA ACIDA
TEMP. DE OP. = 120°C
MUESTRA Nro. 13.
Tiempo Reac. 54 Hr.



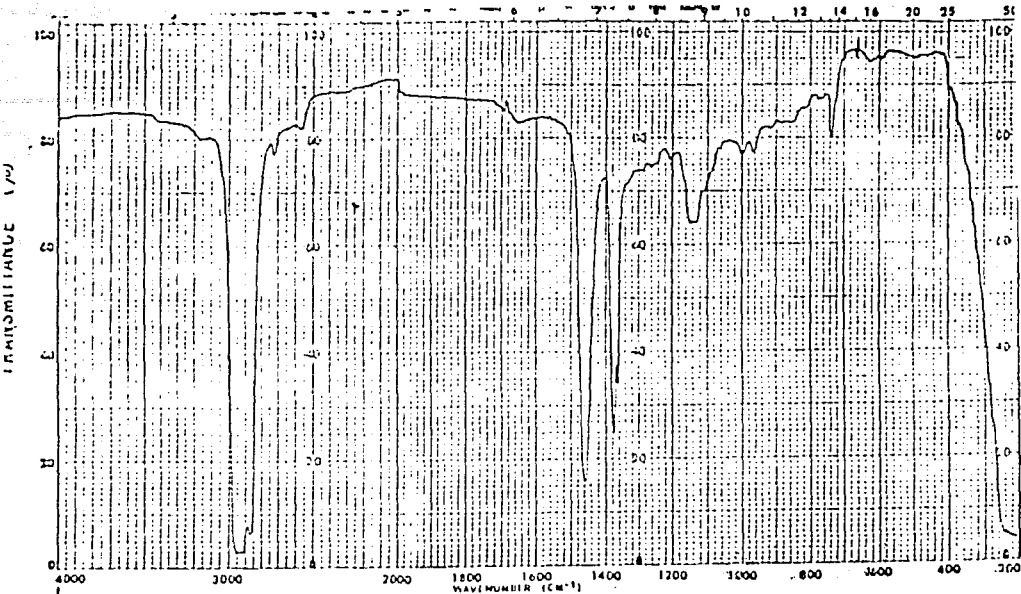




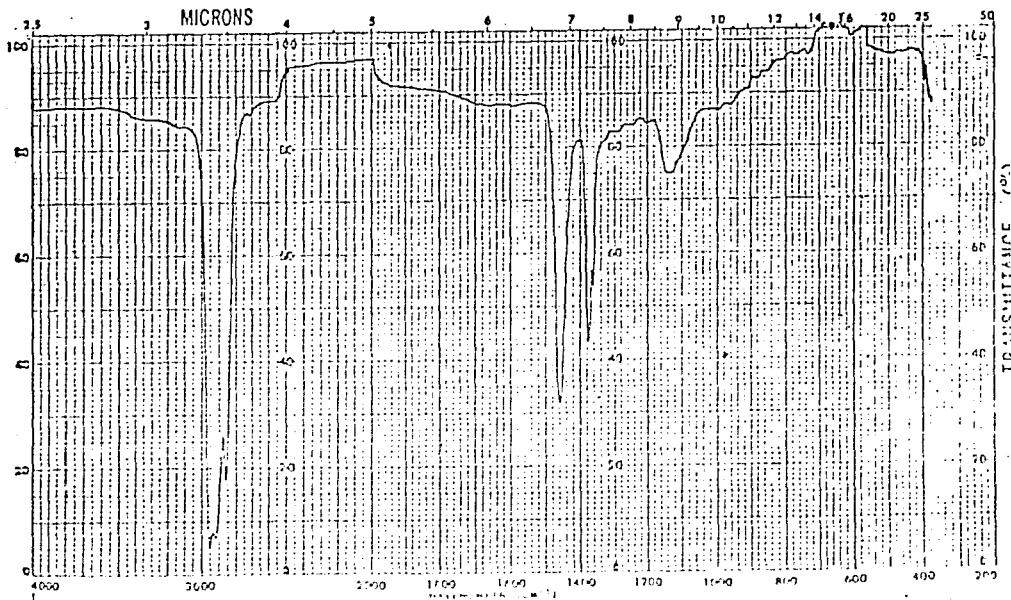
SAMPLE N° 5	SOLVENT PELUCOLA	SCAN 12x1	SERIAL N°	WAVELENGTH PRUEBA N° 5
ESPECTRO DE INFRAROJO	CONC.	SLIT N	T.D. SENS.	CAT. RESINA ACIDA
FIGURA 10C.-	CELL PATH	OPERATOR CHELA	ORD. EXP.	TEMP. OP. 120°C
ORIGIN JORGE CORAS	REFERENCE AIRE	DATE 17/11/66	T.CONST.	TIEMPO DE REACCION 20 HORAS
	PREPARED BY MEFR	No. 5107-1000	f. No. 12716	



SAMPLE N° 5	SOLVENT PELUCOLA	SCAN 12x1	SERIAL N°	WAVELENGTH PRUEBA N° 5
ESPECTRO DEL INFRAROJO	CONC.	SLIT N	T.D. SENS.	CAT. RESINA ACIDA
FIGURA 10D.-	CELL PATH	OPERATOR CHELA	ORD. EXP.	TEMP. OP. 120°C
ORIGIN JORGE CORAS	REFERENCE AIRE	DATE 17/11/66	T.CONST.	TIEMPO DE REACCION 30 HORAS
	PREPARED BY MEFR	No. 5107-1000	f. No. 12716	

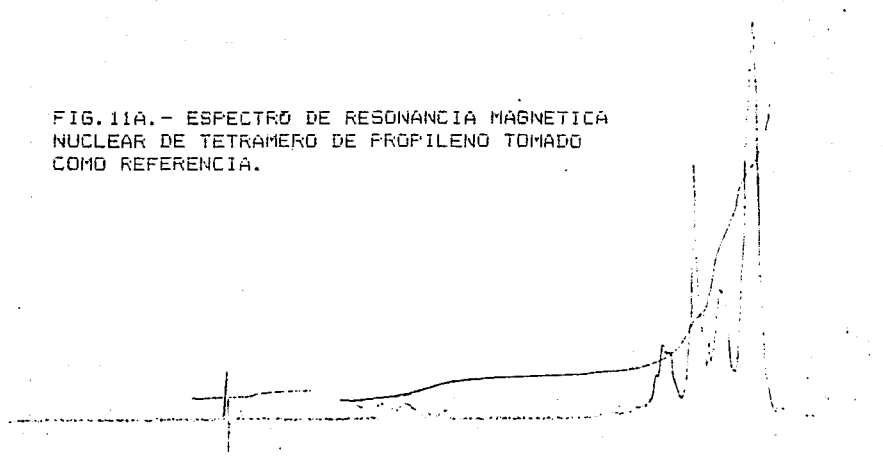


SAMPLE. <u>H'H</u>	SOLVENT <u>PELICULA</u>	SCAN <u>12 x 1</u>	SAMPLE NO. _____	REMARKS <u>PRUEBA N° 5</u>
<u>ESPECTRO DE INFRAROJO</u>	CONC. _____	CELL <u>N</u>	NO. SAMPLED. _____	<u>CAT. RESINA ACIDA</u>
<u>FIGURA 10 E.</u>	CELL PATHLEN. _____	WAVELENGTH <u>CHELA</u>	DATE <u>17/ III / 66</u>	<u>TEMP. OP. 120°C</u>
ORIGIN <u>JORGE CORAS</u>	DIFFERENCE <u>AIRE</u>	NO. <u>177 # 186</u>	LAB. NO. <u>13716</u>	<u>TIEMPO DE REACCION 46 HORAS</u>



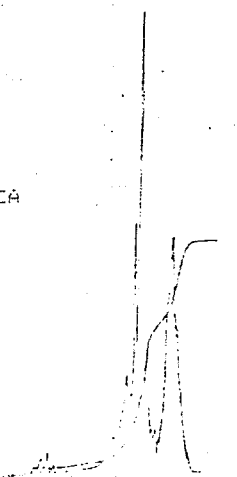
SAMPLE. <u>H'H</u>	SOLVENT <u>PELICULA</u>	SCAN <u>12 x 1</u>	SAMPLE NO. _____	REMARKS <u>PRUEBA N° 5</u>
<u>ESPECTRO DE INFRAROJO</u>	CONC. _____	CELL <u>N</u>	NO. SAMPLED. _____	<u>CAT. RESINA ACIDA</u>
<u>FIGURA 10 F.</u>	CELL PATHLEN. _____	WAVELENGTH <u>CHELA</u>	DATE <u>17/ III / 66</u>	<u>TEMP. OP. 120°C</u>
ORIGIN <u>JORGE CORAS</u>	DIFFERENCE <u>AIRE</u>	NO. <u>177 # 186</u>	LAB. NO. <u>13716</u>	<u>TIEMPO DE REACCION 46 HRS.</u>

FIG. 11A.- ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE TETRAMERO DE PROPILENO TOMADO COMO REFERENCIA.



ppm(δ)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
SPECTRAL AMPL	3000										
SWEEP TIME	5	min	SAMPLE	—	REMARKS					OSCILLATOR	TUNA
FILTER	0-1	SEC	SWEEP WIDTH	—	ppm/Hz	NUCLEUS	H	TETRAMERO DE PROPILENO		DATE	5-4-55
RF POWER	0.5	mg	END OF SWEEP	—	ppm/Hz	SOLVENT	CCl ₄	RCH=CH-R		SPECTRUM NO	

FIG. 11B.- ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE TERDODECIL MERCAPTANO TOMADO COMO REFERENCIA.

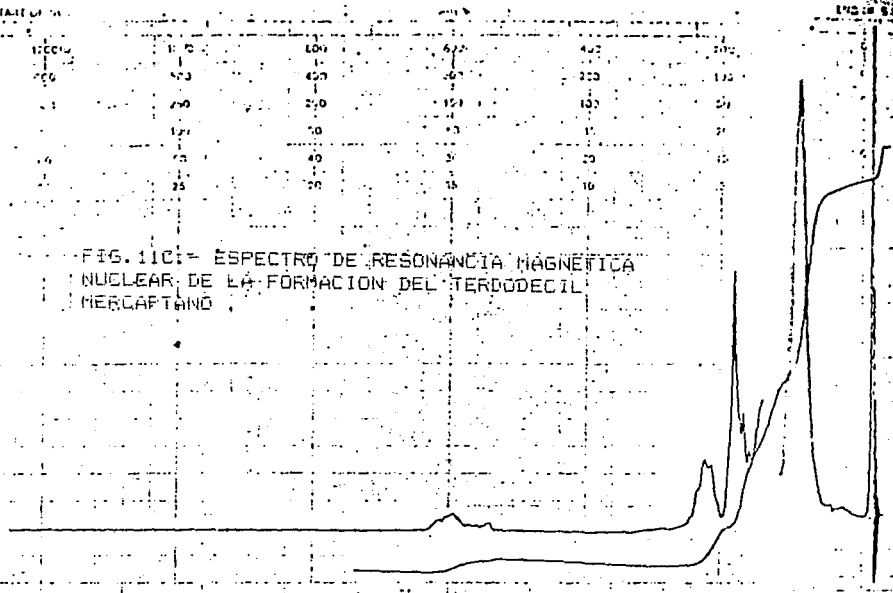


Perkin Instrument

Perkin Instrument

Chemical Shift (ppm)	Integration	Area	Height	Width	Volume
1.0	100	100	100	100	100
1.5	200	200	200	200	200
2.0	300	300	300	300	300
2.5	400	400	400	400	400
3.0	500	500	500	500	500
3.5	600	600	600	600	600
4.0	700	700	700	700	700
4.5	800	800	800	800	800
5.0	900	900	900	900	900
5.5	1000	1000	1000	1000	1000

FIG. 110 - ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE LA FORMACION DEL TERDODECIL MERCAPTANO

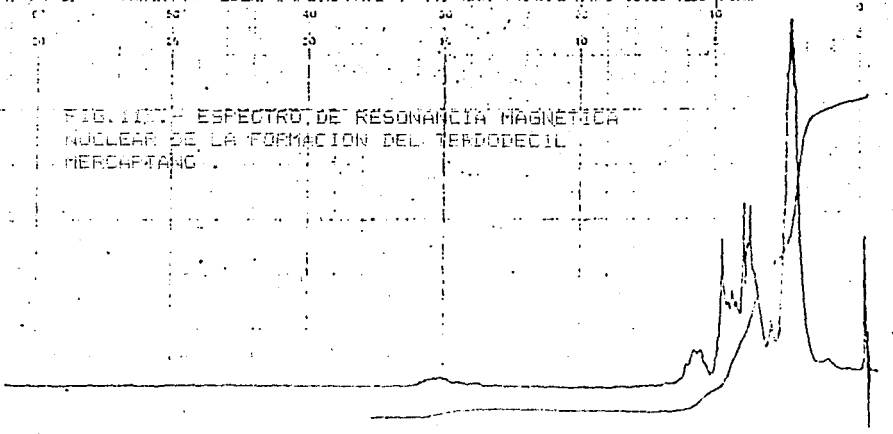


OFF FROM AMPL. _____ SWEEP TIME 5 min SAMPLE _____
 FILTER 0.1 SEC SWEEP WIDTH 10 ppm-GAUSS PULSES _____
 RI POWER 0.5 WGS END OF SWEEP _____ SOLVENT CCl₄ ESPECTRO DE RMN
 PROEBANIS CAT. RESINA ACIDA TEMP. 120°C NUESTRA N°1
 TIEMPO DE REACCION 2 HORAS

TINA
-IV-86

START IN SWEEP	STOP IN SWEEP	AREA	HEIGHT	WIDTH	VOLUME
25ppm	125ppm	1000	100	100	100
10ppm	50	500	500	500	500
5ppm	500	200	200	200	200
2ppm	50	100	100	100	100
1ppm	50	40	40	40	40
0.5ppm	50	20	20	20	20

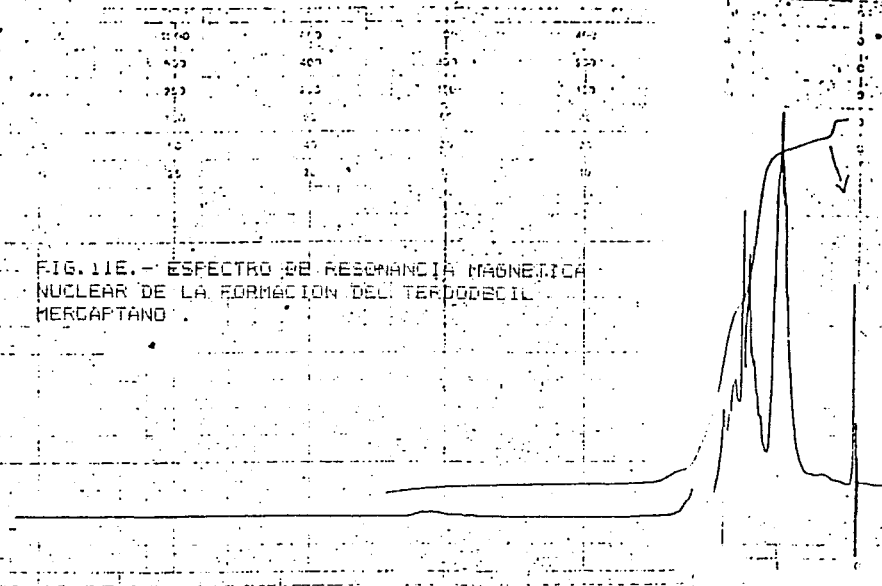
FIG. 110 - ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE LA FORMACION DEL TERDODECIL MERCAPTANO



TINA

Varian Instruments

FIG. 11E. -- ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE LA FORMACION DEL TERDODECIL MERCAPTANO.



