

00579 5
ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS CATALITICA DE ETILMERCAPTANO

Tesis que para obtener el grado de:

MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA(PROCESOS)

presenta

EDUARDO ROMERO NOCHEBUENA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1991



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.

INDICE.

1.	INTRODUCCION	7
2.	REVISION BIBLIOGRAFICA	8
2.1	γ -alúmina.	8
2.1.1	Estructura superficial de la alúmina	8
2.1.2	Acidez de la γ -alúmina	12
2.1.3	Tratamiento de la alúmina con alcalis	17
2.2	Reacciones de deshidratación de etanol sobre γ -alúmina	18
2.3	Reacciones catalíticas para la síntesis de mercaptanos	26
2.4	Adsorción de sulfuro de hidrógeno en la alúmina	30
2.5	Modelos de difusión- adsorción en la impregnación de catalizadores	33
3.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	43
3.1	Caracterización de la alúmina	43
3.1.1	Porosidad de catalizador	43
3.1.2	Area superficial del catalizador	43
3.1.3	Medición de Acidez	43
3.1.4	XPS	44
3.2	Impregnación del catalizador	44
3.3	Análisis de la reacción	46
3.4	Reactor empleado	48
3.5	Condiciones generales de trabajo	48
3.5.1	Impregnación de la γ -alúmina	48
3.5.2	Reacción catalítica entre H_2S y Etanol sobre γ -alúmina	51
3.6	Sustancias empleadas	52
4.	PRESENTACION Y TRATAMIENTOS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES	53
4.1	Caracterización de la γ -alúmina	53
4.1.1	Porosidad del catalizador	53
4.1.2	Area superficial	53
4.1.3	Radio promedio de poros	56
4.2	Impregnación de la alúmina con soluciones de alcalis	56

4.2.1	Impregnaciones al equilibrio	58
4.2.2	Impregnaciones parciales	63
4.2.3	Cinética de la impregnación	63
4.3	Acidez	81
4.4	XPS	81
4.5	Resultados de la reacción entre sulfuro de hidrógeno y alcohol etílico	84
4.5.1	Cálculo del Equilibrio del sistema reaccionante	84
4.5.2	Pruebas de isotermicidad dentro del reactor	87
4.5.3	Pruebas para la evaluación de las resistencias a la transferencia de masa en el exterior de la partícula del catalizador	88
4.5.4	Evaluación de las resistencias a la transferencia de masa en el interior del catalizador. Factor de efectividad	90
4.5.5	Resultados de la reacción entre H_2S y EtOH en función de la temperatura	93
4.5.6	Comportamiento del sistema reaccionante empleando γ alúmina impregnada con hidróxido de potasio.	93
5.	CONCLUSIONES	102
6.	APENDICE	106
6.1	Curvas de calibración para el análisis de los productos de reacción	106
6.2	Secuencia de calculos para obtener la cantidad impregnada de hidróxido de potasio	106
6.3	Determinación del coeficiente de difusión de KOH en agua	109
6.4	Constantes de equilibrio de las reacciones involucradas en sistema catalítico	112
6.5	Composiciones en el equilibrio para el sistema reaccionante	114
6.6	Balance de masa en el reactor experimental	117
7.	BIBLIOGRAFIA	119
8.	NOMENCLATURA	121

RESUMEN.

Una ruta de síntesis para el etilmercaptano con alta selectividad se logró empleando un catalizador de alúmina modificado con hidróxido de potasio.

Los perfiles radiales experimentales de la impregnación de la γ alúmina con hidróxido de potasio pueden predecirse con precisión con un modelo matemático de difusión-adsorción. Los cambios inducidos en las propiedades ácidas de los sitios activos de la alúmina parcialmente impregnada fueron probados en la reacción entre el etanol y el ácido sulfhídrico, donde hay una competencia entre la deshidratación y la tiolación del etanol, la cual aparentemente ocurre sobre sitios de diferente acidez.

Los resultados muestran un gran incremento en la selectividad hacia la formación de tioetanol para el catalizador parcialmente impregnado. Los resultados de XPS muestran la existencia de diferentes especies de potasio en la superficie entre la alúmina impregnada a tiempos cortos y la impregnada a tiempos largos, lo que explica las diferencias en el comportamiento de ambos tipos de catalizador.

ABSTRACT.

A route for ethylmercaptan synthesis with high selectivity was found using a KOH modified alumina catalyst.

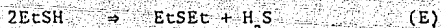
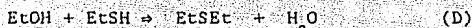
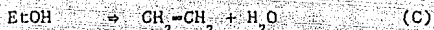
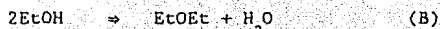
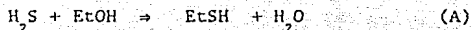
Experimental radial profiles of a partially impregnated alumina catalyst were accurately predicted by a diffusion adsorption mathematical model. The changes induced in the acid properties of the active sites of the partially impregnated alumina were tested in the reaction of ethanol and H_2S where there is a competition between the dehydration and thiolation reaction of ethanol which apparently occur on sites of different acidity.

Results show a high increase in selectivity towards thioethanol formation for partially impregnated catalyst. XPS results show the existence of different surface species among the catalyst impregnated for short and long times which explains the completely different behavior of both types of catalyst.

1. INTRODUCCION.

El desarrollo del presente trabajo tiene como finalidad el estudio de la reacción catalítica entre ácido sulfhídrico y alcohol etílico para obtener etilmercaptano, empleando un catalizador a base de γ -alúmina tratado con hidróxido de potasio.

Existen diferentes rutas para la preparación de mercaptanos de cadena corta, pero en todas ellas se tiene presentes reacciones secundarias que provocan una baja eficiencia en la producción de este tipo de compuestos. Una ruta consiste en emplear un catalizador ácido, del tipo de la γ -alúmina, el que provoca la sustitución del grupo hidróxilo del alcohol por el grupo tiol. Los bajos rendimientos que se obtienen para este sistema se deben a que se presentan las reacciones de deshidratación del alcohol hacia éteres y olefinas



Para poder lograr altos rendimientos del etilmercaptano, se debe modificar las características del catalizador en el sentido que se aumente la rapidez a la que se presenta la reacción (A) con respecto de las demás reacciones. Una forma consiste en bajar la acidez presente en la superficie, puesto que como sabemos, las reacciones (B) y (C) son promovidas (catalizadas) por una función ácida fuerte.

Así entonces, el objetivo principal es evaluar el efecto en la selectividad de la reacción (A), que provoca la modificación controlada de la acidez de la superficie catalizador de γ -alúmina, por la adición de una base como el hidróxido de potasio.

Siendo este el propósito, el desarrollo de este trabajo estuvo dividido en dos etapas:

a. el estudio de la dinámica del proceso de impregnación, en donde se evalúan los efectos del transporte de masa y difusión del KOH al interior del sólido y el equilibrio que este presenta con los sitios ácidos de la superficie catalítica.

b. los efectos que se tienen en la actividad y selectividad en la obtención del etil-mercaptano en este sistema reaccionante, con las diferentes preparaciones de catalizadores a base de γ -alúmina/KOH.

2. REVISION BIBLIOGRAFICA.

El comportamiento catalítico de un sólido tiene una relación directa con la forma en que está constituida su superficie. Aunque aún no ha sido posible establecer modelos en los que se relacione la estructura superficial con la actividad catalítica, el conocimiento de ésta estructura nos permite comprender como suceden las reacciones en la catálisis fluido-sólido.

En este capítulo se presenta información referente a la alúmina en cuanto a su conformación superficial, acidez, actividad en reacciones de deshidratación y tiolación. También se hace una revisión de algunos modelos de los procesos de impregnación para sólidos porosos.

2.1 γ -ALUMINA.

La alúmina es una sustancia muy abundante en la naturaleza de la que existen varias formas cristalográficas como las bauxitas, lateritas, gibbsitas, bayeritas y bohemitas. Las alúminas sintéticas se obtienen a partir de estos minerales, como la bauxita refinada, que por medio del proceso Bayer se obtiene diferentes tipos de alúminas (figura 2.1).

Las alúminas más importantes desde le punto de vista catalítico son las alúminas del tipo γ , η , χ y θ , su gran área superficial, estructura porosa y superficie química juegan un papel importante en numerosas síntesis catalíticas. En la figura 2.2 se muestran las fases de transición correspondientes a cada tipo en la descomposición térmica del hidróxido de aluminio.

2.1.1 Estructura Superficial de la Alúmina.

Se ha considerado que la estructura superficial de un sólido es el resultado de una insaturación coordinativa de los átomos en la superficie de éste, que consecuentemente son capaces de interactuar con otros compuestos. Varios estudios^{2,3,4} han demostrado que la superficie de la alúmina esta compuesta por los grupos Al^{+3} , O^{-2} y OH^{-1} .

Los estudios realizados por Peri y Hanna² muestran que alúminas secadas fuertemente (a vacío a 650°) adsorben químicamente al menos una monocapa cuando se expone a vapor de agua arriba de 100° . La superficie retiene 8.25 moléculas por cada 100 \AA^2 después de un secado prolongado a 120° . Estudios por espectroscopia de infrarrojo muestran la presencia de grupos hidroxilo en la superficie y algo de agua en forma molecular fuertemente adsorbida.

Cuando la superficie húmeda de la alúmina es calentada por encima de los 100° una parte del agua molecular es desorbida y otra parte reacciona para formar los grupos hidroxilo. A temperaturas altas los grupos hidroxilo gradualmente se condensan para eliminar agua. Los grupos hidroxilo no son eliminados completamente aún cuando la alúmina es secada fuertemente (entre 800° y $1000^{\circ}C$.)

Peri muestra la existencia de tres tipos diferentes de grupos hidroxilo

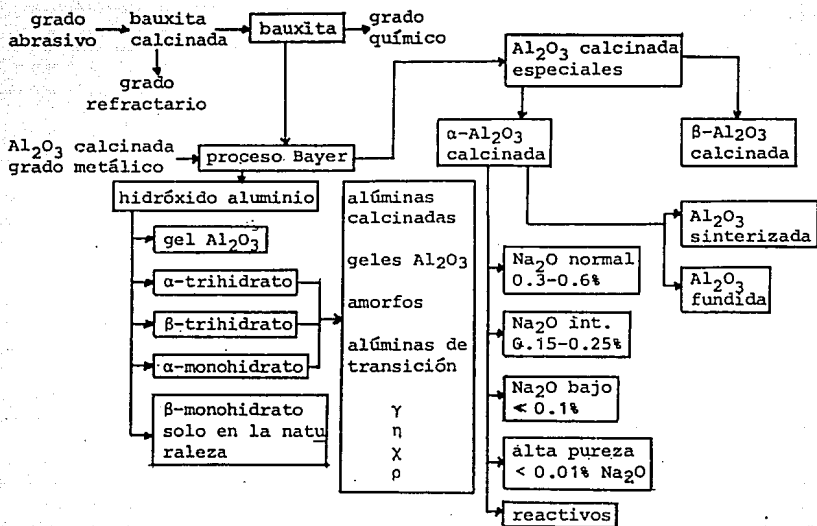


Figura 2.1 Esquema de los productos provenientes de la bauxita, origen del proceso Bayer. *

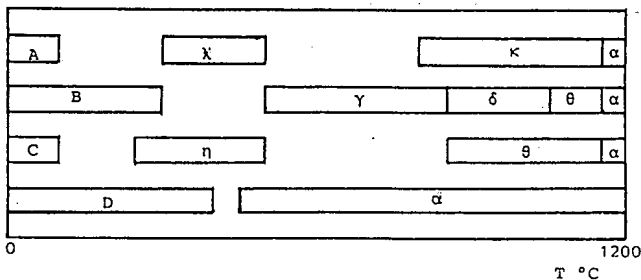
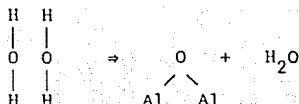


Figura 2.2 Secuencia de la descomposición térmica del hidróxido de aluminio. A gibbsita, B boehmita, C bayerita, D diasporo. *

* Kirk & Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química, 2, 218-244 (1978).

que se pueden observar en infrarrojo las bandas de absorción en los 3698, 3737 y 3795 cm^{-1} . Posteriormente después de producir un secado fuerte arriba de los 600 $^{\circ}\text{C}$ logró observar dos tipos más de grupos OH en la región de los 3733 y 3780 cm^{-1} . Estos grupos OH se remueven progresivamente de la superficie al incrementar la temperatura de secado, con diferentes velocidades según su naturaleza. Después de secar por arriba de los 800 $^{\circ}\text{C}$ un 2% del total de los OH son retenidos en la superficie de la alúmina.

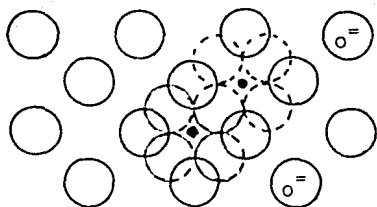
Cornelius⁴ propone que el removimiento de los grupos OH de la superficie genera enlaces óxidos del tipo Al-O-Al que se incrementan como el resultado de la deshidratación progresiva, de la manera siguiente



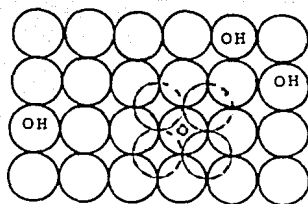
donde la molécula de agua es desorbida de la superficie. Este proceso deja un ion oxígeno en la capa superficial externa y expone un ion aluminio incompletamente coordinado en la capa baja siguiente, este catión expuesto está localizado en un 'hoyo' con una deficiencia electrónica y actúa como un ácido de Lewis.

Con estos resultados Peri⁵ desarrollo un modelo para intentar describir la estructura superficial de la γ -alúmina. El modelo asume que la alúmina presenta estructuras superficiales ideales. La superficie propuesta sólo considera las capas más superficiales de un cristal iónico, y sólo una cara se considera expuesta. Sobre la alúmina seca ideal, la capa de encima contiene sólo iones oxígeno regularmente arreglados, como se muestra en la figura 2.3-a, sobre los iones aluminio en sitios octaédricos en la siguiente capa baja. Solo la mitad de los iones oxígeno se encuentran en la capa de encima de los correspondientes a la capa inmediata baja, la cual representa el plano (100) de un cubo de red de oxígenos donde cada uno ocupa 8 \AA^2 , y los iones aluminio están localizados en todas las intersecciones entre iones oxígeno. La estequiometría de las dos capas más altas corresponde a Al_2O_3 .

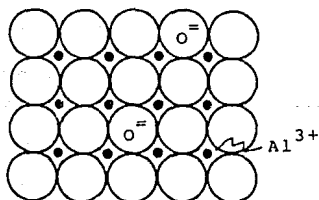
Dependiendo del método de hidratación, suficiente agua puede ser atrapada para convertir la capa de encima en una capa llena de grupos hidroxilo, formando una red cuadrada de iones hidroxilo, como se muestra en la figura 2.3-b. Cada OH se encuentra sobre un ion aluminio, la composición estequiométrica de las dos capas más altas corresponde es $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. El removimiento de agua de esta superficie debe exponer iones aluminio, dejando un ion oxígeno en la capa de encima y un ion aluminio en el sitio octaédrico incompleto en la capa baja inmediata. Un removimiento regular completo da un arreglo igual al que se muestra en la figura 2.3-a. Una combinación al azar de OH adyacentes que pueda dejar con igual probabilidad al ion oxígeno en cualquiera de los dos lugares dará una red de oxígenos completamente desordenada. Siendo así, durante el proceso de deshidratación pueden quedar iones aislados (sin OH adyacente) en diversos tipos de sitios diferentes en configuración vecina. Estos OH aislados pueden migrar para condensarse hasta que su concentración sea tan baja que esto ya no sea posible.



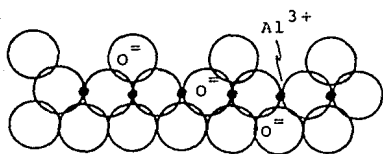
red superficial de iones óxidos
después de remover H_2O .



capa superficial de iones OH.

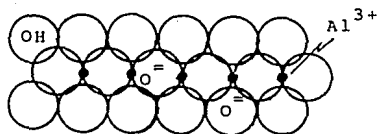


capa baja inmediata.



sección transversal de la superficie.

(a)



(b)

Figura 2.3 Superficies ideales de la γ -alúmina. (a) superficie totalmente seca, (b) superficie totalmente hidratada.

J. B. Peri, J. Phys. Chem., 69, 220 (1965).

Durante el proceso de deshidratación la superficie va presentando un arreglo desordenado que da lugar a que los sitios puedan tener una configuración diferente a su alrededor, este hecho puede ser el causante de la presencia de los diferentes tipos de OH, que según el autor, debiera ser como se muestra en la figura 2.4, 2.5 y en la tabla 2.1. Estas diferencias en el ambiente estructural provocan las diferentes fuerzas ácidas mostradas por los iones OH. El tipo A tiene 4 iones oxígeno adyacentes al ion OH lo que le imparte una densidad de carga más negativa, mientras que el tipo C tiene cuatro sitios vacantes adyacentes, este ion OH tendrá una densidad de carga más positiva. Peri sugiere que tipo C es el OH más ácido y el tipo A el menos ácido.

sitio de la banda	número de onda cm ⁻¹	número de óxidos adyacentes
A	3800	4
B	3744	2
C	3700	0
D	3780	1
E	3733	3

Tabla 2.1. Diferentes tipos de iones OH correspondientes a los ilustrados en la figura 2.4.

J. B. Peri, *J Phys. Chem.*, 69, 220 (1965).

El modelo presentado por Peri nos brinda una idea de la estructura de la superficie de la alúmina, existen otros modelos como los de Duken, Hallam, Zeochinna, que tambien intentan describir la superficie, pero no han logrado ser más completos.

2.1.2 Acidez de la γ -alúmina.

Numerosos estudios^{7,8,9,10} soportan la presencia de una gran acidez en la γ -alúmina. Para entender la acidez en un catalizador sólido, se tiene que especificar tres factores: la fuerza ácida, la densidad de sitios ácidos y la naturaleza o tipo de acidez presente.

La fuerza ácida se define como la habilidad para convertir una base, adsorbida en la superficie de un catalizador, en el correspondiente ácido conjugado. Si la reacción tiene lugar por la transferencia de un protón (H⁺) de la superficie catalítica a la molécula adsorbida (ácido de brónsted) o travez de un par electrónico de una molécula adsorbida (ácido de Lewis), la fuerza ácida puede medirse por la función de Hammett⁶

$$H_0 = -pK_a + \log([B]/[BH^+]) \quad 2.1$$

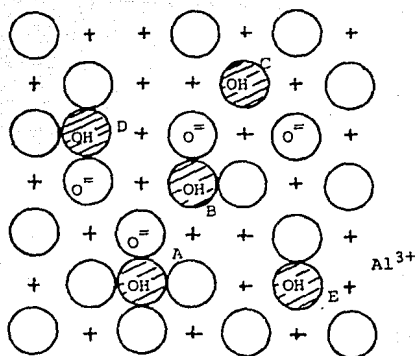


Figura 2.4 Posible estructura superficial de la γ -alúmina. *

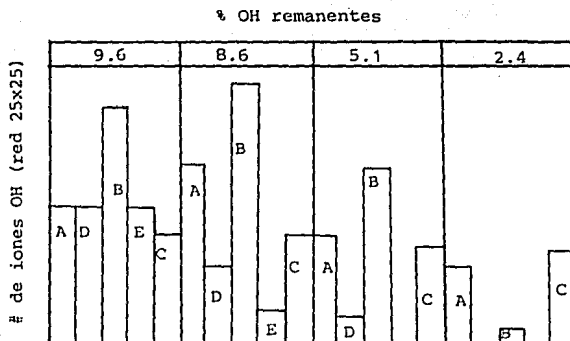


Figura 2.5 Cambios en la distribución de los tipos de OH durante la deshidratación progresiva. *

* J. B. Peri, J. Phys. Chem., 69, 220 (1965).

o en su caso

$$H_o = -pK_a + \log\left(\frac{[B]}{[AB]}\right) \quad 2.2$$

donde K_a es la constante de equilibrio de disociación del ácido y $[B]$, $[BH^+]$ y $[AB]$ son las concentraciones de la base neutral, el ácido conjugado y el producto de adición entre la base y el ácido de Lewis.

Webb⁷ empleó adsorción de amoniacó gaseoso para dar una medida cualitativa de la fuerza ácida de la alúmina, es decir, la fuerza con que una base se adsorbe en la superficie ácida de un sólido es directamente proporcional a la fuerza ácida de sus sitios de adsorción. Webb trabajó con muestras de alúmina tratadas con HF a varios porcentajes, después de deshidratar las muestras el sólido se expuso 80 minutos a 175°C y a 10 torr de presión de amoniacó. La desorción fue hecha evacuando la muestra a 500°C y colectando la cantidad de amoniacó desorbido en una trampa de N₂ líquido. De la diferencia de peso de la base adsorbida y desorbida y la cantidad remanente, se puede determinar que muestra presenta mayor fuerza ácida, resultando ser proporcional al contenido de HF.

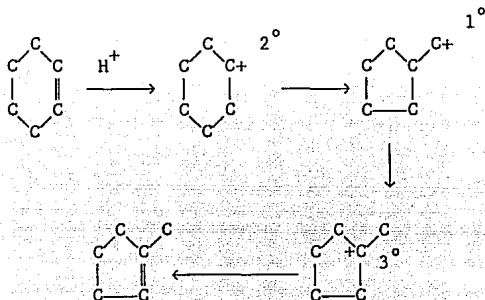
Ballou⁸ y coautores midieron valores de H_o distintas muestras de alúminas, los resultados se dan en la tabla 2.2. Los autores señalan que la adsorción de agua disminuye la acidez del sólido.

	rango de H _o					acides total
	6.8	3.3	1.5	-3.0	-5.6	
	a	a	a	a		
	3.3	1.5	-3.0	-5.6		
F-10 1%F	0.0	0.0	0.02	0.0	0.08	0.10
F-10	0.005	0.02	0.0	0.0	0.0	0.025
F-10 1%F	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.10
F-10	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.10
F-10 1%F	0.02	0.0	0.0	0.0	0.28	0.30
F-10	0.0	0.0	0.0	0.0	0.30	0.30

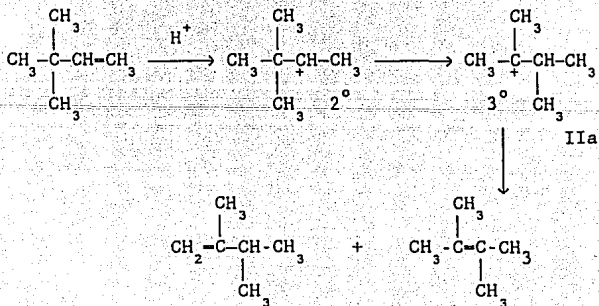
Tabla 2.2. Comparación de los valores de acidez superficial para alúmina F-10 y alúmina fluorina F-10 por diferentes indicadores.

E. V. Ballou, R. T. Barth & A. Flinn, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1638 (1961).

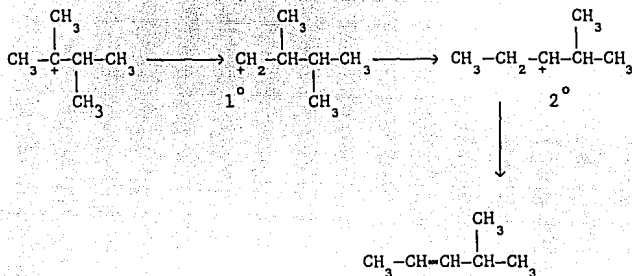
Las diferentes fuerzas ácidas de los sitios que presenta la alúmina pueden medirse relativamente sometiendo a una serie de reacciones, donde en cada tipo de reacción puede manifestarse las diferentes fuerzas ácidas presentes. Estas reacciones modelo involucran la isomerización de ciclohexeno y 3,3 dimetil 1 buteno y la deshidratación de 1 butanol. Las barreras energéticas que separan iones carbonio isoméricos dependerán de la naturaleza de los iones involucrados, su estabilidad va en el orden siguiente $3^{\text{ri}^\circ} > 2^{\text{ri}^\circ} > 1^{\text{ri}^\circ}$. Así entonces, es de esperarse que para obtener el isómero del ciclohexeno se requerirá de una acidez fuerte, ya que el mecanismo parte de un arreglo de un ion 2^{ri° a un ion 1^{ri° menos estable



mientras que la reacción del 3,3 dimetil 1 buteno, via el siguiente mecanismo



que involucra un arreglo de un ion $2^{\text{ri}o}$ a un ion $3^{\text{ri}o}$ debiendo proceder con más facilidad y manifestarse cuando también exista fuerza ácida débil en la alúmina. Aun pueden existir rearrreglos a partir del ion carbonio $3^{\text{ri}o}$ del esquema IIa a un ion $1^{\text{ri}o}$, que necesariamente requiere una acidez fuerte en la alúmina para manifestarse, mediante el siguiente mecanismo



por otro lado la deshidratación de alcoholes requerirá al menos de sitios ácidos de fuerza débil, ya que los alcoholes son bases más fuertes que las olefinas y son protonados más fácilmente. Es decir, la deshidratación nos da una medida de la fuerza ácida fuerte y débil.

Analizando los productos de la reacción y las selectividades obtenidas en estas reacciones, se pueden hacer estudios comparativos de las fuerzas ácidas que presentan diferentes alúminas.

Los estudios de adsorción de piridina por espectroscopía de infrarrojo, realizados por Parry¹⁰, señalan que es posible determinar el tipo de acidez que presentan los sitios de la superficie, la presencia de los sitios Brönsted se observan en la banda de vibración correspondiente al grupo NH^+ , los sitios de Lewis en la banda correspondiente a la piridina enlazada por coordinación. La acidez protónica debe aparecer en las bandas de adsorción de los 1540 y 1485 cm^{-1} , y la acidez aprótica en la región de los 1440 a 1465 cm^{-1} (ver tabla 2.3). La experimentación realizada con muestras de alúminas indican la aparición de una banda de adsorción en la región de los 1450 cm^{-1} , la que permanece después de un secado fuerte. Esto indica la presencia de sitios con acidez del tipo Lewis, mientras que no se encontró absorción en las bandas de los 1540 cm^{-1} , aun después de hidratar la alúmina, por lo que no hay evidencia de acidez de Brönsted.

Kirina¹¹ reporta que es posible la transformación de sitios de Lewis a sitios de Brönsted por adición de agua, asumiendo que esta se coordina con los sitios de Lewis para formar protones ácidos. Muchos autores aun no pueden soportar la presencia de acidez Brönsted, otras evidencias de la ausencia de esta acidez se observa en el comportamiento de la alúmina en la desintegración catalítica¹², donde la actividad se mantiene precisamente por la presencia de los sitios de Brönsted además de la de Lewis, se ha comprobado que la alúmina pierde rápidamente su actividad, en tanto que las zeolitas y silicoaluminatos sí mantiene su actividad catalítica.

enlace de hidrógeno en la piridina	enlace coordinado en la piridina	ion piridinio
1440-1447 (mf) ^{1,2}	1447-1460 (mf) ^{1,2,3}	1485-1500 (mf)
1485-1490 (d)	1485-1503 (v)	1540 (f) ⁴
1580 1600 (f) ^{1,2}	1580 (v)	1620 (f)
	1600-1633 (f) ^{1,2}	1640 (f)

Tabla 2.3. Bandas en el espectro de infrarrojo de la piridina sobre sólidos ácidos. (mf) muy fuerte, (f) fuerte, (v) variable, (d) debil. (1) La diferencia entre el enlace de hidrógeno y el enlace coordinativo de la piridina no está bien definido. (2) La frecuencia se incrementa con el incremento de la fuerza de enlace. (3) esta banda no está presente en el espectro del ion piridinio, y puede usarse para determinar la acidez de Lewis. (4) Esta banda no aparece en la piridina enlazada coordinativamente (ácido de Lewis).

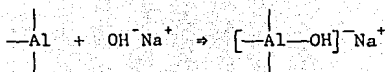
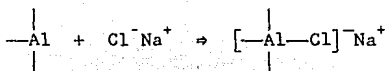
E. P. Parry, *J. Catal.*, 2(5), 371 (1963).

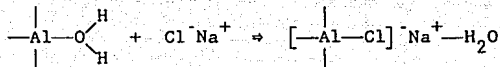
2.1.3 Tratamiento de la Alúmina con Alcalis.

Varios estudios se han hecho modificando la acidez de la alúmina por impregnación con soluciones de metales alcalinos, a continuación se presentan los resultados del cambio de actividad del sólido por este efecto.

Boreskov y coautores¹³ reportan que la actividad de la alúmina para la reacción de deshidratación de alcohol etílico a 420°C sufre una disminución importante con el incremento de hidróxido de sodio impregnado, siendo este cambio más fuerte cuando se han adsorbido pequeñas cantidades de NaOH.

