

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

ESTUDIO CINETICO DE LA HIDROGENOLISIS  
DE TIOFENO SOBRE UN CATALIZADOR COMERCIAL  
DE COBALTO-MOLIBDENO-ALUMINA

MIGUEL ANGEL AULMANN

Tesis presentada para optar al título de  
"DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS"  
(Orientación Tecnología Química)

- 1983 -

Esta tesis ha sido realizada en el Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos (CINDECA), bajo la dirección del Dr. Avedis A. Yeramian a quien deseo expresar mi más sincero agradecimiento por su constante orientación, estímulo y confianza.

Asimismo, agradezco al Dr. Enrique Pereira, Director del CINDECA, el haber permitido su realización en el Centro que dirige. Igualmente agradezco al Dr. Horacio J. Thomas su permanente e incondicional colaboración y a todos mis compañeros que, de una u otra manera, hicieron posible la realización de este trabajo.

Finalmente, deseo hacer constar mi agradecimiento al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas que me otorgara las becas de Iniciación y Perfeccionamiento en la Investigación sin las cuales no hubiera sido posible la concreción de la misma.

A mis padres, por su ejemplo

A mi hermano, por su cálida amistad

## C O N T E N I D O

CAPITULO I: INTRODUCCION GENERAL.....	1
I.1. INTRODUCCION.....	1
I.2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.....	5
CAPITULO II: CATALISIS HETEROGENEA.....	14
II.1. INTRODUCCION.....	14
II.2. MODELO CINETICO.....	15
CAPITULO III: PARTE EXPERIMENTAL I.....	19
III.1. DISEÑO Y CONSTRUCCION DEL EQUIPO.....	19
III.1.1. Sistema de alimentación de gases.....	19
III.1.2. Control y medición de caudales.....	22
III.1.3. Purificación de los gases.....	22
III.1.4. Saturadores de tiofeno.....	23
III.1.5. El reactor.....	24
III.2. INSTRUMENTOS Y REACTIVOS.....	27
III.2.1. Equipos.....	27
III.2.2. Reactivos utilizados.....	28

III.3. EL CATALIZADOR.....	29
III.3.1. Composición química del catalizador.....	29
III.3.2. Propiedades físicas.....	30
III.3.3. Caracterización espectroscópica.....	30
III. , OPERACION DEL EQUIPO.....	38
CAPITULO IV: ANALISIS CROMATOGRAFICO.....	40
IV.1. INTRODUCCION.....	40
IV.2. ENSAYOS SEPARATIVOS.....	40
IV.3. ENSAYOS EN BLANCO.....	44
IV.4. ANALISIS CUALITATIVO.....	44
IV.5. ANALISIS CUANTITATIVO.....	45
CAPITULO V: PARTE EXPERIMENTAL II.....	51
V.1. EFECTO DE LOS PROCESOS FISICOS SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCION OBSERVADA.....	51
V.1.1. Introducción.....	51
V.1.2. Estequiometría y termodinámica de la reacción.....	51
V.1.2.1. Cálculo del calor generado por la reacción.....	52
V.1.3. Transporte externo.....	55
V.1.3.1. Transferencia de materia...	56
V.1.3.2. Transferencia de energía...	58

V.1.4. Transporte interno.....	61
V.1.4.1. Transferencia de materia...	61
V.1.4.2. Transferencia de energía...	62
V.2. ACTIVACION DEL CATALIZADOR: PRESULFURACION.	64
V.3. CAMBIO DEL CAUDAL VOLUMETRICO.....	69
V.4. DETERMINACIONES CINETICAS.....	71
V.4.1. Cálculo de la conversión.....	71
V.4.2. Cálculo de la velocidad de reacción observada.....	72
CAPITULO VI: RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	75
VI.1. VELOCIDAD DE HIDROGENOLISIS DE TIOFENO...	76
VI.2. HIDROGENACION Y REACCIONES DE ISOMERIZACION.....	101
VI.3. DISCUSION DE RESULTADOS.....	109
CAPITULO VII: CONCLUSIONES.....	115
APENDICE I: CALCULO DEL CALOR GENERADO POR LA REACCION.....	123
APENDICE II: CALCULO DE LA LONGITUD MINIMA DE LA ZONA DE PRECALENTAMIENTO DEL REACTOR.....	128
APENDICE III: ANALISIS CROMATOGRAFICO: CALIBRACION.....	139
APENDICE IV: EFECTOS DIFUSIONALES: TRANSPORTE EXTERNO.....	146

TABLAS:.....	154
TABLA 5.....	154
TABLA 6.....	158
TABLA 7.....	169
TABLA 10.....	179
NOMENCLATURA.....	187
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	192

## I. INTRODUCCION GENERAL

### I,1. INTRODUCCION

El petróleo, constituido por un gran número de hidrocarburos contiene, además, pequeñas cantidades de derivados oxigenados, nitrogenados y sulfurados.

Entre los compuestos sulfurados que han sido identificados como constituyentes del petróleo pueden citarse aquellos indicados en la clasificación de la Tabla 1.

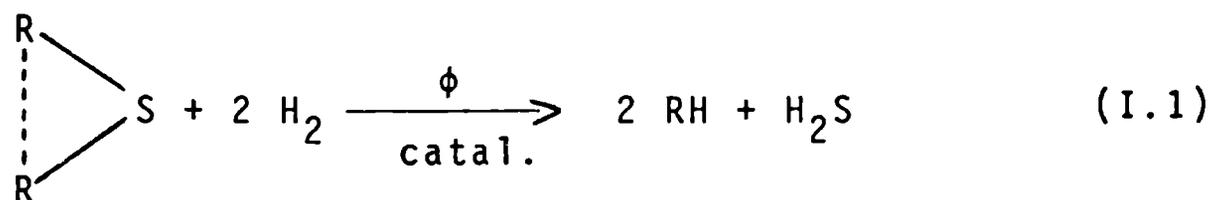
Los crudos argentinos, sin embargo, se caracterizan por su bajo contenido de azufre, inferior al 0,4 %.

No obstante, el azufre presente en los diversos cortes de petróleo debe eliminarse para evitar inconvenientes posteriores, tales como el envenenamiento de sistemas catalíticos (reformado de naftas), corrosión en los equipos, aumento de la contaminación ambiental, etc.

Desde el punto de vista económico, aproximadamente el 30 % del petróleo que se refina en todo el mundo debe someterse a este proceso de eliminación del azufre, con un consumo de los catalizadores asociados cuyo crecimiento puede estimarse en un 12 % anual.

En consecuencia, la hidrosulfurización es un proceso de considerable interés en la industria petroquímica y puede ser

representado por la siguiente ecuación general:



en donde al menos uno de los radicales R representa un resto hidrocarbonado.

El estudio de este tipo de reacciones catalíticas heterogéneas en el laboratorio puede subdividirse en tres partes fundamentales, que son:

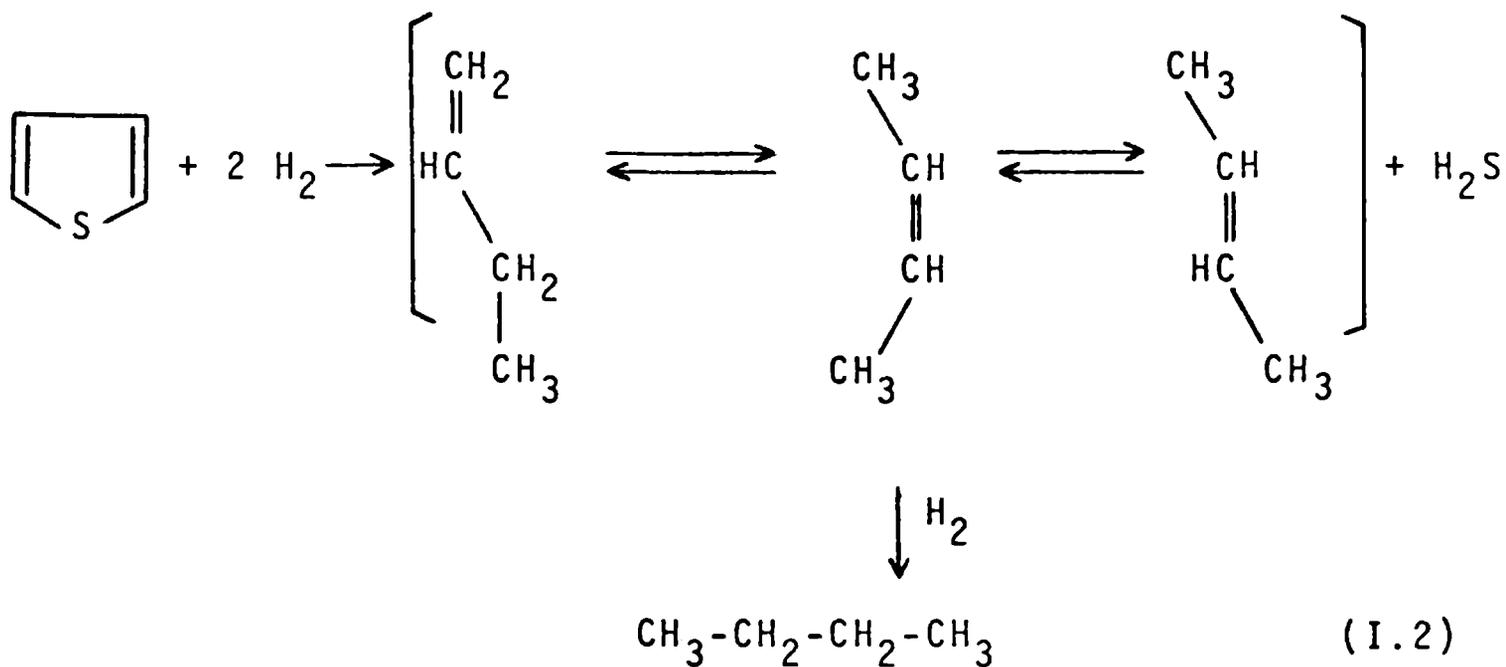
- a) análisis estructural de las fases activas de los catalizadores del proceso;
- b) estudio de las velocidades de reacción química; y
- c) estudio de los mecanismos probables asociados con dichas reacciones.

Las conclusiones obtenidas a partir del desarrollo experimental de estos tres aspectos básicos del sistema pueden aplicarse o bien a los procesos previos de preparación de los catalizadores, con vistas a mejorar sus propiedades específicas, o bien a las etapas siguientes de prueba en planta piloto y escala industrial.

En este trabajo se ha realizado el estudio cinético, a escala de laboratorio, de la hidrogenólisis de tiofeno sobre un

catalizador comercial de cobalto-molibdeno-alúmina.

La reacción química puede ser representada por el siguiente esquema de ecuaciones:



Las determinaciones experimentales se llevaron a cabo en condiciones de presión atmosférica y a temperaturas comprendidas entre 323 y 425°C.