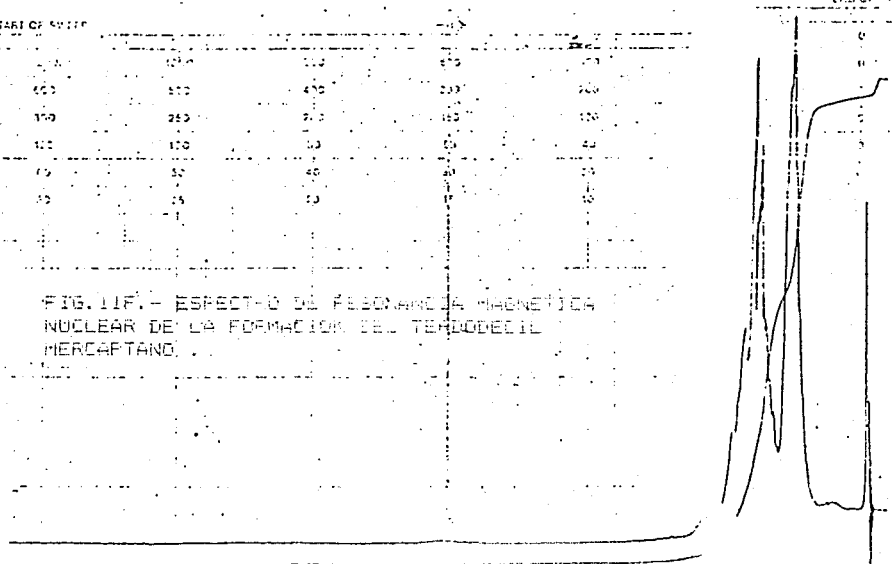
PULSOS POR MANEJO: 5
 FILTER: 0.1 SEC
 SWEEP RATE: 5
 SWEEP WIDTH: 10
 REF POWER: 0.5
 END OF EXPER.:
 SAMPLE: CCL4
 REACTIVO: H2S
 ESPECTRO DE RMN
 PRUEBA N° 3
 CAT. RESINA ACIDA
 TEMP. 120°C
 PLASTA N° 5
 TIEMPO DE REACCION 2 HORAS

OPERADOR: TINA
 DATE: 16-IV-66
 ESPECTRO N.º:

START OF SWEEP

250 p.p.m.	100	100	100	100	100
100 p.p.m.	50	50	50	50	50
50 p.p.m.	25	25	25	25	25
0 p.p.m.	0	0	0	0	0

FIG. 11F. -- ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE LA FORMACION DEL TERDODECIL MERCAPTANO.



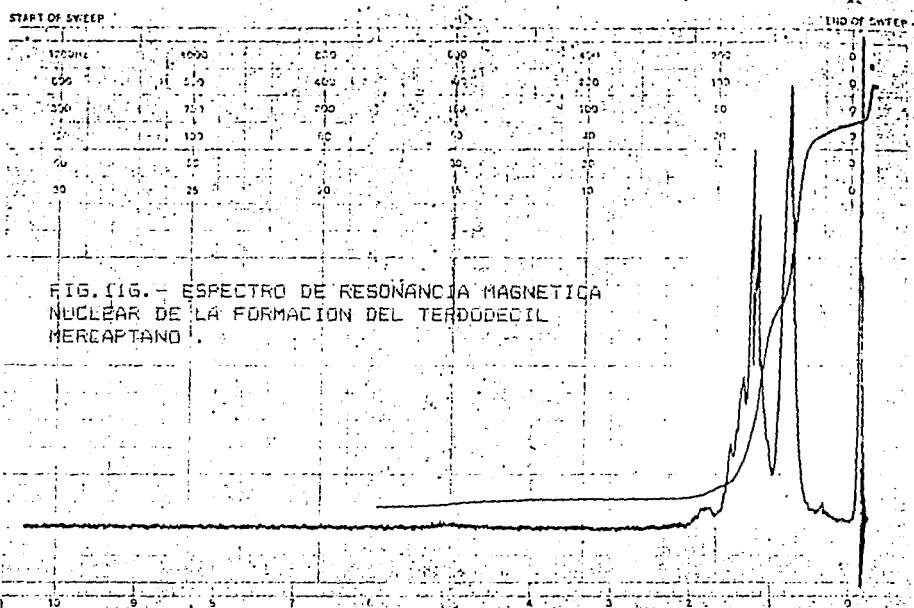


FIG. 11G. - ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE LA FORMACION DEL TERDODECIL MERCAPTANO.

SPECTRUM AMPL. _____ SWEEP TIME 5 sec. SOLVENT CCl₄

FILTER 0.1 sec. SWEEP WIDTH 10 ppm. REMAINS PRUEBA N° 5 OPERATOR TINA

RF POWER 0.5 mW. END OF SWEEP _____ DATE 26-IV-86

TEMP. 100°C MUESTRA N° 11 TIEMPO DE REAC. 46 Hr.

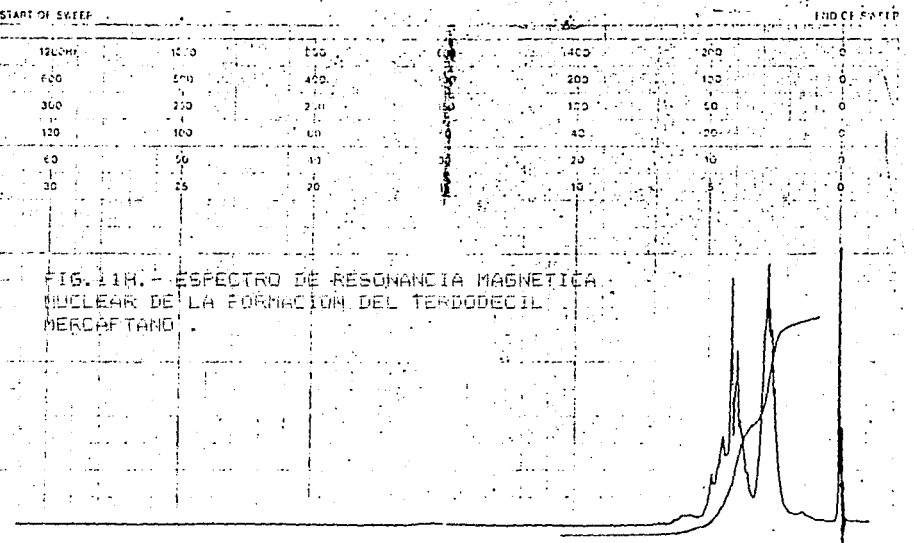


FIG. 11H. - ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE LA FORMACION DEL TERDODECIL MERCAPTANO.

SPECTRUM AMPL. _____ SWEEP TIME 5 sec. SOLVENT CCl₄

FILTER 0.1 sec. SWEEP WIDTH 10 ppm. REMAINS PRUEBA N° 5 OPERATOR TINA

RF POWER 0.5 mW. END OF SWEEP _____ DATE 26-IV-86

TEMP. 100°C MUESTRA N° 11 TIEMPO DE REAC. 46 Hr.

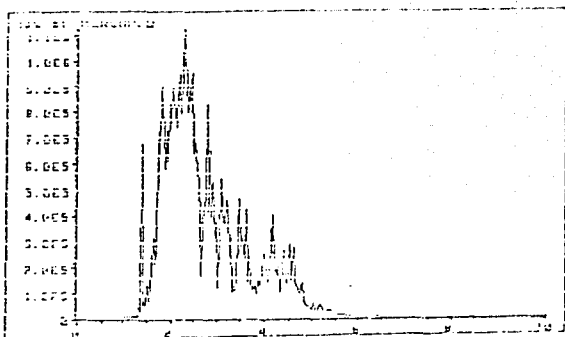
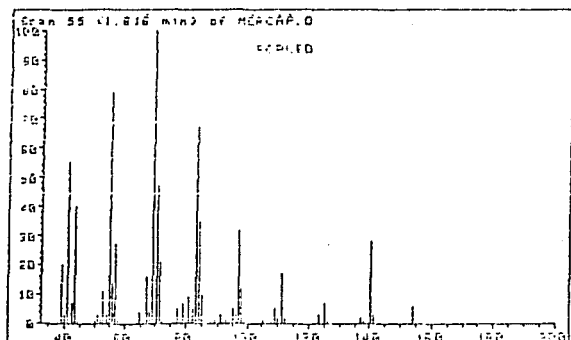


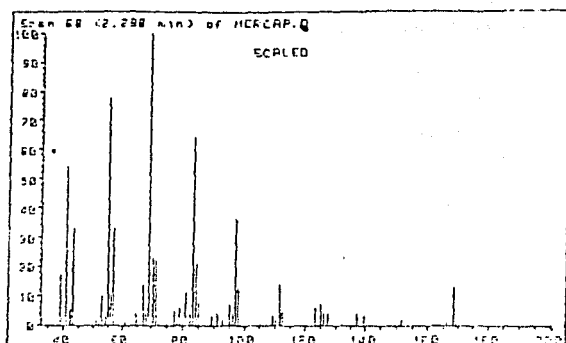
FIG. 12A.- CROMATOGRAMA TOMADA COMO REFERENCIA PARA EL ANALISIS DE MASAS. MUESTRA Nro. 14 DE LA PRUEBA Nro. 5 CON UN TIEMPO DE REACCION DE 66 HORAS RELIZADA CON RESINA ACIDA COMO CATALIZADOR.



Scan 55 (1.816 min) of MERCAP.D
MEZCLA DE MERCAPTANOS

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
39.00	20	57.05	27	91.05	9	105.05	1
40.00	3	58.05	1	92.05	5	106.05	5
41.00	55	59.05	4	93.05	67	107.05	2
42.00	7	60.05	1	94.05	35	108.05	17
43.00	40	61.05	16	95.05	10	109.05	2
44.00	1	62.05	4	96.05	1	110.05	3
50.00	1	63.05	100	97.05	3	111.05	7
50.05	3	64.05	47	98.05	1	112.05	1
51.05	2	65.05	21	99.05	5	113.05	2
52.05	11	66.05	1	100.05	3	114.05	1
53.05	3	67.05	5	101.05	22	115.05	10
54.05	29	68.05	1	102.05	12	116.05	3
55.05	14	69.05	7	103.05	1	117.05	5

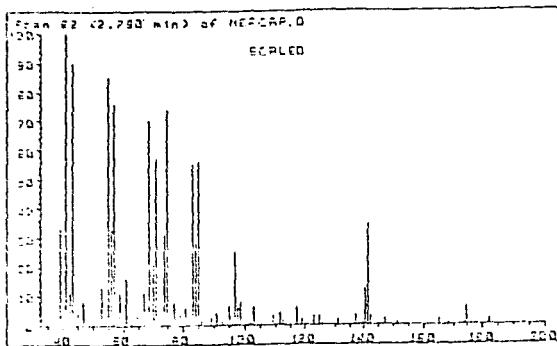
FIG. 12B.-ESPECTRO DE MASA DEL PICO (1) DE LA FIG. 12A DONDE SE PUEDE VER LA EXISTENCIA DE n-DECENO (p.m. 140.2). PRUEBA Nro. 5 REALIZADO CON RESINA ACIDA COMO CATALIZADOR.



Scan 68 (2.298 min) of MERCAP.D
MEZCLA DE MERCAPTANOS

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
39.00	17	62.95	1	92.95	4	110.05	2
40.00	3	64.95	4	94.95	64	111.05	14
41.00	54	65.95	1	96.95	31	112.05	5
42.00	5	66.95	14	98.95	9	123.95	6
43.00	33	68.95	4	99.95	3	124.20	1
44.00	1	69.95	100	91.95	4	125.20	7
50.95	2	70.95	23	93.95	2	126.20	4
51.95	1	71.95	22	95.95	7	127.20	4
52.95	10	72.95	1	96.95	4	129.20	4
54.95	3	74.95	1	97.95	36	139.20	3
54.95	78	75.95	5	98.95	13	151.15	2
55.95	11	77.95	1	99.95	1	155.15	1
58.95	33	78.95	9	100.95	1	159.15	13
57.95	1	79.95	1	101.95	1	163.15	1
59.95	1	81.95	11	102.95	3		

FIG. 100.-ESPECTRO DE MASA DEL PICO (C) DE LA FIG. 174 DONDE SE PUEDE VER LA EXISTENCIA DE TETRAMERO DE PROPILENO (m/z. 162, 15). PRUEBA HECHA REALIZADO CON RESINA ACIDA COMO CATALIZADOR.



Scan 92 (2.793 min) of MERCAP.D
MEICLA DE MERCAPTANOS

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
39.00	1	59.95	1	92.05	4	111.05	4
39.00	33	60.95	16	93.05	95	112.05	2
43.00	5	62.95	1	94.05	29	117.05	6
41.00	100	64.95	3	95.05	95	119.05	2
42.00	11	65.95	1	96.05	3	123.05	3
43.00	90	66.95	11	95.95	1	125.00	3
44.00	3	69.05	3	99.95	3	126.05	1
45.00	4	68.05	70	91.05	4	131.05	2
47.00	9	70.05	21	93.05	1	137.00	3
50.00	1	71.05	57	95.05	7	139.00	1
60.95	2	72.05	2	96.05	1	140.00	12
62.05	1	73.05	1	97.05	26	141.00	14
62.05	13	75.05	31	99.05	6	143.00	2
63.05	3	76.05	24	99.05	3	143.00	2
64.05	3	78.05	4	102.05	1	143.05	1
65.05	33	76.95	9	104.05	6	145.15	2
66.95	76	77.95	1	105.05	1	146.15	1
67.05	6	78.05	4	107.05	3	148.15	6
68.05	11	81.05	6	107.05	1	148.15	2

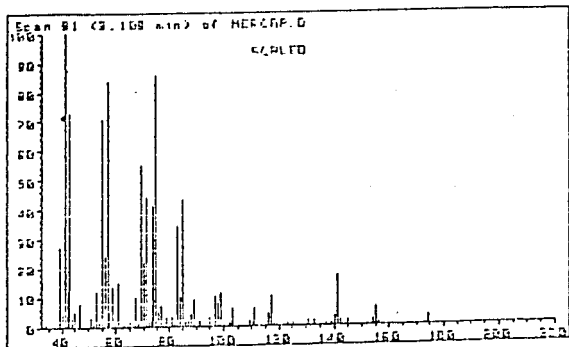
FIG. 104.- ESPECTRO DE MASAS DEL PICO A 2.793 MIN.

CON LA ESCALA DE ABUNDANCIA EN LA ESCALA DE LA DERECHA.

CON LA ESCALA DE ABUNDANCIA EN LA ESCALA DE LA IZQUIERDA.

CON LA ESCALA DE ABUNDANCIA EN LA ESCALA DE LA DERECHA.

CON LA ESCALA DE ABUNDANCIA EN LA ESCALA DE LA IZQUIERDA.