Pines y Haag⁹, como ya se señaló, observaron que la impregnación con soluciones de NaOH y NaCl producen una disminución de los sitios ácidos de la alúmina sin afectar la fuerza ácida de los sitios remanentes. Los autores proponen que las especies impregnates muy probablemente son adsorbidas de la siguiente forma





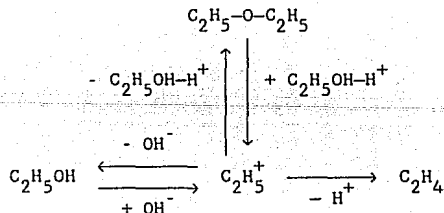
Los estudios de alúmina tratadas con carbonato de potasio realizados por Echigoya¹⁴, para la deshidratación de etanol, mostraron que con una cantidad de 1% de K₂CO₃ se produce etileno y éter en menor cantidad, con un 5% ya no existe producción de éter y algo de deshidrogenación se obtiene y con un 10% las reacciones de deshidratación desaparecen y predomina la deshidrogenación.

Collins y Davis¹⁵ realizaron pruebas de deshidratación de butanol sobre alúmina tratada con soluciones de NaOH. Observaron que las distribuciones de los alquenos formados cambia con la cantidad impregnada, siendo diferente a la que presenta la alúmina pura. Sugieren que este comportamiento es debido a la presencia de dos tipos diferentes de sitios para la deshidratación, el llamado tipo A y más activo para la deshidratación, donde la selectividad para la formación de 1-buteno y *cis*-2-buteno es igual y sólo una fracción de *trans*-2-buteno se forma, y el tipo B que es menos activo en la deshidratación y da la misma selectividad para las tres olefinas.

2.2 REACCIONES DE DESHIDRATACION DE ETANOL SOBRE LA γ -ALUMINA.

Debido al carácter ácido de la alúmina, los productos que se obtienen de los alcoholes son aquellos que resultan de la deshidratación, siendo estos productos olefinas y éteres. La selectividad que se obtenga hacia la formación de alguno de los compuestos dependerá de la temperatura, presión, acidez del catalizador y el tipo de tratamiento que se le dé.

Los primeros intentos en describir el fenómeno de la deshidratación fueron realizados por Brey y Krieger¹⁶. Para la deshidratación de etanol proponen un mecanismo a través de la formación de un ion carbonio como intermediario para la formación de éter etílico y etileno

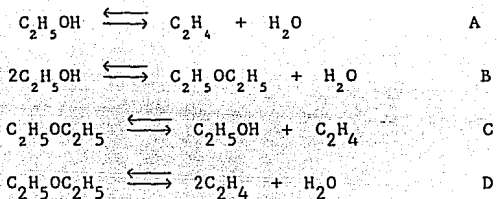


donde el paso controlante es la conversión a etileno. este concepto de la formación de ion carbonio no queda bien soportando ya que para su formación es necesario primero la protonación del alcohol. En la derivación de la expresión de velocidad de reacción se consideró un sólo tipo de sitio activo donde únicamente se adsorben agua y el alcohol, para este mecanismo se tiene la siguiente expresión

$$22400 R = \frac{k L K_a P_a}{K_a P_a + K_w P_w} = \frac{k_1 P_a}{P_a + k_1' P_w}$$

donde R es la rapidez de formación de etileno, k la constante de velocidad de reacción, L el número de sitios activos por cm², K's constantes de equilibrio de adsorción, P's presiones parciales y los subíndices a y w corresponden al alcohol y agua.

Otros estudios¹⁷ señalan que el mecanismo debiera ser más complicado. Butt y coautores¹⁷ proponen el siguiente esquema



donde se asume que existe un sólo tipo de sitio activo y las especies adsorbidas son agua, alcohol y éter, siendo los pasos controlantes las reacciones de superficie monomoleculares para la formación de etileno y alcohol a partir de éter y la bimolecular para la formación de éter.

Las expresiones de velocidad de reacción, para el mecanismo propuesto, son, para la formación de etileno y éter

$$r_{01} = \frac{K_{s1} L K_A P_{A0}}{1 + P_{A0} K_A}$$

$$r_{02} = \frac{K_{s2} L K_A^2 P_{A0}^2}{4(1 + P_{A0} K_A)^2}$$

para la desaparición de etanol

$$r_3 = \frac{K_{s1} L K_A P_A}{D} + \frac{K_{s2} L K_A^2 P_A^2}{4D^2} - \frac{K_{s3} L K_E P_E}{D}$$

donde

$$D = 1 + P_A K_A + P_W K_W + P_E K_E$$

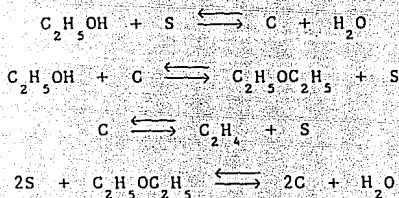
En la tabla 2.4 se muestran los valores obtenidos para las constantes.

Reacción	Energía de Activación cal/gmol	
A	10000	
B	25900	
C	28500	
D	16500	
Constante de rapidez $\frac{\text{gmol}}{\text{min g cat}}$	valor	Temperatura °C
$K_{S1} L$	9.9×10^{-6}	274
Reacción A	1.37×10^{-4}	294
	1.88×10^{-4}	314
$K_{S2} L$	6.27×10^{-3}	274
Reacción B	1.41×10^{-2}	294
	3.03×10^{-2}	314
$K_{S3} L$	5.4×10^{-5}	274
Reacción C	1.21×10^{-4}	294
	2.61×10^{-4}	314
$K_{S4} L$	6.9×10^{-5}	274
Reacción D	1.13×10^{-4}	294
	1.82×10^{-4}	314
Parametro de Adsorción		
K_A	1.35×10^{-4}	274
	1.0×10^{-4}	294
	7.3×10^{-5}	314
K_E	1.0×10^{-3}	274
	8.0×10^{-4}	294
	6.1×10^{-4}	314
K_W	1.51×10^{-3}	274
	1.22×10^{-3}	294
	1.02×10^{-3}	314

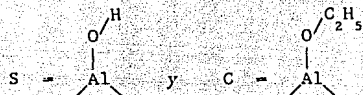
Tabla 2.4. Valores de las constantes de velocidad de reacción y adsorción para las reacciones de etanol y éter.

J. E. Butt, H. Pines & A. Walker, *AIChE J.*, 8(1), 42 (1962).

Posteriormente Salomon y Butt¹⁸ realizaron otro estudio donde proponen el siguiente mecanismo



en donde



con las siguientes velocidades de reacción

$$r_1 = - \left[\frac{d p_A}{d t} \right]_1 = k_{1f} S p_A - k_{1r} C p_W$$

$$r_2 = - \left[\frac{d p_A}{d t} \right]_2 = k_{2f} C p_A - k_{2r} S p_E$$

$$r_3 = \left[\frac{d p_O}{d t} \right]_3 = k_{3f} C$$

$$r_4 = - \left[\frac{d p_E}{d t} \right]_4 = k_{4f} S^2 p_E - k_{4r} C^2 p_W$$

existiendo una restricción de equilibrio para la primera y segunda reacciones, siendo la constante de equilibrio

$$K_p = \frac{k_{1f} S_0}{k_{1r} S_0} \frac{k_{2r} S_0}{k_{2f} S_0}$$

en la tabla 2.5 se muestran los valores de las constantes.

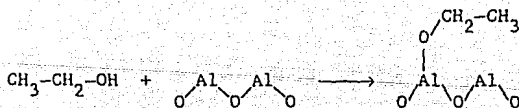
Otros autores se han avocado al estudio de la superficie catalítica por espectroscopía de infrarrojo, para tratar de dilucidar la forma como se adsorben las especies reaccionantes.

Temp °C	$k_{1f} S_0$	$k_{1r} S_0$	$k_{2f} S_0$	$k_{2r} S_0$	$k_3 S_0$	$k_4 S_0^2$
219	0.00026	0.0208	0.00019	0.100	0.00116	0.00013
241	0.00076	0.0296	0.00065	0.148	0.01	0.00027
254	0.00170	0.0384	0.0013	0.176	0.031	0.0004
291	0.00580	0.056	0.0176	0.28	0.552	0.0018
306	0.0084	0.066	0.011	0.31	2.0	0.00144
329	0.0196	0.0803	0.0262	0.38	8.78	0.0022
374	0.062	0.083	0.104	0.45	74.2	0.0038
Energías de activación cal/gmol						
$k_{1f} S_0$				22,400		
$k_{1r} S_0$				7,200		
$k_{2f} S_0$				26,000		
$k_{2r} S_0$				6,600		
$k_3 S_0$				46,400		
$k_4 S_0^2$				15,200		

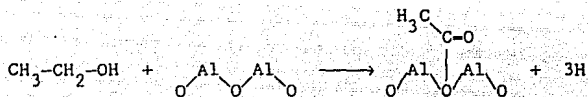
Tabla 2.5. Valores de las constantes de velocidad de reacción (min^{-1}) y energías de activación para la deshidratación del alcohol etílico.

H. J. Solomon, H. Bliss & B. Butt, *Ind. & Eng. Chem. Fundamentals*, 6, 325 (1967).

Greenler¹⁹ observó la formación de dos especies al adsorber etanol en alúmina a 300°C, uno del tipo alcóxido

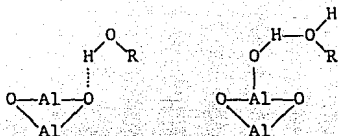


y otro del tipo acetato

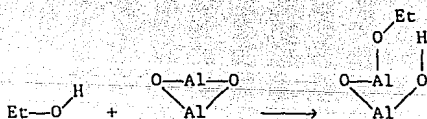
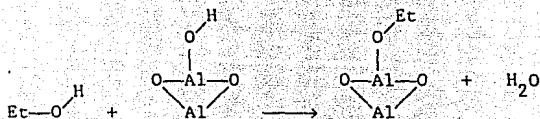


estas especies se confirman comparandolas con los espectros de etóxido de aluminio y acetato de aluminio.

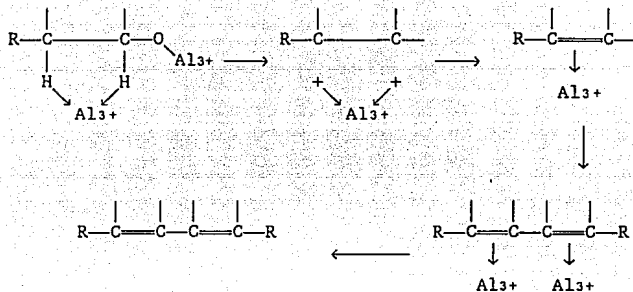
Una tercera especie es confirmada por Kagel²⁰ que resulta de una adsorción física y considera al etóxido y el acetato adsorbidos químicamente. La adsorción física la propone a través de enlaces de hidrógeno de la siguiente manera



la formación del etóxido la propone mediante tres mecanismos, uno sobre el ion aluminio



Deo y Lana²¹ señalan la presencia de cuatro especies adsorbidas, tres que ya fueron se apuntadas anteriormente, y la cuarta que involucra la conjugación de hidrocarburos que resultan después de la formación del alcóxido cuando la alúmina es tratada con sosa



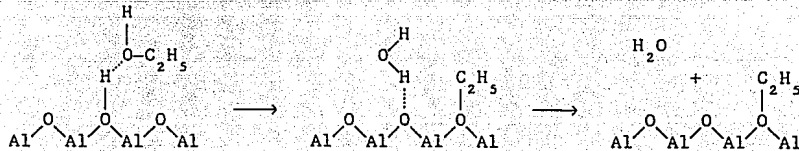
La gran reactividad de la alúmina se atribuye a la acidez del tipo Lewis que presentan sus sitios activos. El mecanismo sugiere que los grupos hidroxilo compiten con los iones aluminio, cuando predomina la presencia de los grupo hidroxilo se presenta la reacción de deshidratación, mientras que esta tendencia se suprime con la impregnación de NaOH, y la reacción principal ahora involucra iones aluminio y la deshidrogenación se vuelve dominante, de aquí que resulte la cuarta especie adsorbida.

Butt²² señala, después de todos estos estudios y de una simulación de la deshidratación de etanol realizada por Dabrowski²³, que un mecanismo muy probable para la deshidratación, que es el más aceptado, es el siguiente

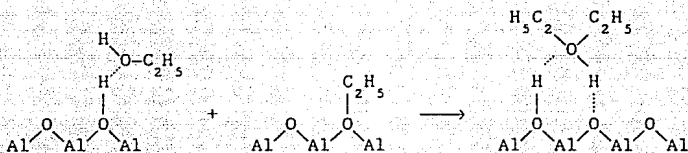
adsorción débil de etanol



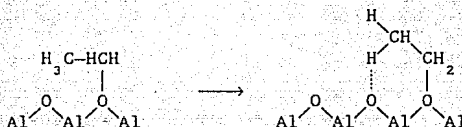
adsorción química de etanol



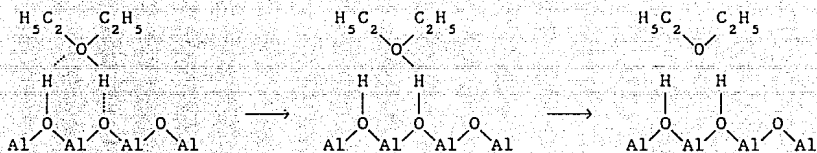
formación de éter



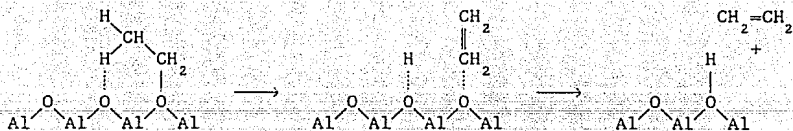
formación de etileno



desorción de éter



desorción de etileno



donde la formación de éter postula que un complejo adsorbido debe estar adyacente a un etanol débilmente adsorbido. Similarmente, la formación de etileno requiere de la presencia de un ion óxido adyacente al etóxido para la abstracción del hidrógeno.

2.3 REACCIONES CATALITICAS PARA LA SINTESIS DE MERCAPTANOS.

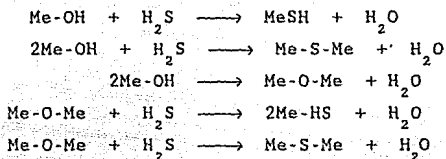
La ruta más probable para la síntesis de mercaptanos alifáticos es la reacción descubierta por Sabatier²⁴, que consiste en la reacción entre un alcohol y el sulfuro de hidrógeno



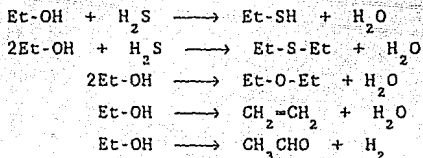
empleando óxido de torio como catalizador.

Kramer y Reid²⁵ realizaron un buen estudio con este catalizador obteniendo conversiones hacia el tiol entre 30% y 40% a temperatura de 370^o C.

Folkins y Miller²⁶ llevaron a cabo el estudio de esta reacción empleando γ -alúmina como catalizador y algunos metales alcalinos para modificar su actividad catalítica, logrando selectividades de hasta un 98% para el metilmercaptano, donde se tiene las siguientes reacciones



en la tabla 2.6 se muestran los resultados para este sistema. En la síntesis del etilmercaptano señalan que las reacciones presentes son



en la tabla 2.7 se dan los resultados obtenidos. Para ambos casos se observa que el rendimiento para la formación del tiol aumenta cuando se emplea alúmina impregnada con K_2WO_4 , en tanto que al aumentar la temperatura la selectividad del metanotiol aumenta y la del etanotiol disminuye debido a la formación de etileno.

Guisnet²⁷ y coautores estudiaron la síntesis del propilmercaptano en γ -alúmina. Sus resultados señalan que la selectividad del tiol aumenta al incrementar la relación de H_2S a Pro-OH. El catalizador presenta una desactivación de hasta un 20%. A 298^o C y 1 atm observaron la presencia de tres productos que son el propilmercaptano, el éter propílico y el propeno. Los estudios cinéticos los llevan a proponer el siguiente mecanismo

catalizador	Temp °C	Conversión %	% rendi- miento	Selectividades		
				CH ₃ SH	(CH ₃) ₂ S	(CH ₃) ₂ O
Alúmina- K ₂ WO ₄	373	84.7	80.5	90.5	2.9	2.1
	400	92.7	90.9	98.1	1.0	0.9
	413	89.2	87.7	98.3	1.7	0.0
	427	87.7	87.0	99.1	0.9	0.0
Alúmina	400	68.7	47.1	68.6	31.4	0.0

Tabla 2.6 Resultados de la tiolación de metanol con un catalizador a base de 5 a 10% de K₂WO₄ en γ -alúmina. Relación H₂S a metanol 2.0; V 0.39, presión atmosférica.

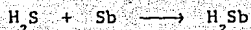
H. O. Folkins & E. L. Miller, Ind. and Eng. Chem. Process Desing and Development, 1(4), 271 (1962).

	Temp °C	Conversión %	% rendi- miento	Selectividades			
				C ₂ H ₅ SH	(C ₂ H ₅) ₂ S	(C ₂ H ₅) ₂ O	C ₂ H ₄
Alúmina- K ₂ WO ₄	289	60.1	55.9	93.0	2.5	4.3	0.2
	318	83.4	68.7	82.4	6.0	9.3	2.3
	360	83.1	66.9	80.5	4.1	7.5	7.6
	382	82.3	64.1	78.0	3.6	6.6	11.5
Alúmina	317	93.0	42.6	45.8	1.7	13.5	38.8

Tabla 2.7 Resultados de la tiolación de etanol con un catalizador a base de 5 a 10% de K₂WO₄ soportado en γ -alúmina. Relación de sulfuro de hidrógeno a etanol 2.86, HSV 0.35, presión atmosférica.

H. O. Folkins & E. L. Miller, Ind. and Eng. Chem. Process Desing and Development, 1(4), 271 (1962).

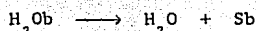
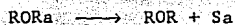
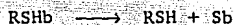
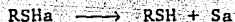
adsorción



reacciones de superficie



desorción



donde se involucran dos tipos de sitios, uno ácido (Sa) y uno básico (Sb) y teniendo como etapas controlantes las reacciones de superficie, las expresiones cinéticas resultantes son

$$r_{\text{eter}} = \frac{k'_4 K_1 K_2 p_{\text{ROH}}^2}{A B}$$

$$r_{\text{propenor}} = \frac{k'_5 K_1 p_{\text{ROH}}}{A}$$

$$r_{\text{tiol}} = \frac{k'_6 K_1 K_2 p_{\text{ROH}} p_{\text{H}_2\text{S}}}{A B}$$

$$A = 1 + K_1 p_{\text{ROH}} + K_7 p_{\text{RSH}} + K_9 p_{\text{ROR}} + K_{10} p_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$B = 1 + K_2 p_{\text{ROH}} + K_3 p_{\text{H}_2\text{S}} + K_8 p_{\text{RSH}} + K_{11} p_{\text{H}_2\text{O}}$$

obteniendose los valores de constantes de velocidad y adsorción que se muestran en la tabla 2.8.

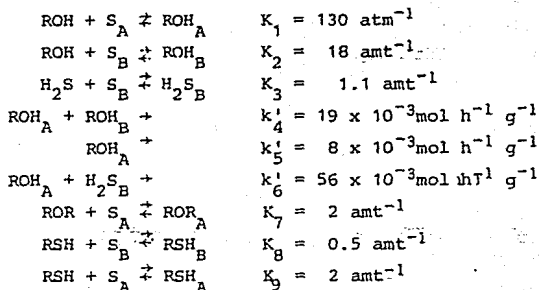


Tabla 2.8 Resultados del estudio cinético de la tiolación de propanol a 290°C. Valores de las constantes de adsorción y de velocidad de reacción.

M. Guisnet, J. Barrault & R. Maurel, Bull. Soc. Chim., p 1592 (1975).

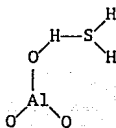
En otros trabajos Guisnet²⁸ realizó estudios de la γ -alúmina tratada con hidróxido de sodio y de potasio y sales de tungsteno. En estos sistemas obtuvo un producto adicional el tioéter propílico, indicando que las mejores selectividades para el tiol se obtienen cuando se ha disminuido la acidez por el tratamiento con NaOH y KOH, en donde se ha retardado las reacciones de deshidratación. En la tabla 2.9 se muestran los resultados para estos casos.

2.4 ADSORCION DE SULFURO DE HIDROGENO EN LA ALUMINA.

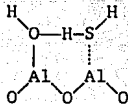
En la síntesis del etilmercaptano también es importante conocer la forma como se adsorbe el sulfuro de hidrógeno sobre el catalizador para así poder entender el mecanismo de la reacción.

deRosset²⁹ en su estudio a presiones bajas señala que el sulfuro de hidrógeno se debiera adsorber en forma análoga al agua pero con una energía diferente. Sus resultados indican que el H_2S se comporta como una base frente a los sitios de la alúmina. La reacción del H_2S con un sitio de Lewis superficial crea un enlace Al-S que satisface los requerimientos energéticos, en la tabla 2.10 se dan los calores de adsorción medidos.

Deo³⁰ muestra en sus estudios de espectroscopia de infrarrojo que al ocurrir la adsorción, la banda de alta frecuencia en los 3785 cm^{-1} del grupo hidroxilo desaparece completamente, mientras que las otras dos bandas de hidroxilos se mantienen. Aparece un pico en la banda de los 3500 cm^{-1} que corresponde a la formación de un puente de hidrógeno entre el H_2S y los grupo OH superficiales.



Slager³¹ propone que la adsorción de H_2S también puede ocurrir a través del átomo de azufre con la superficie



También observó la deposición de azufre en la superficie, que no proviene más que de la descomposición del H_2S y lo llevan a proponer el siguiente mecanismo

Catalizador	T°C	Actividad global mol/hr g	Selectividades			
			RSH %	C ₃ H ₆ %	R ₂ O %	R ₂ S %
Alúmina	290	4.00x10 ⁻²	15.0	20.0	32.5	0.0
Alúmina + 1.3% N ₂ O	290	0.35x10 ⁻²	34.0	14.0	23.0	3.0
Alúmina + 3.7% WO ₃	250	1.70x10 ⁻²	24.0	13.0	31.5	0.0
Alúmina + 1.3% Na ₂ O + 3.7% WO ₃	290	0.90x10 ⁻²	51.0	15.0	16.5	0.5
Alúmina + 1.3% Na ₂ O + 1.97% WO ₃	290	0.35x10 ⁻²	34.0	14.0	23.0	3.0
Alúmina + 3% Na ₂ O	300	0.11x10 ⁻²	80.0	8.0	4.5	1.5

Tabla 2.9a Sulfhidrólisis de n-propanol sobre alúmina con un peso entre 0.1 y 2 gramos y 1 a 2 segundos de tiempo de residencia. P H₂S = 0.67 atm, P ROH = 0.33 atm.

J. Barrault, M. Guisnet, J. Lucien & R. Maurel, Bull. Soc. Chim., 236 (1977)

Catalizador	reacciones	ordenes cinéticos	
		ROH	H ₂ S
Al ₂ O ₃	ROH + RSH	-0.54	+0.85
	ROH + ROR	+0.40	-0.11
	ROH + olefina	+0.04	0.0
Al ₂ O ₃ 1.3% Na ₂ O	ROH + RSH	-0.40	+0.57
	ROH + ROR	+0.20	-0.15
	ROH + olefina	+0.03	-0.20
Al ₂ O ₃ 3.0% Na ₂ O	ROH + RSH	-0.10	+0.20
	ROH + ROR	+0.50	-0.20
	ROH + olefina	+0.02	+0.20
Al ₂ O ₃ 3.7% WO ₃	ROH + RSH	-0.34	+0.56
	ROH + ROR	+0.35	-0.10
	ROH + olefina	+0.03	0.0
Al ₂ O ₃ 1.3% Na ₂ O + 3.7% WO ₃	ROH + RSH	-0.12	+0.65
	ROH + ROR	+0.30	-0.10
	ROH + olefina	+0.15	0.0

Tabla 2.9b Ordenes de reacción obtenidos en la sulfhidrólisis de n-propanol.

J. Barrault, M. Guisnet, J. Lucien & R. Maurel, Bull. Soc. Chim., 236 (1977).

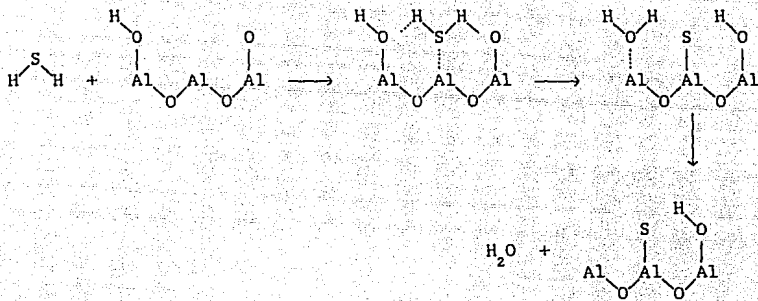
alúmina		pretratamiento*		temperatura	v	θ	-ΔH
área m ²	volúmen poros	tiempo hr.	temp. °C	adsorción °C			
175	0.46	2	500	300/360	22	0.36	25.0
175	0.46	16	500	300/360	46	0.75	24.3
175	0.46	16	580	500/560	7.5	0.19	37.3
175	0.46	16	580	500/560	20	0.50	33.3
137	0.24	16	500	300/360	36	0.64	25.2

* alúmina unicamente

$$\theta = v/v_m$$

Tabla 2.10 Calores de adsorción de sulfuro de hidrógeno sobre alúmina a bajas concentraciones de superficie cubierta.

A. J. deRosset, C. G. Finistran & C. J. Adams, J. Catal., 1, 235 (1962).



donde los estudios de Lunsford³² por resonancia paramagnética confirma la presencia del azufre adsorbido.

2.5 MODELOS DE DIFUSION-ADSORCION EN LA IMPREGNACION DE CATALIZADORES.

La impregnación de catalizadores porosos con soluciones salinas a tiempos cortos dan como resultado una distribución no uniforme del adsorbato en el interior del sólido. El conocer el perfil interno del soluto es importante pues se pueden lograr actividades catalíticas diferentes con perfiles diferentes, y así optimizar su comportamiento'

Harriot³³ estudió la difusión de nitrato de plata en alúmina activada. El sistema que trabajo se comporta muy cerca a una adsorción irreversible, por lo que al difundirse el soluto en la partícula forma un frente plano, por lo tanto, la rapidez de adsorción está limitada por la rapidez de difusión de este frente plano. El valor del coeficiente de difusión efectivo resulta ser de dos veces a tres veces el valor del coeficiente de difusión molecular ($D = 1.75 \times 10^{-5}$ cm/s) con un factor de tortuosidad de 6.0.

Cuando trabajó con pastillas impregnadas uniformemente y las colocó en una solución con un agente reductor fuerte, donde el soluto y agente reductor se difunden a una zona de reacción, la que avanza lentamente hacia el interior del sólido. Las ecuaciones propuestas para esta reacción, que es del tipo $A + B \rightarrow \text{metal}$ son

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = D_a \left(\frac{\partial^2 C_a}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_a}{\partial r} \right)$$

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = D_b \left(\frac{\partial^2 C_b}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_b}{\partial r} \right)$$

donde la reacción de segundo orden ocurre rápidamente, siendo las condiciones iniciales y frontera

$$\begin{array}{l} \text{para el radio donde } C_a = 0, C_b = 0 \\ r = R \quad C_a = C_a^0 \\ t = 0 \quad C_b = C_b^0 \end{array}$$

Los resultados se muestran en la gráfica 1, donde las líneas continuas son los valores teóricos.

Furesawa y Smith³⁴ realizaron el estudio de adsorción de benzaldehído en solución acuosa sobre partículas de amberlita y carbón activado a 25 °C en suspensión. Las ecuaciones que se emplaron para modelar este proceso son

balance masa en la solución externa

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -k_s (C_s - C_s^0)$$

balance de masa en el interior del sólido

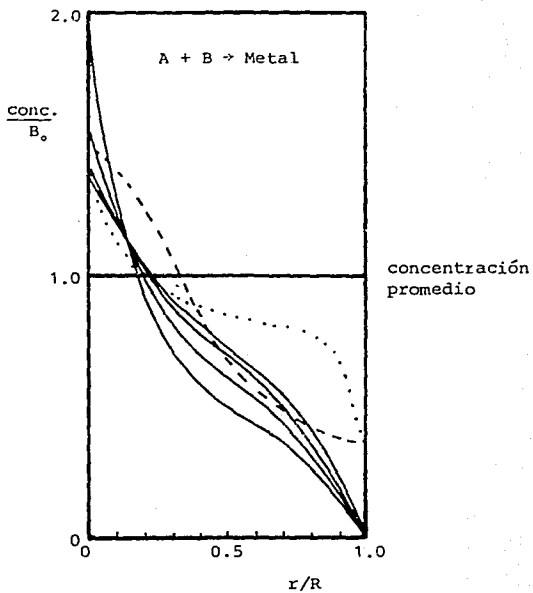
$$D \left(\frac{\partial^2 C_a}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_a}{\partial r} \right) - \frac{\rho_p}{\rho_s} \frac{\partial C_s}{\partial t} = \epsilon_p \frac{\partial C_a}{\partial t}$$

con las condiciones iniciales y frontera

$$\begin{array}{l} D \frac{\partial C_a}{\partial r} \Big|_{r=R} = k_s (C_s - C_s^0) \\ r = 0 \quad \frac{\partial C_a}{\partial r} = 0 \\ 0 < r < R, t = 0 \quad C_a = 0 \\ t = 0 \quad C_s = 0 \end{array}$$

Las ecuaciones se resolvieron numéricamente, donde, conociendo el valor del coeficiente de transferencia de masa (ver tabla 2.11), se ajusto el valor del coeficiente de difusión, dando lo resultados mostrados en las gráficas 2.2.