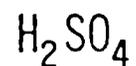
# T A B L A 1

## COMPUESTOS SULFURADOS PRESENTES EN EL PETROLEO

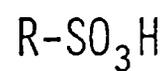
SULFURO DE HIDROGENO



ACIDO SULFURICO



ACIDOS SULFONICOS



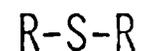
SULFURO DE CARBONO



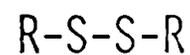
TIOLES



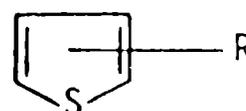
SULFUROS



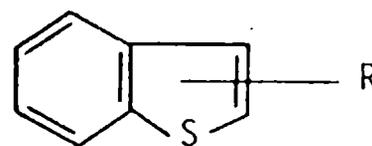
DISULFUROS



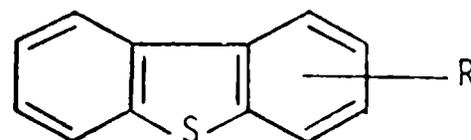
TIOFENOS



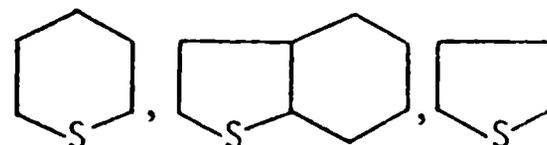
BENZOTIOFENOS



DIBENZOTIOFENOS



SULFUROS CÍCLICOS



## I.2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Los catalizadores de molibdeno son conocidos desde hace muchos años. Más recientemente se ha encontrado que ciertos metales de transición, en particular el cobalto y el níquel, promueven la actividad catalítica del molibdeno en los procesos de hidrosulfurización.

Desde entonces el llamado "catalizador de cobalto-molibdeno" ha sido utilizado extensamente en la industria del petróleo y sobre su actividad en los procesos de HDS se han publicado numerosos resúmenes (40, 42, 51, 52, 59).

Este catalizador ha sido estudiado por una gran variedad de técnicas que representan por sí mismas la medida de la complejidad del sistema.

Los catalizadores que se preparan comercialmente contienen aproximadamente 15 % de molibdeno (expresado como  $\text{MoO}_3$ ) y 4 % de cobalto (expresado como  $\text{CoO}$ ).

El catalizador en su forma oxidada debe ser activado por reducción o sulfidación.

La reducción con hidrógeno ocasiona una pérdida de oxígeno y una disminución del número de oxidación del molibdeno. Este proceso ocurre gradualmente dando finalmente como resultado especies de  $\text{Mo}^{+6}$ ,  $\text{Mo}^{+5}$ ,  $\text{Mo}^{+4}$  y aún especies con menor estado de oxidación, que pueden coexistir en cualquier condición de reducción.

La situación con respecto al cobalto, como se entenderá más adelante, es menos clara. Con altos niveles de cobalto, sin embargo, la reducción ocurre en alguna extensión a partir de la especie  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

En las condiciones de operación el catalizador es previamente sulfurado con mezclas de sulfuro de hidrógeno/hidrógeno, u otros agentes sulfurantes. No obstante, si se omite este pretratamiento el catalizador se sulfura a partir del sulfuro de hidrógeno liberado en las reacciones de hidrodesulfurización.

Como consecuencia de esta sulfidación se forman sulfuros de cobalto y molibdeno de naturaleza compleja considerados como los responsables de la actividad catalítica.

Para describir la superficie catalítica sulfurada se han propuesto básicamente tres modelos estructurales que son: el modelo de la monocapa, el modelo de la intercalación y el modelo de la sinergia por contacto.

El punto de partida, común a los tres modelos, supone que en el estado oxidado el catalizador posee sobre la superficie del soporte una monocapa de óxidos de cobalto y molibdeno. Las diferencias aparecen en la interpretación del fenómeno que ocurre durante el siguiente proceso de sulfuración y en la asignación estructural de las fases activas responsables de la actividad catalítica.

En el modelo de la monocapa, propuesto por Massoth (39),

se postula que el efecto de la sulfuración ocasiona el reemplazo de algunos aniones óxido terminales por aniones sulfuro y la remoción de átomos de oxígeno por reducción dejando vacancias aniónicas.

Esta explicación ha sido desarrollada por analogía con la reducción de los catalizadores de molibdeno-alúmina. En este sentido, es una modificación del primer modelo propuesto por Lipsch y Schuit (32) para explicar los resultados de la hidrogenólisis de tiofeno sobre un catalizador de molibdeno-alúmina y extendido más tarde por Gates (51).

Massoth interpreta el catalizador oxidado como una cadena unidimensional de molibdeno ligado a la superficie de la alúmina, estructura que permite, luego de la sulfuración, una relación atómica S/Mo mayor que 1 sin que se destruya la configuración superficial.

El modelo no explica el efecto promocional del cobalto aunque el efecto cinético podría asignarse a una modificación de las energías de enlace o a una variación de la concentración de las vacancias (48).

Dichas vacancias, generadas en la reducción y sulfuración, serían los sitios activos para la adsorción de los compuestos sulfurados, mientras que los aniones sulfuro serían los centros de adsorción del hidrógeno.

El modelo de intercalación propuesto por De Beer y

Schuit (6) postula que la sulfuración rompe la monocapa superficial con formación de cristalitas de  $\text{MoS}_2$  de pequeño tamaño. El cobalto puede reaccionar con el  $\text{MoS}_2$  formando la especie "intercalada"  $\text{CoMoS}_2$ . Otro rol del cobalto consistiría en favorecer la formación de cristales muy pequeños de  $\text{MoS}_2$  durante la sulfuración.

El cobalto, según el modelo, se encontraría en los bordes de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$  formando cationes  $\text{Mo}^{+3}$ , los cuales serían los sitios activos del catalizador.

Finalmente, Delmon (8) ha propuesto un modelo alternativo que involucra una sinergia por contacto entre las fases sulfuradas de cobalto y molibdeno.

En este modelo la monocapa de óxidos también se destruiría durante la sulfuración originando fases separadas de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . El efecto especial del cobalto ocurriría solamente en la interfase entre las dos especies aunque no se conoce aún una explicación satisfactoria que justifique el efecto sinérgico del cobalto sobre la actividad catalítica del sulfuro de molibdeno.

Aunque en menor o mayor medida cada uno de los modelos encuentra su justificación en evidencias experimentales, ninguno de ellos puede considerarse definitivamente como correcto, más aún si se tiene en cuenta que la variación de las condiciones de sulfuración y de reacción puede modificar sustancialmente la naturaleza química de las fases activas del catalizador.

Simultáneamente con el estudio estructural del catalizado

dor se han desarrollado los estudios cinéticos y de actividad.

En 1948 Griffith, Marsh y Newling (18) estudiaron la cinética de la hidrogenación de tiofeno empleando catalizadores de  $Ni_3S_2$  y  $MoO_2-MoS_2$  a temperaturas comprendidas entre 175 y 500°C. Trabajando siempre con exceso de hidrógeno sobre el catalizador de  $Ni_3S_2$  observaron un orden de reacción con respecto al tiofeno de aproximadamente uno, mientras que sobre el catalizador de  $MoO_2-MoS_2$  el orden de reacción era de 0,2 - 0,6, incrementándose con el aumento de la temperatura o la disminución de la concentración de tiofeno. El análisis de los productos de la reacción demostró la ausencia de mercaptanos y tetrahidrotiofeno. Además, observaron que el sulfuro de hidrógeno retardaba la descomposición del tiofeno.

Owens y Amberg (44) investigaron posteriormente, siguiendo técnicas de pulso, la descomposición de tiofeno sobre catalizadores de cromo y cobalto-molibdeno soportados sobre alúmina a temperaturas entre 220 y 415°C. Emplearon un microreactor, obteniendo una energía de activación aparente de 25 Kcal/mol. Observaron, además, la ausencia de isobuteno, isobutano y butadieno en los productos de la reacción, así como también el efecto inhibitor del sulfuro de hidrógeno sobre las velocidades de descomposición de tiofeno y de hidrogenación de los butenos. Sin embargo, estos autores no observaron influencia del sulfuro de hidrógeno sobre las velocidades de isomerización de los butenos e hidrogenación del butadieno-1,3.

En 1968 Satterfield y Roberts (50) determinaron una expresión cinética para la hidrogenólisis de tiofeno sobre un catalizador de cobalto-molibdeno en un reactor diferencial con recirculación, a presión atmosférica y temperaturas entre 235 y 265°C. Correlacionaron los datos de velocidad de desaparición de tiofeno con expresiones cinéticas del tipo de Langmuir-Hinshelwood, encontrando que la ecuación que mejor aproximaba los valores experimentales era del siguiente tipo:

$$r_T = \frac{k P_T P_H}{(1 + K_T P_T + K_S P_S)^2} \quad (I.3)$$

con una energía de activación de 3,7 Kcal/mol. En este trabajo nuevamente se observó el efecto inhibitor del tiofeno y sulfuro de hidrógeno sobre la velocidad de reacción. No obstante, el estrecho rango de variación de la presión parcial de hidrógeno no permitió a los autores determinar la posible aparición de un término de adsorción del hidrógeno en la ecuación de velocidad y especular en torno al mecanismo probable de la reacción. Desde el punto de vista de su formulación, la ecuación (I.3) implica la adsorción de tiofeno y sulfuro de hidrógeno sobre un mismo tipo de sitio catalítico y la adsorción débil de hidrógeno sobre el mismo sitio.

El tiofeno, según este modelo, se adsorbería superficialmente ocupando un solo sitio activo.

En 1971 Phillipson (46) investigó la cinética de la descomposición del tiofeno y otros componentes sulfurados presentes en cortes livianos sobre un catalizador de molibdeno. Las composiciones alimentadas al reactor contenían mezclas de heptano con diferentes compuestos órgano-sulfurados. La hidrogenólisis de cada compuesto sulfurado resultó de primer orden con respecto a cada compuesto sulfurado y aproximadamente de orden 0,5 para las presiones parciales de hidrógeno y heptano, indicando una competencia de este último reactivo sobre los sitios activos del catalizador. Este autor comprobó la escasa reactividad del tiofeno en comparación con los restantes sulfuros y mercaptanos. Esta propiedad, de utilidad en el diseño de reactores para el proceso de hidrosulfuración (HDS), justifica el empleo del tiofeno en numerosos estudios de actividad de catalizadores como compuesto representativo de las fracciones livianas del petróleo.

En 1976 Morooka y Hamrin (43), empleando un reactor diferencial continuo, investigaron la hidrogenólisis de tiofeno sobre un mineral de carbón con el objeto de comparar su actividad con un catalizador de cobalto-molibdeno. Para obtener la energía de activación global realizaron medidas entre 250 y 350°C, sin sulfuro de hidrógeno en la alimentación, encontrando una disminución gradual de la energía de activación con el aumento de la temperatura. El valor de la energía de activación encontrado, empleando el modelo cinético de Satterfield, resultó de 10 Kcal/mol en-

tre 300 y 350°C y de 20 Kcal/mol entre 250 y 300°C.