Scan 91 (3.109 min) of MERCAP.D
 MEZCLA DE MERCAPTANOS

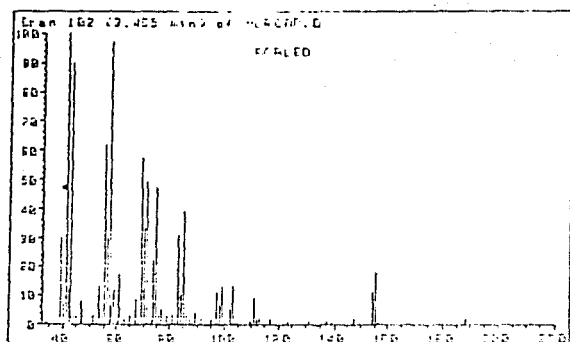
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
33.00	1	60.05	15	94.05	10	116.05	4
39.00	27	62.95	1	95.05	43	117.05	10
40.00	5	64.95	2	96.05	2	117.95	1
41.00	100	66.05	1	96.95	2	118.95	1
42.00	12	66.95	10	97.95	4	119.05	1
43.00	73	68.00	2	98.95	9	120.00	1
44.00	3	69.05	55	91.05	2	121.05	2
45.00	5	70.05	22	95.05	3	133.05	2
47.00	9	71.05	44	97.05	10	137.05	1
50.95	3	72.05	2	99.05	8	139.00	1
51.95	1	73.95	2	99.95	11	140.00	3
53.95	12	75.05	41	100.05	1	141.00	17
55.95	3	74.05	95	101.95	1	142.00	2
54.95	71	75.95	5	103.95	6	145.05	2
55.95	24	76.95	7	109.05	2	154.15	2
56.95	54	79.05	3	110.00	1	155.15	5
57.95	5	81.05	3	111.05	5	156.15	1
58.95	14	82.00	2	112.05	1	174.15	3
59.95	1	83.05	34				

FIG. DE. ESPECTRO DE MASA DEL TIOO (A) DE LA FIG. 12A

DE LA FIG. 12A (B) DE LA FIG. 12A (C) DE LA FIG. 12A (D) DE LA FIG. 12A

DE LA FIG. 12A (E) DE LA FIG. 12A (F) DE LA FIG. 12A (G) DE LA FIG. 12A

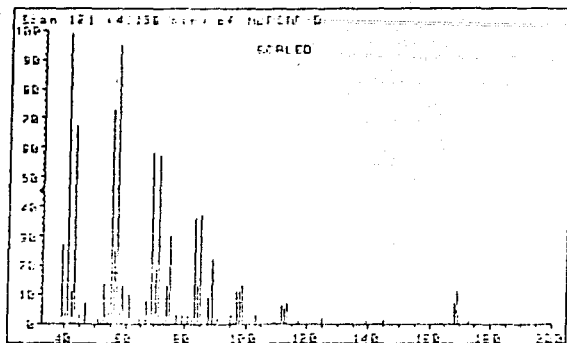
DE LA FIG. 12A (H) DE LA FIG. 12A (I) DE LA FIG. 12A (J) DE LA FIG. 12A



Scan 102 (3.495 min) of MERCAP.D
MEZCLA DE MERCAPTANOS

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
24.15	1	57.95	5	91.05	3	162.95	13
35.00	1	59.95	12	92.05	2	164.05	1
38.00	1	60.05	1	93.05	31	164.95	1
39.00	30	60.95	17	94.05	10	166.05	1
40.00	7	62.95	2	95.05	29	169.95	1
41.00	100	64.95	3	96.05	3	111.05	9
42.00	12	65.95	9	96.95	2	112.05	2
43.00	90	68.05	2	97.95	1	113.05	2
44.00	3	69.95	57	98.05	4	117.05	2
45.00	3	70.05	23	91.05	2	123.05	1
46.90	8	71.05	49	95.05	2	131.05	1
50.95	3	72.05	3	96.05	1	137.05	1
51.95	1	72.95	1	97.05	11	138.05	1
57.95	13	73.95	22	98.05	7	147.05	2
58.95	3	74.05	47	99.05	13	154.05	11
64.95	62	75.95	3	100.05	1	155.05	13
65.95	31	76.05	5	100.95	1	156.05	2
66.95	97	77.05	3	102.05	5	158.05	2

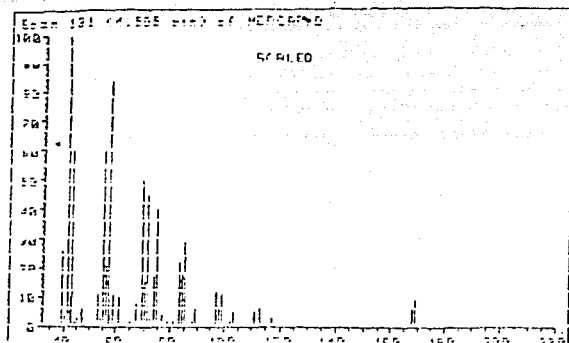
FIG. 12F-ESPECTRO DE MASA DEL PICO 15 DE LA FIG. 12A
DONDE SE PUEDE VER LA EXISTENCIA DE n-UNDECYL MERCAPTANO
(p.m. 186.15). PRUEBA Hecho REALIZADO CON RESINA
ACIDA COMO CATALIZADOR.



Scan 121 (4.158 min) of MERCAP.D
MEZCLA DE MERCAPTANOS

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
34.00	1	57.95	5	79.05	3	99.05	13
39.00	27	58.05	13	81.05	3	103.05	3
40.00	4	59.95	1	82.05	2	108.05	1
41.00	99	60.95	10	83.05	35	110.05	1
42.00	11	64.95	2	84.05	13	111.05	6
43.00	67	66.95	8	86.05	37	112.05	5
44.00	2	68.05	2	88.05	2	113.05	7
45.00	3	69.05	58	89.05	1	117.05	1
47.00	7	70.05	19	87.95	9	125.05	2
53.95	2	71.05	57	88.95	22	139.00	1
51.95	1	72.05	3	90.05	1	145.05	1
52.95	14	72.95	1	91.05	2	158.15	7
53.95	4	73.95	13	95.05	3	159.15	11
54.95	73	74.95	30	96.05	1	170.15	1
56.95	25	75.95	1	97.05	11	173.15	1
58.95	49	76.95	3	98.05	11	182.15	1

FIG. 106-ESPECTRO DE MASA DEL PICO 121 DE LA FIG. 104 DONDE SE PUEDE VER LA EXISTENCIA DE α -TERCIBOYL MERCAPTANO (C₁₀H₁₈S, 154). PRUEBA Heb.E REALIZADO CON RESINA ACIDA COMO CATALIZADOR.



Scan 131 (4.585 min) of MFC0AP.D
MEZCLA DE MERCAPTANOS

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
44.00	1	55.05	04	75.05	2	97.05	12
45.00	1	57.05	4	76.05	4	98.05	7
49.00	26	58.05	11	79.05	2	99.05	11
40.15	4	59.05	1	81.05	2	102.05	2
41.00	100	60.05	10	82.05	1	103.05	5
42.00	10	64.05	2	83.05	22	111.05	5
43.00	61	65.05	8	84.05	19	112.05	1
44.00	2	66.05	3	85.05	29	113.05	6
45.00	3	68.05	00	86.05	1	117.05	3
47.00	6	70.05	16	87.05	1	127.00	1
51.05	1	71.05	49	88.05	2	139.05	1
51.05	1	72.05	3	89.05	2	108.15	6
52.05	11	73.05	1	90.05	1	109.15	9
53.05	3	74.05	17	91.05	1	121.15	1
54.05	61	74.05	20	92.05	1	102.15	1

FIG.12H-ESPECTRO DE MASA DEL PICO (7) DE LA FIG.12A DONDE SE PUEDE VER LA EXISTENCIA DE n-TERDOCYL MERCAPTANO (p.m.202.15). PRUEBA No.3 REALIZADO CON RESINA ACIDA COMO CATALIZADOR.

X. RESULTADOS

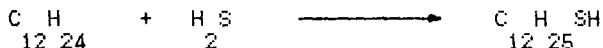
El objetivo principal de este trabajo a sido el estudiar la posibilidad de producción del terdodecil mercaptano utilizando el método directo, así como utilizar reactivos y catalizadores disponibles en el mercado nacional.

Dentro del método de adición directa se manifestó una adición Markownikoff que corresponde al desarrollo de la reacción por vía catalítica y la anti-Markownikoff correspondiente al desarrollo de la reacción por vía fotoquímica, estos dos sistemas se utilizaron en el procedimiento para la obtención del terdodecil mercaptano.

10. 1 SISTEMA CATALITICO

El desarrollo del sistema se efectuó utilizando catalizadores como la γ -alúmina, zeolita y resina ácida, las condiciones de operación fueron tomadas de la bibliografía y fueron adaptadas al reactor por lotes que se instaló en el laboratorio. No se hace uso de una metodología experimental en busca de condiciones de operación óptimas.

La reacción básica propuesta es:



Los resultados de las pruebas pueden verse en el cuadro 8, donde se da un resumen de las diferentes condiciones de operación con los diferentes catalizadores. Los resultados también se pueden apreciar en las figuras 13, 14 Y 15 donde se gráfica la conversión del tetramero de propileno con respecto al tiempo utilizando como catalizador zeolitas, resina ácida y γ -alúmina respectivamente.

La figura 13 muestra la conversión del tetramero de propileno con respecto al tiempo utilizando como catalizador la zeolita. Con el objeto de ver de una manera más clara la influencia de la acidez del catalizador se realizaron pruebas con zeolitas de diferentes composiciones. Para ello se seleccionaron las zeolitas LZY - 52 , LZY - 62 y LZY-82.

PRUEBA	TETRAMERO PROPILENO	RELACION H ₂ S/T. P. MOLAR	H ₂ S (gr)	CATALIZADOR	PRES(Lb/In ²)		TEMP. (°C)	CONV. T. P.	TIEMPO REACCION
					Inic.	Final			
1	98.4 gr.	0.60	12.0	8gr. γ-Alumina	160	135	150	0.178	101 hr.
2	98.4 gr.	0.60	12.0	5gr Resina Ac	160		20	0.036	93 hr.
3	98.4 gr.	0.723	14.5	5gr Resina Ac	242	170	90	0.40	160 hr.
4	98.4 gr.	1.048	21.0	5gr Resina Ac	300	70	100	0.48	60 hr.
5	98.4 gr.	0.98	19.5	5gr Resina Ac	280	95	120	0.43	70 hr.
6	98.4 gr.	0.723	14.3	5gr Resina Ac	242	60	120	0.45	90 hr.
7	98.4 gr.	0.70	14.0	5gr γ-Alumina	240	120	120	0.15	55 hr.
8	98.4 gr.	0.624	12.5	10gr γ-Alumina	175	100	120	0.135	50 hr.
9	98.4 gr.	0.75	15.0	5gr Zeolita LZY-52	258	135	120	0.188	70 hr.
10	98.4 gr.	0.68	14.3	5gr Zeolita LZY-82	242	58	120	0.395	50 hr.
11	98.4 gr.	0.714	12.8	5gr Zeolita LZY-62	185	40	120	0.22	50 hr.

CUADRO 8.- RESUMEN DE LAS CONDICIONES DE OPERACION Y RESULTADOS DE LAS PRUEBAS EFECTUADAS EN EL SISTEMA CATALITICO.

Los catalizadores se probaron a diferentes temperaturas (90 - 120°C), obteniendo que la zeolita LZY-82 da mayor conversión que la zeolita LZY-62 y ésta a su vez da mayor conversión que la zeolita LZY-52.

Tomando en cuenta la composición de la zeolita, para obtener mejores resultados de conversión estas deben tener menos de 2.5% en peso de Na₂O (23); así la zeolita LZY-82 que tiene 0.15% en peso de Na₂O da mayor conversión que la zeolita LZY-62 que tiene 2.3% en peso de Na₂O y esta da mayor conversión que la zeolita LZY-52 que tiene 10.4% en peso de Na₂O.

Las figuras 14A y 14B muestran la conversión del tetramero de propileno con respecto al tiempo, utilizando como catalizador resina ácida que fue probado a diferentes temperaturas (20 a 120°C). En estas figuras se graficaron los resultados de las pruebas N° 2, 3, 4, 5 y 6, donde las temperaturas probadas fueron 20, 90, 100 y 120°C respectivamente, obteniendo buenos resultados de conversión de tetramero de propileno a la temperatura de 120°C.

Las figuras 15A y 15B muestran la conversión del tetramero de propileno con respecto al tiempo utilizando como catalizador a la γ -alumina a diferentes temperaturas como se aprecia se obtuvieron bajas conversiones.

De todo lo anterior se aprecia que la resina ácida es el catalizador que presenta mayor actividad para la producción del terdodecil mercaptano.

Con la finalidad de ver el efecto de la acidez que presentan los catalizadores, sobre la actividad del mismo, se realizó el análisis de acidez de cada uno de los catalizadores mediante una titulación potenciométrica con NaOH, como se puede ver en la figura 16 y en el cuadro 9.

Con el fin de ver si existe alguna correlación entre la acidez total del catalizador y la conversión obtenida, se gráfico la conversión del tetramero de propileno a un tiempo determinado (5 horas de reacción) con respecto a la acidez total. Se utilizó la prueba Nro. 6 donde se utilizó como catalizador la resina ácida, la prueba Nro. 9 donde se utilizó como catalizador la zeolita LZY-52, la prueba Nro. 11 donde se utilizó como catalizador la zeolita LZY-62 y la prueba Nro. 7 donde se utilizó como catalizador la γ -alumina.

%CONVER. DE TETR. DE PROPILENO.

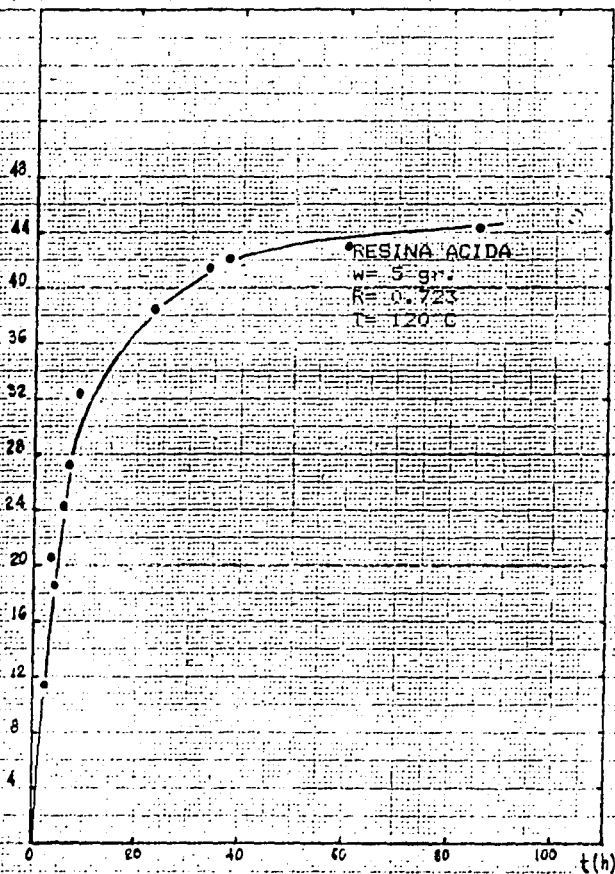


FIG. 14A. - CONVERSION DE TETRAMERO DE PROPILENO EN FUNCION DEL TIEMPO UTILIZANDO COMO CATALIZADOR RESINA ACIDA.

CONVER. DE TETR. DE PROPILENO.