Un modelo que considera el llenado de poros de un catalizador inicialmente seco en el proceso de impregnación es el propuesto por Vincent y Merrill³⁵. El balance masa, para concentraciones suficientemente bajas de la especie impregnante, considerando la hidrodinámica de la penetración del líquido dentro del sólido y asumiendo que la geometría del poro es cilíndrica, es



..... $A_0 = B_0$ ——— $A_0 = B_0$ - - - $A_0/B_0 = 6$
 $D_A = 4 D_B$ $D_A = D_B$ $D_A = D_B$

B dentro de la esfera

Gráfica 2.1 Distribución de precipitado dentro del catalizador.

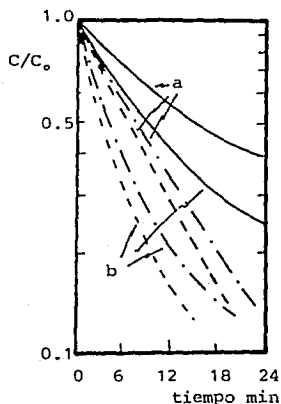
P. Harriot, J. Catal., 14, 43 (1969).

$\frac{d_p}{\mu}$	k_s cm/s	
	Brian et al*	Furesawa & Smith**
192	0.0120	0.00896
228	0.0117	0.00892
271	0.0115	0.00899
542	0.0108	0.00890
767	0.0105	0.00890
912	0.0102	0.00880

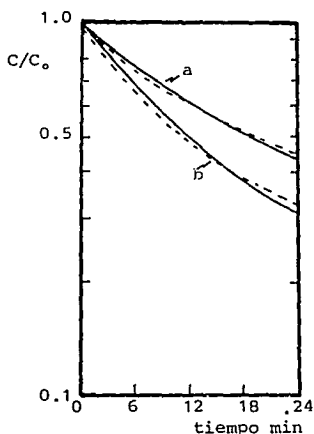
Tabla 2.11 · Valores del coeficiente de transferencia de masa determinados por la correlación de Brian y los experimentos de Furesawa & Smith.

* Brian P. L., H. B. Hales & T. K. Sherwood, Transport of Heat and Mass Between Liquid and Spherical Particles in Agitated Tank, AIChE J., 15, 727 (1969).

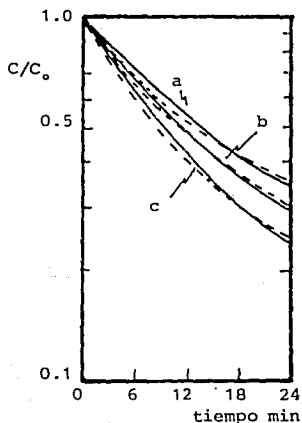
** Furesawa & Smith, Ind. and Eng. Chem. Fundamentals, 12, 197 (1973) .



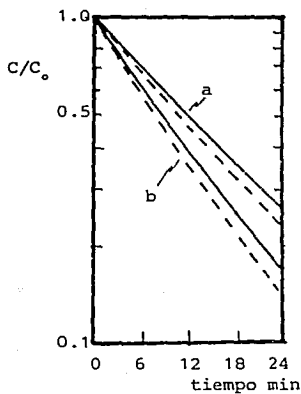
Gráfica 2.2a Curvas de concentración externa para amberlita $C_o = 6.11$ ppm, $m_s = 1.176 \times 10^{-3}$ g/cm³ (a), $m_s = 0.588 \times 10^{-3}$ g/cm³ (b). a 767 μ , b 228 μ . — experimental, --- k_s de Brian, --- k_s de Smith.



Gráfica 2.2b Efecto de la concentración de sólido para amberlita suspendida. $C_o = 6.11$ ppm, $d = 912 \mu$. a $m_s = 1.176 \times 10^{-3}$ g/cm³, b $m_s = 1.71 \times 10^{-3}$ g/cm³.



Gráfica 2.2c Efecto de la concentración inicial, amberlita suspendida. $m_s = 1.176 \times 10^{-3}$ g/cm³, $d = 542 \mu$. a 12.2 ppm, b 6.11 ppm, c 3.05 ppm.



Gráfica 2.2d Curvas de concentración externa para partículas de carbón activado. $C_o = 6.11$ ppm, $d = 912 \mu$. — experimental, --- k de Furesawa & Smith, --- $D = 5 \times 10^{-5}$ cm²/s. a $m_s = 1.744 \times 10^{-3}$ g/cm³, b 2.33×10^{-3} g/cm³.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v(r, z, t) = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right)$$

$$C = C(r, z, t)$$

con las condiciones

$$C(r, 0, t) = C^0 \quad \left. \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right|_{z=1} = 0 \quad \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$$

Se requiere conocer la dependencia de la velocidad con el tiempo, el radio de poro y la longitud de éste, pero como esto da lugar a un problema no resuelto en un régimen no permanente, se asume flujo pistón unidimensional $v_p(t)$ y su empleo en la ecuación de balance de masa es válida cuando no hay gradientes concentración radiales, y esta se transforma en

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v_p \frac{\partial C}{\partial z} = V(C, \theta) + D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$

donde V es una función que describe la rapidez de impregnación. Definiendo $\Gamma = z/L$, $\psi = C/C^0$, $\tau = t/t_L$, $\alpha = D t_L/L^2$ y $u = v_p t_L/L$ obtenemos

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} + u \frac{\partial \psi}{\partial \Gamma} = \frac{t_L}{C^0} V(C^0 \psi, \theta) + \alpha \frac{\partial^2 \psi}{\partial \Gamma^2}$$

donde en una situación práctica el valor de α es pequeño comparado con contra el valor de $t_L V/C^0$ y entonces la ecuación se reduce a

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} + u \frac{\partial \psi}{\partial \Gamma} = \frac{t_L}{C^0} V(C^0, \theta) \quad \psi(0, \tau) = 1 \quad , \quad \psi(0, 0) = 1$$

La expresión para la rapidez de penetración de un líquido en un capilar, después que ha penetrado una distancia l , es

$$\langle v \rangle (t) = \frac{dl}{dt} = \frac{R^2 \Delta P}{8 \mu l(t)}$$

integrando se obtiene

$$l(t) = \frac{R}{2} \left(\frac{\Delta P}{\mu} \right)^{0.5} t^{0.5}$$

$$v_p = \langle v \rangle = \frac{R}{4} \left(\frac{\Delta P}{\mu} \right)^{0.5} t^{0.5}$$

donde el tiempo requerido para penetrar la distancia l es

$$\tau_1 = \frac{4 l^2 \mu}{R^2 \Delta P}$$

donde ΔP es tomado como $\gamma/2R$ siendo μ la tensión superficial el agua a 25°C. La ecuación del balance de masa, con $u = v \tau_1/L$, se transforma en

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} + \frac{1}{2 \tau^{0.5}} \frac{\partial \psi}{\partial \Gamma} = \frac{\tau_1}{C^0} V(C^0, \theta)$$

Cuando el proceso de impregnación es controlado por la transferencia de masa, la rapidez de impregnación puede expresarse en términos del coeficiente de masa

$$v = \frac{2 k_m}{R} (C - C_w)$$

donde C_w es la concentración adyacente a la pared, que se asume está en equilibrio con la fase adsorbida a través de la isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{K' C_w}{1 + K' C_w}$$

y la fracción de superficie cubierta está determinada por

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = k_n (C - C_w)$$

Así entonces, tenemos las expresiones de balance de masa y fracción cubierta de la forma siguiente

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} + \frac{1}{2 \tau^{0.5}} \frac{\partial \psi}{\partial \Gamma} = -k \left(\psi - \frac{\theta}{K_L (1 - \theta)} \right)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} + \frac{K}{\eta} \left(\psi - \frac{\theta}{K_L (1 - \theta)} \right)$$

donde $K = \frac{2 k_m l}{R}$ $\eta = \frac{2 C_s}{R C^0}$ $K_L = K'_L C^0$

Si el proceso es controlado por la cinética de adsorción y que es descrita por la adsorción reversible

$$v = -\frac{2 k_1}{R} C (1 - \theta) + \frac{2 k_2}{R} \theta$$

y la rapidez de adsorción por

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} C_s = k_1 C (1 - \theta) - k_2 \theta$$

las ecuaciones resultantes son

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} + \frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial \Gamma^{0.5}} = -k_1 \psi (1 - \theta) + k_2 \theta$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} + \frac{k_1}{\eta} \psi (1 - \theta) = \frac{k_2}{\eta} \theta$$

donde $k_1 = \frac{2 k_1 L}{R}$ $k_2 = \frac{2 k_2 L}{R}$ $\eta = \frac{2 C_s}{R C_0}$

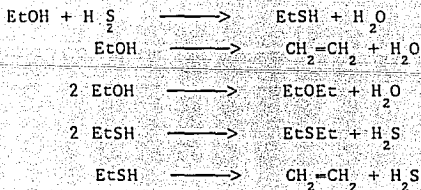
En las gráficas 2.3 se muestran los perfiles obtenidos para una adsorción lenta y una adsorción rápida, para los procesos controlados por la cinética de adsorción y transferencia de masa.

CONSIDERACIONES.

El panorama que se espera tener en la reacción de síntesis del etilmercaptano y el tratamiento de la γ -alúmina, analizando la información bibliográfica descrita en este capítulo, considera los siguientes aspectos.

1. La alúmina presenta grupos OH^- , O^{2-} , y Al^{3+} en su superficie. La actividad de estos tipos de sitios dependerá del grado de hidratación que presenta la superficie. La configuración en la vecindad alrededor de cada sitio influye en los características que éste presenta, así es como se tienen grupos OH con diferente fuerza ácida.

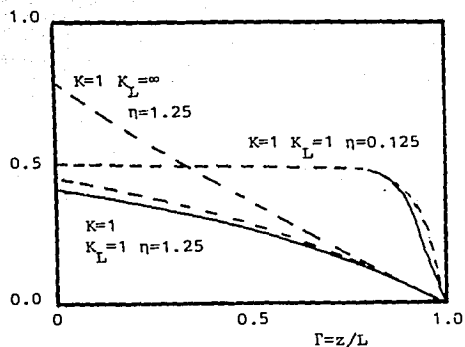
2. El esquema de reacciones que se tiene en la tiolación de etanol con H_2S es:



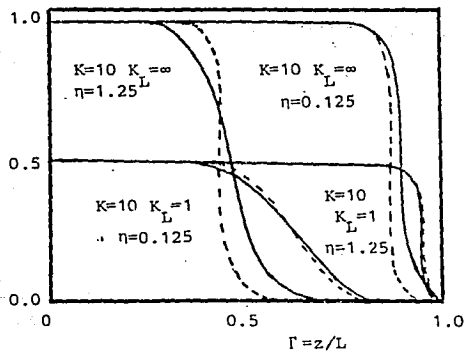
donde el mecanismo de superficie para la formación del etilmercaptano debe presentar un esquema equivalente al que propone Butt²², donde el H_2S debe tener un comportamiento parecido al que presenta el agua.

3. El tratamiento de la alúmina con soluciones alcalinas provocan una disminución importante de los grupos ácidos, y por consiguiente su actividad en las reacciones de deshidratación y tiolación. Este efecto debe ser diferente para cada tipo de reacción presente en el esquema global, de tal forma que la selectividad en la obtención del tiol aumenta.

4. Por lo que respecta al fenómeno de impregnación hay estudios que modelan el proceso incorporando la hidrodinámica del transporte externo, así como la difusión interna en competencia con la rapidez de adsorción. La dificultad del contraste de estos modelos con sistemas reales está en que se requiere conocer los perfiles internos de impregnante para obtener el coeficiente de difusión efectivo, que es un parámetro de ajuste, y así poder conocer la bondad del ajuste del modelo.



Gráfica 2.3a Fracción cubierta de poros vs posición axial para impregnante lentamente adsorbido. $K=1$ en $\tau=1$. — control cinético, --- control por transferencia de masa.



Gráfica 2.3b Fracción cubierta de poros vs posición axial para una adsorción rápida de impregnante. $K=10$ en $\tau=1$. — control cinético, --- control por transferencia de masa.

R. C. Vincent & R. P. Merrill, J. Catal., 35, 206 (1974).

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se detallan las técnicas de análisis y los equipos empleados en la toma de datos experimentales, para la determinación de algunas propiedades físicas del catalizador, su tratamiento con soluciones de hidróxido de potasio y su comportamiento en la reacción de síntesis de etilmercaptano.

3.1 CARACTERIZACION DE LA ALUMINA.

3.1.1 Porosidad del catalizador.

Se empleó la picnometría en fase líquida para la determinación de la fracción de volumen de poros en las partículas de catalizador. El equipo empleado, como se muestra en la figura 3.1, consistió de un bulbo conectado a una bureta graduada con una conexión para poder provocar vacío en el interior.

Para obtener la densidad aparente del catalizador, se pesa una muestra seca de sólido, se humedece con agua dentro de la bureta y con vacío, para lograr que el agua penetre y llene todos los poros. Una vez humedecida la muestra, se extrae de la bureta, la que se llena a un volumen conocido, se introduce de nuevo la muestra de catalizador y se mide el desplazamiento de volumen, que corresponde al volumen aparente (volumen del sólido más volumen de los poros). El cociente del peso de la muestra entre el volumen aparente da el valor de la densidad aparente.

Para obtener la densidad real, se pesa una muestra seca de catalizador y se coloca en una bureta con un volumen de agua ya medido, se provoca al vacío para que el agua penetre dentro de los poros, al detener el vacío, el volumen desplazado corresponde al volumen del sólido. La densidad real será entonces, el cociente entre el peso de la muestra entre el volumen del sólido.

De este par de valores se obtiene la porosidad del catalizador, que es la diferencia del recíproco del valor de la densidad aparente menos el recíproco del valor de la densidad real, y esta diferencia por la densidad aparente.

3.1.2 Area superficial del catalizador.

Las determinaciones para el cálculo del área superficial del catalizador se realizaron con un BET automático (sorbmetro), empleando como gas de medición nitrógeno a una temperatura de 77 K.

3.1.3 Medición de Acidez

La determinación de la distribución de sitios ácidos del catalizador se llevó a cabo en una electrobalanza adsorbiendo NH_3 sobre la muestra y

siguiendo después el cambio de peso de la misma al aumentar programadamente la temperatura manteniendo la muestra bajo atmósfera de nitrógeno, mediante los siguientes pasos:

1. Limpieza de la muestra durante una noche bajo atmósfera de nitrógeno a 400°C .
2. Adsorción de NH_3 a 25°C .
3. a) Desorción de NH_3 a las temperaturas de 25, 100, 150, 200, 250, 300 y 350 grados centígrados bajo corriente de nitrógeno.
b) Desorción de NH_3 de 25°C a 450°C bajo una corriente de N_2 .

3.1.4 XPS

Con objeto de tener una idea de la composición superficial de las diferentes muestras, algunas de ellas se enviaron para análisis por XPS (Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X).

Se analizó, el cambio en las energías de enlace de los espectros de Potasio de las líneas $2\text{P}_{1/2}$ y $2\text{P}_{3/2}$. En este estudio se utilizó un Espectrómetro Hewlett Packard 5950 usando radiación monocromática Al. $\text{K}\alpha$. La energía de enlace del C_{1s} ($\text{BE} = 284.5 \text{ e.v.}$) se utilizó como estándar interno.

3.2 IMPREGNACION DEL CATALIZADOR.

Las impregnaciones de la γ -alúmina se realizaron empleando soluciones de hidróxido de potasio de concentraciones conocidas, en donde a un volumen conocido de estas soluciones se agrega una cantidad de catalizador previamente pesado, donde se mantiene la solución agitada y la temperatura bajo control con un baño de agua, como se muestra en la figura 3.2. Al término de la impregnación se valora la solución de hidróxido de potasio con HCL y se analiza el potasio en un flamómetro para calcular la cantidad de potasio y de iones OH que se impregnaron. Las muestras una vez impregnadas se secaron en un horno tubular a temperatura constante, haciendo pasar una corriente de aire seco, como se ilustra en la figura 3.3.

El análisis del contenido de potasio impregnado en la superficie del catalizador se realizó en un microscopio electrónico de barrido (Jeol JSM 35). Para conocer la variación de la concentración de potasio en función del radio de pastilla la esfera del catalizador se seccionó hasta la mitad, exponiendo la cara interna obtenida al rayo del microscopio.

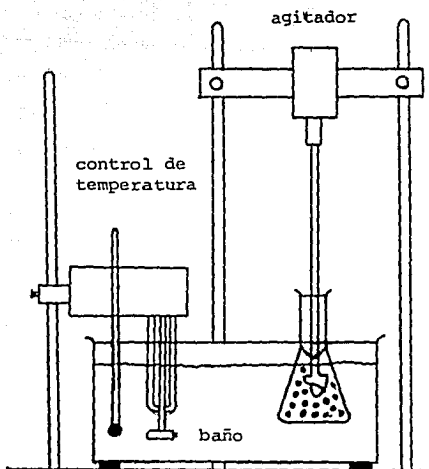


Figura 3.2 Sistema empleado para impregnar el catalizador.

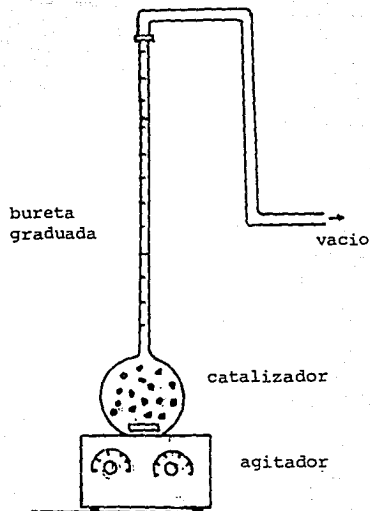


Figura 3.1 Sistema empleado para las determinaciones de la porosidad del catalizador.

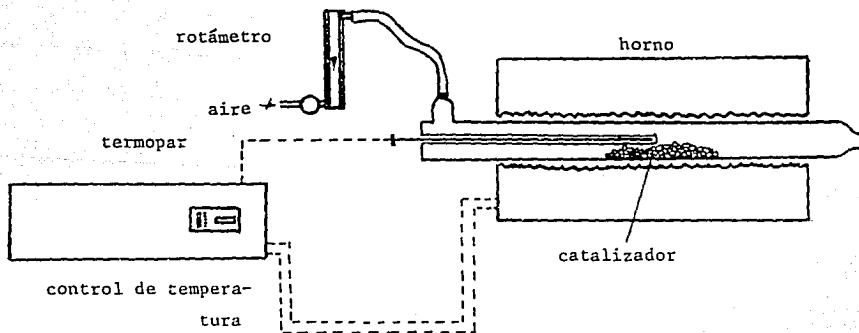


Figura 3.3 Sistema empleado para el secado de las muestras de catalizador después de ser impregnadas.

3.3 ANALISIS DE LA REACCION.

El estudio del comportamiento de las diferentes muestras de catalizador para la reacción de síntesis del etilmercaptano se realizaron en el sistema que muestra la figura 3.4. El sistema consta de las siguientes partes:

- el reactor (1) donde se colocó el catalizador (A), provisto de una cinta de calentamiento (D) y un termopar de cromel-alumel (C), para mantener la temperatura constante con un controlador (Lindberg 5400) y para no dar toda la carga térmica al controlador se colocó un precalentador (E) a la entrada del reactor, controlando en este lugar la temperatura entre 8 y 10°C abajo de la temperatura de operación del reactor.
- la alimentación de ácido sulfhídrico se realizó desde un cilindro a presión (2), donde con el regulador de este tanque se mantuvo a una presión de 0.4 kg/cm² en la línea de alimentación al reactor, el flujo se controló con una válvula (G) y un rotámetro (H).
- la alimentación de alcohol etílico se realizó empleando una bomba de inyección (3) (Sage instrument 355), provista de un control para la velocidad de inyección, el alcohol se inyectó a un evaporador (I) para evaporarlo y después mezclarlo con la corriente de H₂S en el mezclador (J).
- la alimentación de nitrógeno, para poder diluir la mezcla de reactivos, se realizó desde un cilindro a presión (4), el N₂ se paso por un desecador de sílica (K) para eliminar la humedad, el flujo se controló con la válvula (L) y el rotámetro (M).
- la presión a la salida del reactor se midió con un manómetro de mercurio (5) ajustándose la presión manipulando las válvulas (G), (L) y (N).
- el muestreo de los productos de reacción se realizó con una válvula de muestreo (7) que inyectaba la muestra directamente a un cromatógrafo de gases (6) (Perkin Elmer Sigma 3B) para su análisis.
- los vapores condensables fueron atrapados en un condensador (8) y los incondensables arrojados a una campana por la salida (9).
- en la instrumentación del sistema se contó también con termopares (10), un switch para termopares (11), medidores digitales de temperatura (12) y (13).
- las líneas de alimentación y salida del reactor se mantuvieron calientes con resistencias eléctricas, para evitar condensación de vapores.

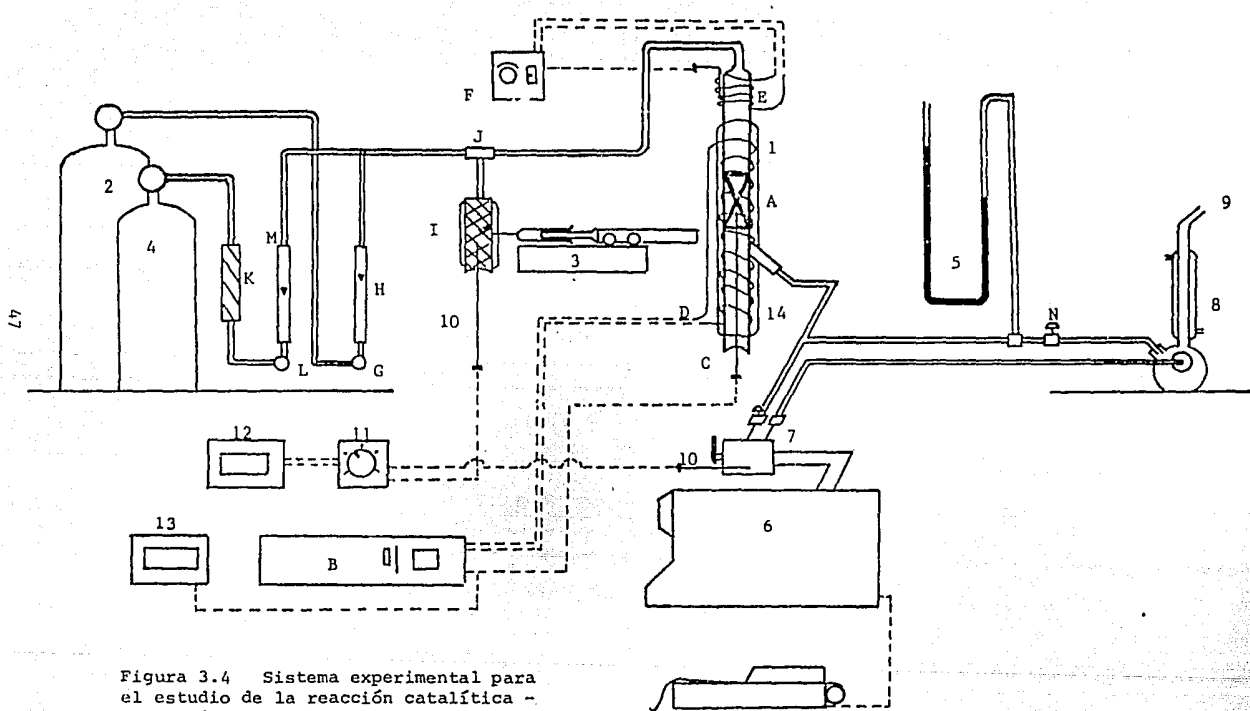


Figura 3.4 Sistema experimental para el estudio de la reacción catalítica de la síntesis de etilmercaptano.

- las líneas de alimentación al reactor, así como éste, fueron hechas de vidrio pyrex.

El cromatógrafo empleado constaba de un detector de ionización de flama, se le instaló una columna preparada con 10% de DEGA (adipato del etilenglicol) sobre cromosorb W, de 0.3175 cm de diámetro por 1.5 mts de largo. Las condiciones óptimas a las que operó el aparato para realizar los análisis fueron las siguientes:

- flujo de gas acarreador	35 cm ³ /min
- presión del gas acarreador	75 psi
- presión del aire	30 psi
- presión de hidrógeno	26 psi
- temperatura del detector	150 °C
- temperatura de la válvula muestreadora	130 °C
- atenuación al detector	32 x 1000 a 1 mv

las condiciones del programa de temperatura para poder realizar la separación de todos los compuestos fueron:

- temperatura inicial	50 °C
- tiempo inicial	2 minutos
- incremento de temperatura	30 °C/min
- temperatura final	80 °C
- tiempo final	1 minuto

los tiempos de retención obtenidos para los diferentes compuestos fueron:

- etileno	56 segundos
- éter etílico	1 minuto 10 segundos
- etilmercaptano	1 minuto 38 segundos
- tio éter etílico	3 minutos 27 segundos
- alcohol etílico	3 minutos 48 segundos

en la figura 3.5 se muestra un cromatograma de este sistema.

3.4 REACTOR EMPLEADO.

El reactor empleado para los estudios de la reacción fue del tipo integral empacado con cama fija, para operarse con alimentación continua de reactivos. Las dimensiones de este reactor se muestran en la figura 3.6.

3.5 CONDICIONES GENERALES DE TRABAJO.

3.5.1 Impregnación de la γ -alúmina.

Las impregnaciones de la alúmina se diferencian en dos tipos: las impregnaciones al equilibrio y las impregnaciones parciales. Las preparaciones de las muestras impregnadas al equilibrio se realizaron bajo

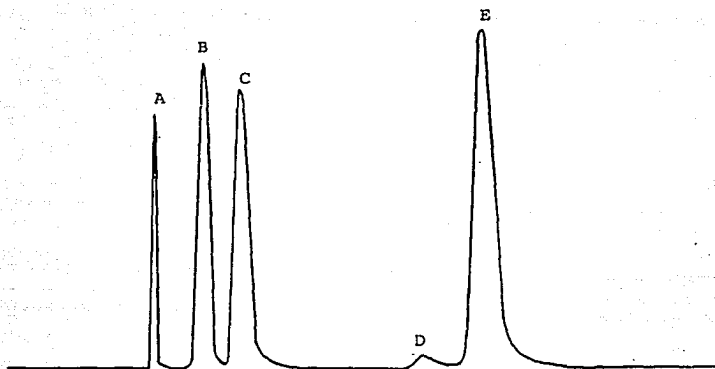


Figura 3.5. Cromatograma de los productos de la reacción, empleando un detector de ionización de flama. A etileno (56 seg), B eter etílico (1 min 10 seg), C etilmercaptano (1 min 38 seg), D tioeter etílico (3 min 27 seg) y E alcohol etílico (3 min 48 seg).