En 1977 Lee y Butt (30) estudiaron la cinética de hidrogenólisis de tiofeno e hidrogenación de butenos en un rango de temperaturas comprendido entre 249 y 313°C empleando un catalizador de cobalto-molibdeno-alúmina preparado en el laboratorio. Ensayando varios tipos de ecuaciones de velocidad de Langmuir-Hinshelwood postularon el siguiente modelo de ajuste para la velocidad de desaparición de tiofeno:

$$r_T = \frac{k P_T P_H}{(1 + K_T P_T + K_S P_S)} \left( \frac{1}{1 + K_H P_H} + K'' \right) \quad (I.4)$$

obteniendo un valor de 12,9 Kcal/mol para la energía de activación global.

En este trabajo la presión parcial de hidrógeno se varió entre 550 y 750 torr, mientras que los valores de  $K_H$  en la ecuación cinética, según Kilanowski y Gates (27), parecen haber sido determinados arbitrariamente según un método diferente de la técnica de Marquardt.

En 1978 Kawaguchi, Dalla Lana y Otto (25) publicaron un estudio cinético de la hidrogenólisis de tiofeno sobre catalizador de níquel-molibdeno empleando un reactor integral y operando a presión atmosférica y temperaturas entre 250 y 350°C.

Estos autores obtuvieron, para la velocidad de desaparición

ción de tiofeno, la siguiente ecuación de ajuste:

$$r_T = \frac{k P_T P_H}{(1 + K_T P_T + K_S P_S)} \quad (I.5)$$

con una energía de activación superior a las 16 Kcal/mol.

Puede observarse que, si bien los procesos de hidrosulfurización han sido objeto de numerosos trabajos de investigación, los estudios cinéticos de la hidrogenólisis del tiofeno sobre catalizadores de cobalto-molibdeno son más bien escasos y han sido realizados en su mayoría a temperaturas comprendidas entre 200 y 300°C, resultando la información obtenida fragmentaria en relación con ciertos aspectos importantes de la reacción.

Aún permanecen zonas oscuras en torno al modo de adsorción de los reactivos (tiofeno e hidrógeno) sobre los sitios activos del catalizador y a la dependencia de la velocidad de la reacción con las concentraciones de reactivos y productos, en particular, con la concentración del hidrógeno.

En consecuencia, se ha considerado de interés encarar el estudio cinético de la descomposición del tiofeno a altas temperaturas (o sea en las condiciones industriales de hidrotratamiento de fracciones livianas y medias) abarcando, en lo posible, un amplio rango de concentraciones de reactivos y productos.

## II. CATALISIS HETEROGENEA

### II.1. INTRODUCCION

En una reacción catalítica sólido-gas ocurren varias etapas en serie que son las siguientes:

- a) difusión de los reactivos desde el seno de la fase gaseosa hacia la superficie del catalizador;
- b) difusión de los reactivos desde la superficie hacia los centros activos del catalizador, a través de los poros;
- c) quimisorción de los reactivos;
- d) reacción química sobre los centros activos;
- e) desorción de los productos de la reacción;
- f) difusión de los productos desde la fase gaseosa hacia la superficie del catalizador, y
- g) difusión externa de los productos desde la superficie hacia el seno de la fase gaseosa.

Teniendo en cuenta que todas las etapas ocurren en serie y llevan asociadas una velocidad determinada, la etapa asociada a la menor velocidad controla el proceso global. Por lo tanto, para obtener los valores correspondientes a la velocidad intrínseca del proceso es necesario, previamente, evaluar cuantitativamente varios efectos tales como la transferencia de calor y materia

inter e intraparticular, operando posteriormente en condiciones tales que las velocidades correspondientes a las etapas de difusión puedan despreciarse. El tratamiento cuantitativo de los efectos físicos comentados previamente se desarrolla en el Capítulo V.

## II.2. MODELO CINETICO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD

Los modelos cinéticos pueden clasificarse en fenomenológicos, como por ejemplo del tipo de ley de la potencia, semifenomenológicos, basados en postulados teóricos de reacciones elementales, y teóricos, como son aquellos derivados de la teoría de las velocidades absolutas. Los modelos de Langmuir-Hinshelwood, del tipo fenomenológicos, han sido aplicados ampliamente al estudio de sistemas heterogéneos sólido-gas.

La teoría de adsorción de Langmuir se desarrolla para especies adsorbidas en equilibrio superficial sobre la base de las siguientes suposiciones:

- las moléculas adsorbidas se localizan en centros activos sobre la superficie del catalizador;
- la energía puesta en juego en la adsorción-desorción es constante e independiente de la fracción de superficie cubierta;
- el máximo de moléculas adsorbidas corresponde a una monocapa en la superficie del catalizador;

- el número de sitios activos permanece constante;
- la velocidad de adsorción es proporcional a la presión parcial del componente que se adsorbe y al número de sitios desocupados, y
- la velocidad de desorción es proporcional al número de moléculas adsorbidas.

Hougen y Watson (22, 23) formularon las ecuaciones cinéticas para reacciones gaseosas catalizadas por sólidos para varios mecanismos, involucrando etapas controlantes como adsorción (con disociación y sin ella), desorción y reacción superficial.

Estas ecuaciones combinaron por primera vez los principios de adsorción de Langmuir (29), la termodinámica de la reacción y de la adsorción activada y los principios de la disociación sobre sitios activos.

Las ecuaciones cinéticas tienen la siguiente forma:

$$r = \frac{\text{término cinético} \cdot \text{término potencial}}{(\text{término de adsorción})^{n'}} \quad (\text{II.1})$$

El término cinético incluye la constante específica de velocidad, el factor de efectividad, las constantes de equilibrio de adsorción y el número de sitios activos.

El término potencial incluye la funcionalidad de la velocidad de reacción con las concentraciones de productos y reactiu

vos y la constante de equilibrio de la reacción. Este término se hace cero en el equilibrio.

El término de adsorción tiene en consideración las adsorciones de reactivos y productos y  $n'$  es el número de sitios adyacentes que participan en la reacción.

En consecuencia, para la hidrogenólisis de tiofeno, y considerando la reacción superficial como etapa controlante, puede postularse la siguiente ecuación general de velocidad:

$$r_T = \frac{k P_T P_H}{(1 + K_T P_T + K_H P_H + K_S P_S + K_B P_B)^{m_A} (1 + K_H P_H)^{m_B}} \quad (\text{II.2})$$

en la cual  $k$  es la constante de velocidad y  $P_T$ ,  $P_H$ ,  $P_S$  y  $P_B$  son las presiones parciales de tiofeno, hidrógeno, sulfuro de hidrógeno y butenos en el seno de la fase gaseosa, respectivamente.

$K_T$ ,  $K_H$ ,  $K_S$  y  $K_B$  representan las constantes de adsorción de las especies involucradas y  $m_A$  y  $m_B$  corresponden al número de sitios activos para la adsorción de cada reactivo.

Por ejemplo, la ecuación anterior implica para el caso particular de la adsorción de hidrógeno, dos sitios distintos de adsorción y, en consecuencia, dos parámetros de adsorción también diferentes.

La mayor objeción que se ha realizado al empleo de las

ecuaciones cinéticas obtenidas según el modelo propuesto por Langmuir-Hinshelwood es aceptar como cierto que las suposiciones involucradas en la deducción del modelo de superficie se cumplen totalmente.

Sin embargo, el método para la obtención de una ley cinética en el laboratorio es válido y constituye información de utilidad por ejemplo en el diseño de reactores industriales.

La deducción de los modelos cinéticos a partir de la teoría de Langmuir-Hinshelwood se encuentra desarrollada en detalle en el libro de Smith (55), y una aplicación extensa de tales modelos a un caso particular puede encontrarse en el estudio cinético realizado por Lemcoff (31).

### III. PARTE EXPERIMENTAL I

#### III.1. DISEÑO Y CONSTRUCCION DEL EQUIPO

Las determinaciones experimentales se llevaron a cabo en el equipo cuyo diagrama de flujo se muestra en la Figura 1.

Dadas las condiciones experimentales propuestas (presión atmosférica y temperaturas máximas del orden de 425°C) el equipo se construyó totalmente de vidrio.

Las distintas partes que lo componen se describen a continuación:

##### III.1.1. Sistema de alimentación de gases

La alimentación de nitrógeno (empleado como gas inerte diluyente) e hidrógeno se realizó desde cilindros conectados al equipo mediante tuberías de cobre.

El sulfuro de hidrógeno, en cambio, se conectó mediante tubos de vidrio en prevención de posibles problemas de corrosión.