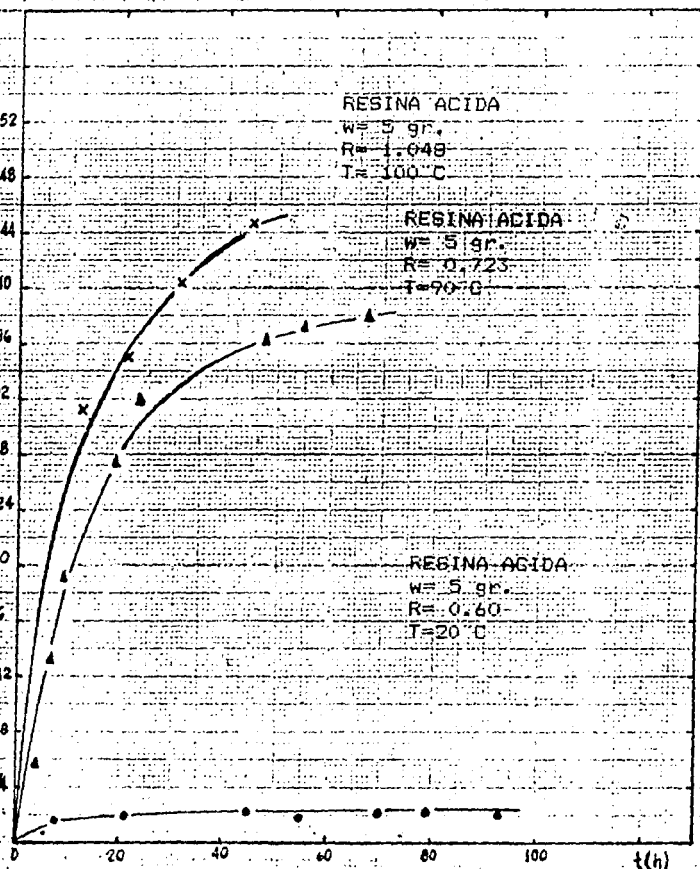


FIG. 14B. - CONVERSION DEL TETRAMERO DE PROPILENO EN FUNCION DEL TIEMPO UTILIZANDO COMO CATALIZADOR RESINA ACIDA.

%CONVER. DE TETR. DE PROFILENO.

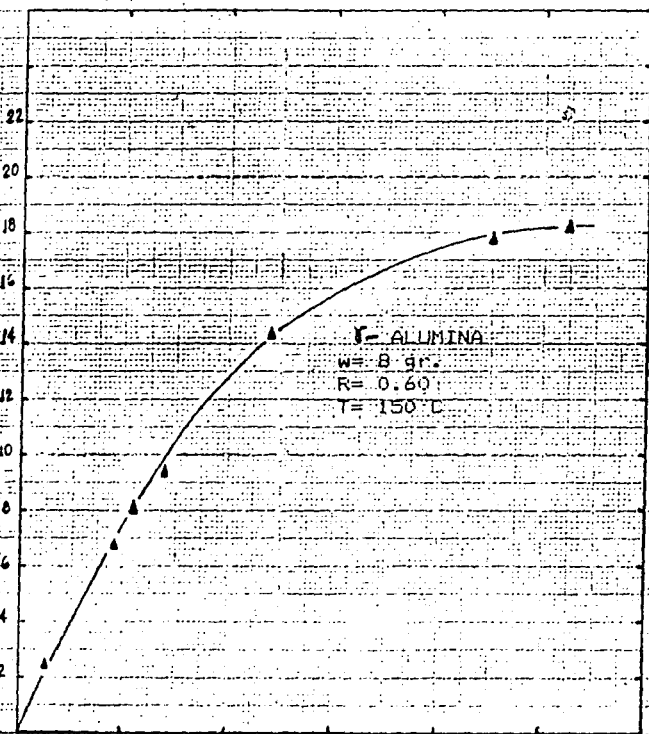


FIG. 15A. CONVERSION DEL TETRAMERO DE PROFILENO EN
FUNCION DEL TIEMPO UTILIZANDO COMO CATALIZADOR

ALUMINA.

%CONVER. DE TETR. DE PROPILENO.

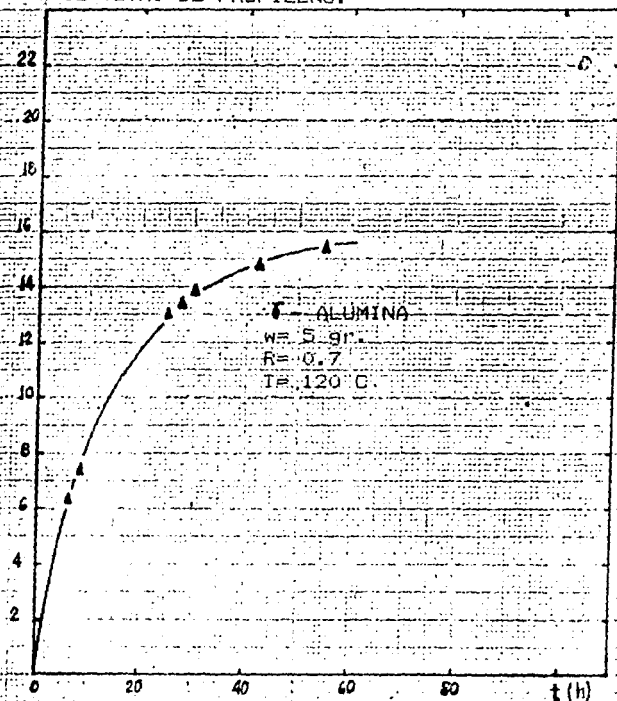


FIG. 15B.- CONVERSION DE TETRAMERO DE PROPILENO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO UTILIZANDO COMO CATALIZADOR γ -ALUMINA.

%CONVER. DE TETR. DE PROPILENO.

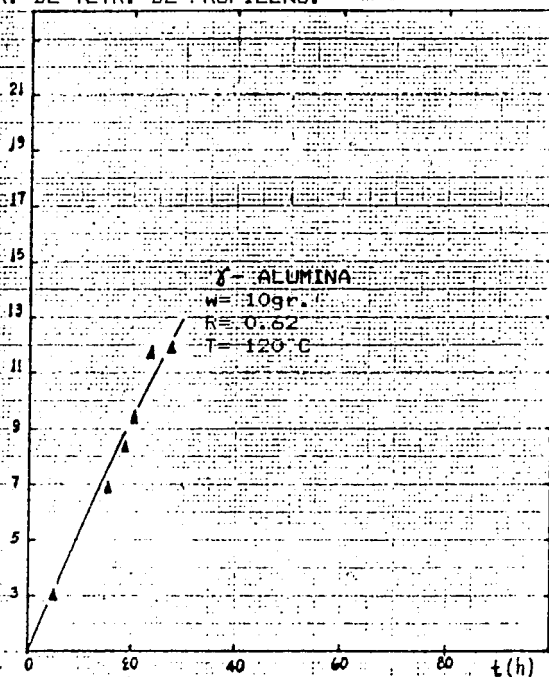


FIG. 15C.- CONVERSION DEL TETRAMERO DE PROPILENO EN FUNCION DEL TIEMPO UTILIZANDO COMO CATALIZADOR γ -ALUMINA.

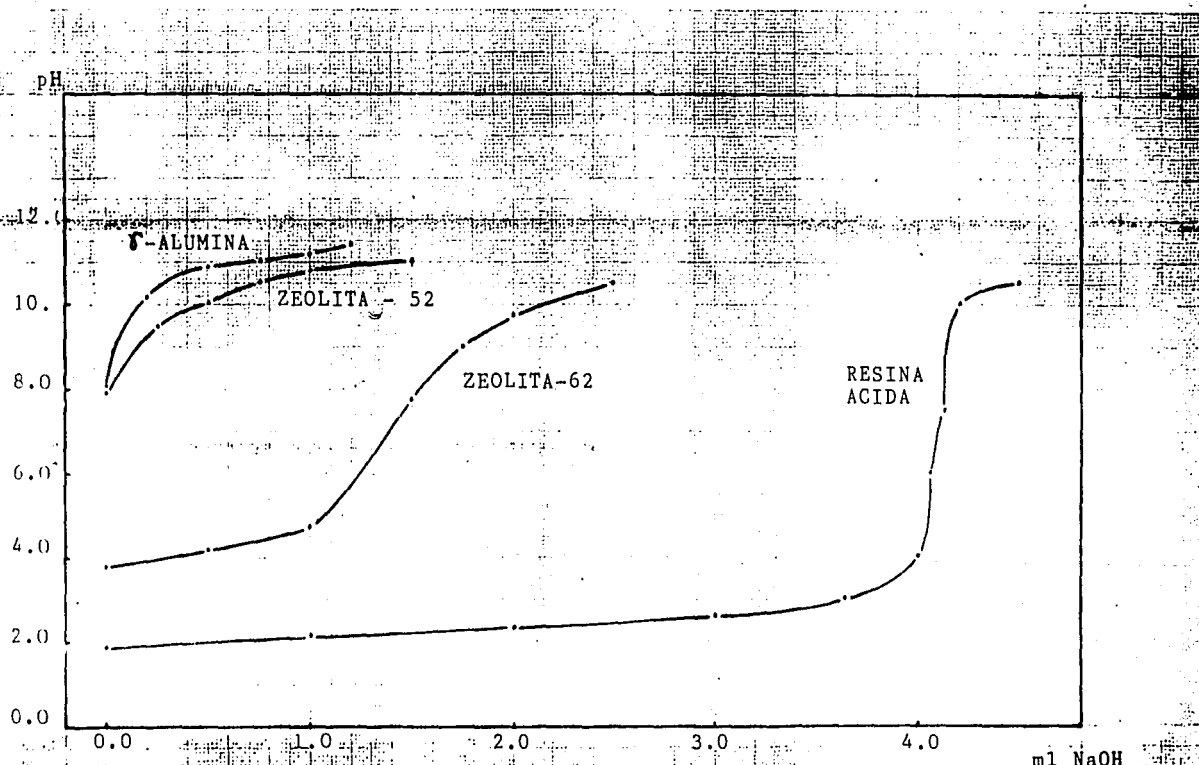


Fig. 16.- DETERMINACION DE ACIDEZ DE CATALIZADOREZ POR TITULACION CON HIDROXIDO DE SODIO.

ml NaOH

CATALIZADOR	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	ACIDEZ meq/gr. cat.
f - ALUMINA	---	100.0	---	---	---	0.25
ZEOLITA LZY-52	66.5	20.8	10.4	0.33	0.23	0.50
ZEOLITA LZY-62	57.1	39.8	2.3	0.18	0.22	2.5
ZEOLITA LZY-82	65.6	33.6	0.15	0.03	0.18	
RESINA ACIDA	---	---	---	---	---	4.25

CUADRO 9.- ANALISIS DE LOS CATALIZADORES SOLIDOS
UTILIZADOS EN LAS PRUEBAS CATALITICAS

La prueba Nro.5 con una relación molar de H₂S/TP de 0.98 alcanza una conversión de tetramero de propileno de 0.44 en 70 horas; la prueba Nro.6 con una relación molar de H₂S/TP de 0.723 alcanza una conversión de tetramero de propileno de 0.45 en 90 horas. Estos resultados dan a conocer que el exceso de H₂S favorece la conversión de tetramero de propileno, debido a que aparentemente el reactivo controlante es el tetramero de propileno.

Para fines de comparación se calculó la conversión al equilibrio de la reacción en estudio. En el siguiente cuadro se tiene la conversión de tetramero de propileno a diferentes presiones a 120°C.

T = 120°C		K _e = 0.7121				
P(atm)	10.884	11.904	16.492	17.551	19.04	20.408
X _o H ₂ S	0.136	0.145	0.193	0.205	0.217	0.236
X _o TP	0.863	0.853	0.806	0.794	0.782	0.763
XTDDM	0.601	0.602	0.608	0.609	0.610	0.611

Los detalles del cálculo de las constantes de Henry y equilibrio se pueden ver en el apéndice II donde se aprecian los resultados obtenidos.

Casi todas las curvas muestran un comportamiento de las curvas de conversión de tetramero de propileno similares a las curvas donde se alcanza la conversión al equilibrio, como se puede apreciar en la figura 16A. A la temperatura de 120°C los resultados de conversión experimental alcanzan entre los 45% y 48%; mientras que la conversión al equilibrio es de 60%. Este comportamiento de la curva de conversión de tetramero de propileno experimental se debe posiblemente a un envenenamiento (deactivación) del catalizador que disminuye la velocidad de reacción.

La deactivación del catalizador se debe posiblemente por la formación de polímeros en la superficie del catalizador (69). Este procedimiento se presenta cuando el catalizador forma complejos en su estructura, presentando un átomo como el Aluminio capaz de coordinar la molécula del polímero.

% CONV. DE TETR. DE PROPILENO.

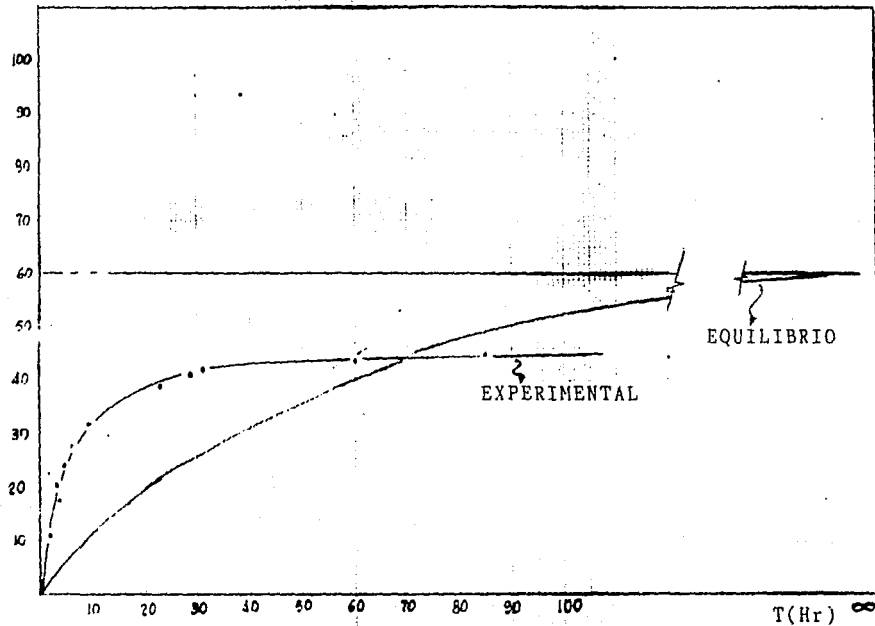
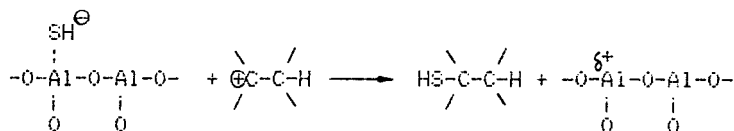
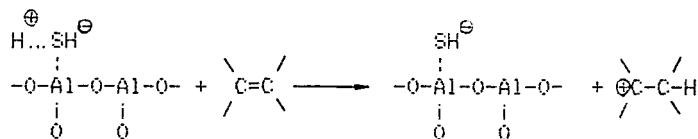
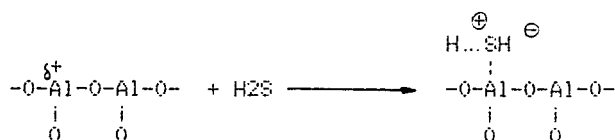


FIG.16A.-CONVERSIONE DE TETRAMERO DE PROPILENO AL EQUILIBRIO Y EXPERIMENTAL A 120°C.