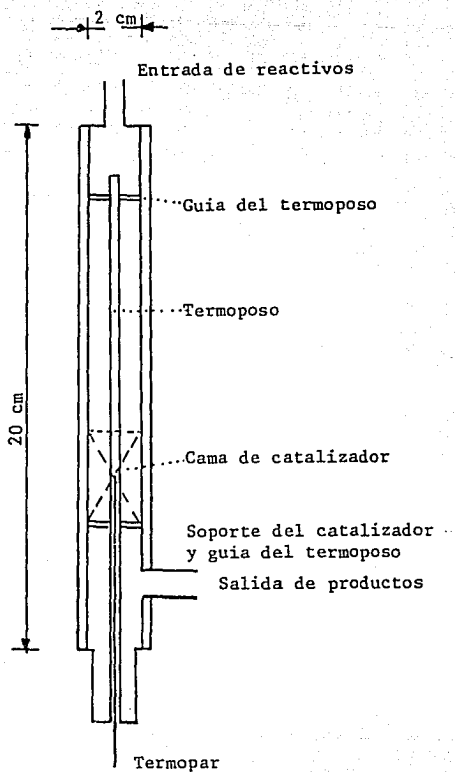


Figura 3.6 Dimensiones del reactor empleado para el estudio de la reacción de tiolación del alcohol etílico.

las siguientes condiciones:

- temperatura	30°C
- peso de muestra de catalizador	2.4 g aprox.
- volumen de solución	100 ml
- velocidad de agitación	1200 rpm
- tamaño de partícula	1.0 a 0.833 mm
- tiempo de impregnación	7 días
- concentraciones iniciales de solución de KOH	0.0101 M, 0.0404 M, 0.0707 M, 0.1010 M, 0.1162 M, 0.1682 M,

Las preparaciones de las muestras impregnadas parcialmente se trabajaron a dos tamaños de partícula. Para los estudios de difusión del impregnante hacia el interior del catalizador, se emplearon las siguientes condiciones:

- temperatura	30°C
- peso de muestra	11.8 g
- volumen de solución	1000 ml
- velocidad de agitación	1200 rpm
- tamaño de partícula	0.40 cm
- concentración inicial de solución de KOH	0.20 M

y para los estudios de la reacción de tioración:

- temperatura	30°C
- peso de las muestras	2.4 g aprox.
- volumen de solución	100 ml
- velocidad de agitación	1200 rpm
- tamaño de partícula	1 a 0.833 mm
- concentración inicial de solución de KOH	0.10 M

Las condiciones del secado de las muestras de catalizador inmediatamente después de ser impregnadas fueron:

- temperatura	200°C
- flujo de aire	1.5 lt/min
- tiempo de secado	2 hrs.

3.5.2 Reacción entre H₂S y EtOH sobre γ -alúmina.

Las condiciones a las que se realizaron los estudios de la reacción entre el ácido sulfhídrico y el alcohol etílico, una vez que se determinó como trabajar sin resistencia apreciable a la transferencia de masa externa a la pastilla del catalizador y a un régimen isotérmico aproximadamente, fueron, para evaluar la actividad del catalizador:

- peso del catalizador	2.4 g aprox. al 20%
- tamaño de partícula	1.0 a 0.833 mm
- flujo EtOH	$>0.3 \times 10^{-4}$ gmol/seg
- flujo H ₂ S	$>1.0 \times 10^{-4}$ gmol/seg

- temperatura	250°C a 407°C
- γ -alúmina	337°C y 367°C
- γ -alúmina/KOH	656 mm Hg
- presión	

Las condiciones de operación del reactor para evaluar el factor de efectividad del catalizador fueron:

- peso del catalizador	2.4 g aprox. al 20%
- tamaño de partícula promedio	1.0155 mm, 0.718 mm y 0.2985 mm
- flujo EtOH	0.6×10^{-4} g/mol/seg
- flujo H ₂ S	2.0×10^{-4} g.p./seg
- temperatura	337°C
- presión	656 mm Hg

Para evaluar la rapidez con que se obtienen los diferentes productos en la reacción, se trabajó a:

- peso del catalizador	2.3837 g
- tamaño de partícula promedio	0.2985 mm
- flujo de EtOH	0.19×10^{-4} g/mol/seg a
- flujo de H ₂ S	1.927×10^{-4} g/mol/seg
	0.95×10^{-4} g/mol/seg a
	3.69×10^{-4} g/mol/seg
- temperatura	337°C
- presión	656 mm Hg

3.6 SUSTANCIAS EMPLEADAS.

La calidad de las sustancias empleadas, así como su procedencia, fueron las siguientes:

- γ -alúmina	Kaiser
- KOH reactivo analítico	Baker
- EtOH absoluto	Merck
- EtOEt reactivo analítico	Baker
- EtSH reactivo analítico	Merck
- H ₂ S gas 99.9% pureza	Matheson
- CH ₂ =CH ₂ gas 99.5% pureza	Matheson
- Nitrógeno gas puro	Infra
- Aire	Infra

4. PRESENTACION Y TRATAMIENTO DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el desarrollo del trabajo experimental, así como su contraste teórico.

En la primera parte se dan los datos obtenidos para la medición de algunas propiedades físicas de la γ -alúmina que se requieren conocer para entender el proceso de impregnación. En la segunda parte se muestra el comportamiento de la γ -alúmina cuando es sometida a un tratamiento con solución acuosa de hidróxido de potasio, es decir, es impregnada con KOH, cuando es llevado el proceso al equilibrio, así como la cinética del proceso. En la tercera parte se dan los resultados del comportamiento de la γ -alúmina, así como de las diferentes impregnaciones de la misma, en la reacción de tiolación de etanol.

4.1 CARACTERIZACION DE LA γ -ALUMINA.

4.1.1 Porosidad del Catalizador.

Los resultados obtenidos por picnometría líquida para determinar la densidad real de la γ -alúmina se presentan en la tabla 4.1. Tomando un promedio entre estos valores, la densidad real del sólido resulta ser:

$$\rho_s = 2.619 \text{ g/cm}^3$$

Los resultados obtenidos para determinar la densidad aparente de la alúmina se muestran en la tabla 4.2. El valor promedio obtenido es:

$$\rho_a = 1.0044 \text{ g/cm}^3$$

De estos dos valores el volumen de poros dentro del catalizador resulta ser

$$V_g = \frac{1}{1.044} - \frac{1}{2.619} = 0.576 \text{ cm}^3/\text{g}$$

y por lo tanto, la porosidad de la alúmina es entonces:

$$\epsilon = 0.576 \times 1.044 = 0.601$$

donde este valor nos indica que el 60% del volumen total de las partículas de la alúmina corresponde a volumen de poros.

4.1.2 Area Superficial

Los resultados obtenidos del análisis por el método de BET (Brunauer, Emmett y Teller) se presentan en la gráfica 4.1 se puede apreciar la tendencia de los resultados.

peso del catalizador g	volumen del sólido cm ³	densidad del sólido g/cm ³
4.8145	1.85	2.602
6.3737	2.40	2.656
5.9104	2.29	2.581
6.0067	2.28	2.635

Tabla 4.1. Resultados de la picnometría líquida para la determinación de la densidad real del catalizador.

peso del catalizador g	volumen de partícula cm ³	densidad aparente g/cm ³
3.0392	2.88	1.055
4.0919	3.90	1.049
15.4576	15.03	1.028

Tabla 4.2. Resultados de la picnometría líquida para la determinación de la densidad aparente del catalizador.

Aplicando la ecuación de BET para superficies libres en su parte lineal, como se muestra en la gráfica 4.2 y que corresponde a los valores entre 0.144 y 0.332 de presión relativa, se obtienen los valores de las constantes:

$$\frac{1}{v_m c} = 0.0003096 \text{ g/cm}^3$$

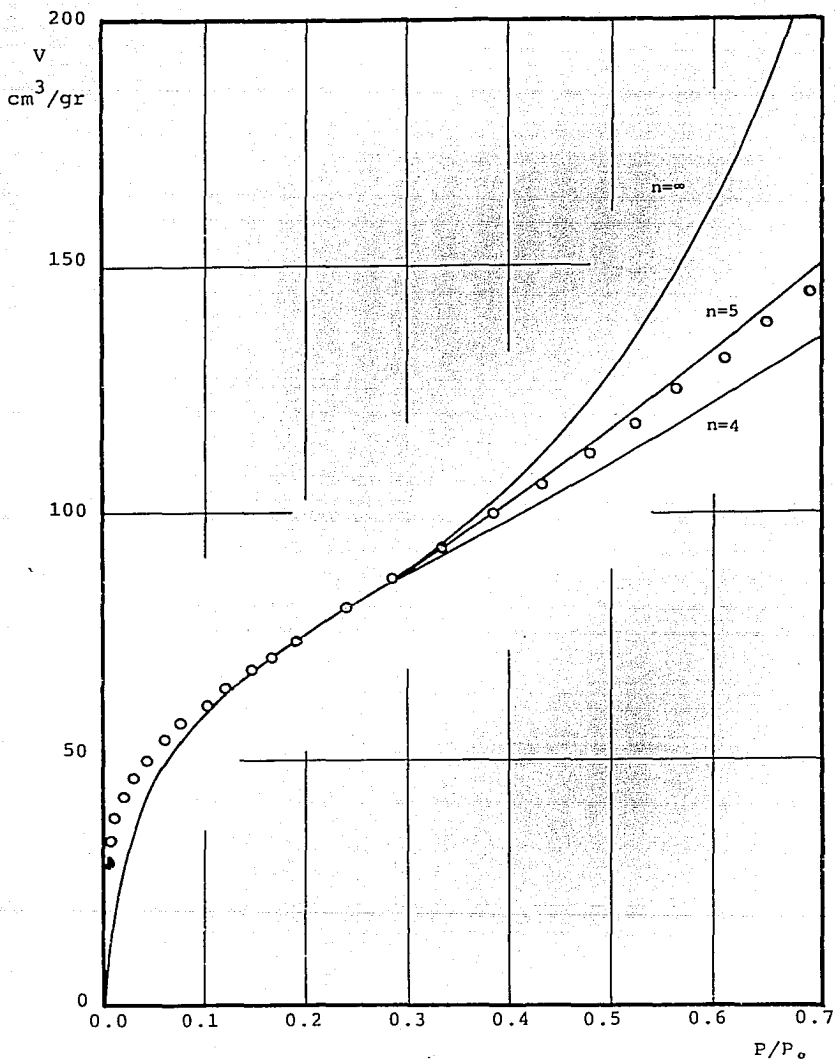
$$\frac{c-1}{v_m c} = 0.015071 \text{ g/cm}^3$$

de donde

$$c = 49.6789$$

y así el volumen de una monocapa de nitrógeno que cubre completamente la superficie de la γ -alúmina resulta ser

$$v_m = 65.0169 \text{ cm}^3/\text{g}$$



Gráfica 4.1 Resultados para la isoterma de adsorción de nitrógeno sobre γ -alúmina. Temperatura 77°C , presión atmosférica 760 mm Hg, peso de la muestra 0.991 g. \circ resultados experimentales.

Conociendo el área que cubre una molécula de nitrógeno adsorbido (16.2 Å²) se puede calcular el área específica de la γ -alúmina, siendo ésta

$$S_g = \frac{16.2 \times 10^{20} \cdot 6.023 \times 10^{23}}{22400} \cdot 65.0169$$

$$S_g = 282.208 \text{ m}^2/\text{g}$$

Sabemos que la ecuación de BET es aplicable a superficies libres, pero lo que muestra la gráfica 4.1, en la γ -alúmina el espesor de la capa formada por monocapas adsorbidas no excede de un número finito. Con los valores v_m y c obtenidos se calcularon las curvas para cuando en el interior de los poros se forman cuatro y cinco monocapas ($n=4$, $n=5$). En la gráfica 4.1 se aprecia que la tendencia de los resultados cae entre las dos curvas.

4.1.3 Radio promedio de poros.

Tomando el volumen vacío en la pastilla, el radio promedio de poros se puede calcular, si se supone que es cilíndrica la forma de estos, de

$$\bar{r} = \frac{2V}{S_g}$$

dando como resultado

$$\bar{r} = 48.67 \text{ \AA}$$

4.2 IMPREGNACION DE LA ALUMINA CON SOLUCIONES DE ALCALIS.

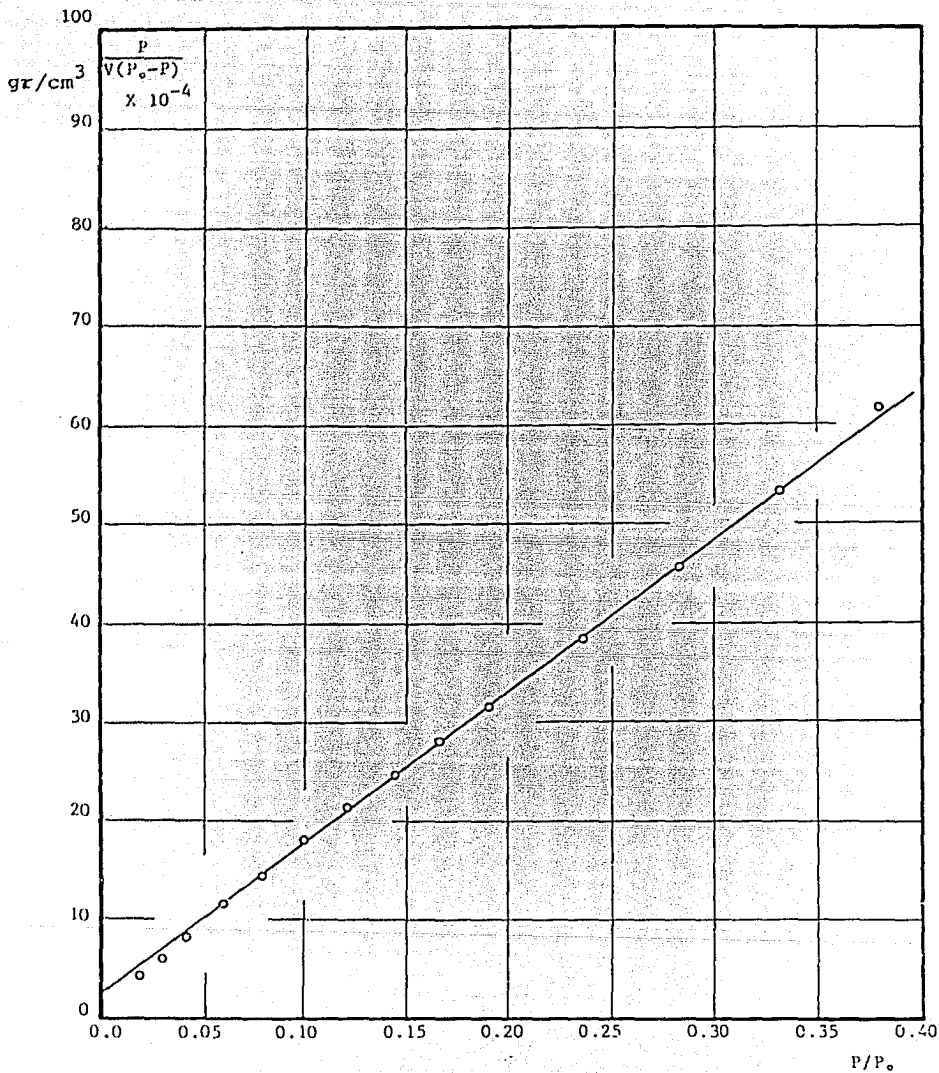
Se señaló anteriormente que el objetivo principal de este trabajo es lograr modificar la actividad catalítica de la γ -alúmina, impregnándola con soluciones de hidróxido de potasio, para tratar de favorecer la reacción de tiolación, a expensas de la deshidratación de etanol en la reacción entre etanol y H₂S.

El estudio de esta impregnación se realizó en tres etapas:

a. Impregnaciones al Equilibrio.- Tratamiento del catalizador con soluciones de KOH de diferentes concentraciones, por periodos largos, para determinar el valor de la constante de equilibrio de adsorción, el valor de la concentración total de sitios ácidos del catalizador y el comportamiento catalítico después de las impregnaciones.

b. Impregnaciones Parciales.- Tratamiento de varias muestras de catalizador por periodos cortos, para analizar el comportamiento catalítico cuando se tiene un perfil desarrollado de potasio en el interior del catalizador.

c. Cinética de la Impregnación.- Preparación de muestras de catalizador para evaluar la velocidad de difusión del impregnante hacia el interior del



Gráfica 4.2 Tratamiento de los datos de la isoterma de adsorción, emplean do la ecuación de BET en su forma linealizada.

catalizador y así poder estimar el valor del coeficiente de difusión y el coeficiente de transferencia de masa externa mediante un procedimiento de ajuste de estos coeficientes en un modelo de difusión adsorción.

4.2.1 Impregnaciones al equilibrio.

Los resultados obtenidos después de tratar la alúmina con soluciones de KOH por periodos de siete días, se listan en la tabla 4.3, haciendo notar que las concentraciones de iones OH⁻ determinadas por titulación con HCl y las concentraciones de iones K⁺ determinadas por flamometría correspondieron satisfactoriamente. En el apéndice se muestra la secuencia de cálculos.

MUESTRA	peso del catalizador g	concentración de KOH		cantidad de KOH impregnada C _i gmol/g cat
		inicial C _k	final C _k	
		gmol/lt		
A1	2.3993	0.0101	0.00289	3.0092 × 10 ⁻⁴
A2	2.4035	0.0404	0.01728	9.6190 × 10 ⁻⁴
A3	2.4037	0.0707	0.03420	15.1850 × 10 ⁻⁴
A4	2.3837	0.1010	0.05408	19.6840 × 10 ⁻⁴
A5	2.4045	0.1162	0.06444	21.5260 × 10 ⁻⁴
A6	2.4088	0.1682	0.10472	26.6440 × 10 ⁻⁴

Tabla 4.3. Resultados de la impregnación al equilibrio de la γ -alúmina con soluciones de KOH. Tiempo de impregnación 7 días, temperatura 30 °C, volumen de solución 100 ml, tamaño de partícula 1.0 a 0.833 mm, velocidad de agitación 1200 rpm.

En la gráfica 4.3 se muestra la tendencia de estos resultados. Como se puede apreciar, el comportamiento de los datos sugiere una tendencia del tipo de la " Isoterma de Langmuir ". Aplicando este modelo a los resultados, supondremos que una molécula de KOH reacciona con un sitio ácido de la γ -alúmina para quedar impregnada en ese lugar.

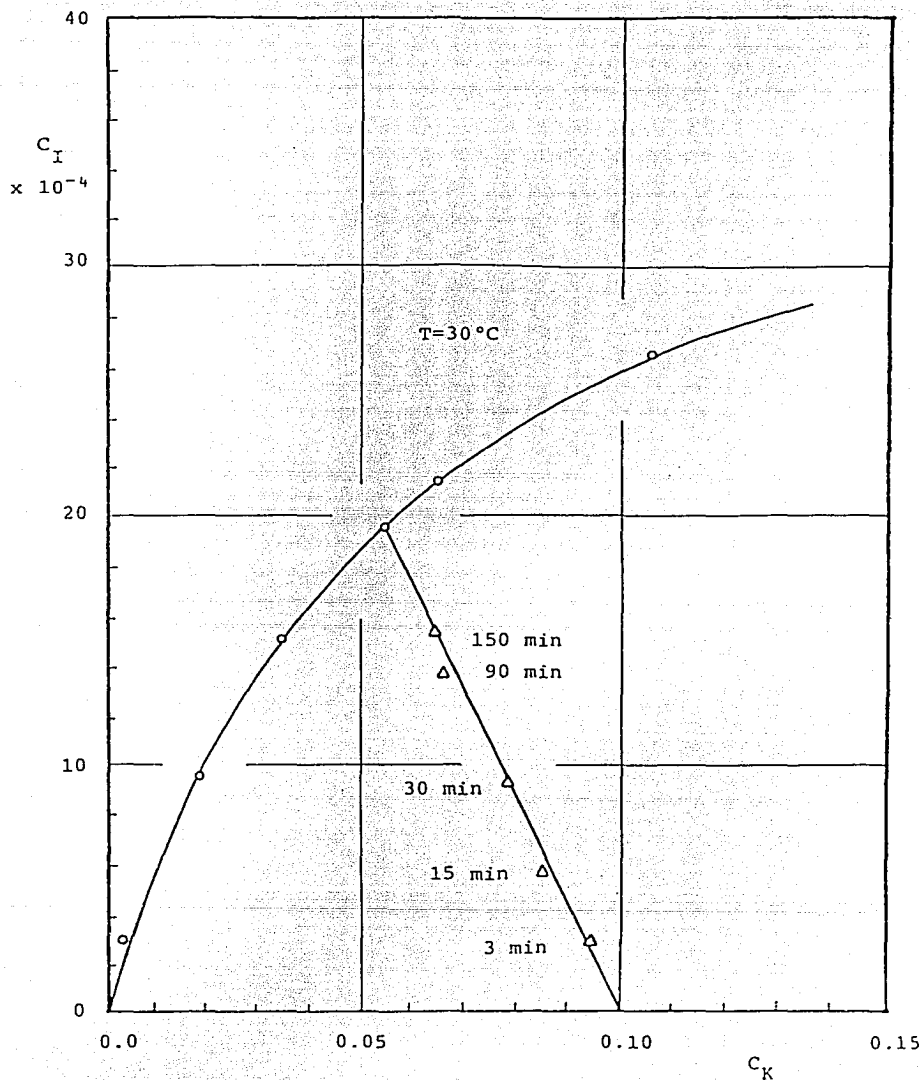


la velocidad de reacción directa es

$$r_1 = k_1 C_k C_s \quad (4.2-2)$$

y la velocidad de reacción inversa

$$r_1' = k_1' C_i \quad (4.2-3)$$



Gráfica 4.3 Resultados de las impregnaciones de la alúmina con hidróxido de potasio. Temperatura 30°C, tamaño de partícula 1.0 a 0.833 mm, peso de muestra 2.4 g, O impregnaciones al equilibrio, Δ impregnaciones parciales.

en el equilibrio, las ecuaciones (4.2-2) y (4.2-3) deben ser idénticas, por lo que entonces tenemos

$$k_i C_k C_s = k_i' C_I \quad (4.2-4)$$

de donde se obtiene la constante de equilibrio para impregnación

$$K_i = \frac{k_i}{k_i'} = \frac{C_I}{C_k C_s} \quad (4.2-5)$$

sabiendo que la cantidad de sitios ácidos totales es la suma de los sitios libres más los sitios ácidos impregnados con KOH, y que es un valor constante

$$S_a^t = S_a + \text{KOH} \cdot S_a \quad (4.2-6)$$

o bien

$$C_{st} = C_s + C_I \quad (4.2-7)$$

así de la ec. (4.2-7) en la ec. (4.2-5) se obtiene

$$K_i = \frac{C_I}{C_k (C_{st} - C_I)} \quad (4.3-8)$$

de donde se obtiene la forma típica de la Isoterma de Langmuir

$$C_I = \frac{K_i C_k C_{st}}{1 + K_i C_k} \quad (4.2-9)$$

linearizando esta ecuación tenemos

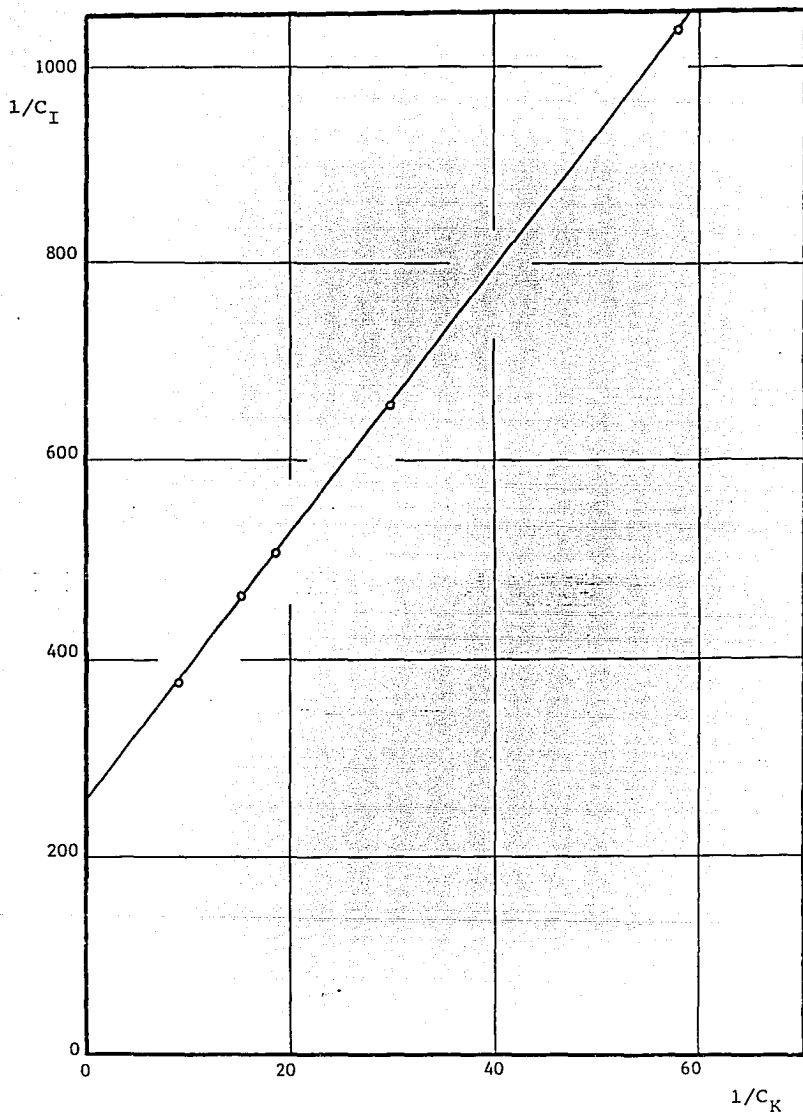
$$\frac{1}{C_I} = \frac{1}{K_i C_k C_{st}} + \frac{1}{C_{st}} \quad (4.2-10)$$

Como lo muestra la tabla 4.4 y la gráfica 4.4, el ajuste de los datos experimentales a la ec. (4.2-10) es satisfactorio. De acuerdo con los cálculos, los valores de las constantes de la ec. (4.2-10) resultaron ser

$$\frac{1}{K_i C_{st}} = 13.617 \left[\frac{\text{gmol}}{\text{g}} \frac{\text{lt}}{\text{gmol}} \right]^{-1} \quad (4.2-11)$$

$$\frac{1}{C_{st}} = 254.289 \left[\frac{\text{gmol}}{\text{g}} \right]^{-1} \quad (4.2-12)$$

de donde la concentración de sitios ácidos totales y el valor de la constante de equilibrio para la impregnación son



Gráfica 4.4 Tratamiento de las impregnaciones al equilibrio con la ecuación de Langmuir en su forma linerizada.

$$C_{st} = 0.0039325 \text{ gmol/g cat} \quad (4.2-13)$$

$$K_1 = 18.674 \text{ lt/gmol} \quad (4.2-14)$$

muestra	$1/C_k$ [gmol/lt] ⁻¹	$1/C_1$ [gmol/g] ⁻¹
A1	347.222	3323.10
A2	57.87	1092.60
A3	29.24	658.54
A4	18.491	508.03
A5	15.518	464.55
A6	9.198	373.32

Tabla 4.4. Análisis de los resultados de las impregnaciones al equilibrio, aplicando el modelo de la 'Isoterma de Langmuir'.

Los resultados de este tratamiento indican que la impregnación de la γ -alúmina con soluciones de KOH es una reacción reversible. La cantidad de sitios ácidos que presenta la alúmina es de 0.0039325 gmol por cada gramo de catalizador.

Una vez impregnadas las muestras, se secaron y se calculó la cantidad de potasio que quedó en cada muestra, expresando esta cantidad como %K₂O, en la tabla 4.5 se listan estos resultados.

Muestra	% K ₂ O
A1	1.42
A2	4.55
A3	7.15
A4	9.26
A5	10.29
A6	13.19

Tabla 4.5. Contenido de K₂O en las muestras impregnadas al equilibrio después de secadas.

4.2.2 Impregnaciones parciales.

Las muestras de γ -alúmina impregnadas parcialmente se trataron con la misma concentración inicial de KOH, dejándose cada muestra un tiempo diferente. En la tabla 4.6 se muestran los resultados de este tratamiento y en la gráfica 4.2 se observa la tendencia de la variación de la cantidad impregnada contra la cantidad existente en la solución. El contenido global de K_2O , una vez secadas las muestras, se indica en la tabla 6.2.

Muestra	peso de catalizador gr ^e	tiempo impregnación min	concentración de KOH	
			inicial	final
			gmol/lit	
B1	2.4083	3.0	0.101	0.0938
B2	2.4075	15.0	0.101	0.0873
B3	2.4234	30.0	0.101	0.0786
B4	2.2117	90.0	0.101	0.0682
B5	2.4044	150.0	0.101	0.0640

Tabla 4.6. Resultados de las impregnaciones parciales de la γ -alúmina con KOH. Temperatura 30 °C, volumen de solución 100 ml, tamaño de partícula 1.0 a 0.833 mm, velocidad de agitación 1200 rpm.

4.2.3 Cinética de la impregnación.

Para los estudios de la cinética se empleó un tamaño de pastilla de 0.2 cm de diámetro aproximadamente y un volumen de solución de 1000 ml, con la precaución de que al tomar un volumen de muestra, se tomará el equivalente en peso de catalizador para que la relación sólido-volumen se mantuviera aproximadamente constante. En la tabla 4.7 se dan los resultados de la concentración de KOH en solución como función del tiempo de impregnación.

Para analizar los perfiles de potasio se seccionaron las pastillas de catalizador por la mitad. La concentración de potasio a lo largo del radio se determinó por microscopía electrónica de barrido. En la figura 4.1 se muestra el mapeo de potasio para diferentes posiciones del radio de una pastilla de catalizador.