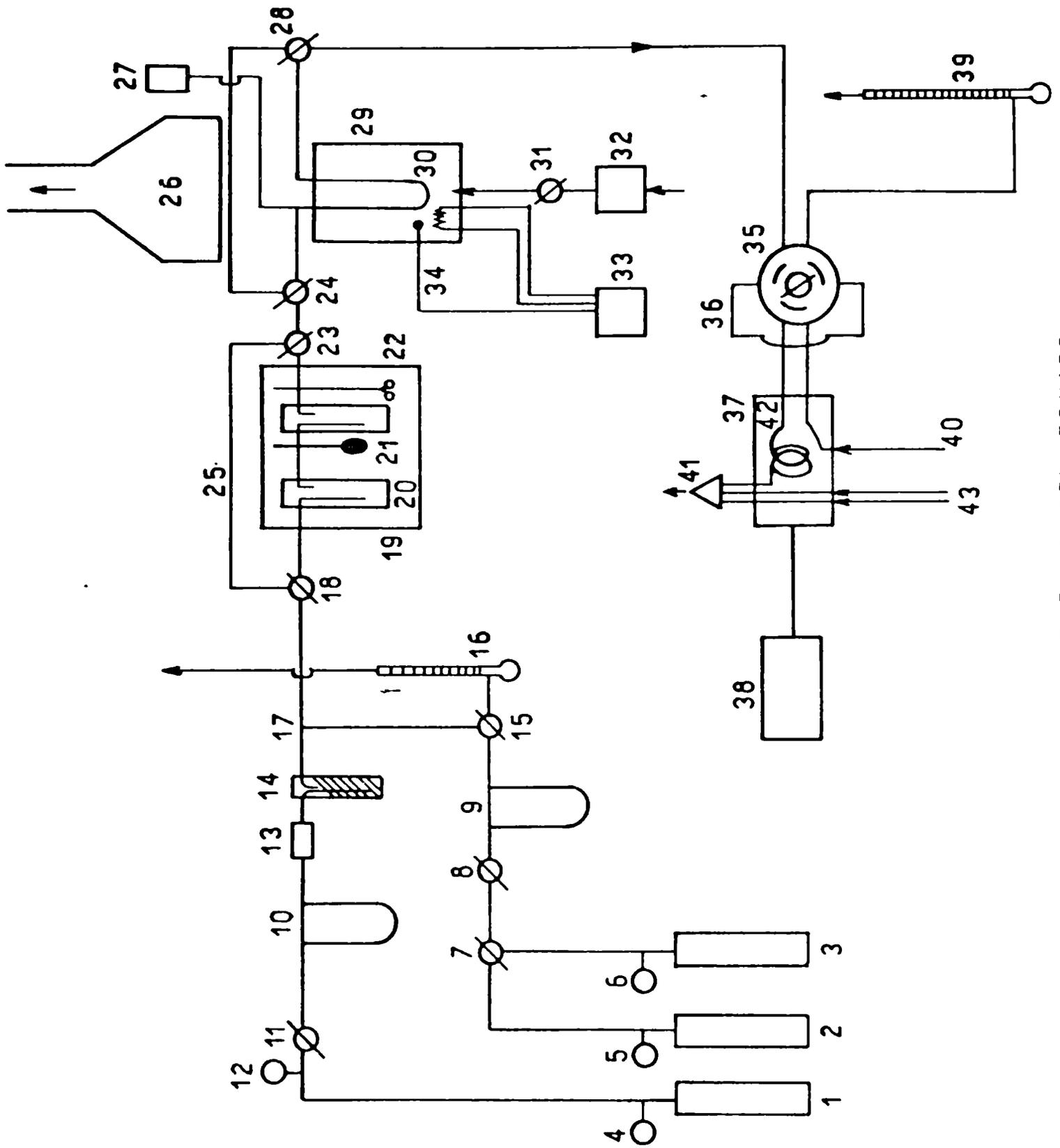


FIGURA 1

DIAGRAMA GENERAL DEL EQUIPO

## REFERENCIAS DE LA FIGURA 1

- 1, 2, 3: cilindros de hidrógeno, nitrógeno y sulfuro de hidrógeno, respectivamente.
- 4, 5, 6, 12: manómetros.
- 7, 15, 18, 23, 24, 28, 31: llaves de vidrio.
- 8, 11: válvulas aguja caudalostáticas.
- 9, 10: caudalímetros por presión diferencial.
- 13: catalizador "deoxo".
- 14: lecho de tamices moleculares (zeolitas 4A).
- 16, 39: caudalímetros de burbuja.
- 17: T de vidrio.
- 19: crióstato.
- 20: saturadores de tiofeno.
- 21: termómetro.
- 22: agitador de paletas.
- 25: by-pass.
- 26: campana.
- 27: termómetro digital.
- 29: lecho de arena fluida.
- 30: reactor.
- 32: motor y ventilador centrífugo.
- 33: controlador de temperatura.
- 34: termocupla.
- 35: llave de muestreo gaseoso.
- 36: capilar tomamuestra.
- 37: horno del cromatógrafo.
- 38: registrador.
- 40: conducto para el gas portador.
- 41: detector de ionización de llama.
- 42: columna cromatográfica.
- 43: entradas de aire e hidrógeno del cromatógrafo.

### III.1.2. Control y medición de caudales

El control de los caudales de los gases de alimentación se efectuó mediante válvulas agujas caudalostáticas, midiéndose los caudales por presión diferencial en sendos tubos en U conectados por capilares y empleando ftalato de butilo como fluido manométrico.

Los caudalímetros se calibraron previamente con un caudalímetro de burbuja de  $50 \text{ cm}^3$ , promediando tres lecturas consecutivas con un error menor de 0,5 seg.

### III.1.3. Purificación de los gases

Las corrientes de hidrógeno y nitrógeno se hicieron pasar a través de un cilindro conteniendo paladio como catalizador "deoxo" conectado en serie con un lecho de tamices moleculares.

El catalizador "deoxo" se colocó con el objeto de eliminar las trazas de oxígeno que pudieran contener los gases, convirtiéndolo en agua, retenida por el lecho de tamices moleculares ubicado a continuación.

La corriente de sulfuro de hidrógeno se alimentó directamente a la salida del tren de purificación citado anteriormente.

#### III.1.4. Saturadores de tiofeno

Se utilizaron dos frascos burbujeadores de 250 ml carga dos con esferillas de vidrio, en los cuales se hizo burbujear la mezcla de los gases de alimentación.

Las esferillas de vidrio proveen una mayor superficie de contacto entre ambas fases favoreciendo la transferencia y saturación del tiofeno en la corriente de gas circulante.

Los saturadores se sumergieron en un baño de alcohol termostatzado.

De esta forma el tiofeno satura la corriente gaseosa con una presión parcial que es función de la temperatura del baño.

La selección de las temperaturas del baño se realizó a partir de la curva de tensión de vapor del tiofeno vs. temperatura.

Los saturadores se conectaron con el resto del equipo mediante juntas esmeriladas esféricas para mantener cierto grado de flexibilidad en el equipo. Además, se dispuso un by-pass en este sector del equipo para permitir alimentar los gases directamente al reactor sin pasar por los saturadores.

### III.1.5. El reactor

El reactor, cuyo diseño corresponde al diagrama de la Figura 2, se construyó totalmente de vidrio Pyrex y se ubicó en el seno de un baño de arena fluidizada.

Las conexiones con el resto del equipo se realizaron mediante juntas esmeriladas esféricas.

Para la medición de la temperatura del lecho catalítico se colocó una termocupla en el centro de la masa de catalizador.

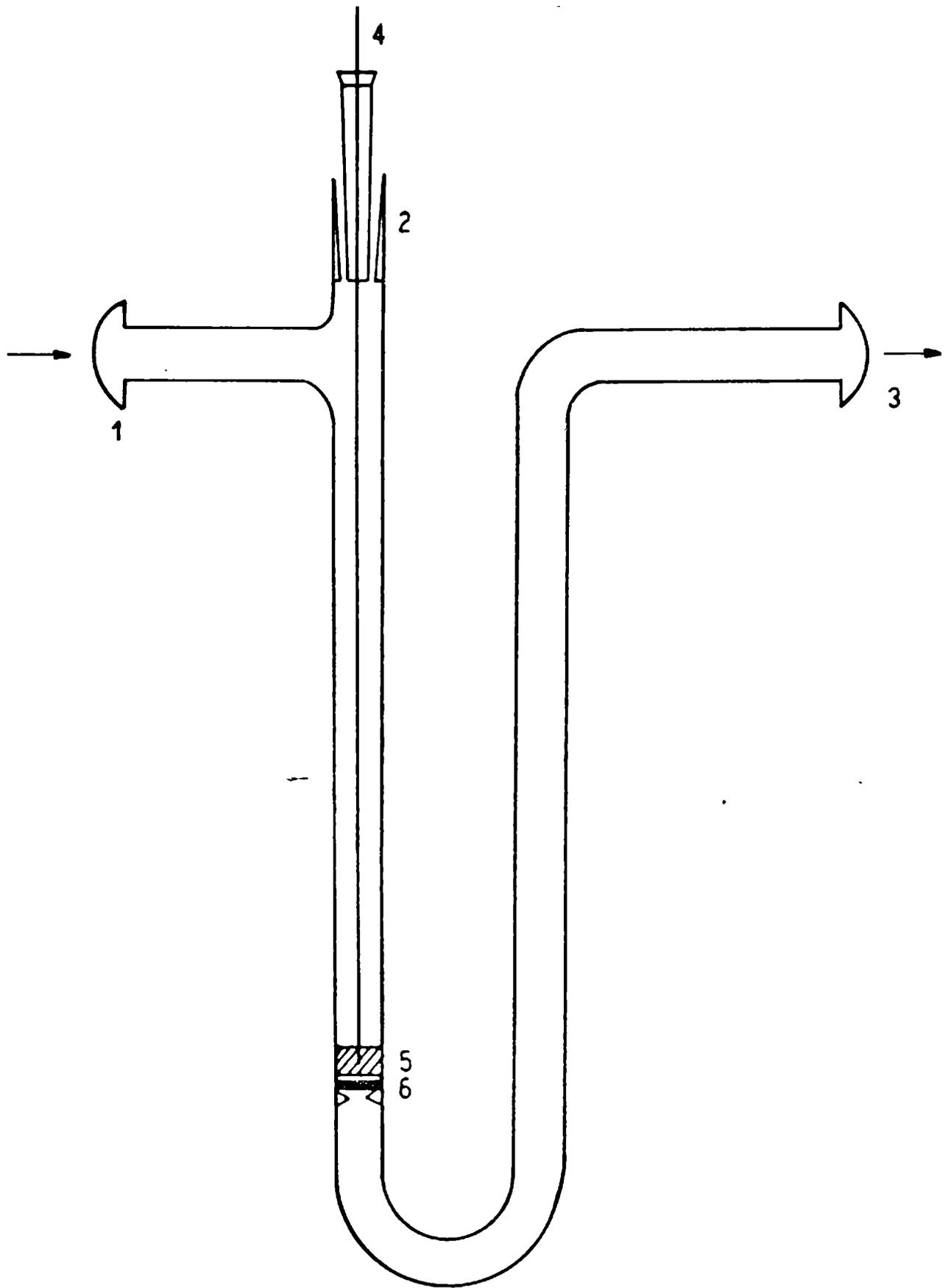
Para el control de la temperatura del baño de arena se ubicó una segunda termocupla sumergida en el baño de arena, aproximadamente a la altura del lecho de catalizador.

El reactor es del tipo diferencial continuo y posee una zona de precalentamiento cuya longitud mínima se calculó teóricamente suponiendo las condiciones de trabajo más desfavorables. Dicho cálculo se expone en el Apéndice II.

Un segundo by-pass permite que la corriente de gases de alimentación sea analizada sin haber pasado por el reactor, cuya salida se conectó mediante una línea calefaccionada directamente a la válvula de muestreo gaseoso del cromatógrafo.

Esta disposición permitió realizar el análisis continuo de los productos de la reacción.

El circuito gaseoso se completó con un caudalímetro de burbuja conectado a continuación de la llave cromatográfica.



ESQUEMA DEL REACTOR

FIGURA 2

## REFERENCIAS DE LA FIGURA 2

- 1, 3: conexiones esmeriladas para entrada y salida de gases.
- 2: conexión para termocupla y carga de catalizador.
- 4: termocupla.
- 5: lecho de catalizador.
- 6: soporte de lana de vidrio.

## III.2. INSTRUMENTOS Y REACTIVOS

### III.2.1. Equipos

Durante el desarrollo de este trabajo se emplearon los siguientes equipos:

- válvulas aguja CARLO ERBA y MATHESON, mod. 8287;
- criostato LAUDA, mod. K 4R Electronic;
- lecho de arena fluidizada TECAM, mod. (R)-SBL-2, con dos resistencias calefactoras y válvula exclusiva para entrada de aire. Permite operar con temperaturas de hasta 600°C. Motor eléctrico y ventilador acoplados al lecho de arena;
- termocuplas provistas por TERMOQUAR SACIF; especificaciones: tipo de sensor K (cromel-alumel), vaina de protección 304, junta caliente A, junta fría T<sub>3</sub>, diámetro 0,80 mm, longitud 800 mm;
- controlador de temperaturas "JM";
- termómetro digital para termocuplas de cromel-alumel OMEGA ENGINEERING, mod. 199;
- cromatógrafo GOW-MAC, mod. 69500, con detector de conductividad térmica;
- cromatógrafo CARLO ERBA, mod. Fractovap GT, con detector de ionización de llama;
- registrador TRACOR, mod. TD-10;
- registrador electrónico SPECTRA-PHYSICS, mod. "Minigrator";
- jeringas cromatográficas "HAMILTON" de distintas capacidades.