La figura 17 muestra la correlación obtenida de acidez total de los catalizadores a pH 8 y la conversión del tetramero de propileno a 5 horas de reacción. Es interesante hacer notar que ésta correlación cumple a pesar de que la acidez de la resina ácida (Bronsted) es básicamente diferente de los otros catalizadores (Lewis). Esto sugiere que el paso controlante del mecanismo de reacción es similar en ambos casos por lo que se propone los siguientes mecanismos en cada uno de los catalizadores como se indica a continuación:

1. Sobre la superficie de la γ -alúmina que presentan sitios ácidos Lewis, primero se adsorbe el ácido sulfhídrico generando los protones que atacan la doble ligadura formando un ión carbónico que después reacciona con un ión sulfhidrilo regenerando el catalizador;



O bien puede ser de la siguiente manera:



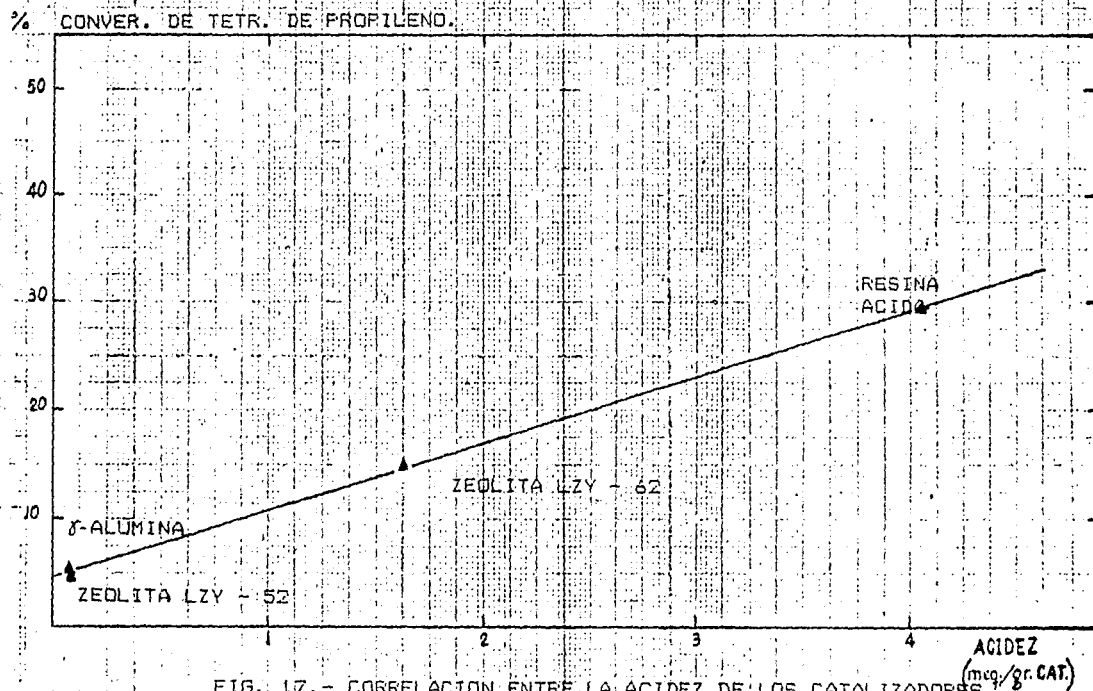
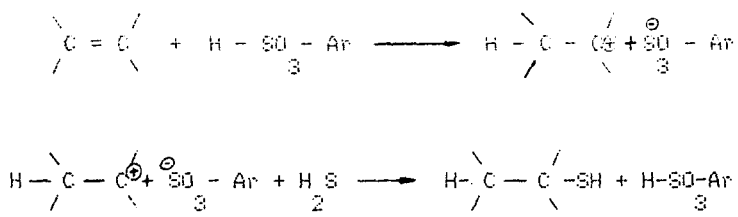


FIG. 17.- CORRELACION ENTRE LA ACIDEZ DE LOS CATALIZADORES SOLIDOS UTILIZADOS A 8 DE PH, Y LA CONVERSION DEL TETRAMERO DE PROPILENO A 5 HORAS DE REACCION.

3.- La superficie de la resina ácida presenta sitios ácidos de Bronsted donde se tienen los protones disponibles, por lo que el ataque es directo sobre la olefina para formar los iones carbonio que al atacar a una molécula de ácido sulfhídrico genera el tiol y regenera el protón, de acuerdo a :



Del análisis de los mecanismos propuestos para los diferentes sólidos y de las mediciones de acidez de las mismas, se extrae de manera natural la conclusión de que el paso controlante no es la formación del primer protón a partir del ácido sulfhídrico, si no la formación del ión carbonio en la doble ligadura; en vista de que en el caso de la resina ácida los protones ya se encuentran listos para reaccionar con la doble ligadura.

El análisis cromatográfico realizado a las pruebas efectuadas en el sistema catalítico, se utilizó para dar a conocer el comportamiento de la reacción en la formación del terdodecil mercaptano, también se gráfico el crecimiento de la concentración del terdodecil mercaptano en función del tiempo. Los datos y las gráficas obtenidas se pueden ver en el apéndice I.

10.2 SISTEMA FOTOQUIMICO

Como se comento anteriormente las pruebas del sistema fotoquímico se realizaron en un reactor de inmersión provisto de un filtro de cuarzo en presencia de un promotor, sensibilizador y disolvente.

El cuadro 11 muestra un resumen de los reactivos utilizados y las condiciones de operación. Así también muestra los resultados de conversión y tiempo de reacción del sistema fotoquímico. En todas las pruebas se mantuvo una relación constante de promotor de 0.035 moles por litro de medio reactivo y una concentración de sensibilizador de 0.023 moles por litro con excepción de la prueba H. La proporción de tetramero de propileno usado fué de 15 a 20 partes en peso por 100 partes de disolvente.

Las pruebas se efectuaron probando temperaturas que varían en un rango de -10°C a 5°C .

Las pruebas A, B, C, D, G y H se efectuaron en presencia de disolvente y las pruebas E y F se efectuaron sin disolvente, como se muestran en el cuadro 11, así se puede observar los resultados de las pruebas en las figuras 18 y 19. La presencia del disolvente en el medio de reacción aumenta la conversión del tetramero de propileno, debido posiblemente a que el disolvente facilita la solubilidad del gas (H_2S) en el medio ayudando a aumentar el número de radicales sulfhidrilos (SH^{\ominus}).

En las pruebas B, C y D se utilizó como disolvente el etanol y en las pruebas A, G y H el metanol. Las pruebas efectuadas en etanol dan mejores conversiones de tetramero de propileno que las efectuadas en metanol.

Con respecto al sensibilizador, al comparar las pruebas B y C, donde se utilizaron las mismas condiciones de operación con diferente sensibilizador, se observa que la acetona es para este sistema 1.46 veces mejor sensibilizador que la benzofenona. Esto se debe posiblemente a que al activarse la acetona forma radicales de H^{\ominus} y $\text{CH}_3\text{=C}^{\ominus}\text{=CH}_2$ que ceden su energía a dos moléculas de H_2S , lo que no sucede con la benzofenona, donde la molécula es activada en su totalidad cediendo su energía a una sola molécula de H_2S .

PRUEBA	T. P. ALIM (ml)	PROMOTOR (ml)	SENSIBILIZADOR	DISOLVENTE (ml)	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO IRRAD. (hr.)	CONVER. DE T. P. (%)
A	120	TRIETIL FOSF. 10	BENZOFENONA 2.5 gr.	METANOL 450	0.0	7	3.5
B	120	TRIETIL FOSF. 10	BENZOFENONA 2.5 gr.	ETANOL 450	0.0	7	5.7
C	120	TRIETIL FOSF. 10	ACETONA 20 ml.	ETANOL 450	0.0	7	8.2
D	120	TRIETIL FOSF. 10	BENZOFENONA 2.5 gr.	ETANOL 450	-10	7	2.2
E	500	-----	ACETONA 80	-----	0.0	7	4.1
F	500	TRIETIL FOSF. 40	ACETONA 80	-----	0.0	7	5.6
G	120	TRIETIL FOSF. 10	ACETONA 20	METANOL 450	0.0	7	7.3
H	50	TRIETIL FOSF. 10	ACETONA 20	METANOL 450	0.0	7	8.2

CUADRO 11.- RESUMEN DE LAS CONDICIONES DE OPERACION Y RESULTADOS DE LAS PRUEBAS FOTOQUIMICAS.

%CONVER. DE TETR. DE PROPILENO.

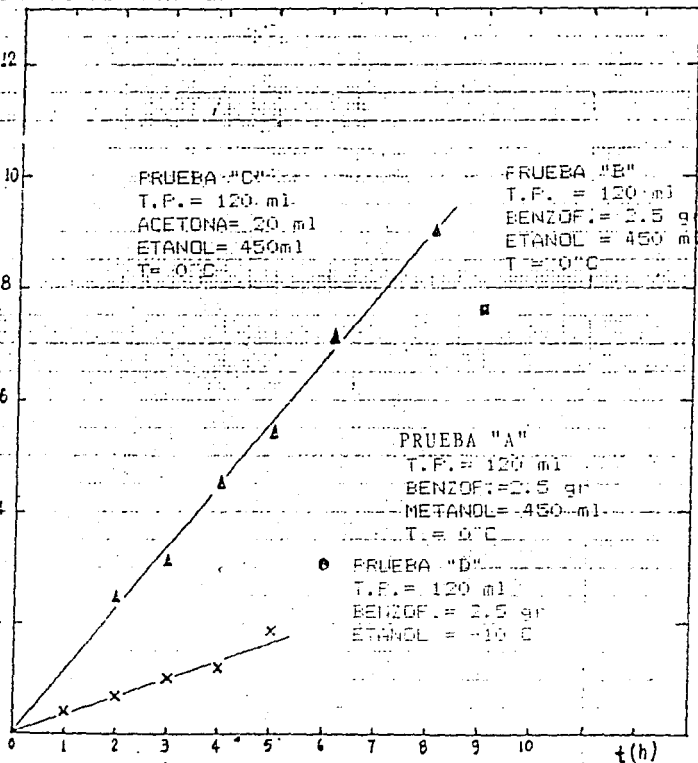


FIG. 18.- CONVERSION DE TETRAMERO DE PROPILENO EN FUNCION DEL TIEMPO. RESULTADO DE LAS PRUEBAS FOTOQUIMICAS EFECTUADO UTILIZANDO DISOLVENTE.

%CONVER. DE TETR. DE PROPILENO.

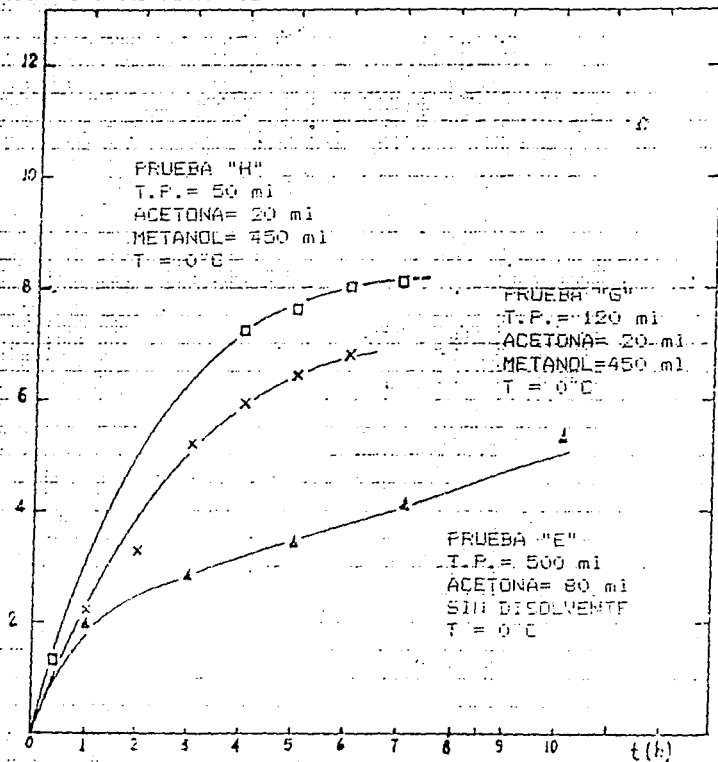
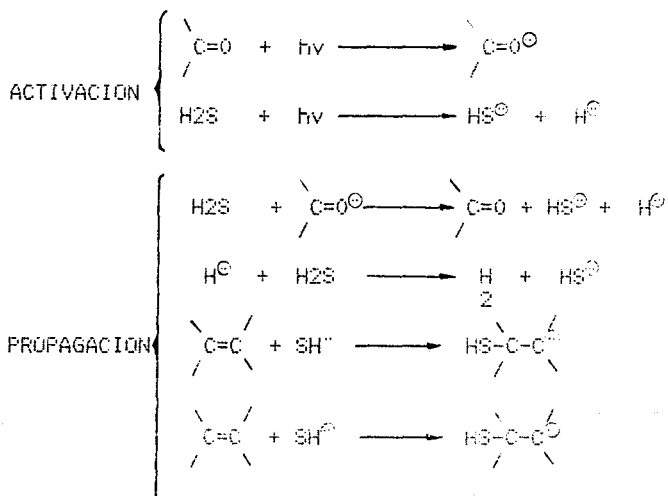


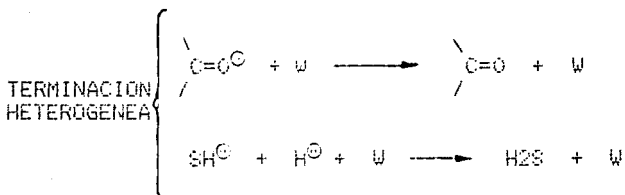
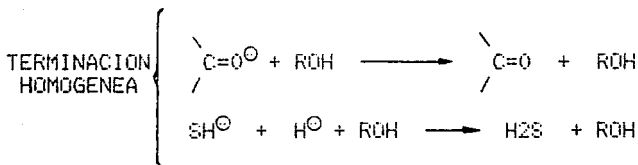
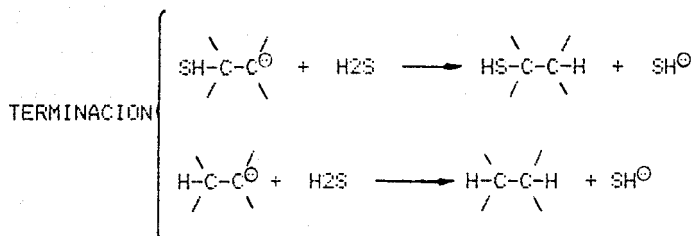
FIG. 19.-CONVERSION DEL TETRAMERO DE PROPILENO EN FUNCION DEL TIEMPO. RESULTADO DE LAS PRUEBAS FOTOQUIMICAS EFECTUADAS CON Y SIN DISOLVENTE.

El efecto de la presencia del promotor que ayuda a la estabilidad de la partícula activada en el medio reactivo, se observa en los resultados de las pruebas E y F; la prueba E se realizó sin promotor (trietil fosfito) obteniéndose una menor conversión que en la prueba F donde se utilizó promotor.