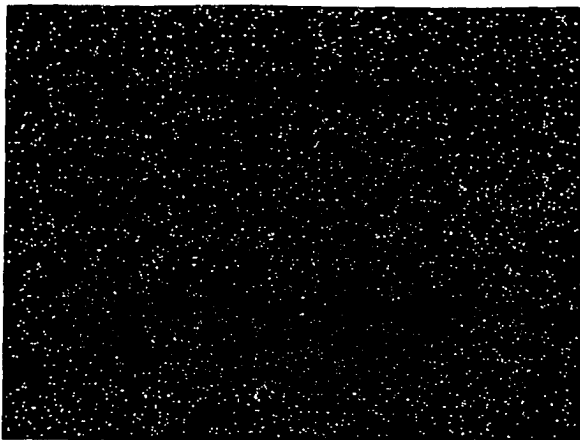
La evaluación de concentraciones superficiales de potasio se realizó empleando un patrón de referencia, para transformar la señal de microscopio electrónico al valor de concentración. El patrón de referencia más adecuado se obtuvo de la muestra impregnada al equilibrio, que resultó del experimento señalado en la tabla 4.4, ya que puede conocerse la cantidad

Muestra	Tiempo min	Concentración de KOH en solución g/mol/lit
0	0	0.2000
1	5	0.2000
2	15	0.1958
3	30	0.1928
4	60	0.1912
5	180	0.1879
6	660	0.1836
7	600	0.1796
8	1440	0.1720
9	2040	0.1670
10	3960	0.1596
11	5500	0.1594

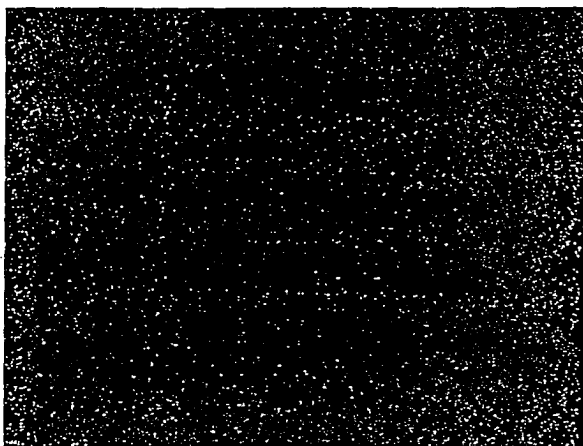
Tabla 4.7. Variación de la concentración de KOH en función del tiempo. Temperatura 30°C, volumen de solución 1000 ml, peso de catalizador 11.8 gr, diámetro de partícula 0.4 cm, velocidad de velocidad de agitación 1200 rpm.

posicion en el diámetro cm	Respuesta del Potasio número de conteos
0.000	31307
0.080	31965
0.160	30618
0.240	31479
0.320	31365
0.400	31344

Tabla 4.8. Respuesta en el microscopio electrónico de barrido para la muestra patrón. Tiempo de respuesta 100 seg, 20 kv, magnificación 2700.



a)



b)

Figura 4.1 Mapeo de potasio por microscopía electrónica de barrido, sobre el catalizador de alúmina. a) Muestra impregnada a 180 min, posición en el radio de la partícula 0.18 cm. b) Muestra impregnada a 2040 min, posición en el radio 0.18 cm. Magnificación 5000, 20 kv.

impregnada con el valor de concentración en solución, empleando la constante de equilibrio, resultando, ser de 3.44×10^{-3} gmol/gr. En la tabla 4.8 se dan los valores obtenidos para esta muestra. El factor de conversión que se obtuvo fue

$$F = 1.0978 \times 10^{-7} \text{ gmol/(g \# conteos)}$$

Los valores de concentración superficial de potasio para las diferentes muestras, como resultado del análisis por microscopía electrónica, se dan en la tabla 4.9, siendo los valores el promedio de 10 lecturas en cada punto.

Modelo de Difusión-Adsorción.

Para describir el comportamiento del proceso de impregnación del catalizador se utilizó un modelo de difusión-adsorción en el cual el fenómeno de adsorción sigue una funcionalidad del tipo de Langmuir. De acuerdo con este modelo, la ecuación de continuidad para la difusión de una especie en un sistema binario con geometría esférica y porosa, se describe por:

$$D_{\text{ef}} \left[\frac{\partial^2 C_k}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_k}{\partial r} \right] + R_k = \frac{\partial C_k}{\partial \tau} \quad (4.2-15)$$

donde

C_k concentración del soluto en la solución que lleva los poros (KOH) gmol/cm³

D_{ef} coeficiente de difusión efectivo cm²/min.

R_k rapidez de generación de KOH gmol/(cm³ min).

r radio de la pastilla de catalizador cm

τ tiempo de impregnación min

Sabiendo que la cantidad de soluto (KOH) que desaparece de la solución es igual a la cantidad que aparece en la superficie del catalizador, por reacción química, tenemos

$$-\epsilon \frac{\partial C_k}{\partial \tau} = \rho_a \frac{\partial C_l}{\partial \tau} \quad (4.2-16)$$

donde

ϵ = porosidad del catalizador cm³ poros/cm³ pastilla

ρ_a = densidad aparente del catalizador gr/cm³ pastilla

Tiempo	Concentración de potasio (gmol/gr x 10 ⁴) en función del radio (cm)											
min	0.20	0.18	0.16	0.14	0.12	0.10	0.08	0.06	0.04	0.02	0.00	
60	31.64	7.68	0.64	0.61	0.47							
180	32.18	19.98	5.17	0.68	0.49	0.61						
330	29.86	26.13	10.38	2.72	0.62	0.61	0.70					
600	31.25	26.30	23.18	12.32	1.78	0.86	0.58	0.71				
1440	30.43	29.47	26.03	22.87	16.73	11.13	4.87	0.55	0.64	0.62		
2040	30.45	28.31	30.63	29.17	28.43	23.53	33.15	13.64	4.14	0.79	0.54	

Tabla 4.9 Concentración superficial de potasio impregnado en función del radio - de la pastilla de catalizador, obtenidos por microscopía electrónica de barrido. Las condiciones para el análisis fueron magnificación 2700, 20kv y 100 seg para toma de la respuesta en cada punto.

C_1 = concentración de KOH en la superficie g/mol/g catalizador

Sustituyendo la ecuación (4.2-16) en la ecuación (4.2-15) tenemos

$$D_{ef} \left[\frac{\partial^2 C_k}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_k}{\partial r} \right] = \frac{\rho_a}{\epsilon} \frac{\partial C_1}{\partial t} + \frac{\partial C_k}{\partial t} \quad (4.2-17)$$

Considerando que la reacción de impregnación (adsorción del soluto) ocurre rápidamente, es decir, alcanza el equilibrio instantáneamente, este equilibrio quedaría expresado por la isoterma de Langmuir.

$$C_1 = \frac{K_1 C_k C_{st}}{1 + K_1 C_k} \quad (4.3-18)$$

y por otro lado, sabiendo que

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial C_1}{\partial C_k} \frac{\partial C_k}{\partial t} \quad (4.2-19)$$

y obteniendo el cambio de la cantidad impregnada con el cambio de la concentración en la solución de la ec. (4.2-18).

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{K_1 C_{st}}{(1 + K_1 C_k)^2} \frac{\partial C_k}{\partial t} \quad (4.2-20)$$

la ec. (4.2-17) que de la siguiente forma

$$D_{ef} \left[\frac{\partial^2 C_k}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_k}{\partial r} \right] = \left[\frac{\rho_a}{\epsilon} \frac{K_1 C_{st}}{(1 + K_1 C_k)^2} + 1 \right] \frac{\partial C_k}{\partial t} \quad (4.2-21)$$

y reorganizando tenemos

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{1 + \frac{\rho_a}{\epsilon} \frac{K_1 C_{st}}{(1 + K_1 C_k)^2}} D_{ef} \left[\frac{\partial^2 C_k}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_k}{\partial r} \right] \quad (4.2-22)$$

que nos describe la difusión del impregnante hacia el interior del catalizador, con las siguientes condiciones frontera e inicial

$$\begin{aligned} t = 0 & \quad C_k = C_k^0 \\ r = 0 & \quad \frac{\partial C_k}{\partial r} = 0 \\ r = R & \quad D_{ef} \frac{\partial C_k}{\partial r} = -k_s (C_k^* - C_k) \end{aligned}$$

(4.2-23)

donde C_k^* es la concentración externa del soluto.

La expresión del transporte de masa desde la solución externa hacia la superficie del catalizador es

$$\frac{\partial C_k^*}{\partial t} = -k_s (C_k^* - C_k) \Big|_{r=R} A' \epsilon \quad (4.2-24)$$

con la condición inicial

$$t = 0 \quad C_k^* = C_k^{*0} \quad (4.2-25)$$

La resolución de las ecuaciones (4.2-22) y (4.2-24) se realizó empleando el método de Crank-Nicholson implícito.

Para aplicar el modelo descrito anteriormente a la cinética de impregnación de KOH en la alúmina, es necesario conocer los valores de porosidad, densidad aparente, densidad real y el área externa del catalizador, así como los valores de cantidad de sitios impregnación y la constante de equilibrio de adsorción. Los valores adecuados del coeficiente de difusión efectivo y el coeficiente de transferencia de masa externa son obtenidos por ajuste entre la predicción del modelo y los resultados obtenidos experimentalmente.

Una estimación de la magnitud del valor del coeficiente de transferencia de masa se puede obtener como lo propone Harriot³⁹, para un sistema que consta de partículas suspendidas en tanques agitados, con la expresión

$$N_{Sh} = 2 + 0.6 N_{Re}^{0.5} N_{Sc}^{0.33} \quad (4.2-26)$$

Un valor que se esperaría cercano al valor mínimo del coeficiente para pastillas moviéndose en un líquido en tanque agitado, se tiene cuando la pastilla se mueve con una velocidad equivalente a su velocidad terminal. Para esferas cayendo en un líquido, es decir moviéndose a una velocidad terminal, el factor de fricción y el número de Reynolds son

$$f = \frac{4}{3} \frac{g d_p}{v_t^2} \left(\frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} \right) \quad (4.2-27)$$

$$N_{Re} = \frac{d_p v_t \rho_l}{\mu_l} \quad (4.2-28)$$

de donde con la ayuda del gráfico f vs N_{Re} y estas ecuaciones, se obtiene los valores del número de Reynolds y la velocidad terminal, resultando ser

$$v_t = 15 \text{ cm/s} \quad \text{y} \quad N_{Re} = 352$$

Para estimar el valor del número de Schmidt es necesario obtener el coeficiente de difusión del soluto, que se logra a través de la expresión de Nerst⁴¹

$$D_L = D_o \left(1 + m \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial m} \right) \frac{1}{C_B V_B} \left(\frac{\mu_{\beta}}{\mu} \right) \quad (4.2-29)$$

de donde D_o el coeficiente de difusión a dilución infinita, se obtiene de

$$D_o = 8.931 \times 10^{-10} T \frac{l_+^0 l_-^0}{\Lambda_o} \left(\frac{z_+ + z_-}{z_+ z_-} \right) \quad (4.2-30)$$

y el coeficiente de actividad de la teoría de Debye-Huckel⁴²

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{0.5 z_i^2}{1 + \alpha^{0.5}} \quad (4.2-31)$$

de donde

$$\alpha = \frac{\sum_i z_i C_i}{2} \quad (4.2-32)$$

Los valores obtenidos para el coeficiente de difusión y actividad, con los datos de la tabla 4.10, son

$$\gamma_{\pm} = 0.7006$$

$$D_o = 2.955 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_L = 2.3038 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Así entonces el número de Schmidt resulta ser

$$N_{Sc} = 395$$

de donde el valor del coeficiente de transferencia de masa sería

$$K_s = 0.0045 \text{ cm/s}$$

que nos representa la magnitud del valor que se esperaría obtener para el coeficiente de transferencia de masa mínimo.

En el desarrollo de la simulación con el modelo de adsorción-impregnación para el ajuste de los valores del coeficiente de difusión efectivo y el coeficiente de transferencia de masa, se observó:

- a. La forma de los perfiles internos de soluto, en solución e impregnado, son muy sensibles al valor del coeficiente de difusión.

$d_p = 0.4 \text{ cm}$
 $c = 0.601$
 $\rho_a = 1.044 \text{ g/cm}^3$
 $\rho_r = 2.619 \text{ g/cm}^3$
 $K_i = 18674.4 \text{ cm}^3/\text{gmol}$
 $C_{st} = 0.0039325 \text{ gmol/gr}$
 $C_k^* = 0.2 \text{ gmol/lt}$
 $W = 11.8 \text{ gr}$
 $T = 30^\circ\text{C}$
 1200 rpm

Tabla 4.10 Datos necesarios para -
realizar el ajuste de los parámetros -
de transferencia de masa y difusión -
en la cinética de impregnación de la
 γ -alúmina con KOH.

DATOS

$$\begin{aligned}
 d &= 0.4 \text{ cm} \\
 \rho_s &= 1.658 \text{ g/cm}^3 \\
 \rho_L &= 1.002 \text{ g/cm}^3 \\
 \mu_L &= 0.00913 \text{ g/cm s} \\
 I_K^+ &= 75.30 \text{ mhos} \\
 I_{OH}^- &= 198.6 \text{ mhos} \\
 Z_+ &= 1 \\
 Z_- &= 1 \\
 m &= 1.1307 \times 10^{-5} \\
 C_B &= 5.556 \times 10^{-2} \text{ gmol/cm}^3 \\
 \mu_B &= 0.0086 \text{ g/cm s} \\
 \bar{V}_b &= 18.24 \text{ cm}^3/\text{gmol}
 \end{aligned}$$

RESULTADOS

$$\begin{aligned}
 v_t &= 15 \text{ cm/s} \\
 N_{Re} &= 352 \\
 f &= 0.71 \\
 D_o &= 2.955 \times 10^{-5} \text{ cm/s} \\
 \gamma^+ &= 0.7006 \\
 D_L &= 2.3038 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \\
 N_{Sc} &= 295 \\
 N_{Sh} &= 83.82 \\
 k_s &= 0.00458 \text{ cm/s}
 \end{aligned}$$

Tabla 4.11. Datos requeridos y resultados obtenidos para la estimación del coeficiente de transferencia de masa externo empleando la velocidad terminal de las pastillas en la solución de KOH (ver apéndice para la secuencia de cálculos).

- b. Los perfiles no sufren una modificación importante cuando el valor del coeficiente de transferencia de masa cambia en un orden de magnitud.
- c. El coeficiente de difusión se ajusta con los valores experimentales de los perfiles internos, obtenidos por microscopía electrónica, y el coeficiente de transferencia de masa con el cambio de la concentración del soluto en la solución externa.

En la gráfica 4.5 se muestra la bondad del ajuste entre el modelo y los datos experimentales en los perfiles internos de potasio para las condiciones de trabajo mostradas en la tabla 4.11, dando los siguientes valores de ajuste

$$D_{ef} = 1.035 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$K_s = 0.00658 \text{ cm/s}$$

En la gráfica 4.6 se puede apreciar los resultados de modelo matemático con los experimentales para la variación de la concentración externa del soluto y en la gráfica 4.7 los perfiles de concentración para el soluto en la solución que llena los poros.

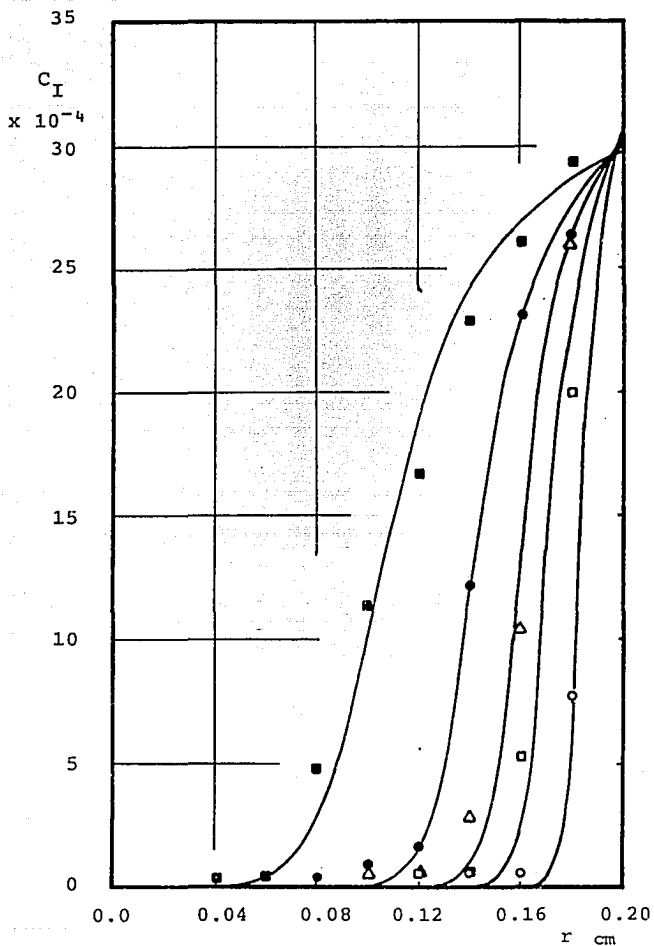
La precisión obtenida en el ajuste con el modelo puede obtenerse realizando un balance de masa para el soluto a un tiempo dado, es decir, la cantidad inicial de KOH en solución menos la que se tiene a un tiempo dado, debe ser igual a la cantidad que se ha impregnado a ese tiempo. Cuando inicialmente en el interior de la pastilla no existe soluto, el balance queda de la forma siguiente

$$V^* C_k^* - \left[V^* C_k^*(t) + \int_0^V N \epsilon C_k(t, V) dV \right] = \int_0^V N (1-\epsilon) \rho_s C_I(t, V) dV \quad (4.2-33)$$

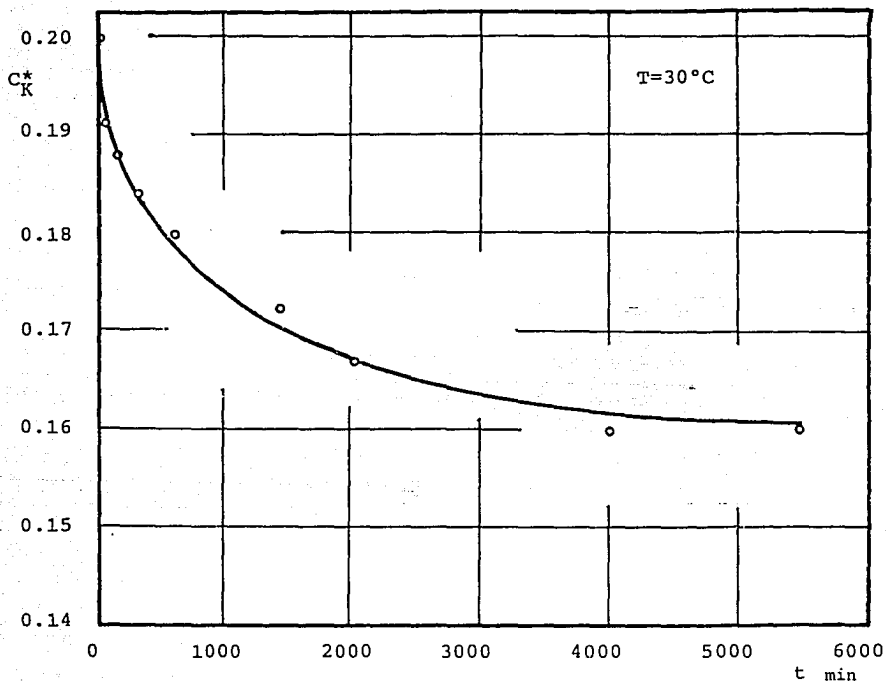
o en términos del radio de la pastilla

$$V^* (C_k^* - C_k^*(t)) - 4 \pi N \epsilon \int_0^R r^2 C_k(t, r) dr = 4 \pi N (1-\epsilon) \rho_s \int_0^R r^2 C_I(t, r) dr \quad (4.2-34)$$

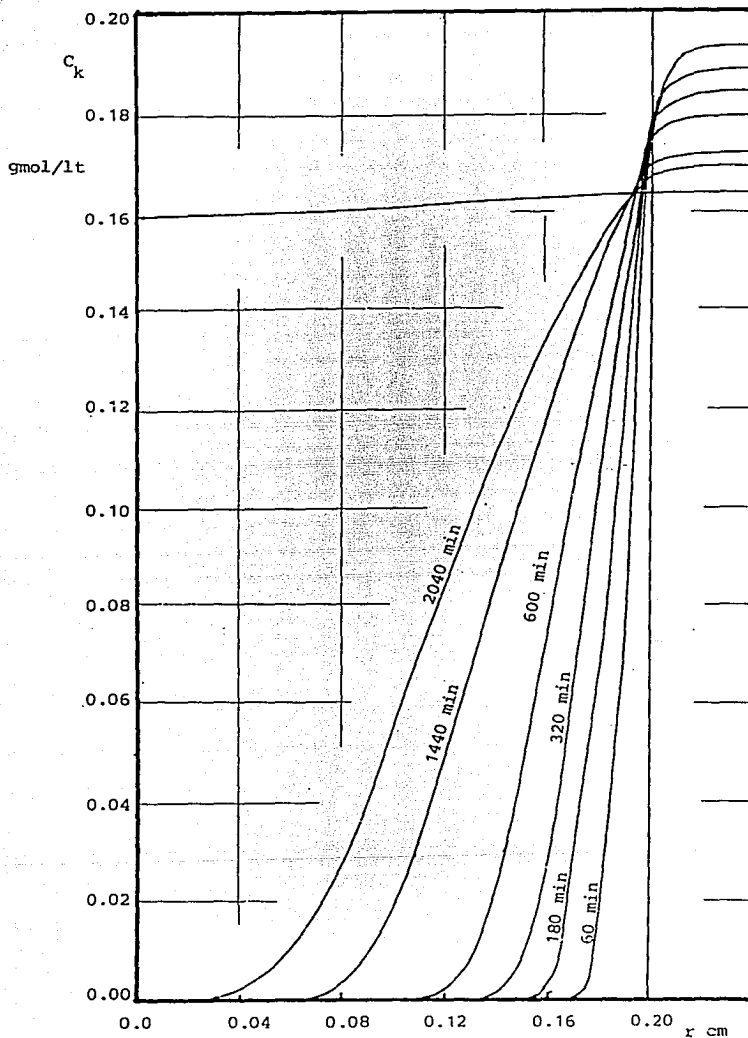
Resolviendo numéricamente esta ecuación para varios tiempos, se obtuvo la tabla 4.12 que nos muestra que el error acumulado por la precisión del método numérico no es más del 2% para tiempos de impregnación de hasta 1400 minutos.



Gráfica 4.5 Concentración de potasio impregnado en función del radio de pastilla, obtenidas por microscopía electrónica. ○ 60 min, □ 180 min, △ 320 min, ● 600 min, ■ 1440 min. Las líneas continuas representan los perfiles de concentración obtenidos de la resolución del modelo de difusión adsorción. C_I gmol/g cat.



Gráfica 4.6 Variación de la concentración de KOH en la solución en el exterior del catalizador en función del tiempo de impregnación. \circ resultados experimentales, — resultados del modelo de difusión adsorción. C_K^* gmol/l.



Gráfica 4.7 Concentración de KOH en solución como función del radio de pastilla para diferentes tiempos de impregnación, obtenida de la resolución del modelo de impregnación.

tiempo min	variación de KOH en la solución gmol x 10 ⁴	Cantidad de KOH impregnada gmol x 10 ⁴	error relativo acumulado %
60	7.35	7.280	0.95
180	12.53	12.438	0.73
320	15.96	15.852	0.68
620	21.03	20.856	0.83
1400	28.23	27.773	1.62

Tabla 4.12. Precisión del método en la resolución numérica del modelo de difusión adsorción.

La predicción de los perfiles internos de potasio para las pastillas pequeñas, empleadas en los estudios de la reacción, se realizó asignando el coeficiente de difusión interno obtenido en la experimentación con las pastillas de diámetro de 0.2 cm y ajustando el coeficiente de transferencia de masa en el modelo matemático para predecir adecuadamente la variación de la concentración externa de soluto. Con los datos de la tabla 4.4 obtuvo el coeficiente para pastilla de 0.916 mm

$$k_s = 0.00334 \text{ cm/s}$$

en la gráfica 4.8 pueden compararse los resultados del modelo con los obtenidos experimentalmente, y en la gráfica 4.9, los perfiles internos que se esperaría obtener, para la disminución de la concentración en la solución externa durante la impregnación.

Para el tamaño de partícula pequeño, que es del orden de 4.5 veces menor que en el otro caso, se esperaría que el coeficiente de transferencia de masa aumentara de valor, y el valor que se obtiene es dos veces menor.

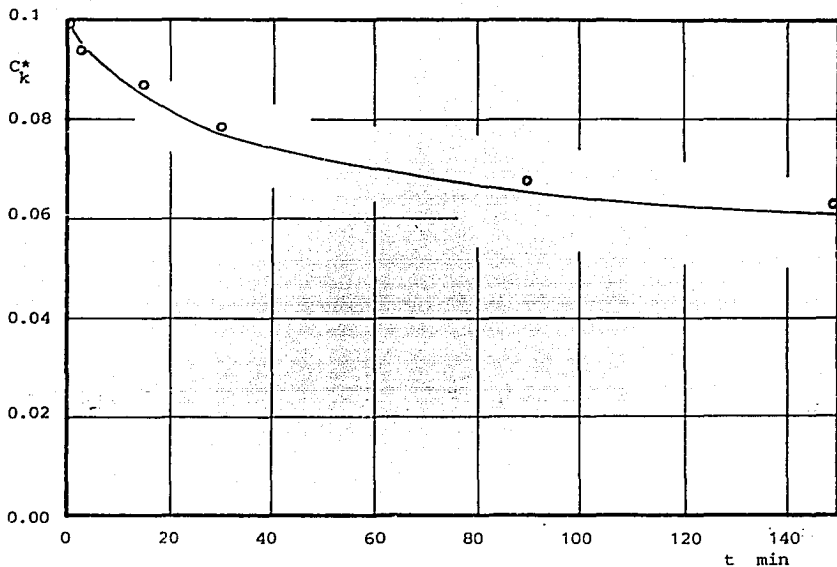
Si vemos la correlación del número de Sherwood en términos de los parámetros que intervienen

$$\frac{k_s d_p}{D} = 2 + 0.6 \left[\frac{d_p v \rho_L}{\mu_L} \right]^{0.5} \left[\frac{\mu}{\rho_L D} \right]^{0.33} \quad (4.2-35)$$

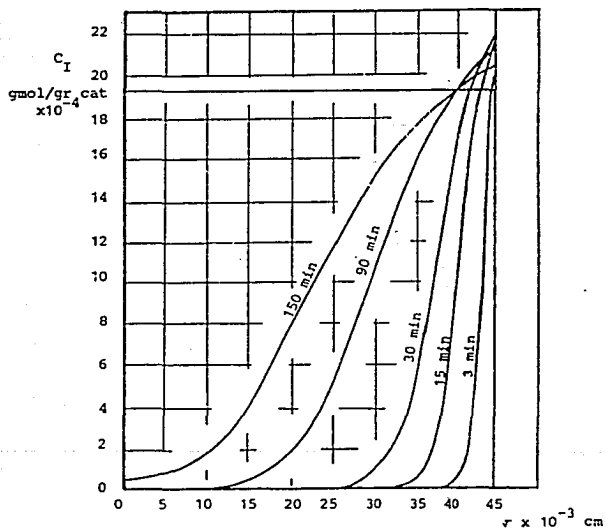
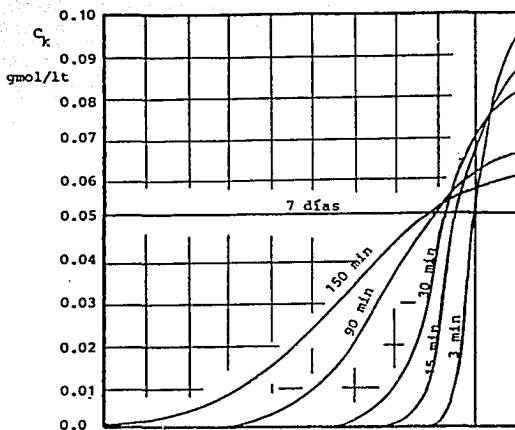
y si dividimos esta ecuación entre d_p

$$\frac{k_s}{D} = \frac{2}{d_p} + 0.6 \left[\frac{\rho_L}{\mu_L} \right]^{0.5} \left[\frac{\mu}{\rho_L D} \right]^{0.33} \left[\frac{v}{d_p} \right]^{0.5} \quad (4.2-36)$$

en donde se puede apreciar el efecto del tamaño de partícula y de la velocidad del fluido relativa a ésta.



Gráfica 4.8 Variación de la concentración externa de hidróxido de potasio en función del tiempo de impregnación. \circ resultados experimentales, — predicción con el modelo de difusión adsorción. C_k^* gmol/l.



Gráfica 4.9a (arriba) muestra la concentración de KOH en solución en función del radio de pastilla de catalizador. Gráfica 4.9b (abajo) muestra la concentración de KOH impregnada como función del radio de pastilla de catalizador.