### III.2.2. Reactivos utilizados

- el hidrógeno y el nitrógeno fueron adquiridos a "La Oxígena S.A." con el máximo grado de pureza (99,9 %);
- el sulfuro de hidrógeno fue provisto por YPF (MATHESON) con el máximo grado de pureza (99,9 %);
- tiofeno, diversas marcas (FLUKA, BDH), con una pureza superior al 99 %;
- tamices moleculares del tipo zeolita 4A;
- cartucho de catalizador "deoxo", de paladio, provisto por Engelhard Industries, apropiado para eliminar hasta una parte por millón de oxígeno;
- butano, buteno-1, c- y t-buteno, pureza mayor de 99 %, adquiridos a "Phillips Petroleum Company";
- ftalato de n-butilo BDH;
- acetona y alcohol, grado técnico;
- fosfato de tricresilo VARIAN AEROGRAPH;
- chromosorb CARLO ERBA W 80-100.

### III.3. EL CATALIZADOR

En este trabajo se utilizó un catalizador comercial (CYANAMID), de fórmula  $\text{CoO-MoO}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , provisto por Petroquímica General Mosconi con las siguientes características fisico-químicas:

#### III.3.1. Composición química del catalizador

El análisis químico del catalizador fresco proporcionado por el fabricante reveló la siguiente composición:

Oxido de cobalto, (CoO) %.....	3,2
Oxido de molibdeno, (MoO <sub>3</sub> ) %.....	15,4
Oxido de sodio, (Na <sub>2</sub> O) %.....	0,02
Hierro, (Fe) %.....	0,04
Sulfatos, (SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> ) %.....	0,3
Sílice, (SiO <sub>2</sub> ) %.....	0,1
Alúmina, (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %.....	80,94
Pérdida por calcinación, %.....	1,4

### III.3.2. Propiedades físicas

#### a) Superficie específica

Se empleó una balanza termogravimétrica CAHN-RG registrando las variaciones de peso por adsorción de nitrógeno sobre la muestra. El ensayo se llevó a cabo sobre el catalizador en forma de pellets y bajo la forma de polvo, tomando la fracción de tamaños prevista para la realización de las experiencias.

#### b) Distribución de tamaño de poros, densidad y porosidad

El empleo del porosímetro de mercurio permitió determinar, en muestras de catalizador fresco, en pellets y en polvo, la densidad aparente, la densidad real, la porosidad y la distribución del tamaño de poros respectiva. Los resultados de las medidas obtenidas para a) y b) se exponen en la Tabla 2 y en las Figuras 3 y 4.

### III.3.3. Caracterización espectroscópica

#### Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)

El diagrama de difracción de rayos X del catalizador fresco mostró solamente las líneas correspondientes al soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , no observándose ninguna otra que indicara la presencia de fases cristalinas, como por ejemplo  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , por

## T A B L A 2

### PROPIEDADES FISICAS DEL CATALIZADOR

	A	B
DENSIDAD APARENTE, g/cm <sup>3</sup>	1,10	1,04
DENSIDAD REAL, g/cm <sup>3</sup>	2,81	2,67
POROSIDAD TOTAL, %	61	61
SUPERFICIE ESPECIFICA, m <sup>2</sup> /g	316	305

A: Catalizador en pellets (cilindros de 5 mm de longitud y 2 mm de diámetro).

B: Catalizador en polvo (fracción 120-140 mesh).

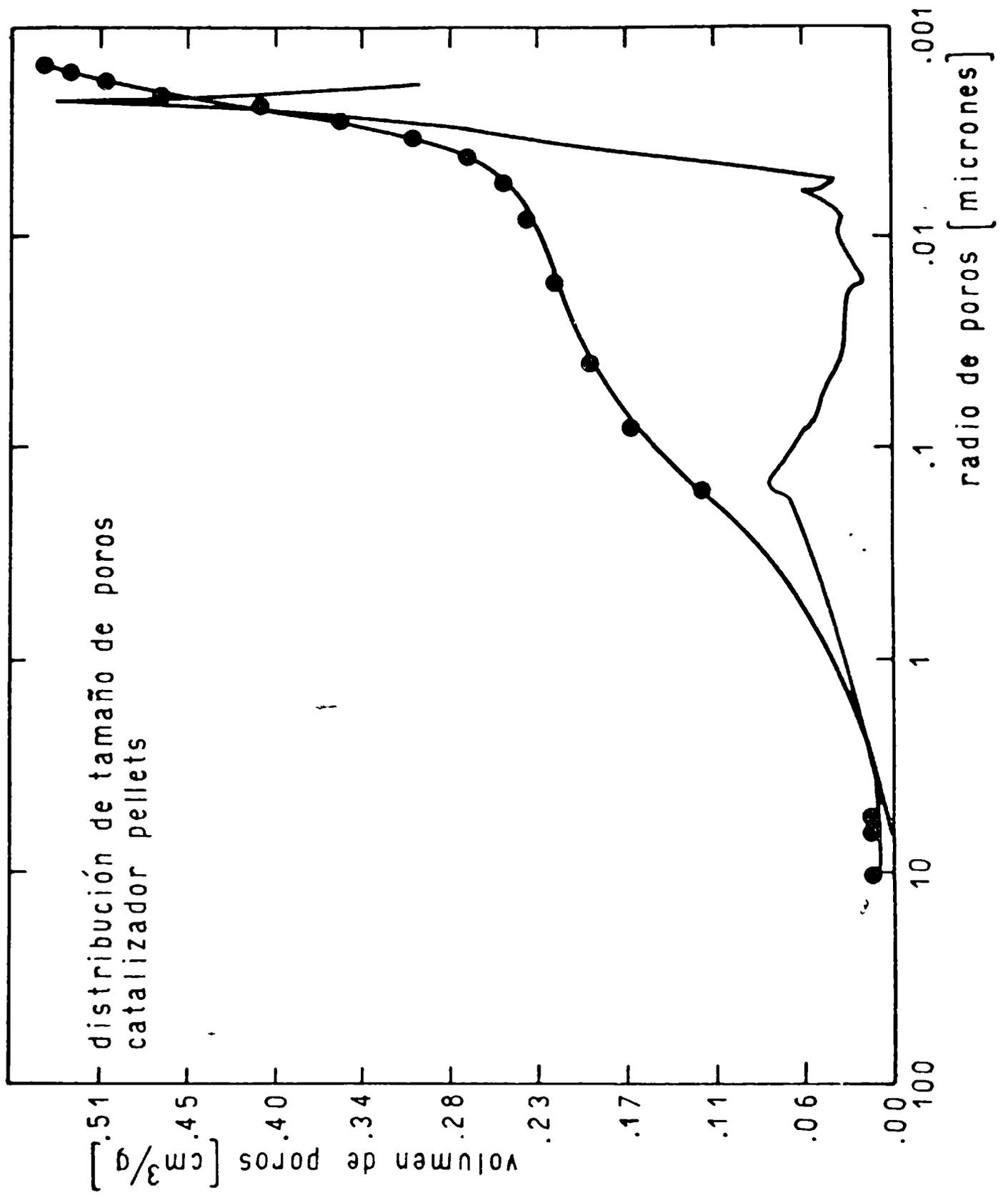


FIGURA 3

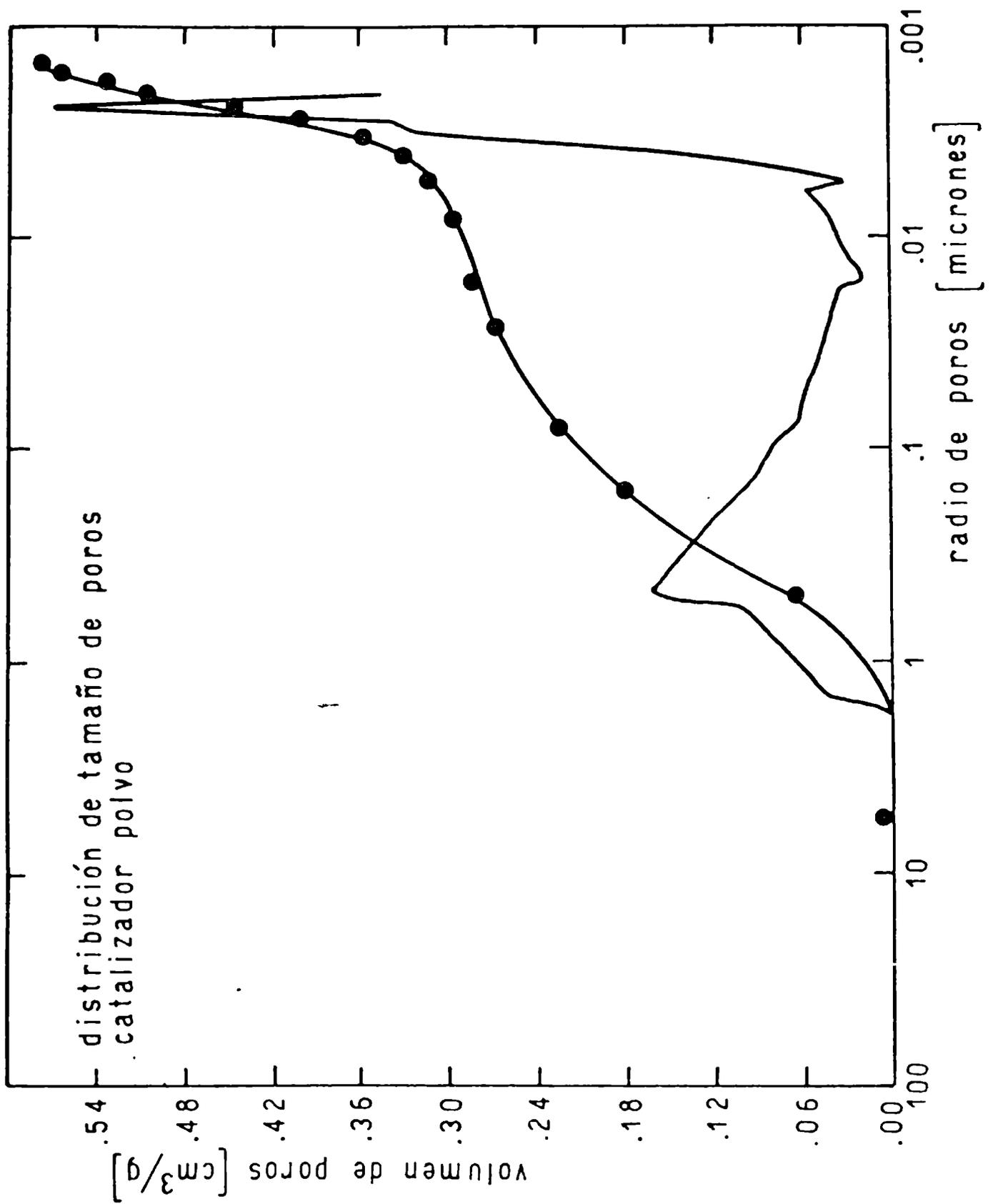


FIGURA 4

lo que se pudo concluir que tanto el cobalto como el molibdeno no se encuentran en forma de micro-cristales (más de 40 Å de tamaño de partícula), sino más bien en forma dispersa y uniforme sobre el soporte de alúmina.