El ácido sulfhídrico demuestra una absorción continua cuando es irradiado con luz de 288 a 310 nm (27,28) y fotoquímicamente se descompone en partículas que pueden iniciar una reacción en cadena produciendo átomos de hidrógeno y radicales de HS, la mayor producción de estas partículas se favorece con la presencia de un sensibilizador que después de ser activado cede su energía al H₂S formando dichas partículas.

Utilizando una cetona como sensibilizador y un disolvente inerte se sugiere el siguiente mecanismo de reacción:





Donde:

ROH = disolvente inerte.

W = superficie de la pared interna del recipiente.

$\overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}=\text{O}$ = sensibilizador.

Como se puede apreciar, se podrian estar formando hidrocarburos en la etapa de terminación y las moléculas de hidrógeno en la etapa de activación.

La reacción en cadena depende de la desactivación de los radicales formados (SH^\ominus y H^\ominus) que ocurre con el disolvente en una terminación homogénea ó en la superficie de la pared del reactor dentro de la etapa de terminación heterogénea, evitando así la formación de las moléculas de hidrógeno y de los hidrocarburos.

XI. CONCLUSIONES

- Se propone que los sitios ácidos presentes en la superficie del catalizador, que pueden ser del tipo Lewis son propicios para la adsorción del ácido sulfhídrico y de Bronsted son propicios para la adsorción de la olefina con la consecuente formación de los iones que formarán el terdodecil mercaptano.

- La presencia de mayor acidez (tipo Lewis) en el catalizador facilita la formación de los iones sulfhidrilo; esto es determinado por el mayor contenido de Al_2O_3 , como se comprobó en la zeolita, donde la zeolita LZY-52 que contiene 20.8% en peso de Al_2O_3 presenta menor acidez que la zeolita LZY-62 que contiene 39.8% en peso de Al_2O_3 .

- Se encontró que la actividad de los catalizadores sólidos pueden ser correlacionados con la acidez total de cada uno, como se puede apreciar en la figura 17.

- La curva de la figura 17 muestra que para los catalizadores considerados en las pruebas, el parámetro que gobierna la actividad es la acidez total.

- El contenido de cationes de metales alcalinos (Na_2O) presentes en la composición de la zeolita influye en forma negativa en la conversión de terdodecil mercaptano; se recomienda que la zeolita a utilizar en esta reacción debe contener en su composición la menor cantidad posible de estos cationes del sodio.

- El uso de un disolvente (Alcoholes primarios) en el medio reactivo de las fotoreacciones favorece la velocidad de reacción probablemente al incrementar la solubilidad del gas (H_2S), facilitando así la formación de los radicales sulfhidrilo (SH^{\cdot}) que fundamentales en la formación del mercaptano.

- Se ve la necesidad de realizar más pruebas fotoquímicas para investigar la función del promotor y disolvente en las fotoreacciones.

- El sistema catalítico provee mejores resultados de conversión de la olefina que el sistema fotoquímico, sin embargo, el consumo de energía en el reactor catalítico es superior al sistema fotoquímico.

- Se loará establecer las condiciones a nivel laboratorio para preparar el terdodecil mercaptano a partir de materias primas del mercado nacional, tanto por el método catalítico como fotoquímico. Se estableció que el producto obtenido (terdodecil mercaptano) es semejante por sus datos espectroscópicos (Infrarrojo, análisis masas, cromatografía de gases y resonancia magnética nuclear) al que se encuentra en el mercado.

-Se nota la desactivación de los catalizadores a la posible formación de una capa de polimeros en la superficie - (69); procedimiento que se presenta cuando los catalizadores forman complejos en su estructura; el cual impide alcanzar conversiones tan altas como las alcanzadas al equilibrio.

- Se ve la necesidad de hacer un estudio más detallado sobre la posible desactivación de los catalizadores para poder determinar la naturaleza exacta del proceso de desactivación ; lo que ayudará al diseño futuro de mejores catalizadores.

- Se nota que una relación molar de $H_2S/T.P.$ mayor a la unidad favorece la conversión del tetramero de propileno.

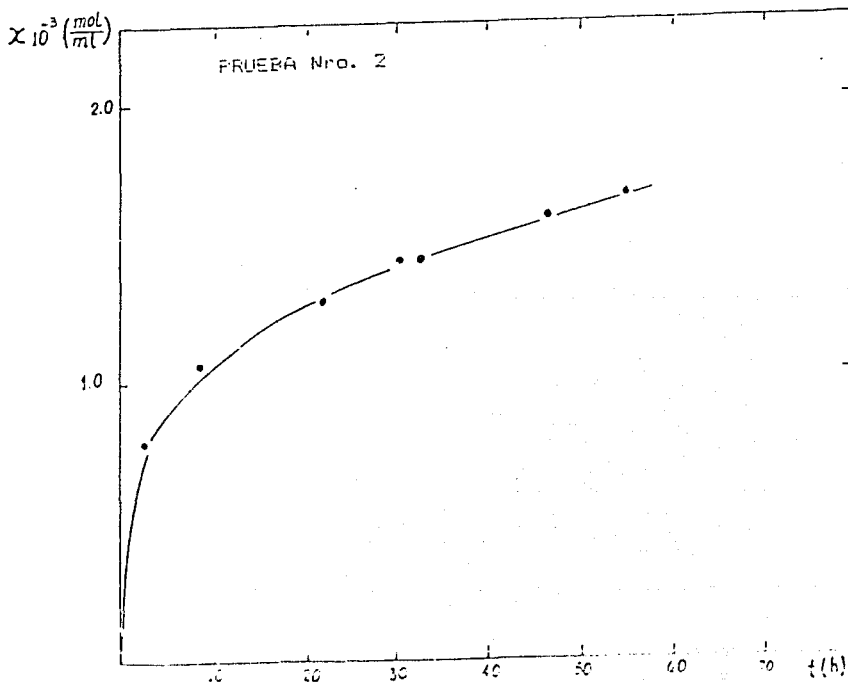
A P E N D I C E I

- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA FORMACION DE
TERDODECIL MERCAPTANO CONTRA TIEMPO.
PROCESO CATALITICO.

Prueba Nro.2

Catalizador "Amberlyst 15" : 5 gr.
 Tetramero de Propileno : 120 ml.
 Acido Sulfohidrico : 14.5 gr.
 Temp. de operación : 100°C

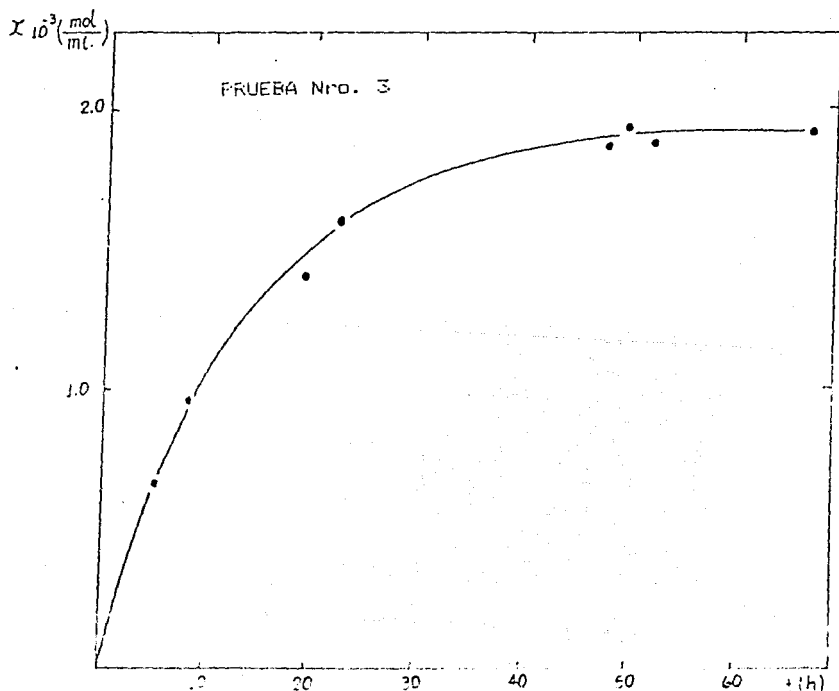
T (h)	P (lb/in ²)	X (mol/ml)	r (mol/ml.h)	
0.0	250	0.0	1.200 E-3	C = 4.88 E-3 mol/ml TPi
2.5	240	0.82 E-3	0.169 E-3	C = 2.48 E-3 mol/ml H2Si
7.5	230	1.04 E-3	0.029 E-3	C = 3.31 E-3 mol/ml TPe
12.5	225	1.16 E-3	0.017 E-3	C = 1.65 E-3 mol/ml TDMe
20.0	205	1.27 E-3	0.013 E-3	C = 8.27 E-3 mol/ml H2Se
32.5	185	1.43 E-3	0.010 E-3	Ke = 604.229 mol/ml.



Prueba N°3

Catalizador "Amberlyst 15" : 5 gr.
 Tetramero de Propileno : 120 ml.
 Acido Sulfidrico : 16.5 gr.
 Temp. de operacion : 90°C.

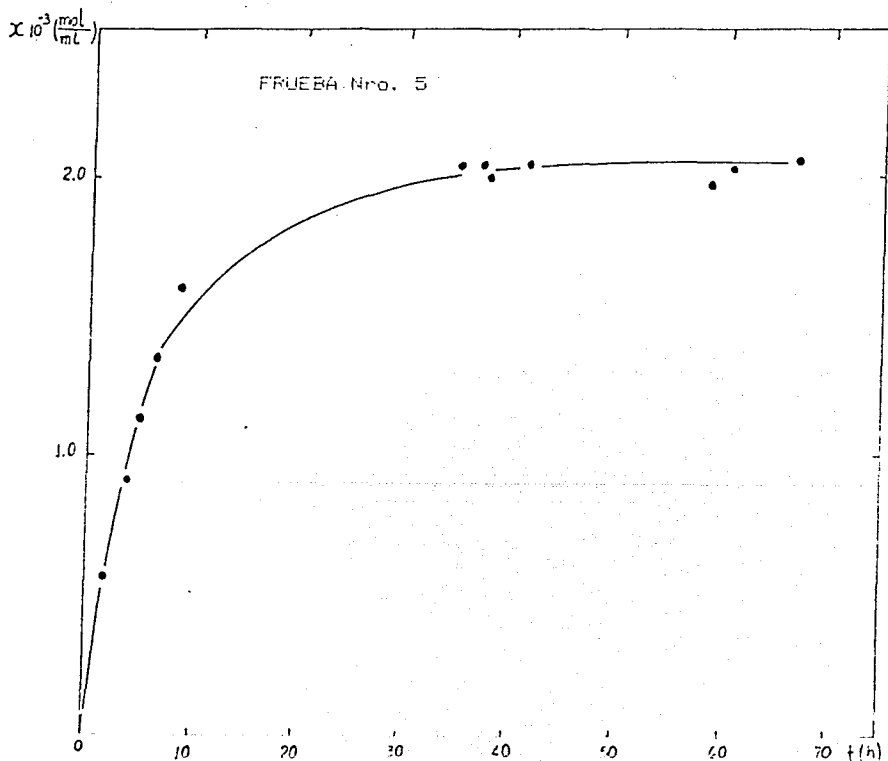
T (h)	P (lb/in2)	X (mol/ml)	r (mol/ml.h)	
0.0	320	0.0	0.221 E-3	C = 4.88 E-3 mol/ml TPI
2.5	300	0.39 E-3	0.116 E-3	C = 2.71 E-3 mol/ml H2Si
5.0	260	0.67 E-3	0.091 E-3	C = 2.60 E-3 mol/ml TPe
10.0	180	1.05 E-3	0.061 E-3	C = 3.27 E-3 mol/ml TOMe
15.0	150	1.32 E-3	0.046 E-3	C = 4.39 E-4 mol/ml H2Se
20.0	130	1.52 E-3	0.033 E-3	Ke = 1994.16 ml/mol
30.0	90	1.74 E-3	0.012 E-3	



Prueba N°6

Catalizador "Ambrelyst 15" : 5 gr.
 Tetramero de propileno : 120 ml.
 Acido sulfhidrico : 14.3 gr.
 Temp. de operacion. : 120°C.

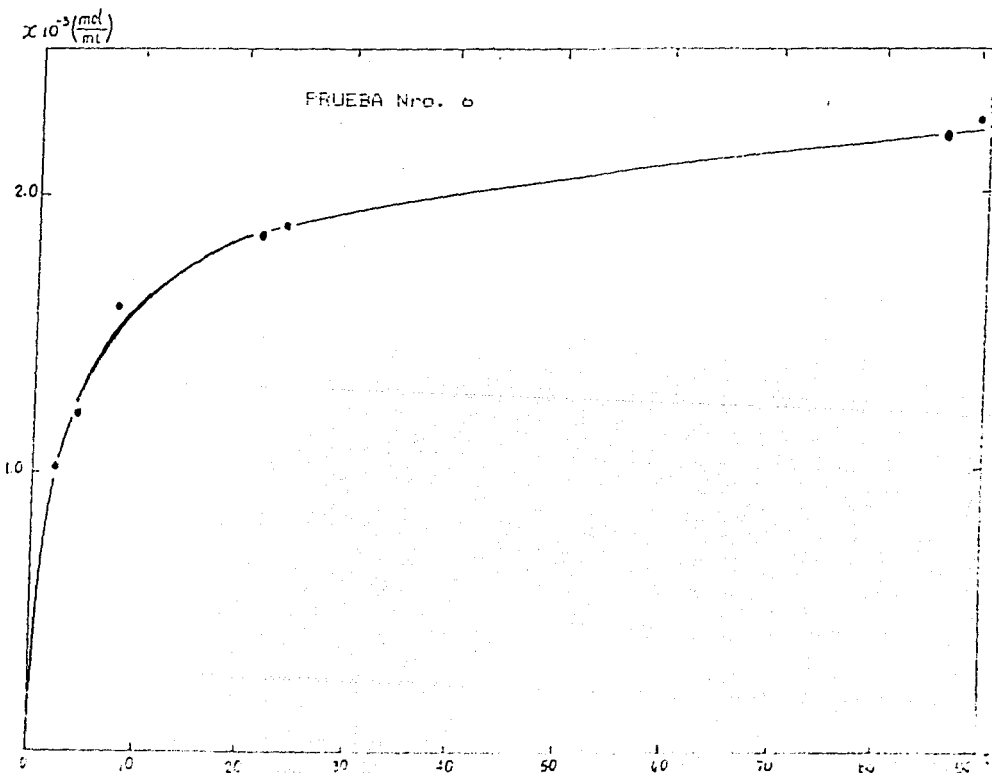
T (h)	P (lb/in2)	X (mol/ml)	r (mol/ml.h)	C = 4.88 E-3 mol/ml TPI
0.0	242	0.0	1.300 E-3	C = 2.48 E-3 mol/ml H2Si
2.5	150	1.04 E-3	0.153 E-3	C = 2.58 E-3 mol/ml
5.0	120	1.30 E-3	0.070 E-3	TPE
10.0	100	1.57 E-3	0.037 E-3	C = 2.29 E-3 mol/ml TDMe
15.0	90	1.71 E-3	0.022 E-3	C = 1.89 E-4 mol/ml H2Se
20.0	75	1.80 E-3	0.014 E-3	Ke = 4703.6 ml/mol.
30.0	70	1.89 E-3	0.006 E-3	



Prueba N°7

Catalizador "r-Alumina" : 5 gr.
 Tetramero de propileno : 120 ml.
 Acido sulfhidrico : 14.0 gr.
 Temp. de operacion : 120°C.