Para evaluar que efecto pesa más, y cual de los dos términos predomina más en el lado derecho de la ecuación (4.2-36) tenemos por un lado que la funcionalidad de la ecuación es

$$\frac{k_s}{D} = \frac{a}{d_p} + b \left[\frac{v}{d_p} \right]^{0.5} \quad (4.2-37)$$

donde $a = 2$ y $b = 45.80$, de lo cual el segundo término es el que tiene más peso en la ecuación.

Experimentalmente se observó que las partículas de 4 cm de diámetro prácticamente no son arrastradas por el líquido a 1200 rpm de agitación, por lo que la diferencia de velocidades es prácticamente la que lleva el fluido, mientras que las partículas pequeñas son arrastradas fácilmente.

Si se realiza la operación

$$\frac{k_{s1}}{k_{s2}} = \left[\frac{\frac{v_1}{d_{p1}}}{\frac{v_2}{d_{p2}}} \right]^{0.5} = \left[\frac{v_1 d_{p2}}{v_2 d_{p1}} \right]^{0.5} \quad (4.2-39)$$

$$1 \text{ pastilla grande } d_{p1} = 4.5 d_{p2}$$

$$2 \text{ pastilla pequeña } v_1 = x v_2$$

$$\frac{k_{s1}}{k_{s2}} = (x/4.5)^{0.5}$$

que nos indica que el efecto de arrastre de las pastillas por el fluido para hacer disminuir el coeficiente de transferencia de masa, x , debe ser del orden de 18, es decir, la velocidad relativa de pastilla al fluido debiera ser 18 veces mayor para la pastilla grande comparada con la pastilla pequeña.

Como un dato adicional, el factor de tortuosidad para este catalizador se obtiene de la definición del coeficiente de difusión efectivo

$$D_{ef} = \frac{\epsilon D}{\delta} \quad (4.2-39)$$

Y si se utiliza como D_{ef} el valor del coeficiente de difusión obtenido del ajuste del modelo de difusión-adsorción a los datos experimentales, como ϵ el valor de 0.601, obtenido experimentalmente y como D el valor estimado a partir de las correlaciones para estimación del coeficiente de difusión en electrolitos se tendrá: que el valor del factor de tortuosidad δ será de 1.297. Este valor cae dentro de los rangos normales esperados para este tipo de catalizadores.

con $D_{ef} = 1.035 \times 10^{-6}$, $D = 2.3038 \times 10^{-6}$, $\epsilon = 0.601$, tenemos $\delta = 1.297$.

4.3 ACIDEZ

La acidez de la alúmina fue evaluada por el método de adsorción y desorción de amoniaco.

De las pruebas de acidez mostradas en las gráfica 4.10 se puede apreciar que la alúmina utilizada tiene una distribución bimodal de sitios acidos.

La adición de KOH al catalizador mantiene esta distribución bimodal pero reduce preferencialmente los sitios acidos fuertes.

4.4 XPS

Con objeto de profundizar en las causas de los cambios de selectividad y actividad en los catalizadores impregnados a 1 minuto y 7 días se enviaron muestras a caracterización por XPS.

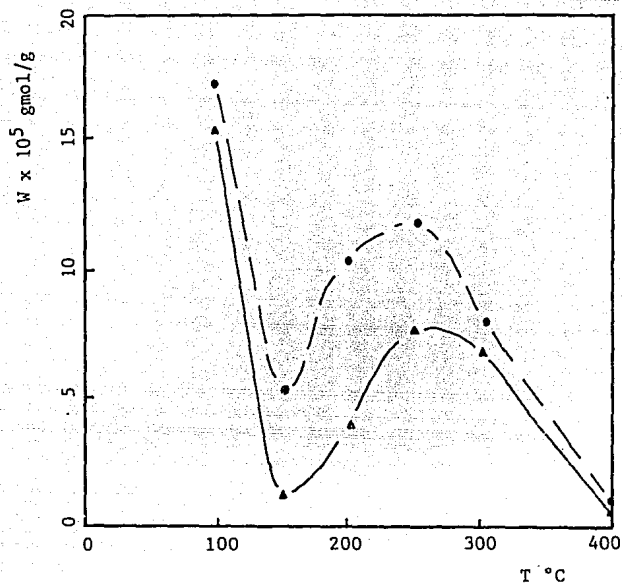
El espectro de potasio de las muestras impregnadas 1 minuto y siete días sugiere la existencia de dos formas de potasio superficial (gráfica 4.11).

El catalizador impregnado durante siete días muestra una gran cantidad de una segunda especie de potasio la cual no se aprecia claramente para el caso de la muestra impregnada en 1 minuto.

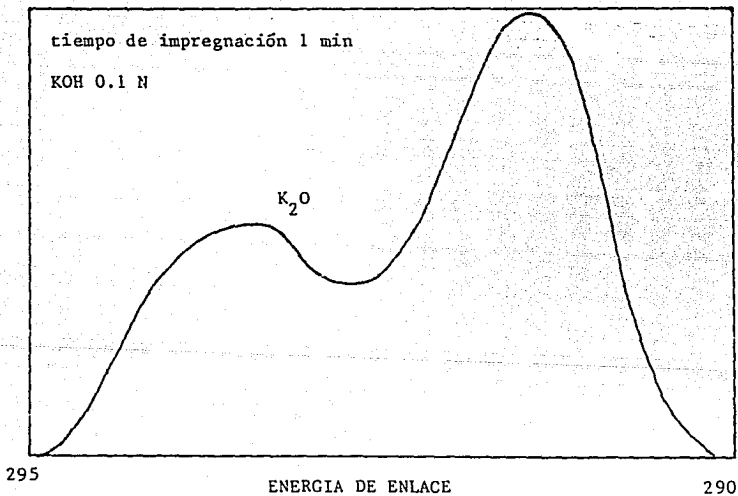
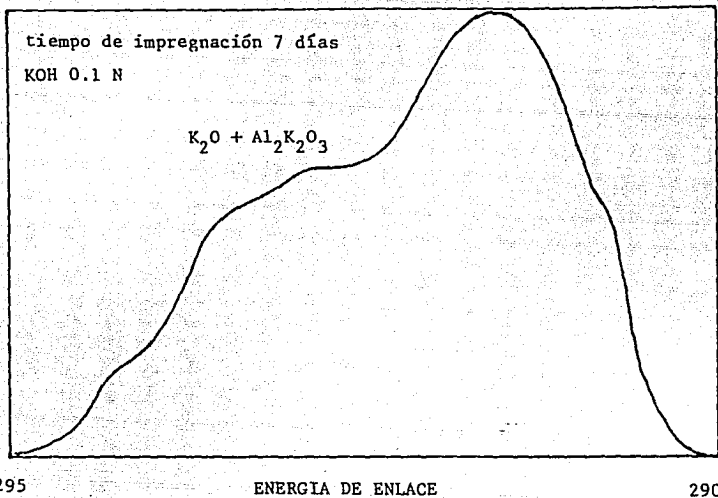
La segunda forma de potasio en la muestra impregnada 7 días muestra un corrimiento en la energía de enlace hacia la derecha sugiriendo con ello un ambiente electrónico más cargado rodeando al potasio de esta especie.

	O	K	C	Al	k/Al	O/K	O/Al
KOH ₁	1272	24	113	158	0.152	53	8.05
KOH ₂	1316	40	85	160	0.241	32.9	7.92

Areas XPS (unidades arbitrarias) para dos muestras de alúmina impregnada con KOH a 1 minuto (KOH₁ 1.7%) y a siete días (KOH₂ 2.8%).



Gráfica 4.10. Titulación de la acidez de la alúmina.
 muestra impregnada a 1 min con KOH 0.1 N
 muestra impregnada 7 días con KOH 0.1 N
 W cantidad de NH₃ desorbido a cada temperatura.



Gráfica 4.11 Análisis por XPS de dos muestras de alúmina impregnada con KOH. En la gráfica superior se muestra que a tiempos largos de impregnación se forma otro compuesto de potasio que muy probablemente sea $Al_2K_2O_3$, además del K_2O .

4.5 RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA REACCION ENTRE SULFURO DE HIDROGENO Y ALCOHOL ETILICO.

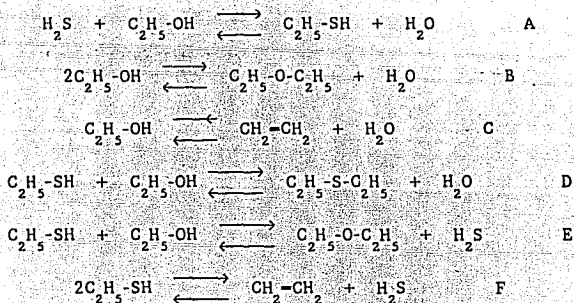
A Continuación se describen los resultados del trabajo experimental sobre la reacción entre H_2S y $EtOH$ empleando como catalizador γ -alúmina. La secuencia de cálculos del balance de materia en el reactor, para obtener los valores de selectividad y conversión, se muestran en el apéndice.

Previamente se determinó la condición de equilibrio del sistema reaccionante para conocer hacia donde es el sentido de la reacción y cual es su límite.

Antes de realizar las pruebas en el reactor con el catalizador, se hicieron ensayos en blanco, es decir, sin la presencia de la alúmina, a las diferentes temperaturas de trabajo. No se observó la aparición de ninguna reacción, lo que nos asegura que la presencia de productos es debida a la actividad catalítica de la alúmina.

4.5.1 Cálculo del equilibrio del sistema reaccionante.

El sistema de reacciones posibles resultante de poner en contacto el sulfuro de hidrógeno y el alcohol etílico es



del cual se deben tomar el conjunto de reacciones primarias, es decir, para las que resulte un sistema de ecuaciones linealmente independientes, y con ellas calcular la condición de equilibrio. Las cuatro primeras reacciones satisfacen la independencia lineal (ver apéndice), siendo las ecuaciones

$$K_A = \frac{Y_3 Y_4}{Y_1 Y_2} = \frac{M_3 M_4}{M_1 M_2} \quad (4.5-1)$$

$$K_B = \frac{Y_4 Y_5}{Y_2^2} = \frac{M_4 M_5}{M_2^2} \quad (4.5-2)$$

$$K_C = \frac{Y_4 Y_6}{Y_2} = \frac{M_4 M_6}{M_2} \quad (4.5-3)$$

$$K_D = \frac{Y_4 Y_7}{Y_2 Y_3} = \frac{M_4 M_7}{M_2 M_3} \quad (4.5-4)$$

donde los subíndices indican 1. HS, 2. EtOH, 3. EtSH, 4. HO, 5. EtOEt, 6. CH₂=CH₂, 7. EtSEt

Las constantes de equilibrio para cada una de las reacciones, a las condiciones de trabajo se dan en la tabla 4.13 y en el apéndice se muestra la secuencia de cálculos.

	TEMPERATURA °C					
	300	320	337	350	367	400
K _A	738.49	593.71	498.95	439.71	375.70	283.30
K _B	15.90	14.76	13.82	13.23	12.54	11.43
K _C	285.66	398.67	520.27	631.51	803.99	1240.29
K _D	966.65	723.51	574.57	486.06	374.79	279.12
K _E	1.31	1.22	1.15	1.11	1.03	0.96
K _F	0.39	0.67	1.04	1.43	2.14	4.37

Tabla 4.13. Constantes de equilibrio para las reacciones resultantes en la tiolación del alcohol etílico. Los subíndices indican la reacción según el esquema de la sección 4.3.1.

Las tres ecuaciones restantes para completar el sistema de siete ecuaciones con siete incógnitas, se obtienen del balance del sulfuro de hidrógeno

$$M_1^0 = M_1 + M_3 + M_7 \quad (4.5-5)$$

del balance de alcohol etílico

$$M_2^0 = M_2 + M_3 + 2M_5 + M_6 + 2M_7 \quad (4.5-6)$$

y del balance de agua

$$M_4 = M_3 + M_5 + M_6 + 2M_7 \quad (4.5-7)$$

Los valores resultantes para las composiciones al equilibrio de este sistema de ecuaciones se muestran en la tabla 4.14 (ver el apéndice). Como se puede apreciar, al aumentar la temperatura se favorece la producción del etileno, ya que la constante de equilibrio aumenta, en tanto que la producción del etilmercaptano disminuye y la del éter prácticamente no existe. La conversión de alcohol se puede llevar casi al 100%.

	TEMPERATURA °C					
	300	320	337	350	367	400
H ₂ S	0.58570	0.58647	0.58813	0.58994	0.59274	0.60083
EtOH	0.00007	0.00008	0.00009	0.00009	0.00009	0.00009
EtSH	0.12092	0.12313	0.11515	0.10730	0.09576	0.06910
H ₂ O	0.22572	0.22248	0.21887	0.21557	0.21131	0.20345
EtOEt	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CH ₂ =CH ₂	0.02229	0.03635	0.05178	0.06532	0.08466	0.11870
EtSEt	0.03721	0.03149	0.02597	0.02157	0.01543	0.00783

Tabla 4.14. Composiciones al equilibrio en el sistema reaccionante en la tiolación del etanol, con una relación de reactivos (H₂S/EtOH) de 3.333 y una presión de 0.8631 atm.

En la tabla 4.15 se aprecian los cambios en la composición cuando se cambia la relación de reactivos. En la tabla 4.16 se ven las selectividades de los diferentes productos, para el etilmercaptano se observa que al incrementar la presión de sulfuro de hidrógeno de 0.3541 atm a 0.7193 atm la selectividad aumenta en un 50%, mientras que la del etileno disminuye en un 15% y la del tioéter en un 39%.

H ₂ S/EtOH	5.0	3.333	1.563
H ₂ S	0.71678	0.58813	0.37065
EtOH	0.00005	0.00009	0.00022
EtSH	0.10368	0.11515	0.11867
H ₂ O	0.16750	0.21887	0.33645
EtOEt	0.0	0.0	0.0
CH ₂ =CH ₂	0.02927	0.05178	0.13025
EtSEt	0.01727	0.02597	0.04376

Tabla 4.15. Composiciones al equilibrio a 337°C y a 0.8631 atm, para diferentes relaciones de alimentación de reactivos.

H ₂ S/EtOH	5.0	3.333	1.563
EtSH	0.42817	0.38367	0.28217
EtOEt	0.0	0.0	0.0
CH ₂ CH ₂	0.47304	0.49196	0.55572
EtSEt	0.09878	0.12412	0.16175

Tabla 4.16 Selectividades al equilibrio de los productos a 337°C y 0.8631 atm.

4.5.2 Pruebas de isothermicidad dentro del reactor.

Para poder hacer una interpretación correcta de los resultados experimentales de la reacción, es necesario asegurarse que la temperatura dentro del reactor sea homogénea.

Primero se realizaron pruebas con el catalizador sin ningún material inerte. Para una cama catalítica con las siguientes condiciones

cantidad de catalizador	3.193 g
diámetro de partícula	1 a 0.833 mm
flujo de EtOH	3×10^{-4} g/mol/s
flujo de H ₂ S	4.8×10^{-4} g/mol/s
presión	656 mm Hg

Para observar el perfil de temperatura a lo largo del reactor, se colocó un termopar entre la entrada a la cama de catalizador y otro a la salida, obteniéndose un incremento de temperatura de 328°C a 340°C entre estos dos puntos.

Para una cama de catalizador con las siguientes condiciones

cantidad de catalizador	1.0095 g
diámetro de partícula	0.833 a 1 mm
flujo de EtOH	2.9×10^{-4} gmol/s
flujo de H ₂ O	3.05×10^{-4} gmol/s
presión	656 mm Hg

se obtuvo un incremento de temperatura a lo largo del reactor de 303°C a 309°C.

Debido a que se obtuvieron diferencias grandes de temperatura a lo largo de la cama catalítica, se prosiguió a diluir el catalizador con vidrio pyrex del mismo tamaño de partícula. El mejor acercamiento a la isotermicidad se logró preparando una dilución al 20% en volumen de γ -alúmina. Para las siguientes condiciones de reacción

cantidad de catalizador	3.0 g
diámetro de partícula	0.833 a 1 mm
flujo de EtOH	1×10^{-4} gmol/s
flujo de H ₂ S	1×10^{-4} gmol/s
volumen ocupado por la alúmina	7.5 cm ³
volumen ocupado por el inerte	30 cm ³

la variación de temperatura a lo largo de la cama catalítica fue de 366.5 a 367.5°C y entre 400° y 401°C.

Así entonces, todas las pruebas experimentales para el sistema reaccionante se realizaron con una cama de catalizador diluido al 20%.

4.5.3 Pruebas para la evaluación de la resistencia a la transferencia de masa en el exterior de la partícula de catalizador.

También es importante asegurarse que no existan efectos sensibles de la resistencia a la transferencia de masa interpartícula, para hacer una evaluación correcta de los resultados experimentales. El criterio para saber este tipo de efectos se obtiene modificando los flujos de los reactivos y la cantidad de catalizador, manteniendo constante su relación, si se observa que los niveles de conversión y selectividad no varían, se tiene la certeza de que los efectos de la resistencia a la transferencia de masa externa son despreciables.

Los resultados de las pruebas realizadas se muestran en la tabla 4.17 y en la tabla 4.18. De estos resultados podemos tener la seguridad que para los siguientes rangos de flujos

$$\begin{aligned} \text{EtOH} &> 0.3 \times 10^{-4} \text{ gmol/s} \\ \text{H}_2\text{S} &> 1.0 \times 10^{-4} \text{ gmol/s} \end{aligned}$$

los efectos de este tipo de resistencia son despreciables.

Condiciones de trabajo		
temperatura	305 °C	305 °C
peso de catalizador	1.2264 g	2.4530 g
flujo de H ₂ S (F ₁)	2.0 x 10 ⁻⁴ gmol/s	1.2 x 10 ⁻⁴ gmol/s
flujo de EtOH (F ₂)	0.6 x 10 ⁻⁴ gmol/s	4.0 x 10 ⁻⁴ gmol/s
F ₁ /F ₂	3.333	3.333
presión	656 mm Hg	656 mm Hg

Conversiones		
EtOH	0.5691	0.5651
EtSH	0.1682	0.1643
EtOEt	0.1775	0.1782
CH ₂ =CH ₂	0.0405	0.0391
EtSEt	0.0027	0.0019

Tabla 4.17. Resultados para el análisis de los efectos de las resistencias a la transferencia de masa en el exterior de las partículas de catalizador.

Condiciones de trabajo		
temperatura	367 °C	367 °C
peso del catalizador	2.4146 g	1.2103 g
flujo de H ₂ S (F ₁)	2.0 x 10 ⁻⁴ gmol/s	1.0 x 10 ⁻⁴ gmol/s
flujo EtOH (F ₂)	0.6 x 10 ⁻⁴ gmol/s	0.3 x 10 ⁻⁴ gmol/s
F ₁ /F ₂	3.3333	3.333
Conversiones		
EtOH	0.9617	0.9626
EtSH	0.4551	0.4610
EtOEt	0.0069	0.0063
CH =CH	0.3794	0.3865
EtSEt	0.0568	0.0517

Tabla 4.18. Resultados para el análisis de los efectos de las resistencias a la transferencia de masa en el exterior de las partículas de catalizador.

4.5.4 Evaluación de la resistencia a la transferencia de masa en el interior del catalizador. Factor de Efectividad.

Otro factor que se tiene que medir, si se quieren obtener datos para el estudio de la rapidez de reacción, son las resistencias a la transferencia de masa en el interior de la partícula catalítica. Se escogió una muestra impregnada homogéneamente, siendo la muestra A4 de la tabla 4.3, evaluándose el factor de efectividad para tres tamaños de partícula.

La forma experimental para evaluar el factor de efectividad, como lo sugieren Satterfield y Sherwood³, es la siguiente;

si se tienen dos tamaños de partícula de catalizador, el modulo de Thiele para cada uno de los tamaños, si la reacción es de primer orden, es

$$\phi_1 = R_1 \left[\frac{k_1 \rho_p}{D_{ef}} \right]^{0.5} \quad (4.5-8a)$$

$$\phi_2 = R_2 \left[\frac{k_2 \rho_p}{D_{ef}} \right]^{0.5} \quad (4.5-8b)$$

de donde el cociente de los modulos de Thiele resulta ser el cociente de los radios de partícula de catalizador

$$\frac{\phi_1}{\phi_2} = \frac{R_1}{R_2} \quad (4.5-9)$$

por otro lado, los factores de efectividad para cada caso son

$$\eta_1 = \frac{r_1}{r_s} \quad (4.5-10a)$$

$$\eta_2 = \frac{r_2}{r_s} \quad (4.5-10b)$$

y los cocientes de estos factores da el cociente de velocidades de reacción

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{r_1}{r_2} \quad (4.5-11)$$

Para un reactor tubular empacado de flujo pistón, el balance de masa en un volumen diferencial es

$$r \, dw = F \, dx \quad (4.5-12)$$

donde la velocidad de reacción se puede medir de esta ecuación, así tenemos que los cocientes de velocidades de reacción en términos de la ecuación anterior da

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{dx_1}{dx_2} = \frac{\Delta x_1}{\Delta x_2} \quad (4.5-13)$$

y la ecuación (4.5-11) puede aproximarse como

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\Delta x_1}{\Delta x_2} \quad (4.5-14)$$

sabemos que los factores de efectividad tienen la siguiente expresión en función de los módulos de Thiele

$$\eta = \frac{3}{\phi} \left[\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right] \quad (4.5-15)$$

lo que para cada tamaño de partícula sería

$$\eta_1 = \frac{3}{\phi_1} \left[\frac{1}{\tanh \phi_1} - \frac{1}{\phi_1} \right] \quad (4.5-15a)$$

$$\eta_2 = \frac{3}{\phi_2} \left[\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi_2} \right] \quad (4.5-15b)$$

si se restan los valores de las ecuaciones (4.5-14) y (4.5-15a) da como resultado

$$\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2} \eta_2 - \frac{3}{\phi_1} \left[\frac{1}{\tanh \phi_1} - \frac{1}{\phi_1} \right] = 0 \quad (4.5-16)$$

sustituyendo η_2 de la ec. (4.5-15b) da

$$\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2} \frac{3}{\phi_2} \left[\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi_2} \right] - \frac{3}{\phi_1} \left[\frac{1}{\tanh \phi_1} - \frac{1}{\phi_1} \right] = 0 \quad (4.5-17)$$

y sustituyendo ϕ_1 de la ecuación (4.5-9)

$$\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2} \frac{3}{\phi_2} \left[\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi_2} \right] - \frac{3}{\frac{R_1}{R_2} \phi_2} \left[\frac{1}{\tanh \frac{R_1}{R_2} \phi_2} - \frac{1}{\frac{R_1}{R_2} \phi_2} \right] = 0 \quad (4.5-18)$$

Con los valores experimentales de conversión y los tamaños de partícula, se resuelve esta ecuación para encontrar el valor de ϕ_2 y así entonces los valores de ϕ_1 , η_1 y η_2 de las ecuaciones (4.5-9), (4.5-15a) y (4.5-15b) respectivamente.

Los resultados experimentales de conversión para tres tamaños de partículas se muestran en la tabla 4.19. Aplicando el método descrito arriba, los valores del factor de efectividad, suponiendo una reacción de primer orden, se listan en la tabla 4.20. Podemos observar que la pastilla de 1.02 mm muestra un factor de efectividad de 0.78 y la de 0.30 mm un factor de 0.98. Este último tamaño de partícula prácticamente no presenta

muestra	peso de catalizador gr	tamaño promedio partícula mm	conversión alcohol
C ₁	2.3924	1.0155	0.4603
C ₂	2.4024	0.7180	0.5215
C ₃	2.4003	0.2985	0.5594

Tabla 4.19. Conversión de alcohol para diferente tamaño de partícula de catalizador. Temperatura 337 °C, presión 656 mm Hg, flujo EtOH 0.6 x 10⁻⁴ gmol/s, flujo H₂S 2.0 x 10⁻⁴ gmol/s.

	C ₁ /C ₂	C ₂ /C ₃	C ₁ /C ₃
η_i/η_j	0.8826	0.9322	0.8228
ϕ_i/ϕ_j	1.4143	2.4054	3.4020
	η	ϕ	
C ₁	0.7582	2.3406	
C ₂	0.8549	1.6550	
C ₂	0.9178	1.2810	
C ₃	0.9872	0.4910	
C ₁	0.8044	2.0110	
C ₃	0.9774	0.5913	

valores promedios

$$\begin{aligned} \eta_1 &= 0.7813 & \phi_1 &= 2.1758 \\ \eta_2 &= 0.8864 & \phi_2 &= 1.4180 \\ \eta_3 &= 0.9808 & \phi_3 &= 0.5912 \end{aligned}$$

Tabla 4.20. Resultados para el cálculo de factor de efectividad (η) y el modulo de Thiele.

restricciones por resistencia a la difusión interna, condición que es necesaria para poder hacer comparaciones de rapidez de reacción, por lo que se tendrá que emplear como tamaño máximo de catalizador el de 0.30 mm.

4.5.5 Resultados de la reacción entre H_2S y EtOH en función de la temperatura con γ -alúmina pura.

Las primeras pruebas realizadas con la alúmina fueron para observar su comportamiento con los cambios de temperatura empleando muestras puras. Los resultados obtenidos se dan en la tabla 4.21 y en las gráficas 4.12 y 4.13.

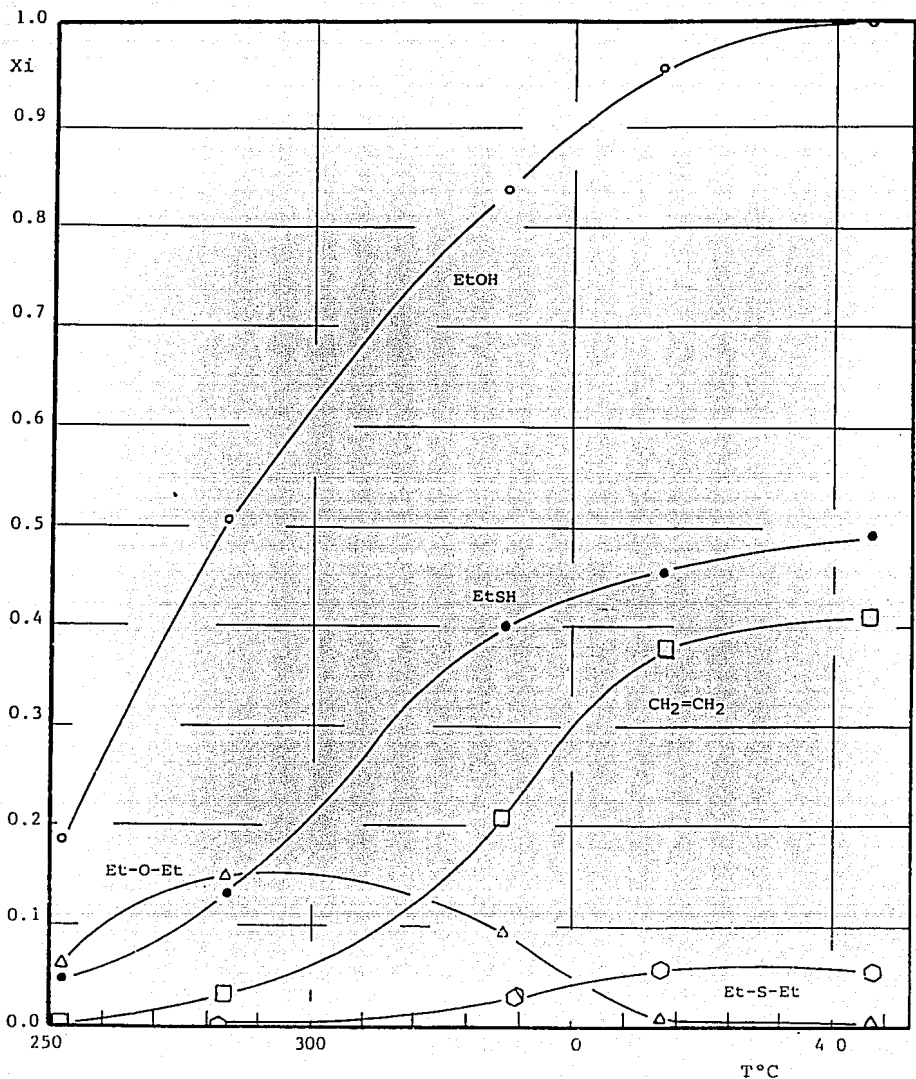
Contrastando estos resultados, podemos observar que la producción de éter etílico se favorece a temperaturas menores a los $284^\circ C$, disminuyendo muy sensiblemente por arriba de este valor de temperatura. Esto indica que la energía de activación para la reacción de formación de éter es menor que para el resto de los productos. Aparentemente las energías de activación de las demás reacciones son muy parecidas, ya que en el rango de temperaturas donde ya no aparece el éter, los niveles de selectividades se mantienen prácticamente constantes.