Para el análisis de DRX se empleó un equipo Philips 1730 con anticátodo de Cu, filtro de Ni y detector proporcional, y las condiciones de trabajo fueron 40 kV y 20 mA, con una velocidad de barrido de  $1^\circ (2 \theta)/\text{min}$ .

#### Análisis por Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV - visible

Se obtuvieron los espectros de reflectancia del catalizador fresco en el rango de 200 a 850 nm empleando  $\text{BaSO}_4$  como referencia (Figuras 5 y 6), como así también el de los compuestos modelos:  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (molibdeno con coordinación tetrahédrica),  $\text{MoO}_3$  (molibdeno con coordinación octahédrica),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

Se utilizó un equipo VARIAN SUPER-SCAN 3 obteniéndose el espectro en dos rangos, 200-500 y 450-850 nm, debido a que las especies de molibdeno presentan bandas de absorción en la primera zona y las de cobalto en la segunda.

La comparación de los espectros de las muestras de catalizador con la de los patrones indicaron:

a) Para el molibdeno:

Una alta proporción de molibdeno tetrahédrico, como lo indica la forma del espectro en la zona de 260 nm, pero también con presencia de molibdeno octahédrico señalado por la absorción que presenta el catalizador en la zona de 280-360 nm.

b) Para el cobalto:

Se repitió lo observado para el molibdeno; la Figura 6 muestra que no solamente está presente el cobalto como aluminato sino también en una cierta proporción como  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , como lo indican, el triplete en la zona de 550-650 nm y la "cola" que presenta el espectro entre 670 y 750 nm, respectivamente.

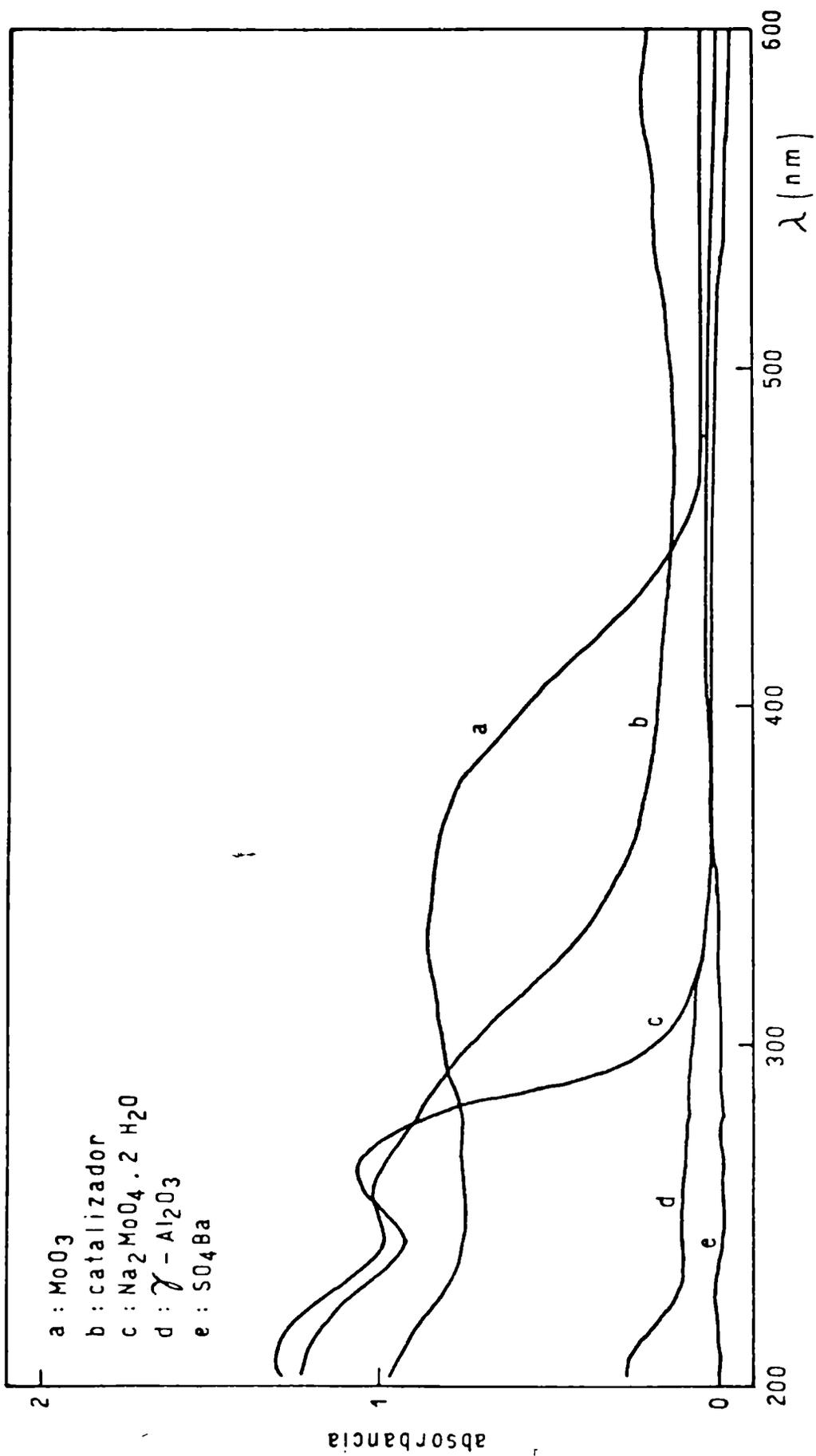


FIGURA 5

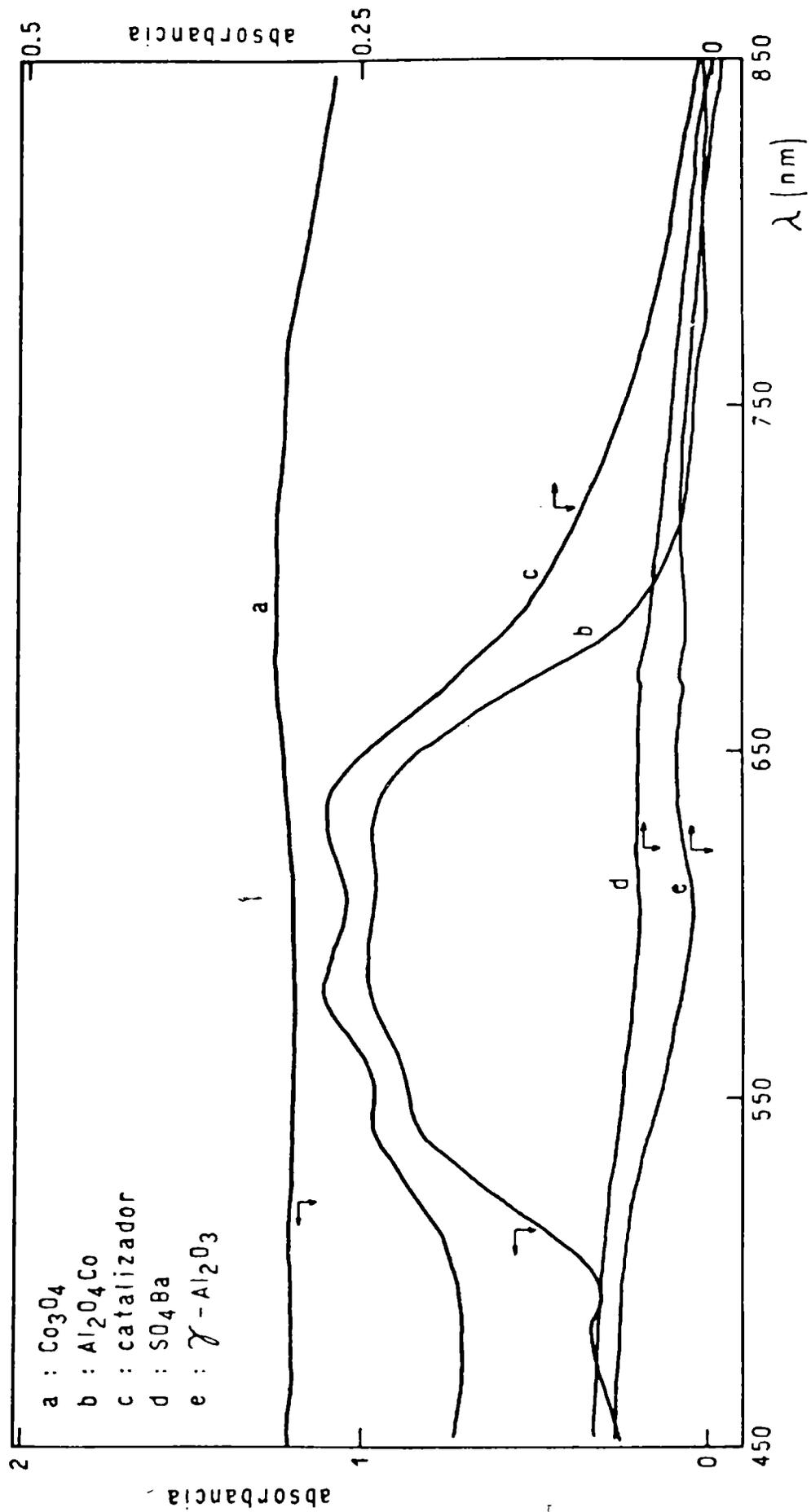


FIGURA 6

### III.4. OPERACION DEL EQUIPO

A continuación se enumeran las etapas correspondientes a la rutina operativa del equipo:

- 1) Se coloca en la rama descendente del reactor, por encima de la estrangulación (ver Fig. 2), la cantidad mínima de lana de vidrio para soportar homogéneamente el catalizador sin canalizaciones ni pérdidas apreciables del mismo. Luego, sobre el soporte, se ubica una cantidad perfectamente pesada de catalizador y finalmente, se introduce la termocupla de modo que la parte sensible quede inmersa en el centro del lecho de catalizador;
- 2) Se conecta el reactor con el resto del equipo a través de sus juntas esmeriladas;
- 3) Se enciende el lecho de arena fluida y el criostato, fijando ambas temperaturas en los valores preestablecidos;
- 4) Se envía al circuito el gas o la mezcla de gases con el caudal deseado;
- 5) Se enciende el cromatógrafo fijando sus variables operativas en los valores seleccionados previamente;
- 6) Una vez alcanzado el estado estacionario de todas las variables operativas se comienza a inyectar en el cromatógrafo muestras de los efluentes gaseosos del reactor.

El sistema de análisis es continuo, es decir, la mezcla gaseosa proveniente del reactor circula directamente por el capilar toma-muestra.