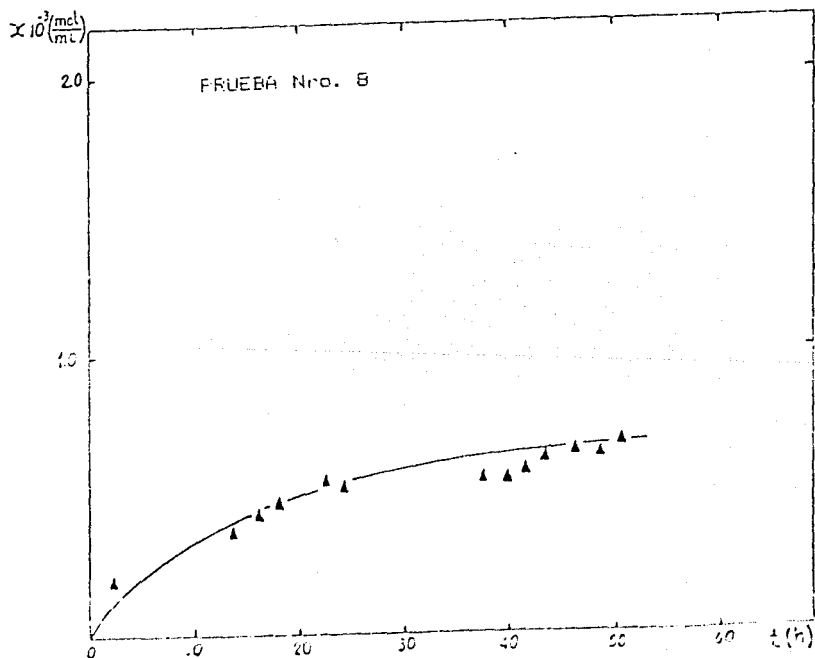
T (h)	P (lb/in2)	X (mol/ml)	r (mol/ml)	C = 4.88 E-3 mol/ml TPi
0.0	240	0.0	0.056 E-3	C = 1.18 E-3 mol/ml H2Si
2.5	230	0.12 E-3	0.041 E-3	C = 4.19 E-3 mol/ml
5.0	220	0.23 E-3	0.038 E-3	TFe
10.0	200	0.41 E-3	0.027 E-3	C = 6.83 E-4 mol/ml
15.0	180	0.52 E-3	0.017 E-3	TDMe
20.0	165	0.58 E-3	0.012 E-3	C = 5.02 E-4 mol/ml H2Se
				Ke = 323.944 ml/mol



Prueba N°8

Catalizador "γ-Alumina" : 10 gr.
 Tetramero de propileno : 120 ml.
 Acido sulfhidrico : 12.5 gr.
 Temp. de operacion : 120°C.

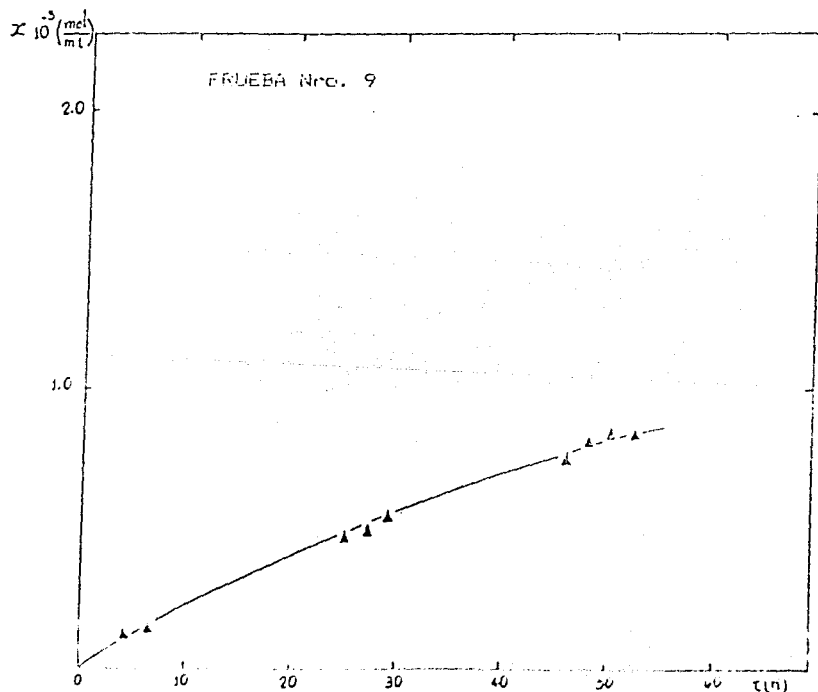
T (h)	P (lb/in2)	X (mol/ml)	r (mol/ml.h)	C
0.0	180	0.0	0.0526 E-3	C = 4.88 E-3 mol/ml
2.5	175	0.12 E-3	0.0387 E-3	TPi C = 9.92 E-4 mol/ml
5.0	170	0.21 E-3	0.0336 E-3	H2Si C = 4.21 E-3 mol/ml
10.0	164	0.34 E-3	0.0215 E-3	TPe C = 6.68 E-4 mol/ml
15.0	158	0.43 E-3	0.0135 E-3	TDMe C = 3.23 E-4 mol/ml
20.0	125	0.49 E-3	0.0084 E-3	H2Se
25.0	120	0.53 E-3	0.0068 E-3	Ke = 490.172 ml/mol.
30.0	118	0.55 E-3	0.0053 E-3	



Prueba N°9

Catalizador "Zeolita LZV - 52" : 5 gr.
 Tetramero de propileno : 120°C.
 Acido sulfhidrico : 15.0gr.
 Temp. de operacion : 120°C.

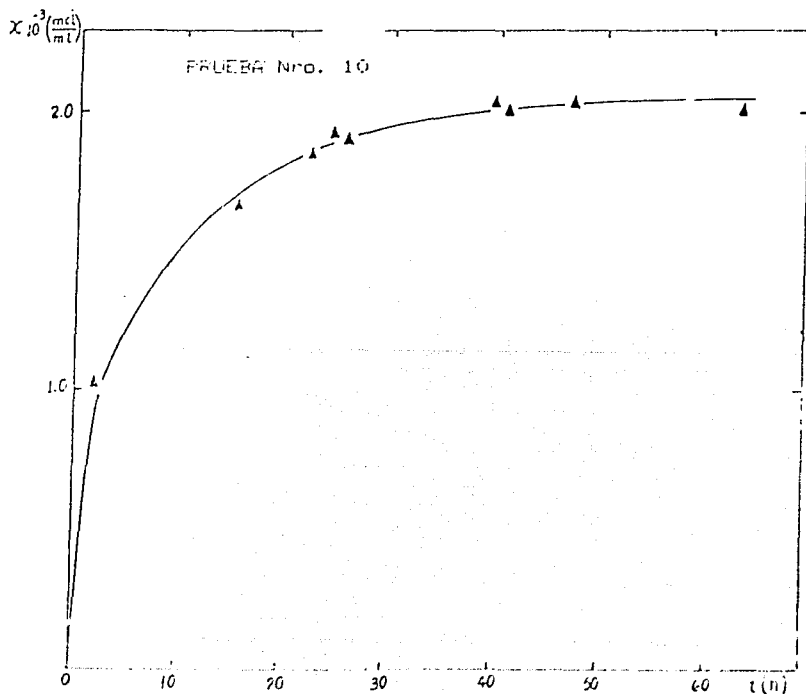
T (h)	P (lb/in ²)	X (mol/ml)	r (mol/ml.h)	C = 4.88 E-3 mol/ml
0.0	265	0.0	0.028 E-3	TFi
10.0	258	0.23 E-3	0.021 E-3	C = 1.34 E-3 mol/ml
20.0	210	0.43 E-3	0.017 E-3	H2Si
25.0	205	0.52 E-3	0.010 E-3	C = 3.98 E-3 mol/ml
30.0	200	0.72 E-3	0.011 E-3	TFe
				C = 8.95 E-3 mol/ml
				TDMe
				C = 4.47 E-3 mol/ml
				H2Se
				Ke = 502.12 mol/ml



Prueba N°10

Catalizador "Zeolita LZY-82" : 5 gr.
 Tetramero de propileno : 120 ml.
 Acido sulfhidrico : 14.3 gr.
 Temp. de operacion : 120°C.

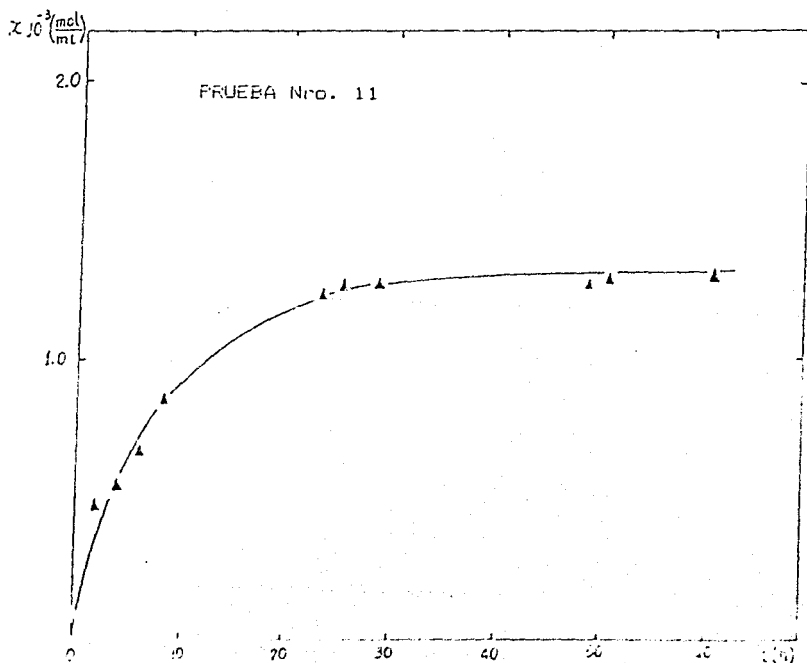
T (h)	P (lb/in ²)	X (mol/ml)	r (mol/ml.h)	
0.0	240	0.0	1.866 E-3	C = 4.88 E-3 mol/ml
2.5	200	1.11 E-3	0.110 E-3	TPi
7.5	150	1.47 E-3	0.049 E-3	C = 2.18 E-3 mol/ml
15.0	90	1.74 E-3	0.025 E-3	H2Si
25.0	65	1.92 E-3	0.009 E-3	C = 2.88 E-3 mol/ml
				TPe
				C = 1.99 E-3 mol/ml
				TOMe
				C = 1.82 E-4 mol/ml
				H2Se
				Ke = 3794.013 ml/mol



Prueba N°11

Catalizador "Zeolita LZY - 62" : 5 gr.
 Tetramero de propileno : 120 ml.
 Acido sulfhidrico : 12.8 gr.
 Temp. de operacion : 120°C.

T (h)	F (lb/in2)	X (mol/ml)	r (mol/ml.h)	C = 4.88 E-3 mol/ml TPi C = 1.19 E-3 mol/ml H2Si
0.0	240	0.0	0.320 E-3	C = 3.81 E-3 mol/ml TPe C = 1.06 E-3 mol/ml TDMe
2.5	180	0.42 E-3	0.110 E-3	C = 1.24 E-4 mol/ml H2Se Ke = 604.229 ml/mol
7.5	100	0.75 E-3	0.040 E-3	
15.0	60	0.94 E-3	0.017 E-3	
20.0	50	1.01 E-3	0.009 E-3	
25.0	48	1.05 E-3	0.004 E-3	



APENDICE II

CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE HENRY

Dentro de los cálculos de la solubilidad de gases en líquidos se asume que la presión de vapor del disolvente es despreciable, quedando el cálculo enteramente en la fase líquida. El procedimiento (51), también es válido para ser utilizado cuando se opere a temperaturas por encima de la temperatura crítica del gas.

Para un cálculo ideal, los conceptos de parámetros de solubilidad provee una útil cuantificación de la solubilidad de gases en otras fases, por medio de un balance de fugacidades, donde el subíndice identifica al gas:

$$f_g^v = \gamma_g \times X_g \int_g^1 \dots \dots \dots (1)$$

donde:

\int_g^1 = fugacidad del gas en el líquido.

X_g = fracción molar disuelto del gas en el líquido.

\int_g^v = fugacidad del gas en la fase gas.

γ_g = coeficiente de actividad.

Resolviendo (1) para la solubilidad del gas introduciendo la ecuación de Scatchard - Hildebrand (51, 52) se tiene:

$$\lambda_g = \frac{\int_g^v}{\gamma_g \int_g^1} = \frac{\int_g^v}{\int_g^1} \text{EXP.} \left(- \frac{V_g^1}{RT} (\phi_g - \phi_g^1) \right) \dots (2)$$

de acuerdo a:

$$P = H X_g$$

$$f_g^V = A \frac{P}{g} \quad \text{si } A = 1 \text{ (comportamiento ideal)}$$

$$f_g^V = P$$

asi: $P = H X_g = f_g^V \dots \dots \dots (3)$

sustituyendo X_g de (3) en (2):

$$H = \int_g^1 \frac{1}{RT} \exp\left(-\frac{v_g}{RT} (\theta - \theta_1)^2 \theta_1^2\right)$$

De los parametros anteriores se desconocen \int_g^1 y θ_1 ; para calcular \int_g^1 se tiene dos procedimientos, uno por medio del cálculo de la fugacidad de líquidos supercalentados, implicando la extrapolación de las presiones de vapor (55) y de otro medio es por la correlación de estado de Prausnitz y Shair (56).

El primer procedimiento tiene los siguientes pasos:

1. Cálculo de la presión de vapor por el método de Riedel (56) o por el método de Harlachner (56) para el gas H₂S.

2. Cálculo del coeficiente de fugacidad del H₂S, utilizando el método de Lee-resler (55) utilizando la tabla de Pitzer.

$$\left(\text{Lg } \frac{\theta_{sat}}{g} \right) = \left(\text{Lg } \theta_{sat}^0 \right) + W \left(\text{Lg } \theta_{sat}^1 \right)$$

3. Cálculo del factor de corrección de la idealidad (Poining Factor).

$$P.F.g = \exp. \left(\frac{V}{g} (P - P^{sat}) / RT \right)$$

4. Se evalúa la fugacidad de el líquido supercalentado.

$$f_g^l = P_g^{sat} \phi_g^{sat} (P.F.)$$

El segundo procedimiento, se puede llevar a efecto por la correlación gráfica en términos de la temperatura reducida y la presión crítica que puede ser expresada por la ecuación.

$$\ln \left(\frac{f_g^l}{P_{cg}} \right) = 7.81 - 8.06 / Tr - 2.94 \ln(Tr)$$

solo si: $0.7 < Tr < 2.5$

El cálculo del parámetro de solubilidad del tetramero de propileno (ϕ) se efectúa utilizando un método aproximado basado en la definición propuesta inicialmente por Hildebrand (51,52), que es para disolventes no polares.

$$\phi_i = \left(\frac{\Delta U_v}{\bar{V}_i} \right)$$

Por definición:

$$\Delta Uv = \Delta Hv - RT$$

donde:

$$\frac{\Delta Hv}{RT_c} = 7.03 (1 - Tr)^{0.354} + 10.95 (1 - Tr)^{0.456}$$

Obteniendo el parametro de solubilidad para el tetramero de propileno:

$$T_c = 629.8^{\circ}K$$

TP

$$V_c = 772 \text{ cm}^3/\text{gr.mol}$$

TP

$$w = 0.469$$

TP

CUADRO 1

T _{op} , °C	20	50	100	120	150
Tr	0.465	0.576	0.592	0.624	0.671
Hv(cal/grmol)	11941.3	10887.1	10723.9	10386.6	10093.3
Uv(cal/grmol)	11358.8	10165.5	9982.3	9605.4	9258.5
φ	6.834	6.0903	6.0352	5.919	5.812

Obteniendo el parametro de solubilidad para el Acido Sulfhidrico:

$$T_c = 373.2^{\circ}K$$

H₂S

$$P_c = 88.2 \text{ atms}$$

H₂S

$$V_c = 98.5 \text{ cm}^3/\text{gr.mol.}$$

H₂S

$$T_b = 212.8^{\circ}K$$

H₂S

$$w = 0.10$$

H₂S

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

CUADRO 2

Top °C	20	90	100	120	150
Tr	0.785	0.973	0.999	1.0534	1.133
Hv(cal/grmol)	3449.7	1618.1	489.96		
Uv(cal/grmol)	2867.2	1035.63	251.4		
ø	9.514	5.7179	2.8179	0.70	0.469

- CALCULO DEL COEFICIENTE DE FUGACIDAD DEL TETRAMERO DE PROPILENO A DIFERENTES TEMPERATURAS.