Los niveles de selectividad para la producción de etilmercaptano varían desde 25% a $252^\circ C$ hasta 48% a $407^\circ C$, mientras que para el etileno, el incremento es de 4% a 41%, lo que indica que para este producto, la selectividad se ve más favorecida por el incremento de la temperatura.

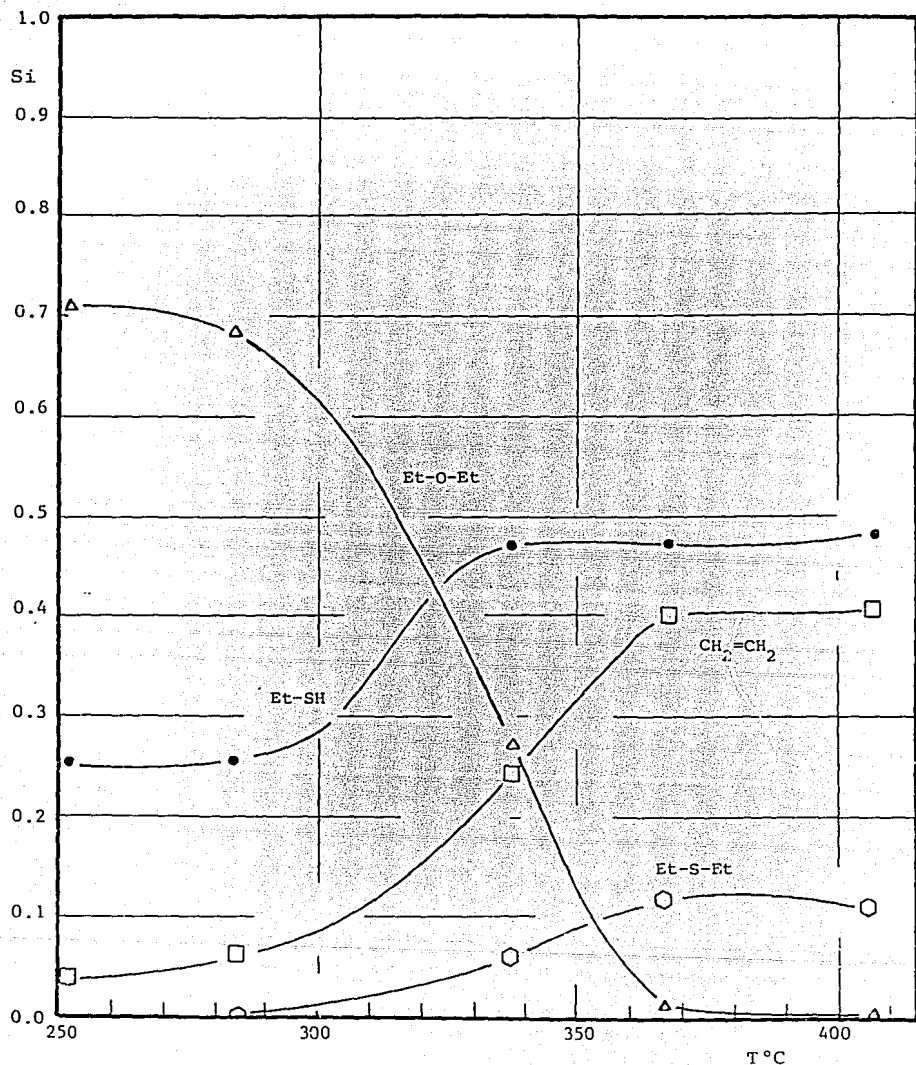
4.5.6 Comportamiento del sistema reaccionante empleando γ -alúmina impregnada con hidróxido de potasio.

Los resultados obtenidos de las experiencias realizadas con las muestras de la alúmina tratada con hidróxido de potasio a las temperaturas de $337^\circ C$ y $367^\circ C$ se dan en las tablas 4.22a y 4.22b y en las gráficas 4.14 y 4.15. El comportamiento catalítico observado entre las muestras impregnadas al equilibrio y las impregnadas parcialmente resulta tener diferencias importantes. Por un lado tenemos que la selectividad hacia la producción del mercaptano de las muestras impregnadas al equilibrio no se modifica sustancialmente, comparadas con la alúmina pura, manteniéndose alrededor del 50%; en tanto que las impregnadas parcialmente, la selectividad con respecto a la alúmina pura (que tiene un valor de 48%), se incrementa entre 79 y 87% a $337^\circ C$ y entre 74 y 84% a $367^\circ C$. En cuanto a la actividad, las impregnaciones parciales producen una caída brusca entre contenidos de potasio de cero a 2.5%. A partir de este punto, la actividad baja muy suavemente, tal como se ve en la gráfica 4.15. En la primera zona la actividad disminuye de 84 a 25% a $337^\circ C$ y de 96 a 47% a $367^\circ C$. En contraste con esto, las impregnaciones al equilibrio producen una caída casi lineal y de menor magnitud, con respecto a las impregnadas parcialmente, al aumentar el contenido de potasio.

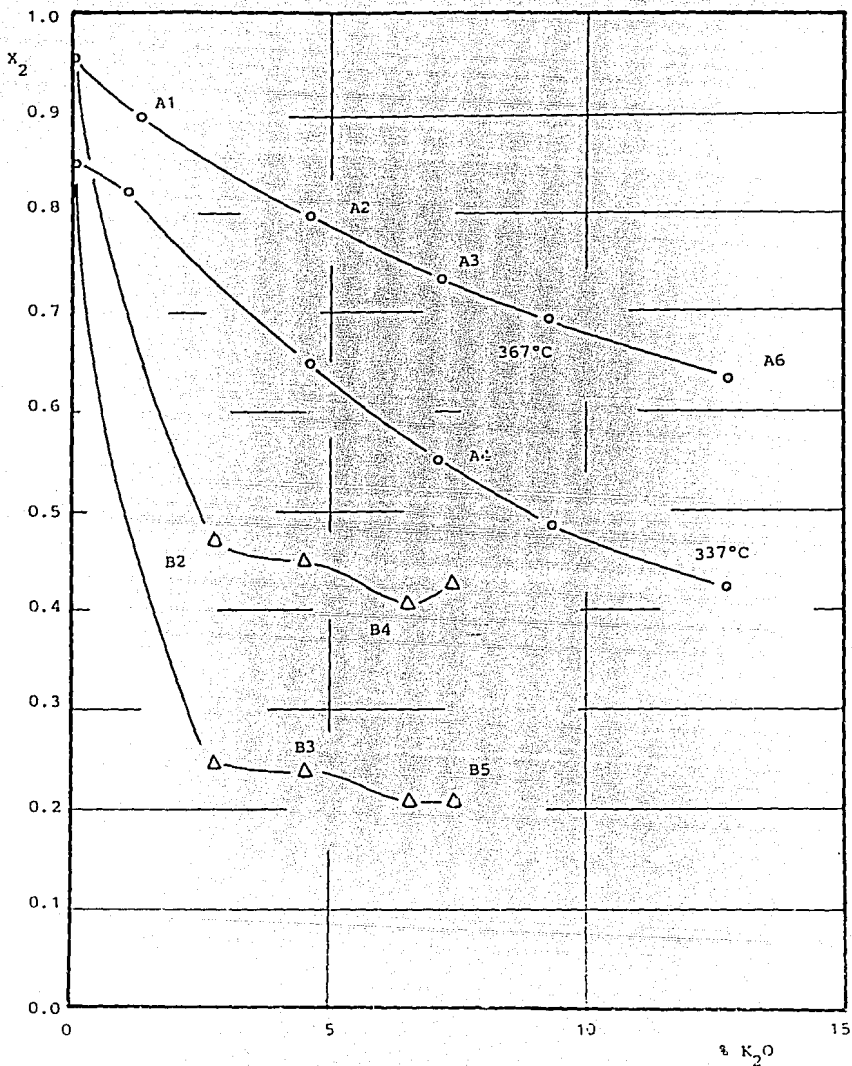
Un factor importante que influye en la diferencia en el comportamiento catalítico entre estos dos métodos de impregnación, es el valor del área superficial, el área resultante para las impregnaciones parciales es del orden de $105 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que el



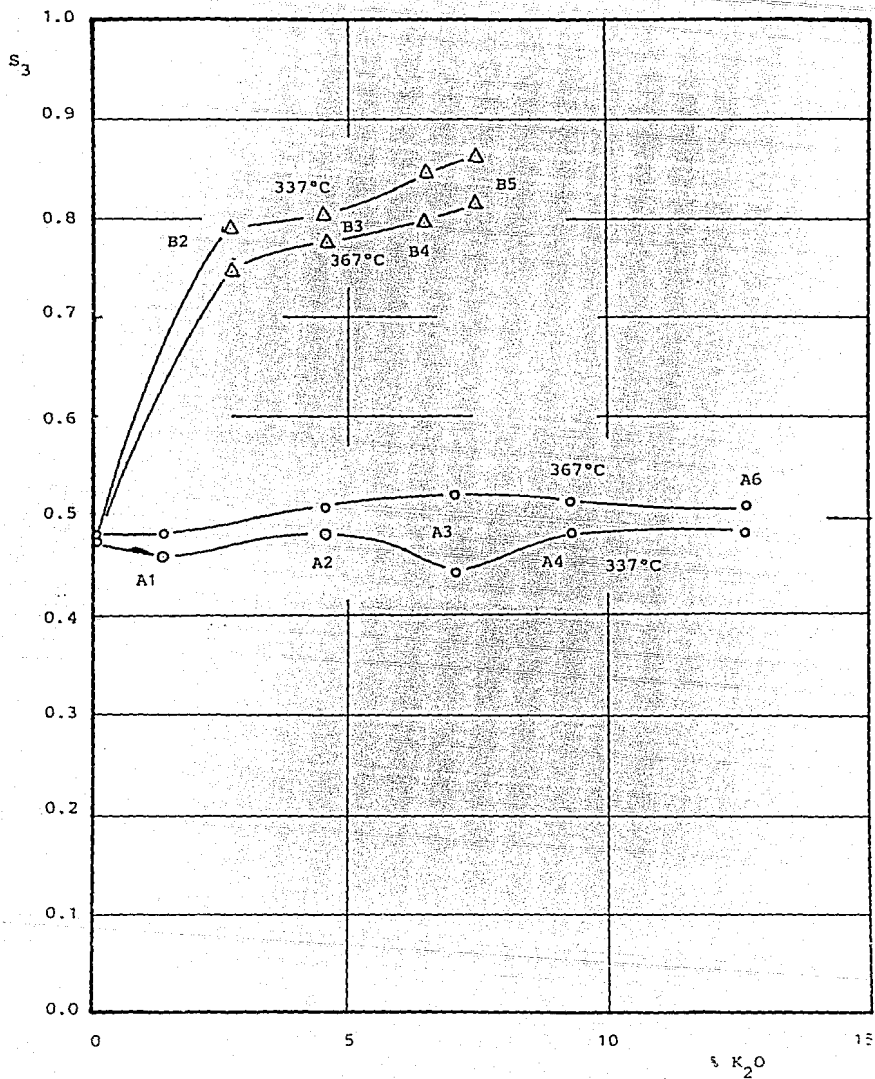
Gráfica 4.12 Conversión total de alcohol y conversión a los diferentes productos. $W = 2.4146$ g. Flujos: $\text{EtOH} = 0.6 \times 10^{-4}$ gmol/seg, $\text{H}_2\text{S} = 2 \times 10^{-4}$ gmol/seg. Presión 656 mm Hg.



Gráfica 4.13 Valores de las selectividades de los diferentes productos de la reacción en función de la temperatura. W = 2.4146 g. Flujos: EtOH = 0.6×10^{-4} g/mol/seg, H₂S = 2×10^{-4} g/mol/seg. Presión = 655 mm Hg.



Gráfica 4.14 Conversión total de alcohol etílico en función del contenido de potasio. o impregnaciones al equilibrio, Δ impregnaciones parciales.



Gráfica 4.15 Selectividad en la producción de etilmercaptano en función del contenido de potasio. O impregnaciones al equilibrio, Δ impregnaciones parciales.

Temperatura	252	284	337	367	407
	Conversiones				
EtOH	0.1852	0.5057	0.8465	0.9617	1.0000
EtSH	0.0466	0.1319	0.4030	0.4551	0.4743
EtOEt	0.0657	0.1728	0.0943	0.0669	0.0000
CH ₂ =CH ₂	0.0073	0.0299	0.2046	0.3794	0.4063
EtSEt	0.0000	0.0000	0.0252	0.0564	0.0545
	Selectividades				
EtSH	0.2515	0.2574	0.4760	0.4732	0.4848
EtOEt	0.7098	0.6835	0.2227	0.0140	0.0000
CH ₂ =CH ₂	0.0390	0.0591	0.2418	0.3945	0.4083
EtSEt	0.0000	0.0000	0.0595	0.1182	0.1089

peso del catalizador = 2.4146 g
 tamaño de partícula = 1.0 a 0.833 mm
 flujo EtOH = 0.6×10^{-4} gmol/s
 flujo H₂S = 2.0×10^{-4} gmol/s
 presión = 656 mm Hg

Tabla 4.21. Resultados del comportamiento de la γ -alúmina pura en función de la temperatura en la reacción de tiolación del alcohol etílico.

muestra $\frac{1}{2}K_2O$	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₆
	1.42	4.55	7.15	9.26	13.19
T - 337°C	Conversiones				
EtOH	0.8237	0.6472	0.5496	0.4851	0.4244
EtSH	0.3786	0.3126	0.2425	0.2348	0.2049
EtOEt	0.0956	0.1187	0.1249	0.1055	0.0907
CH ₂ -CH ₂	0.1841	0.0806	0.0446	0.0336	0.0323
EtSEt	0.0348	0.0165	0.0058	0.0030	0.0029
T - 367°C	Conversiones				
EtOH	0.8905	0.7943	0.7314	0.6952	0.6349
EtSH	0.4257	0.4038	0.3864	0.3367	0.3264
EtOEt	0.0585	0.0901	0.1084	0.1215	0.1054
CH ₂ -CH ₂	0.3150	0.2098	0.0991	0.0934	0.0837
EtSEt	0.0576	0.0010	0.0146	0.0110	0.0083
muestra $\frac{1}{2}K_2O$	B ₁	B ₂	B ₄	B ₅	
	2.77	4.59	6.58	7.40	
T - 337°C	Conversiones				
EtOH	0.2475	0.2381	0.2161	0.2109	
EtSH	0.1961	0.1906	0.1823	0.1830	
EtOEt	0.0176	0.0161	0.0102	0.0079	
CH ₂ -CH ₂	0.0161	0.0151	0.0134	0.0122	
EtSEt	0.0	0.0	0.0	0.0	
T - 367°C	Conversiones				
EtOH	0.4710	0.4516	0.4407	0.4224	
EtSH	0.3503	0.3497	0.3296	0.3532	
EtOEt	0.0349	0.0267	0.0221	0.0161	
CH ₂ -CH ₂	0.0475	0.0482	0.0369	0.0370	
EtSEt	0.0017	0.0001	0.0	0.0	

Tabla 4.22a. Conversiones para las diferentes preparaciones de la alúmina, A impregnada al equilibrio, B impregnada parcialmente. Cantidad de catalizador 2.4 g, flujo de etanol 0.6×10^4 g/mol/s, flujo de sulfuro de hidrógeno 2.0×10^4 g/mol/s, presión 656 mm Hg.

muestra %K ₂ O	A ₁ 1.42	A ₂ 4.55	A ₃ 7.15	A ₄ 9.26	A ₆ 13.19
T = 337°C	Selectividades				
EtSH	0.4596	0.4830	0.4412	0.4840	0.4828
EtOEt	0.2321	0.3668	0.4547	0.4350	0.4275
CH ₂ =CH ₂	0.2235	0.1247	0.0831	0.0693	0.0760
EtSEt	0.0845	0.0510	0.0210	0.0124	0.0136
T = 367°C	Selectividades				
EtSH	0.4780	0.5084	0.5283	0.4844	0.5145
EtOEt	0.1314	0.2264	0.2967	0.3485	0.3323
CH ₂ =CH ₂	0.3537	0.2641	0.1355	0.1345	0.1319
EtSEt	0.1293	0.0025	0.0399	0.0316	0.0268
muestra K ₂ O	B ₂ 2.77	B ₃ 4.59	B ₄ 6.58	B ₅ 7.40	
T = 337°C	Selectividades				
EtSH	0.7923	0.8005	0.8436	0.8677	
EtOEt	0.1426	0.1360	0.0944	0.0744	
CH ₂ =CH ₂	0.0651	0.0634	0.0620	0.0578	
EtSEt	0.0	0.0	0.0	0.0	
T = 367°C	Selectividades				
EtSH	0.7437	0.7744	0.8025	0.8432	
EtOEt	0.1484	0.1182	0.1023	0.0762	
CH ₂ =CH ₂	0.1028	0.1067	0.0898	0.0870	
EtSEt	0.0004	0.0004	0.0	0.0	

Tabla 4.22b. Selectividades para las diferentes preparaciones de la alúmina, A impregnadas al equilibrio, B impregnadas parcialmente. Cantidad de catalizador 2.4 g, flujo de etano 10.6×10^{-4} g/mol/s, presión 656 mm Hg.

valor que se obtiene para las impregnaciones al equilibrio son del orden de $280 \text{ m}^2/\text{g}$. Este hecho indica que para el primer caso existe muy probablemente un bloqueo de poros.

Otro factor importante es la diferencia química que se presenta en cada tipo de impregnación. La gráfica 4.2 muestra el análisis por XPS de muestras preparadas por ambas técnicas. En las impregnaciones parciales, tiempos cortos, solo se observa una especie de potasio en la superficie, en tanto que para las impregnaciones al equilibrio, tiempos largos, se observan dos tipos de especies de potasio, en este caso la solución de potasa, por ser tan agresiva, debe estar provocando cambios importantes en la superficie del sólido, como lo puede ser la fuerza ácida de la superficie (gráfica 4.10).

Aunque se desconocen el mecanismo de estos dos efectos, cualitativamente explican la gran caída en actividad para las impregnaciones parciales y su mayor selectividad comparadas con las impregnaciones al equilibrio.

5 CONCLUSIONES.

El desarrollo del presente trabajo consistió en la síntesis del etilmercaptano a partir de alcohol etílico y H_2S con el empleo de un catalizador a base de γ -alúmina modificado con potasio, para promover altas selectividades en la formación del tiol. Los trabajos de otros autores^{9,13,14,15} indican que la selectividad se incrementa disminuyendo el número de sitios ácidos, que promueven la deshidratación del alcohol hacia éter etílico y etileno. En este trabajo se estudió el efecto de impregnar el catalizador parcial y totalmente.

El desarrollo de este estudio se llevó a cabo en dos etapas:

- a. La primera consistió en un estudio teórico y experimental de la impregnación de la γ -alúmina con soluciones de KOH. Se realizaron tratamientos con KOH a tiempos largos para observar el comportamiento en el equilibrio, y a tiempos cortos para ver la cinética de la difusión-adsorción del impregnante hacia el interior del catalizador. Estos estudios se realizaron en un sistema en suspensión con agitación a temperatura controlada.
- b. La segunda consistió del estudio del comportamiento en la reacción catalítica de las diferentes preparaciones de la alúmina con KOH, para la tiolación del alcohol etílico con ácido sulfhídrico. Estos estudios se realizaron en un reactor de cama fija del tipo integral, con la cama de catalizador diluida al 20% para mantener el sistema isotérmico. Los resultados experimentales indican que la resistencia a la transferencia de masa externa se elimina.

A continuación se presentan las conclusiones derivadas de este trabajo en ambas etapas, así como algunas sugerencias para futuros estudios.

En el estudio de la impregnación de la γ -alúmina con hidróxido de potasio se llegó a las siguientes conclusiones:

- a1. El comportamiento de la γ -alúmina al someterla al equilibrio con soluciones de hidróxido de potasio sigue el modelo de la isoterma de Langmuir, la precisión de este modelo se aprecia claramente al observar el ajuste de los datos experimentales mostrado en la figura 4.4, donde los valores de la constante de equilibrio y la cantidad de sitios ácidos resultaron ser

$$K_i = 18.674 \text{ lt/gmol} \quad C_{st} = 0.0039325 \text{ gmol/g}$$

El valor de la constante de equilibrio indica una adsorción fuerte de la potasa sobre la alúmina, lo cual se ve reflejado en la forma de los perfiles de impregnación a diferentes tiempos.

- a2. La cinética de la impregnación de la γ -alúmina puede modelarse adecuadamente mediante un modelo de difusión adsorción de una especie usando una geometría esférica, en donde se considera que el

proceso de adsorción alcanza el equilibrio rápidamente, por lo tanto el paso determinante es la difusión del soluto al interior de los poros, así se tienen las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{1 + \frac{\rho_s K_i C_{at}}{\epsilon_i (1 + K_i C_i)^2}} \left[\frac{\partial^2 C_k}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_k}{\partial r} \right]$$

con las condiciones inicial y de frontera

$$t = 0 \quad C_k = 0 \quad r = 0 \quad \frac{\partial C_k}{\partial r} = 0$$

$$r = R \quad D_{ef} \frac{\partial C_k}{\partial r} = -k_s (C_k^* - C_k)$$

Para partículas de catalizador de diámetro de 0.4 cm se obtuvo el coeficiente transferencia de masa (k_s) y el coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}) con el ajuste de los datos de variación de concentración externa de KOH con el tiempo y de los datos de concentración impregnada de KOH en función del radio de pastilla (determinados por microscopía electrónica de barrido) a los tiempos considerados, obteniéndose los siguientes valores

$$k_s = 0.00658 \text{ cm/s} \quad D_{ef} = 1.035 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

El coeficiente de transferencia de masa obtenido es característico de la geometría y condiciones de impregnación empleados y el valor resultante es similar al obtenido por Smtih y Furesawa³⁴ para un sistema similar de impregnación. Por otro lado el coeficiente de difusividad obtenido se encuentra dentro de los valores normales para líquidos (10^{-5} - 10^{-6}).

Con el valor obtenido del coeficiente de difusión efectivo se determinó coeficiente de transferencia de masa para las partículas de 0.916 mm de diámetro, resultando ser

$$k_s = 0.0034 \text{ cm/s}$$

Contrariamente a lo que podría esperarse, el valor del coeficiente resulta ser dos veces menor para la pastilla de menor tamaño. La razón de este cambio se atribuye a que las partículas pequeñas se suspenden con mayor facilidad en el sistema empleado para realizar las impregnaciones, a la misma velocidad de agitación, que las partículas de mayor tamaño, por lo que estas pastillas tendrán un mayor valor de velocidad relativa con respecto al fluido, que para este caso tendría que ser de 18 veces, dando un coeficiente de

transferencia de masa, ks, mayor que el de las partículas pequeñas.

Se sugiere que para obtener una mayor precisión en la estimación del coeficiente de transferencia de masa externa se utilice en el proceso de impregnación un sistema de recirculación donde la cama de catalizador se mantiene fija para poder conocer de manera precisa el valor de velocidad entre las partículas y el fluido.

- a3. El factor de tortuosidad resultante para la γ -alúmina en el proceso de difusión adsorción en la impregnación de KOH, obtenido de

$$D_{\text{ef}} = \frac{D_{\text{KOH-H}_2\text{O}} \epsilon}{\delta}$$

tiene el siguiente valor

$$\delta = 1.297$$

que está dentro de los valores reportados en la literatura⁴⁵.

Todo lo anterior indica que el modelo de difusión-adsorción empleado predice de manera adecuada el comportamiento del proceso de impregnación.

Del estudio de la reacción catalítica entre el alcohol etílico y el ácido sulfhídrico, para las diferentes preparaciones de la γ -alúmina con hidróxido de potasio, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- b1. La selectividad de la γ -alúmina para la producción de etilmercaptano se puede incrementar hasta en un 85% sometiendo a impregnaciones parciales para lograr contenidos de potasio entre el 2.5 y 7.4%. De esta manera se tiene una formulación de catalizadores que nos proporciona una ruta de síntesis muy favorable para la producción del tiol, cosa que no sucede con la alúmina pura ni con la alúmina tratada con KOH a tiempos largos. La disminución en la velocidad de reacción que presentan las muestras con alta selectividad se puede compensar aumentando la cantidad de catalizador.
- b2. Para tamaños de partícula de 0.91 mm de diámetro se presentan problemas de difusión en el interior de las pastillas, existiendo una zona efectiva para la reacción catalítica cercana a la superficie externa. El factor de efectividad para partículas de este tamaño con un contenido de potasio de 9.2% impregnadas al equilibrio, es de 0.7813 a 337°C. Este problema de resistencia a la difusión se elimina cuando se tienen tamaños de partícula de 0.3 mm, para los cuales el factor de efectividad es 0.9808.
- b3. La selectividad inicial del etilmercaptano se incrementa al aumentar la relación molar de ácido sulfhídrico a etanol, mientras que la del etileno permanece aproximadamente constante y la del éter etílico disminuye. Así, para relaciones de 1.583, 3.333 y 5.0

se obtienen valores de selectividad de tiol de 0.51, 0.57 y 0.68 respectivamente, para el etileno de 0.078 y para el éter de 0.42, 0.32 y 0.06. Este hecho nos indica que al aumentar la presión parcial del ácido sulfhídrico se está disminuyendo la cantidad de EtOH adsorbidos vecinos, de ahí que la selectividad del éter disminuya, y por otro lado, se está aumentando la cantidad de H_2S y EtOH adsorbidos vecinos, aumentando así la selectividad del tiol.

b4. La impregnación parcial de la alúmina con KOH a tiempos cortos produce una superficie con un menor número de sitios ácidos fuertes evitando la deshidratación que tiene lugar en este tipo de sitios y promoviendo por lo tanto la selectividad hacia la formación del tiol.

b.5 Los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) muestran que en las pastillas de catalizador impregnado a tiempos largos hay presencia de dos especies de potasio, mientras que a tiempos cortos solo se observa una sola especie de potasio. Esto podría explicar el diferente comportamiento entre las muestras de catalizador impregnadas a tiempos cortos y largos.

6. APENDICE.

6.1 CURVAS DE CALIBRACION PARA EL ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCION.

Para poder cuantear cada una de las sustancias presentes en el sistema reaccionante, fue necesario obtener las curvas de calibración para cada una de ellas. Con excepción del etileno, todas las demás sustancias se calibraron inyectando diferentes cantidades al cromatógrafo de gases en forma líquida, obteniéndose las respuestas presentadas en la gráfica 6.1.

Para poder hacer la calibración de etileno, fué necesario montar el sistema que se muestra en la figura 6.1, de donde al tomar un volumen conocido a una presión y temperatura conocidas, se puede obtener la cantidad de etileno que se inyectaba. La respuesta obtenida se muestra en la gráfica 6.1.

6.2 SECUENCIA DE CALCULOS PARA OBTENER LA CANTIDAD IMPREGNADA DE HIDROXIDO DE POTASIO.

El balance de masa para el hidróxido de potasio impregnado por gramo de catalizador es

$$\frac{V^*}{W} (C_k^* - C_k) - \int \frac{\epsilon N C_k (V)}{W} dV = \bar{C}_I \quad (6.6-1)$$

donde \bar{C} es la cantidad promedio o global de KOH impregnado. Si se impregna hasta el equilibrio, el segundo término del lado izquierdo de la ecuación se transforma en

$$\int \frac{\epsilon N C_k (V)}{W} dV = V_e C_k \quad (6.1-2)$$

La cantidad global de impregnante que resulta después de secar la muestra, expresada en términos de K_2O , se obtiene de

$$\%K_2O = 100 \frac{\bar{C}}{2} (PM_{K_2O}) \quad (6.1-3)$$

Los valores obtenidos para las impregnaciones al equilibrio, correspondientes a la tabla 4.3 se dan en la tabla 6.1. Para las muestras impregnadas parcialmente y que corresponden a las condiciones iniciales de la muestra A4, el contenido de KOH que queda en el interior de los poros es del orden del 2%, por lo que no se tendrá un error grave si no se conoce esa cantidad para las impregnaciones parciales y no es considerada después del secado. Los valores resultantes del balance de masa para las impregnaciones parciales se muestran listados en la tabla 6.2.