Esta técnica operativa permitió realizar determinaciones experimentales continuas obteniendo información sobre las composiciones alimentadas al reactor y efluentes del mismo.

A partir de estos valores, a su vez, pudieron realizarse:

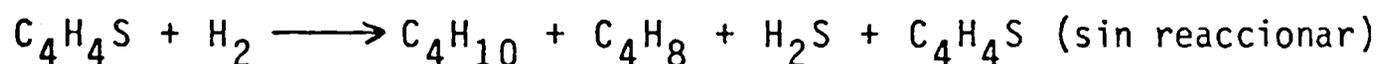
- ensayos exploratorios de la actividad del soporte y demás componentes del reactor;
- ensayos para verificar la ausencia de efectos físicos sobre la velocidad de reacción observada;
- ensayos de activación del catalizador;
- observaciones sobre la desactivación del catalizador;
- medidas de velocidad de reacción y selectividad; y
- reproducibilidad de resultados.

## IV. ANALISIS CROMATOGRAFICO

### IV.1. INTRODUCCION

La naturaleza química de los reactivos y de los posibles productos de la reacción, en las condiciones experimentales establecidas previamente, permitió emplear la técnica de cromatografía en fase gaseosa como método de análisis cuali-cuantitativo y seguimiento del curso de la reacción.

Teniendo en cuenta la reacción global



y la naturaleza hidrocarbonada de los posibles intermediarios y subproductos, se consideró necesario disponer de una columna apropiada para separar adecuadamente los hidrocarburos de C<sub>4</sub> entre sí y del resto de los componentes.

### IV.2. ENSAYOS SEPARATIVOS

A partir de la información bibliográfica disponible sobre la resolución de sistemas de componentes similares (12, 30, 56), y empleando un cromatógrafo GOW-MAC, mod. 69500, con detec-

tor de conductividad térmica, se realizaron experiencias preliminares para determinar la secuencia y magnitud de los tiempos de retención de los distintos hidrocarburos de  $C_4$  y del tiofeno.

Se utilizó una columna de acero inoxidable de 1/4 de pulgada de diámetro y 2 m de longitud, rellena con Chromosorb impregnado con fosfato de tricresilo.

Como resultado de estos ensayos, realizados a temperatura ambiente, se obtuvo la siguiente secuencia de tiempos de retención:  $t_R$  butano <  $t_R$  buteno-1 <  $t_R$  t-buteno <  $t_R$  c-buteno << tiofeno, con una pobre resolución entre los picos de los butenos isómeros.

A partir de estas experiencias se concluyó que para lograr una mejor separación de los picos registrados para los isómeros del buteno y el butano (considerados como los probables productos de la reacción) era necesario contar con una columna de iguales características pero de mayor longitud.

Por tal motivo se preparó una columna de acero inoxidable de 5 m de longitud, con un diámetro interno de 5 mm y un volumen estimado de  $98 \text{ cm}^3$ .

Como relleno se utilizó Chromosorb W 80-100 impregnado con fosfato de tricresilo al 30 %.

En la preparación, impregnación y llenado de la columna se implementó la técnica recomendada por Tranchant (58).

Al mismo tiempo se decidió emplear un cromatógrafo Carlo Erba, mod. Fractovap GT, con detector de ionización de llama,

permitiendo de este modo gobernar adecuadamente la temperatura de los ensayos.

Por otra parte, y considerando que la sensibilidad del detector de llama con respecto a los hidrocarburos presenta un máximo que es función del caudal de hidrógeno y del caudal del gas portador (58), en este caso nitrógeno, se realizaron los ensayos correspondientes encontrándose un máximo de sensibilidad a una presión de  $0,5 \text{ Kg/cm}^2$  de hidrógeno para caudales de  $30 \text{ cm}^3/\text{min}$  de nitrógeno, correspondientes a  $0,6 \text{ Kg/cm}^2$  de presión de entrada en la columna.

Finalmente, a partir de la secuencia de los tiempos de retención relativos obtenidos precedentemente se programó la temperatura del horno del cromatógrafo, pues en las condiciones óptimas de análisis de los hidrocarburos de  $C_4$ , a baja temperatura ( $40^\circ\text{C}$ ), el tiempo de retención del tiofeno era de aproximadamente 4 horas.

En consecuencia se optó por trabajar a  $40^\circ\text{C}$  durante los primeros 11 minutos del análisis, que es el tiempo total requerido para la elución de los butenos y el butano, elevando posteriormente la temperatura a  $100^\circ\text{C}$  con velocidad de calentamiento constante, de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , y manteniendo esta condición de temperatura durante los siguientes 30 minutos, que es el tiempo de retención relativo del tiofeno a partir del minuto 11 de análisis.

En estas condiciones los valores hallados para los tiempos de retención efectuando inyecciones de los componentes puros fueron los siguientes:

Compuesto	Tiempo de retención, $t_R$ (min)
butano.....	6,75
buteno-1.....	7,60
t-buteno.....	8,60
c-buteno.....	9,50
tiofeno.....	41,0

Los hidrocarburos de menor peso molecular, tales como el propano, etileno, etc., poseen valores de  $t_R$  sustancialmente menores al del butano.

El sulfuro de hidrógeno, único producto no orgánico de la reacción, no es detectable mediante el empleo del detector de llama, aunque el cálculo de su concentración puede obtenerse a partir del balance de masa de la reacción.

Estos ensayos permitieron comprobar, además, el grado de pureza satisfactorio de los reactivos empleados.

### IV.3. ENSAYOS EN BLANCO

A partir del conocimiento del comportamiento de la columna como elemento eficaz para la separación de los reactivos y productos de la reacción se realizaron experiencias con el equipo, a 400°C y sin catalizador, con una alimentación de 6 % en volumen de tiofeno en hidrógeno, y un caudal, medido en condiciones normales, de 25 cm<sup>3</sup>/min.

El análisis de los efluentes del reactor reveló conversión nula de tiofeno a esta temperatura, es decir que no ocurría reacción sin catalizador.

### IV.4. ANALISIS CUALITATIVO

En primer término se realizaron ensayos exploratorios de actividad a 400°C empleando el catalizador caracterizado en el capítulo anterior.

Estos ensayos permitieron detectar, en primer lugar, componentes livianos con tiempos de retención inferiores al del butano, aunque en concentraciones menores al 1 % (relación de áreas) con respecto a la concentración de los restantes productos encontrados.

La identificación de la mayoría de los compuestos obte-

nidos por reacción del tiofeno con hidrógeno a alta temperatura, se realizó por comparación directa de los tiempos de retención de dichos compuestos con aquellos obtenidos previamente, en las mismas condiciones, mediante inyecciones de componentes puros.

Este análisis reveló la presencia de los productos de la reacción esperados, es decir, butano y las tres olefinas normales.

Se observó, además, la ausencia de posibles intermediarios y subproductos, tales como el butadieno-1,3, isobutano, isobuteno y tetrahidrotiofeno.

Desde el punto de vista operativo estos ensayos permitieron seleccionar las condiciones de atenuación correspondientes al electrómetro del cromatógrafo.

#### IV.5. ANÁLISIS CUANTITATIVO

A partir de los resultados del análisis cualitativo, y de las condiciones cromatográficas seleccionadas para la detección de todos los productos de la reacción, se encaró el análisis cuantitativo empleando la técnica de calibración absoluta.

La curva de calibración de los hidrocarburos de  $C_4$  se realizó con una temperatura de columna de  $40^\circ C$ .

Teniendo en cuenta que para los detectores de ioniza-

ción de llama los factores de respuesta de los butenos y del butano son prácticamente iguales (9), la curva de área vs. moles inyectados se realizó empleando uno solo de ellos (butano) y verificando luego la curva obtenida mediante inyecciones de los restantes. Se emplearon tomamuestras (rulos) de acero inoxidable de varias capacidades. El volumen de éstos se determinó primero pesándolos vacíos y luego llenos de agua destilada; conociendo la masa y la densidad del agua a la temperatura de trabajo se calculó el volumen de cada tomamuestra utilizado.

Esta calibración se realizó varias veces para cada rulo con el objeto de disminuir el error de la determinación. La conversión del volumen de muestra a moles se realizó suponiendo válida la ley de los gases ideales.

La curva de calibración para el tiofeno se construyó efectuando inyecciones líquidas (mediante el empleo de jeringas) y respetando para cada determinación la siguiente rutina de trabajo:

- a) inyección de un volumen (medido en  $\mu\text{l}$ ) de tiofeno a  $40^{\circ}\text{C}$  (temperatura de columna);
- b) mantenimiento de la temperatura de columna constante durante 11 minutos;
- c) aumento de la temperatura a  $100^{\circ}\text{C}$  con velocidad de calentamiento constante e igual a  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ;

d) detección de la señal del tiofeno; y

e) enfriamiento de la temperatura del horno nuevamente a 40°C.

Esta forma de operar simula las condiciones de análisis durante las experiencias.

Los resultados obtenidos de la calibración se muestran en las Figuras 7 y 8, y los detalles del cálculo y valores experimentales se indican en el Apéndice III.

En la Tabla 3 se exponen las condiciones operativas finales empleadas en este análisis.

Cabe señalar que en las corridas realizadas posteriormente se empleó un volumen de muestreo fijo, de 3,2 cm<sup>3</sup> (considerando el volumen muerto de la llave), evaluando las áreas de los picos obtenidos mediante un registrador electromecánico siguiendo las instrucciones del manual correspondiente.

El error del método de análisis cromatográfico se estimó en un 10 %.