Utilizando la fórmula:

$$\left(\text{Lg } \frac{\phi_{\text{sat}}}{\phi_1} \right) = \left(\text{Lg } \frac{\phi_{\text{sat}}(o)}{\phi_1} \right) + w \left(\text{Lg } \frac{\phi_{\text{sat}}(i)}{\phi_1} \right)$$

Donde $w = 0.4699$

CUADRO 3

sat T.op. ø ₁ (°C)	20	90	100	120	150
P.op. (atm)					
10.884	3.99E-4	2.88E-3	0.0647	0.107	0.244
11.904	3.54E-4	0.0283	0.0557	0.0949	0.230
16.462	2.48E-4	0.0198	0.0391	0.0676	0.183
17.551	2.34E-4	0.0187	0.0370	0.0639	0.172
19.04	2.19E-4	0.0175	0.0345	0.0596	0.161
20.40	2.03E-4	0.0162	0.0320	0.0553	0.149

- CALCULO DE LA FUGACIDAD DE ACIDO SULFIDRICO EN EL LIQUIDO.

Utilizando la siguiente fórmula:

$$\ln(\phi / P_{cg}) = 7.81 - \frac{8.06}{Tr} - 2.94 \ln Tr$$

con la limitante de: $0.7 < Tr < 2.5$

$$\phi = P_{cg} \exp\left(7.81 - \frac{8.06}{Tr} - 2.94 \ln Tr\right)$$

CUADRO 4

T.op.(°C)	20	90	100	120	150
Tr	0.7855	0.973	0.999	1.053	1.133
$\frac{1}{\phi}$ (atm) g	15.466	59.526	68.333	88.698	122.925

- CALCULO DE LA CONSTANTE DE HENRY.

Utilizando la siguiente fórmula:

$$H = \frac{1}{\phi} \exp\left(-\frac{1}{RT} \left(s_1 - s_1 \right) \frac{2}{g} \right)$$

resolviendo la ecuación para diferentes temperaturas y presiones se tiene:

CUADRO 5

H (atm)	T.op. (°C)	20	90	100	120	150
P.op. (atm)						
10.884	15.466	59.525	68.322	79.500	70.642	
11.904	15.466	59.525	68.322	81.385	74.88	
16.462	15.466	59.525	68.322	84.90	90.015	
17.551	15.466	59.525	68.322	85.304	93.118	
19.041	15.466	59.525	68.322	87.689	96.55	
20.408	15.466	59.525	68.322	86.144	99.98	

La fracción de ácido sulfihídrico disuelto en el tetramero de propileno a diferentes presiones y temperaturas de operación; utilizando la siguiente fórmula será:

$$X = \frac{P.op.}{H}$$

CUADRO 6

X	T.op. (°C)	20	90	100	120	150
P.op. (atm)						
10.884	0.76373	0.1828	0.1593	0.1369	0.154	
11.904	0.7636	0.1999	0.1742	0.1462	0.1589	
16.462		0.2765	0.2409	0.1938	0.1828	
17.551		0.2348	0.2568	0.2057	0.1905	
19.041		0.3036	0.2640	0.2171	0.1860	
20.408		0.3428	0.2980	0.2369	0.2042	

- LOS RESULTADOS DE LOS CALCULOS DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO ES LA SIGUIENTE:

CUADRO 7

T (°C)	20	90	100	120	150
K _{eq}	3.31E8	66.505	5.8151	0.7121	0.0912

- CALCULO DE LA CONVERSION DE TETRAMERO DE PROPILENO AL EQUILIBRIO.

- Para efectos de cálculo se tomara la siguiente ecuación de reacción:



- La constante de equilibrio será:

$$K_{eq} = \frac{(\text{TDDM})}{(\text{H}_2\text{S}) (\text{T.P.})}$$

$$\text{Donde: } \begin{array}{l} (\text{TDDM}) = X \\ (\text{H}_2\text{S}) = (\text{H}_2\text{S})_0 - X \\ (\text{T.P.}) = (\text{T.P.})_0 - X \end{array}$$

Reemplazando estos valores en la ecuación de K_{eq} y despejando X se tiene:

$$[\text{H}_2\text{S}]_0 [\text{TP}]_0 K_{eq} - ([\text{H}_2\text{S}]_0 K_{eq} - [\text{TP}]_0 K_{eq} + 1) [\text{TDDM}] + [\text{TDDM}]^2 = 0$$

$$\text{Si: } \begin{cases} [\text{H}_2\text{S}]_o = A \\ [\text{T.P.}]_o = B \end{cases}$$

Se tendría la siguiente ecuación:

$$A - B K_{eq} - (A K_{eq} + B K_{eq} + 1) X + X^2 = 0$$

La solución de la ecuación será:

$$X = \frac{(A K_{eq} + B K_{eq} + 1) + \sqrt{(A K_{eq} + B K_{eq} + 1)^2 - 4 A B K_{eq}}}{2 A B K_{eq}}$$

Resolviendo la ecuación anterior se encuentra las siguientes conversiones de TDM a diferentes presiones y temperaturas:

CUADRO 8

	T = 90°C		K _{eq} = 66.5086			
P(atm)	10.884	11.904	16.462	17.551	19.04	20.408
A	0.1828	0.1998	0.2765	0.2948	0.3030	0.3428
B	0.8172	0.8002	0.7235	0.7052	0.6969	0.6572
X	0.0149	0.01484	0.01488	0.01459	0.01486	0.01486

CUADRO 9

		T = 100°C			K _{eq} = 5.8151		
P(atm)		10.884	11.904	16.462	17.551	19.04	20.408
A		0.1593	0.1742	0.2409	0.2568	0.2640	0.2980
B		0.8403	0.8258	0.7591	0.7432	0.7360	0.7020
X		0.1493	0.1495	0.1502	0.1504	0.15049	0.1505

CUADRO 10

		T = 120°C			K _{eq} = 0.7121		
P(atm)		10.884	11.904	16.462	17.551	19.04	20.408
A		0.1369	0.1452	0.1938	0.2057	0.2171	0.2369
B		0.8631	0.8938	0.8062	0.7943	0.7829	0.7631
X		0.6018	0.6028	0.6081	0.6093	0.6104	0.6118

CUADRO 11

		T = 150°C			K _{eq} = 0.0912		
P(atm)		10.884	11.904	16.462	17.551	19.04	20.408
A		0.154	0.1588	0.1828	0.1905	0.188	0.2042
B		0.846	0.8411	0.8172	0.8095	0.814	0.7958
X		0.925	0.926	0.927	0.9275	0.9273	0.9281

BIBLIOGRAFIA

1. A. SCHULZE, J.P. LYON and G.H.SHORT: Ind.Eng. Chem. 40 - 2308 (1948).
2. A.SCHULZE; U.S. Pat. 2,392-554 (1946).
3. H.R.DUFFEY, R.D.SNOW Y D.B.KEYES; Ind.Eng.Chem. 26-91(1934).
4. R.T.BELL y C.M.THACKER, U.S.Pat. 2,447-481 (1934).
5. R.T.BELL y C.M.THACKER, U.S.Pat. 2,498-872 (1950).
6. A.L.RUMMELEBURG, U.S. Pat. 2,373-343 (1945).
7. J.N.BORGLIN Y E.OTT, U.S. Pat. 2,076-875 (1937).
8. W.SCHULZE Y CROUCH, U.S.Pat. 2,426-647 (1947).
9. H.SHOEMAKER Y HOEBATCHELDER, U.S. Pat. 2,211-990 (1941).
10. B.LÖEV Y R.H.GOSHORN, U.S. Pat. 2,950-324 (1940).
11. M.A.KORSHUNOV Y V.A.BUKHAREVA, U.S.S.R. Pat. 159,837 (1964)
12. R.T.BELL y C.M.TYHACKER U.S. Pat. 2,531-601 (1950).
13. R.T.BELL, U.S. Pat. 2,392-554 (1950).
14. P.S.NISSON Y M.R.MALDEBAUM, U.S. Pat. 1,836-183 (1938).
15. H.KLEMSTEDT,DEL u KOHLE 39,833-6 (1943).
16. B.S. GREENSFEIDER y R.J.MOORE, Brit. Pat. 603,103(1948)
17. W.J.BURKE, U.S.Pat. 2,212-150 (1945).
18. J.D.ROBINSON, U.S.Pat. 3,005-030 (1959).
19. P. WARNER, U.S. Pat. 3,534-106 (1970).
20. P.VARNER Y R. FRANZ, U.S.Pat. 3,137-735 (1964).
21. Societe Nationale des Petroles d'Alcantine Belg. Pat. 615,279 ; Set.9-1972.
22. E.ARREZT, A.MIRASSON Y C.LANODUSSY, Fr. Demanda Fr.2,531-426 (1984)
23. G.BUCHHOLEZ, U.S. Pat. 4,102-931 (1978).
24. R.STEFAN,KUMIEL, Chem. Prum. 20(11),519-21 (1970).
25. D.ALAIN,A.EMMANUEL, Fr. Pat. 2,094-239 (1972).
26. I.ISHIDA y T.YOSHIDA, U.S.Pat. 3,459-805 (1969).
27. W.E.VUGHAN y F.F.RUST, J.Org.Chem. 7-472 (1942).
28. J.L.SERIS,J.SUBERLUCC,T.T.HUYNH y C.LEIROU1U, Fr.Pat. 2,051-887 (1971).
29. J.GLLIVIER,G.SGOLOURIAC y J.SUBERLUCC, Fr.Pat E.P. 0 005-400 A1 (1979)
30. G ROCHANNY, U.S. Pat. 3,682-804 (1972)
31. S.BOGDAL,S.LUGZYN y M.MILEWSKA, Przem.Chem.7-472 (1942).
32. J.MIQUEL, M.HERNANDEZ y J.HERCE, "BASES PARA LA PREPARACION Y EMPLEO DE CATALIZADORES SOLIDOS", U.N.A.M ; Mexico (1963).

33. H. PINES y W.O. HAAG, J. Am. Chem. Soc. 82, 2471 (1960).
34. P.A. JACOBS y H.K. BEYER, J. Phy. Chem. vol. 83 N°9, (1979).
35. ENEMTT, CATALISIS, vol. III, p.p. 140 (1962).
36. ROSSET, FINISTRAN y ADAMS, J. Cat. 1, 235 (1962).
37. DED, DALLA - LANA, J. Cat. 21, 270 (1971).
38. SLAGER y AMBERG, Can. J. Chem. 50, 3816 (1972).
39. LUNSFORD, ROSYNECK Y ZINGER, J. Cat. 38, 179 (1975).
40. R. RYS y W. STEMEGGER, J. Am. Chem. Soc. 96-1236 (1974).
41. J. SUZUKI y Y. HAYAKAWA, J. Phy. Chem. vol. 83, N°9, 1178 (1979).
42. A.E. CASSANDI, P.L. SILVETON y J.M. SMITH, Ind. and Eng. Chem., vol. 59, N°1, 18 Jan (1967).
43. K. ROHATGI - MUKHERJEE, "FUNDAMENTALS OF PHOTOCHEMISTRY" Wiley Eastern Limited, New Delhi. (1978).
44. ANUARIO ESTADISTICO DEL COMERCIO EXTERIOR DE LOS ESTADOS UNIDOS MEXICANOS, (SPP).
45. J.C. CALVERT y J.N. PITTS, Jr., PHOTOCHEMISTRY, JOHN WILEY y SONS; New York, (1966).
46. R. SRINIVASAN, ORGANIC PHOTOCHEMISTRY SYNTHESIS, Wiley-Interscience, John Wiley Sons, Inc. New York, 1971.
47. W. DAVIS, Jr., Chem. Rev. 40, 201 (1947).
48. W.A. NOYES, G.B. PORTER y T.E. JOLLEY, Chem. Rev. 56, 49 (1956).
49. D.A. RAMSAY, J. Phy. Chem. vol. 20, N°12, 1920, Dec. 1911.
50. M.B. KING, K. KASSIM y H. NAJJAR, Chem. Eng. Sci. vol. 32, p.p. 1247-1252 (1977).
51. J.H. HILDEBRAND, J. Am. Chem. Soc. 38, 1452 (1916).
52. J.H. HILDEBRAND, J. Am. Chem. Soc. 51, 66 (1929).
53. J. BLANCO y R. LINARTE, CATALISIS, 1ra. Ed. Trillas, Mexico D.F., (1976).
54. J.J. CARBERRY, INGENIERIA DE LAS REACCIONES QUIMICAS Y CATALISIS, Ed. Geminis S.R.L. Buenos Aires, 1980.
55. S.M. WALAS, PHASE EQUILIBRIO IN CHEMICAL ENGINEERING; Butterworth Publishers, 1985.
56. R.C. REID, Y.K. SHERWOOD; THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDOS, 2da. ed. McGraw-Hill, New York (1987).
57. A. DONCHE, A. ARRETZ y P. FISTER, Fr. Pat. 2.094.239; 10 Marzo (1972).
58. K.C. CHAO, J.D. SEADER, AIChE, 7 : 598 (1961).
59. E. EHMET REID, M.A., Ph. D., LL.D. "ORGANIC CHEMISTRY OF BIVALENT SULFUR", VOL I, CHEMICAL PUBLISHING INC. NEW YORK.
60. SAUL PATAI (J. L. WARDELL) "THE CHEMISTRY OF THE THIOLE GROUP", Part. 1, JOHN WILEY SONS PRINT IN GREAT BRITAIN by JOHN WILEY SONS LTD. AT THE STONEBRIDGE PRESS, BRISTOL (1974).
61. D.H. WILLIAMS, J. FLEMING "SPECTROSCOPY METHODS IN INORGANIC CHEMISTRY" McGraw-Hill Publishing Co. Limited Maidenhead, Berkshire, England. (1966).
62. CHARLES J. POUCHERT, "THE ALDRICH LIBRARY OF INFRARED SPECTRA", Edition III, by Aldrich Chemical Company Inc. 340, W. St. Paul Ave. Milwaukee, Wisconsin 53233, printed in USA (1981).