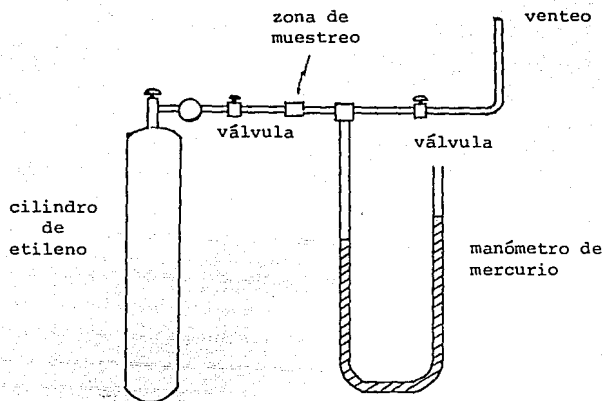
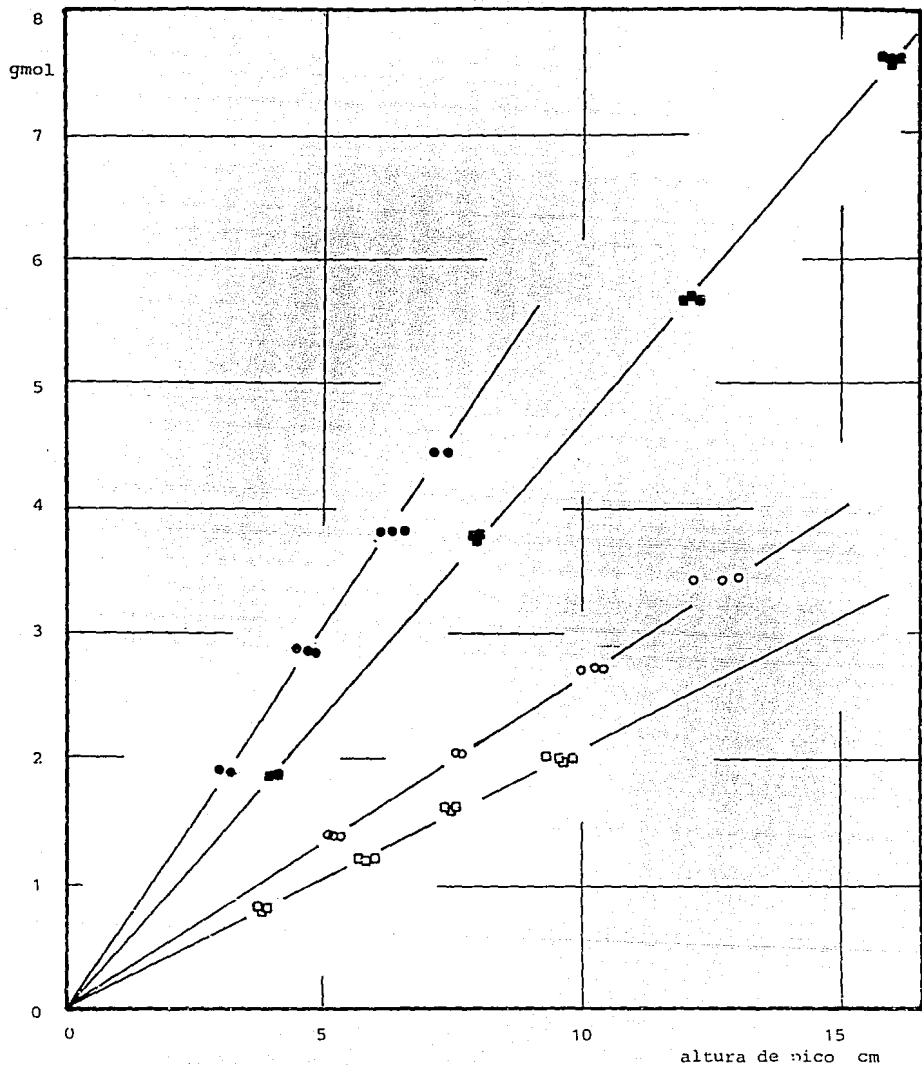


Figura 6.1 Sistema para la toma de muestras de etileno para obtener la curva de calibración en el análisis por cromatografía de gases.



Gráfica 6.1 Curvas de calibración para el análisis cromatográfico de las diferentes sustancias. o alcohol etílico, ■ etileno, □ etilmercaptano, ● eter etílico. Factor de escala etileno $\times 10^7$, eter $\times 10^7$, alcohol $\times 10^6$, mercaptano $\times 10^6$

muestra	$\frac{V^*}{W} (C_k^* - C_k)$ $\times 10^4$	$V \frac{C_k}{G}$ $\times 10^6$	C_I $\times 10^4$	% K ₂ O
A1	3.0092	1.6589	2.9926	1.42
A2	9.6190	9.9533	9.5195	4.55
A3	15.1850	19.6990	14.9980	7.15
A4	19.6840	31.1500	19.3720	9.26
A5	21.5260	37.1170	21.1550	10.29
A6	26.6640	60.3190	26.0410	13.39

Tabla 6.1. Cantidad de potasio impregnado para las muestras tratadas hasta el equilibrio, a las condiciones señaladas en la tabla 4.3.

muestra	tiempo min	concentración final KOH gmol/lc	C_I $\times 10^4$	% K ₂ O
B1	3.0	0.0938	2.9896	1.52
B2	15.0	0.0873	5.6906	2.77
B3	30.0	0.0786	9.2432	4.59
B4	90.0	0.0682	13.6004	6.58
B5	150.0	0.0640	15.3885	7.40

Tabla 6.2. Cantidad global de potasio impregnado para las muestras impregnadas parcialmente, a las condiciones que se señalan en la tabla 4.3.

6.3 DETERMINACION DEL COEFICIENTE DE DIFUSION DEL HIDROXIDO DE POTASIO EN AGUA.

El coeficiente de difusión de un electrolito en solución puede ser estimado por medio de la correlación de Gordon⁴⁶

$$D_L = D_o \left(1 + m \frac{\partial \ln \pm}{\partial m} \right) \frac{1}{C_B \bar{V}_B} \left(\frac{\mu_B}{\mu} \right) \quad (6.3-1)$$

donde m es la molalidad del soluto, \pm el coeficiente de actividad medio basado en molalidad, C_B gmol H₂O/cm³, μ_B viscosidad del agua, μ viscosidad de la solución, D_o el coeficiente de difusión a dilución infinita.

El coeficiente de difusión a dilución infinita se puede estimar empleando la expresión de Nerst.

$$D_0 = 8.931 \times 10^{-10} T \frac{l_+^0 l_-^0}{\Lambda} \left(\frac{z_+ + z_-}{z_+ z_-} \right) \quad (6.3-2)$$

donde l_+^0 es la conductancia catiónica, l_-^0 la conductancia aniónica, $\Lambda = l_+^0 + l_-^0$, z_+ la valencia del catión, z_- la valencia del anión y D_0 en cm^2/s con la temperatura en $^\circ\text{K}$.

Así entonces, para el hidróxido de potasio tenemos

$$l_+^0 = 75.30 \text{ mhos}, \quad l_-^0 = 198.6 \text{ mhos}, \quad z_+ = 1, \quad z_- = 1, \quad T = 303^\circ\text{K}$$

de donde resulta

$$D_0 = 2.955 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Para trabajar la ecuación (6.3-1) se requiere conocer el coeficiente de actividad. De la teoría de Debye-Huckel⁴²

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-0.5 z_{\pm} \Gamma^{0.5}}{1 + \Gamma^{0.5}} \quad (6.3-4)$$

donde la intensidad iónica se obtiene de

$$\Gamma = \frac{\sum z_i^2 C_i}{2} \quad (6.3-5)$$

de donde z_i es la valencia de la especie i . C_i la concentración de la especie i .

Los valores de densidad y viscosidad de la solución de hidróxido de potasio se determinaron experimentalmente, los resultados se listan en la tabla 6.3.

	μ cps	ρ g/cm ³
agua	0.8334	0.9946
KOH 0.1 N	0.8666	1.0012
KOH 0.2 N	0.9127	1.0017

Tabla 6.3. Valores experimentales de viscosidad y densidad para agua y soluciones de KOH a 303 $^\circ\text{K}$.

Los valores de la intensidad iónica y el coeficiente de actividad para concentraciones de KOH de 0.1 N y 0.2 N son

$$\begin{aligned} \Gamma_{0.1} &= 0.1 & \Gamma_{0.2} &= 0.2 \\ \gamma_{\pm} &= 0.7584 & \gamma_{\pm} &= 0.7006 \end{aligned}$$

Aproximando la rapidez de cambio del coeficiente de actividad con el cambio en molalidad de la siguiente forma

$$\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial m} = \frac{\Delta \ln \gamma_{\pm}}{\Delta m} \quad (6.3-5)$$

y para obtener las molalidades a cada concentración tenemos

$$0.2 \text{ N} = 0.0112 \text{ g/cm}^3 \qquad 0.1 \text{ N} = 0.0056 \text{ g/cm}^3$$

$$1.0017 - 0.0112 = 0.9905 \text{ g H}_2\text{O/cm}^3 \qquad 1.0012 - 0.0056 = 0.9956 \text{ g H}_2\text{O/cm}^3$$

$$m_{0.2} = \frac{0.0112 \times 1000}{0.9905} = 11.31$$

$$m_{0.1} = \frac{0.0056 \times 1000}{0.9956} = 5.624$$

de donde obtenemos

$$\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial m} = -1.393 \times 10^{-2}$$

Si suponemos que las soluciones son ideales, el volumen total de solución está dado por

$$\bar{V}_t = \bar{V}_B + \bar{V}_A = \frac{W_B}{\rho_B} + \frac{W_A}{\rho_A} \qquad \bar{V}_B = \frac{W_B}{\rho_B}$$

para 0.1 N

$$W_B = \frac{0.9956}{0.9956 + 0.0056} = 0.9944$$

$$C_B = \frac{0.9956}{18} = 0.0553 \frac{\text{gmol}}{\text{cm}^3} \qquad \bar{V}_B = \frac{0.9944 \times 18}{0.9946} = 17.997 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

para 0.2 N

$$W_B = \frac{0.9905}{0.9905 + 0.0112} = 0.9888$$

$$C_B = \frac{0.9905}{18} = 0.05503 \frac{\text{gmol}}{\text{s}} \quad \bar{V}_B = \frac{0.9888 \times 18}{0.9946} = 17.895 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

de donde los valores del coeficiente de difusión resultan ser

$$D_{L_{0.2}} = 2.308 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{L_{0.1}} = 2.632 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

6.4 CALCULO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO PARA EL CONJUNTO DE REACCIONES INVOLUCRADAS EN EL SISTEMA REACCIONANTE.

Las constantes de equilibrio para las reacciones involucradas en la tiolación de etanol, se obtuvieron siguiendo el método descrito por Smith and Van Ness³⁶.

Primero se debe evaluar los calores de formación y las energías libres estandares para cada una de las reacciones involucradas con

$$\Delta H_f^\circ = \sum H_{f_p}^\circ - \sum H_{f_r}^\circ \quad (6.4-1)$$

$$\Delta G_f^\circ = \sum G_{f_p}^\circ - \sum G_{f_r}^\circ \quad (6.4-2)$$

En la tabla 6.4 se dan los datos necesarios para estos cálculos. Si todas las reacciones posibles que se presentan son



los calores de formación y las energías libres estandares (298°K) resultaron ser

	A	B	C	D	E	F
ΔH_f° cal/gmol	-7758	-3938	10808	-10488	-2730	18560
ΔG_f° cal/gmol	-7555	-3275	1957	-8965	-1410	9500

	$H_f^{\circ} 298^{\circ}\text{K}$	$G_f^{\circ} 298^{\circ}\text{K}$	α	β	γ
	kcal/gmol			$\times 10^3$	$\times 10^6$
H ₂ S	-4.82	-7.90	6.662	5.134	-0.854
EtOH	-56.24	-40.30	4.30	40.25	-7.5
EtSH	-11.02	-1.12	4.328	49.45	-18.857
H ₂ O	-57.798	-54.635	7.256	2.298	0.283
CH ₂ =CH ₂	12.360	16.282	1.520	33.600	-12.750
EtOEt	-58.62	-29.24	6.8	80.5	-25.0
EtSEt	-19.95	4.25	4.305	88.76	-31.857

Tabla 6.4. Datos termodinámicos para el cálculo de las constantes de equilibrio de las reacciones presentes en la tiolación del etanol.

Con estos valores se determinaron las constantes de integración de las ecuaciones

$$\Delta H_o = \Delta H^{\circ} - \left(\Delta\alpha T + \frac{\Delta\beta T^2}{2} + \frac{\Delta\gamma T^3}{3} \right) \quad (6.4-3)$$

$$I = \left(-\Delta G^{\circ} + \Delta H_o - \Delta\alpha T \ln T - \frac{\Delta\beta T^2}{2} - \frac{\Delta\gamma T^3}{6} \right) / RT \quad (6.4-4)$$

dando los siguientes valores

	A	B	C	D	E	F
H _o	-8.14×10^3	-5.58×10^3	9.71×10^3	-1.14×10^4	-3.24×10^3	1.78×10^4
I	-3.17	-19.60	64.20	-12.50	-9.38	3.38

Así entonces, se calcularon los valores del H^o, G^o y la constante de equilibrio para cada una de las reacciones. Los resultados se dan en la tabla 6.5, en la que podemos ver, como se esperaba, que la constante de equilibrio de las reacciones (C) y (F) aumentaron con el incremento de temperatura, por ser reacciones endotérmicas.

	Temperatura °C					
	300	320	337	350	367	400
K _A	738.49	593.71	498.95	439.71	375.70	283.30
K _B	15.90	14.76	13.82	13.23	12.54	11.43
K _C	285.66	398.67	520.27	631.51	803.99	1240.29
K _D	966.65	723.51	574.57	486.06	374.79	279.12
K _E	1.31	1.22	1.15	1.11	1.03	0.96
K _F	0.39	0.67	1.04	1.43	2.14	4.37

Tabla 6.5. Constantes de equilibrio para las reacciones presentes en el sistema de tiolación de etanol. Los subíndices indican la reacción según el esquema planteado en la sección 6.4.

6.5 DETERMINACION DE LAS COMPOSICIONES AL EQUILIBRIO DEL SISTEMA REACCIONANTE.

Con los valores de equilibrio de cada una de las reacciones presentes y las cantidades iniciales de los reactivos, se pueden determinar las composiciones de las diferentes sustancias presentes en el equilibrio, considerando gas ideal, para el cual la constante de equilibrio es el cociente de las presiones parciales de las especies involucradas en la reacción.

Para poder obtener una solución matemática, se debe tener cuidado al plantear el sistema de ecuaciones correctamente, es decir, para que el sistema sea no singular y las ecuaciones sean linealmente independientes.

De las 6 ecuaciones de equilibrio únicamente se pueden emplear 4, ya que las reacciones E y F, planteadas en la sección anterior, son combinaciones de A y D de A y C respectivamente. De aquí se obtienen las siguientes ecuaciones

$$K_1 = \frac{Y_3 Y_4}{Y_1 Y_2} = \frac{M_3 M_4}{M_1 M_2} \quad K_1 M_1 M_2 - M_3 M_4 = 0 \quad (6.5-1)$$

$$K_2 = \frac{Y_4 Y_5}{Y_2^2} = \frac{M_4 M_5}{M_2^2} \quad K_2 M_2^2 - M_4 M_5 = 0 \quad (6.5-2)$$

$$K_3 = \frac{Y_4 Y_6}{Y_2} P_t = \frac{M_4 M_6}{M_2} \frac{P_t}{M_t} \quad K_3 M_2 M_t - M_4 M_6 P_t = 0 \quad (6.5-3)$$

$$K_4 = \frac{Y_4 Y_7}{Y_2 Y_3} = \frac{M_4 M_7}{M_2 M_3} \quad K_4 M_2 M_3 - M_4 M_7 = 0 \quad (6.5-4)$$

De los balances de masa para los elementos químicos S, C y O se obtienen las ecuaciones restantes para completar el sistema.

$$M_1^0 = M_1 + M_3 + M_7 \quad (6.5-5)$$

$$M_2^0 = M_2 + M_3 + 2M_5 + M_6 + 2M_7 \quad (6.5-6)$$

$$M_4 = M_3 + M_5 + M_6 + 2M_7 \quad (6.5-7)$$

La resolución del sistema se realizó empleando un método de Newton Rhapsion, obteniéndose los resultados dados en la tabla 6.7 empleando los datos de la tabla 6.6. Observamos que la formación de etileno se favorece fuertemente si se deja avanzar la reacción hasta su condición de equilibrio.

H ₂ S/EtOH	5.0	3.33	1.5833
P ^o _{H₂S}	0.7193	0.6640	0.5291
P ^o _{EtOH}	0.1439	0.1492	0.3541

Presión total del sistema 0.8631 atm

temperatura del sistema entre 300 y 400 °C

Sistema reaccionante:

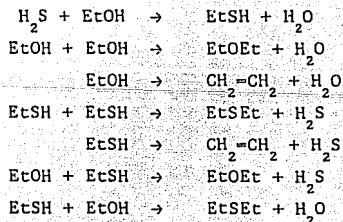


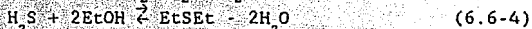
Tabla 6.6. Condiciones iniciales para el sistema reaccionante señalado en el cálculo de la composición en el estado de equilibrio.

H ₂ S/EtOH 3.33	Temperatura °C					
	300	320	337	350	367	400
H ₂ S	0.58570	0.58647	0.58813	0.58994	0.59274	0.60083
EtOH	0.00007	0.00008	0.00009	0.00009	0.00009	0.00009
EtSH	0.12902	0.12313	0.11515	0.10730	0.09576	0.06910
H ₂ O	0.22572	0.22248	0.21887	0.21557	0.21131	0.20345
EtOEt	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CH ₂ =CH ₂	0.02229	0.03635	0.05178	0.06532	0.08466	0.11870
EtSEt	0.03721	0.03149	0.002597	0.002157	0.01543	0.00783
T °C	H ₂ S/EtOH = 5.0 337			H ₂ S/EtOH = 1.583 337		
H ₂ S	0.71678			0.37065		
EtOH	0.00005			0.00022		
EtSH	0.10368			0.11867		
H ₂ O	0.16750			0.33645		
EtOEt	0.0			0.0		
CH ₂ =CH ₂	0.02927			0.13025		
EtSEt	0.01727			0.04376		

Tabla 6.7. Composiciones al equilibrio del sistema de reacción de la tiolación de etanol, a una presión de 0.8631 atm.

6.6 BALANCE DE MASA PARA EL REACTOR EXPERIMENTAL

El sistema global de reacción, empleando como reactivos H_2S y $EtOH$, se puede representar de la siguiente forma



Los balances de masa para cada una de las especies, en el volumen del reactor resultan ser

a. H_2S

$$M_1 = \frac{F_1}{F_2} M_2 \quad M_1 = M_1 + M_3 + M_5 \quad X_1 = \frac{M_1^o - M_1}{M_1^o}$$

$$F_1 = (1 - X_1) F_1^o \quad Y_1^o = \frac{N_1^o}{M_1^o + M_2^o} \quad P_1 = Y_1 P_t$$

$$Y_1 = \frac{1}{M_t}$$

b. $EtOH$

$$M_2 = \frac{F_2}{F_1} M_1^o \quad M_2 = M_2 + M_3 + 2M_5 + M_6 + M_7$$

$$X_2 = \frac{M_2^o - M_2}{M_2^o} \quad F_2 = (1 - X_2) F_2^o \quad Y_2^o = \frac{M_2^o}{M_1^o + M_2^o}$$

$$P_2 = Y_2 P_t \quad Y_2 = \frac{M_2}{M_t}$$

c. $EtSH$

$$X_3 = \frac{M_3}{M_2^o} \quad F_3 = X_3 F_2^o \quad Y_3 = \frac{M_3}{M_t} \quad P_3 = Y_3 P_t$$

$$S_3 = \frac{M_3}{M_2^o - M_2}$$

d. H_2O

$$X_4 = \frac{M_4}{M_2^0} \quad F_4 = X_4 F_2^0 \quad Y_4 = \frac{M_4}{M_t} \quad P_4 = Y_4 P_t$$

$$S_4 = \frac{M_4}{M_2^0 - M_2}$$

e. EtOEt

$$X_5 = \frac{2M_5}{M_2^0} \quad F_5 = \frac{X_5}{2} F_2^0 \quad Y_5 = \frac{M_5}{M_t} \quad P_5 = Y_5 P_t$$

$$S_5 = \frac{2M_5}{M_2^0 - M_2}$$

f. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

$$X_6 = \frac{M_6}{M_2^0} \quad F_6 = X_6 P_2^0 \quad Y_6 = \frac{M_6}{M_t} \quad P_6 = Y_6 P_t$$

$$S_6 = \frac{M_6}{M_2^0 - M_2}$$

g. EtSEt

$$X_7 = \frac{2M_7}{M_2^0} \quad F_7 = \frac{X_7}{2} F_2^0 \quad Y_7 = \frac{M_7}{M_t} \quad P_7 = Y_7 P_t$$

$$S_7 = \frac{2M_7}{M_2^0 - M_2}$$

Los balances globales de masa dan como resultado

$$X_2 = X_3 + 2X_5 + X_6 + 2X_7$$

$$S_2 = S_3 + 2S_5 + S_6 + 2S_7$$

$$X_4 = X_3 + X_5 + X_6 + 2X_7$$

$$\sum P_i = P_t$$

$$\sum Y_i = 1$$

7. BIBLIOGRAFIA.

1. Kirk & Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química, 2, 218-244 (1978).
2. J. B. Peri & B. Hanna, J. Phys. Chem., 64, 1526 (1950).
3. J. B. Peri, J Phys. Chem., 69, 211 (1965).
4. Cornelius E. B., Milliken T. H., Mill C. A. & Oblad A. G., J Phys. Chem., 59, 809 (1955).
5. J. B. Peri, J Phys. Chem, 69, 220 (1965).
6. L' P' Hammet & a. J. Deyrup, J Am. Chem. Soc., 54, 2721 (1932).
7. A. N. Webb, Ind. and Eng. Chem., 49(1), 261 (1957).
8. E. V. Ballou, R. T. Barth & R. A. Flinn, J Phys. Chem., 65, 1638 (1961).
9. Pines H. & Haag W., J. Am. Chem. Soc., 82, 2471 (1960).
10. E. P. Parry., J. Catal., 2(5), 371 (1963).
11. Kirina o. f., Antipina T. V. & Chukin G. P. Russ. J. Phys. Chem., 47, 248 (1973).
12. Katzer & Gates, Chemistry of Catalytic Processes, 1^a Ed., Mc Graw Hill, 1979.
13. G. K. Borescov, V. A. Dzis'ko 7 M. S. Borisova, G. A., 48, 56271 (1955).
14. Echigoya & T. Shiba, C. A., 55, 20557j (1961).
15. Collins & Davis, J. Catal., 88, 542 (1984).
16. W. S. Brey & K. A. Krieger, J Am. Chem. Soc., 71, 3637 (1949).
17. J. B. Butt, H. Bliss & C. A. Walker, AIChE J., 8(1), 42 (1962).
18. H. J. Solomon, H. Bliss & J. B. Butt, Ind. and Eng. Chem. Fundamentals, 6, 325 (1967).
19. R. G. Grennler, J. Chem. Phys., 37(9), 2094 (1962).
20. R. O. Kagel, J. Phys. Chem., 71(4), 844 (1967).
21. A. V. Deo & I. G. Dalla Lana, J Phys. Chem, 73(3), 716 (1969).
22. J. B. Butt, AIChE J., 22(1), 1 (1976).
23. Dabrowsky, J. B. Butt & H. Bliss, J. Catal., 18, 297 (1970).
24. Sabatier, Compt. Rend., 150, 1569 (1910).
25. Kramer & Reid, J. Am. Chem. Soc., 43, 886 (1921).
26. H. O. Folkins & E. L. Miller, Ind. and Eng. Chem. Process Desing and Development, 1(4), 271 (1962).
27. M Guisnet, J. Barrault & R. Maurel, Bull. Soc. Chim, 1592 (1975).
28. J. Barrault, M. Guisnet, J. Lucien & R. Maurel, Bul. Soc. Chim., 362 (1977).
29. A. J. deRosset, C. G. Finistran & C. J. Adams, J. Catal., 1, 325 (1962).
30. A. V. Deo & I. G. Dalla Lana, J. Catal., 21, 270 (1971).
31. T. L. Slager & c! H. Amberg, Can. J. Chem., 50, 3816, (1972).
32. J. H. Lunsford, L. W. Zingerg & M. P. Rosyneck, J. Catal., 38, 179 (1975).
33. P. Harriot, J. Catal., 14, 43 (1969).
34. T. Furesawa & J. M. Smith, AIChE J., 20(1), 88 (1974).
35. R. C. Vincent & R. P. Merrill, J. Catal., 35, 206 (1974).
36. Smith & van Ness, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 2^{ed.}, Mc Graw Hill, 1960, p 404.
37. S. Brumauer, P. H. Emmet & E. Teller, J Am. Chem. Soc., 60, 1309

- (1938).
38. A. Florentino A., Tesis de Maestria en Ciencias, 1988, Univ. Nal. Aut. de México.
 39. P. Harriot, AIChE J., , 93 (1962).
 40. B. Bird, W Stewart & E. Lightfoot, Transport Phenomena, John Wiley & Sons, p 182-196 (1960).
 41. Nerst, Z. Physik Chem., 2, 613 (1888).
 42. Ayres, Análisis Químico Cuantitativo, 3^a Ed. Harper & Row, 1968.
 43. Satterfield & Sherwood, The Role of Diffussion in Catalysis, 1a ed., Addison Wesley, p 71-76 (1963).
 44. W. Stewart, comunicación, personal.
 45. Satterfield & Sherwood, The Role Of Diffussion in Catalysis, 1a ed., Addison Wesley, p 21 (1963).
 46. Gordon, J. Chem. Phys., 2, 822 (1937).

8. NOMENCLATURA.

A	muestras impregnadas al equilibrio.
B	muestras impregnadas parcialmente.
C _B	concentración molar de agua gmol/lt.
C _I	concentración de KOH impregnado gmol/g.
C _i	concentración de la especie i gmol/lt.
C _k	concentración de KOH en solución gmol/lt.
C _p	capacidad calorífica cal/gmol ^o K.
C _s	concentración de sitios ácidos libres gmol/g.
C _{st}	concentración de sitios ácidos totales gmol/g.
D	coeficiente de difusión cm ² /s.
D _{ef}	coeficiente de difusión efectivo cm ² /s
D _L	coeficiente de difusión del soluto cm ² /s.
D _o	coeficiente de difusión a dilución infinita cm ² /s
F	factor de conversión de la señal del potasio en el microscopio electrónico de barrido gmol/#conteos.
F _o	flujo másico del reactivo i gmol/s.
G _f	energía libre estandar de formación cal/gmol.
H _f	calor estandar de formación cal/gmol.
H _o	constante.
I	constante.
K	constante de equilibrio de reacción.
K _I	constante de equilibrio de impregnación lt/gmol.
M _i	número de moles de la especie i.
N	número de partículas suspendidas.
R	radio de partícula cm.
R _k	velocidad de generación de KOH gmol/cm ³ min.
S	selectividad.
S _s	área específica del catalizador m ² /g.
S _v	concentración de sitios activos gmol/g.
T	temperatura ^o K, ^o C.
V	volumen de partícula cm ³ .
V _B	volumen molar parcial del agua cm ³ /gmol.
V _p	volumen de poros en el catalizador cm ³ /g.
V _s	volumen de solución impregnante cm ³ .
X	conversión.
Y	fracción mol.
a	constante.
b	constante.
c	constante de la ecuación de BET.

d	diámetro de partícula cm.
p	
f	factor de fricción.
g	aceleración de la gravedad cm/s^2 .
k	constante de velocidad de impregnación.
k _i	constante de velocidad de impregnación inversa.
k _i	
k _s	coeficiente de transferencia de masa cm/s .
m	molalidad
n	número de monocapas adsorbidas.
p	presión parcial atm.
p _o	presión de saturación atm.
p _t	presión total del sistema atm.
r	radio de la pastilla cm.
r _i	velocidad de impregnación.
r _i	velocidad de impregnación inversa.
r _i	velocidad de reacción de la especie i.
\bar{r}	radio promedio de poros Å.
t	tiempo de impregnación min.
v	volumen específico adsorbido cm^3/g .
v	velocidad realtiva de la partícula al fluido cm/s .
v _m	volumen de monocapa adsorbido cm^3/g .
v _t	velocidad terminal cm/s .
w	peso de catalizador g.
z _i	valencia de la especie i.
z ₊	valencia del catión.
z ₋	valencia del anión.
Λ_0	conductancia de la solución mohs
Γ	intensidad iónica.
α, β, γ	coeficientes de las expresiones de capacidad calorifica.
ϕ	modulo de Thiele.
ϵ	porosidad del catalizador.
η_0	factor de efectividad.
l^+	conductancia del catión mohs.
l^-	conductancia del anión mohs.
μ	viscosidad de la solución g/cm s .
μ_1	viscosidad del liquido g/cm s .
μ_B	viscosidad del agua g/cm s .
ρ_a	densidad aparente del sólido g/cm^3 .
ρ_L	densidad del liquido g/cm^3 .
ρ_s	densidad del sólido g/cm^3 .
γ_{\pm}	coeficiente de actividad medio basado en molalidad.
δ	factor de tortuosidad.

Números Adimensionales

N_{Re} número de Reynolds $\frac{d_p v \rho_L}{\mu_L}$

N_{Sc} número de Schmith $\frac{\mu_L}{\rho k_s \frac{h_d}{D}}$

N_{Sh} número de Sherwood $\frac{D_L P}{D_L}$