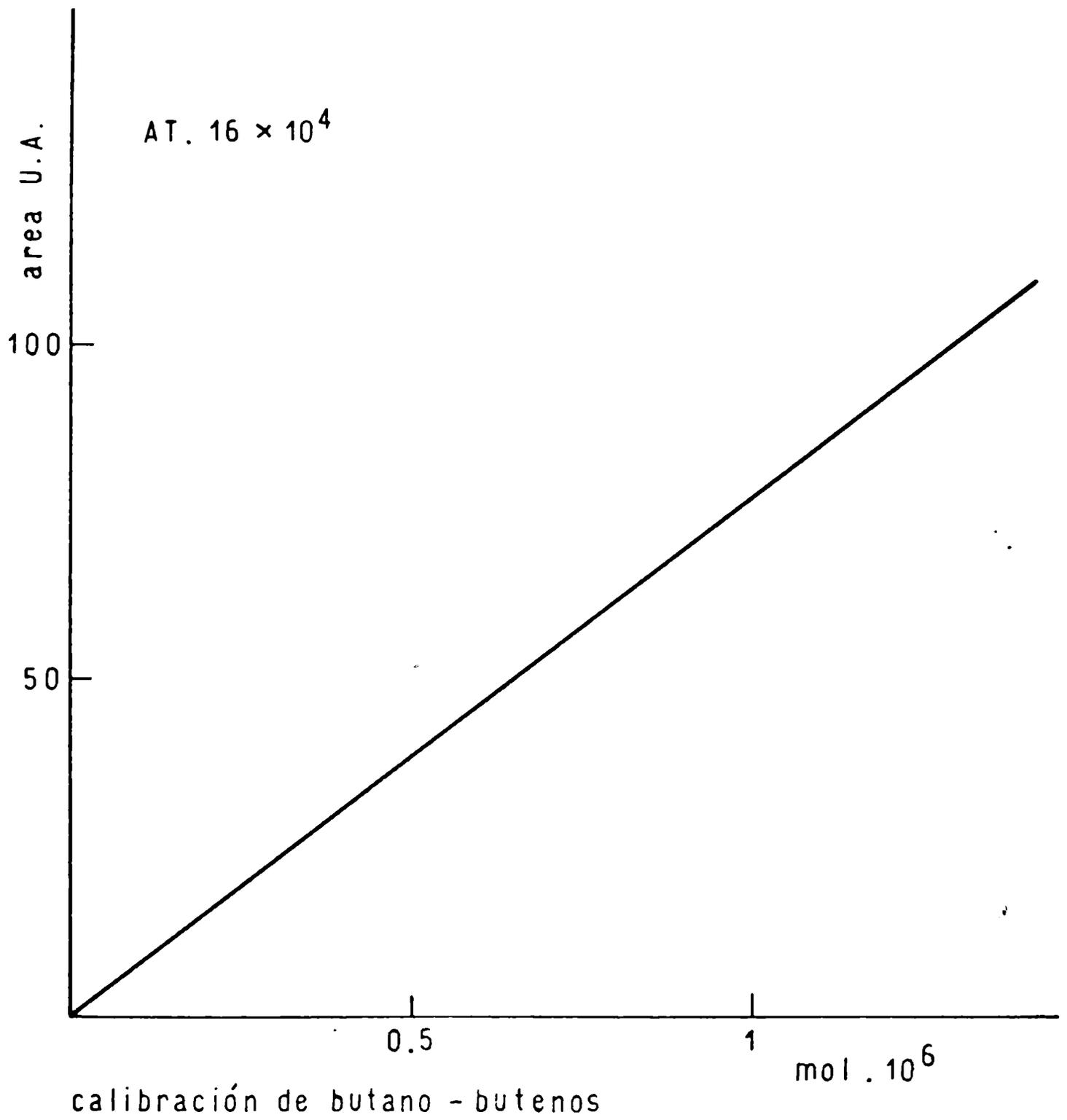


FIGURA 7

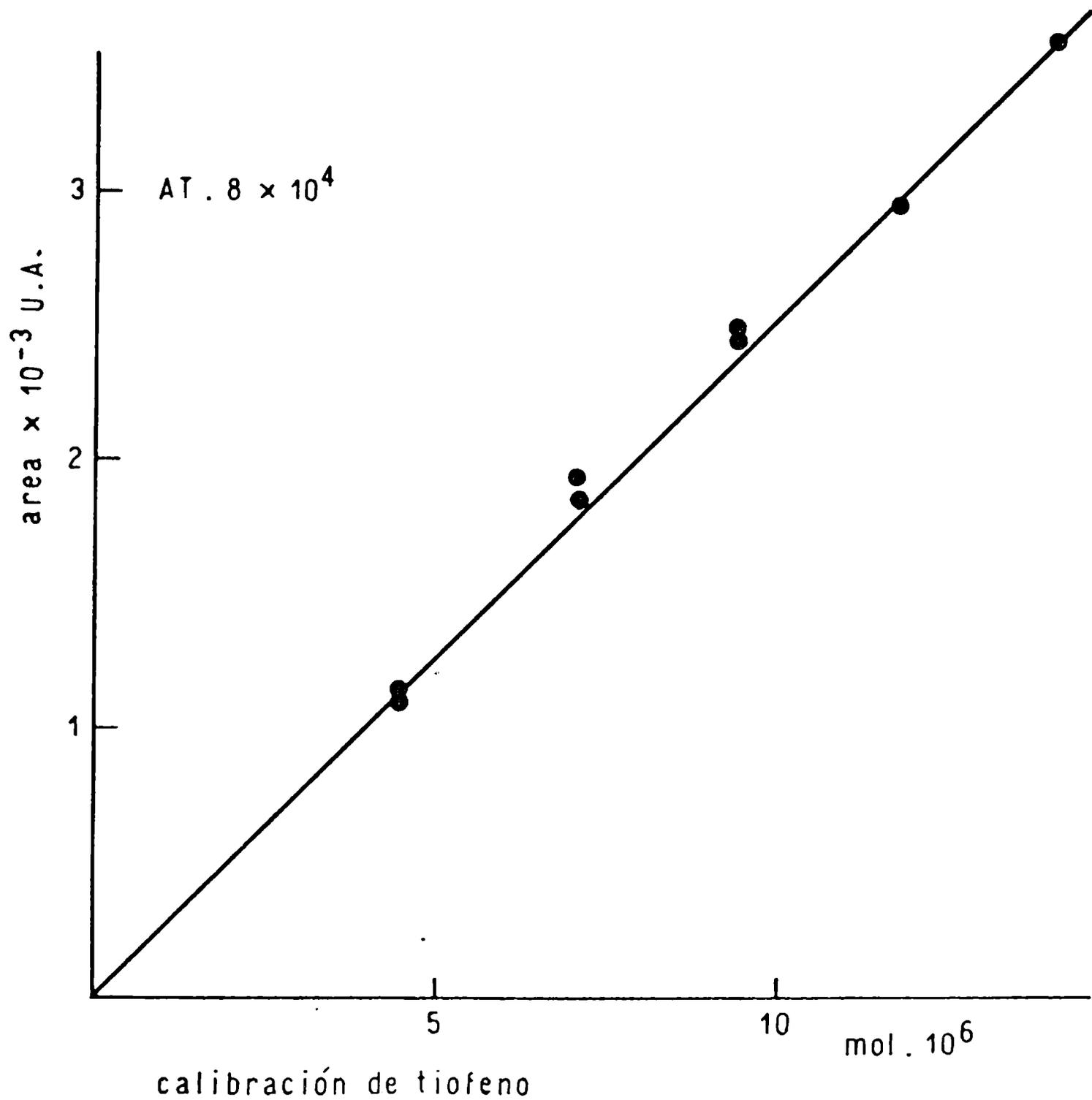


FIGURA 8

## T A B L A 3

### CONDICIONES OPERATIVAS CROMATOGRÁFICAS: ANALISIS CUANTITATIVO

#### Condiciones generales

Presión de aire	1 Kg/cm <sup>2</sup>
Presión de hidrógeno	0,5 Kg/cm <sup>2</sup>
Presión de nitrógeno	0,6 Kg/cm <sup>2</sup> (40°C)
Presión de nitrógeno	0,75 Kg/cm <sup>2</sup> (100°C)
Temperatura de columna	40°C (hidrocarburos de C <sub>4</sub> )
Temperatura de columna	100°C (tiofeno)
Velocidad de calentamiento	20°C/min
Temperatura de muestreo gaseoso	25°C
Temperatura del inyector (líq.)	100°C

#### Condiciones para los componentes

##### Hidrocarburos de C<sub>4</sub>

Atenuación (electrómetro)	1. 10 <sup>3</sup>
Atenuación (Minigrator)	256
PW: (parámetro del Minigrator)	12
SS: (parámetro de Minigrator)	100
Temperatura de muestreo	25°C
Atenuación del electrómetro*	16. 10 <sup>4</sup>

##### Tiofeno

Atenuación del electrómetro*	8. 10 <sup>4</sup>
Temperatura de muestreo	25°C

Columna: de acero, de 5 m de longitud, 5 mm de diámetro interno, rellena con Chromosorb W 80-100 impregnado con fosfato de tricresilo al 30 %.

Volumen de muestreo: (corridas cinéticas y de activación) 3,2 cm<sup>3</sup>

(\*): sin el empleo del Minigrator.

## V. PARTE EXPERIMENTAL II

### V.1. EFFECTO DE LOS PROCESOS FISICOS SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCION OBSERVADA

#### V.1.1. Introducción

Considerando que uno de los objetivos principales de este trabajo es encontrar una expresión cinética, si se desea que la misma no tenga en cuenta parámetros difusionales, y que la etapa controlante de la velocidad de la reacción sea la de adsorción, desorción o reacción química sobre los sitios activos de catalizador, es necesario hallar teóricamente y prácticamente las condiciones operativas que aseguren la ausencia de los siguientes fenómenos:

- a) gradientes de materia en la película gaseosa externa y en el interior de las partículas catalíticas, y
- b) gradientes de temperatura en la película que rodea la partícula catalítica y en su interior.

#### V.1.2. Estequiometría y termodinámica de la reacción

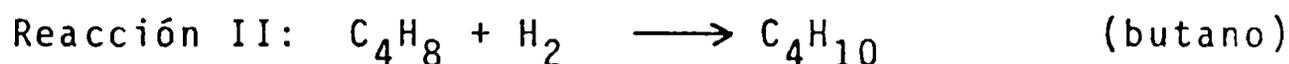
Teniendo en cuenta la necesidad de trabajar en condiciones isotérmicas en el lecho de catalizador se consideró, en pri-

mer término, el aspecto termodinámico de la reacción, es decir, el calor generado por la misma, cuyo valor permitió establecer las condiciones que aseguraran la ausencia de gradientes térmicos en el lecho catalítico.

#### V.1.2.1. Cálculo del calor generado por la reacción

Las reacciones de hidrodesulfurado son de carácter exotérmico.

Para la hidrogenólisis de tiofeno puede postularse el siguiente esquema de ecuaciones:



El cálculo del calor generado por ambas reacciones puede realizarse a partir de los parámetros termodinámicos de los respectivos compuestos.

Dichos parámetros, obtenidos de la literatura (45, 49), se exponen en la Tabla 4.

Para el caso de realizar medidas a varias temperaturas es necesario considerar, además, la variación del calor de reacción con la temperatura.

# T A B L A 4

## PROPIEDADES TERMODINAMICAS

Compuesto	$\Delta H_f$ (Kcal/mol)	$\Delta F_f$ (Kcal/mol)	$\Delta S_f$ (cal/mol °K)
tiofeno	27,5	30,12	66,66
buteno-1	0,28	17,22	73,48
c-buteno	-1,36	15,74	71,90
t-buteno	-2,40	15,05	70,90
butano	-29,81	-3,75	74,10
hidrógeno	0,0	0,0	31,21
sulfuro de hidrógeno	-4,81	-7,89	49,10
butadieno-1,3	26,33	36,01	66,62

En el Apéndice I se expone el detalle del cálculo del calor de la reacción a 425°C, considerando reacción irreversible y conversión completa de un mol de tiofeno en butano.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

$$\text{Reacción I: } \Delta H = - 36,94 \text{ Kcal/mol}$$

$$\text{Reacción II: } \Delta H = - 29,55 \text{ Kcal/mol}$$

que demuestran que ambas reacciones son fuertemente exotérmicas.

No obstante, si en las condiciones de trabajo la reacción II (hidrogenación de butenos) ocurre en muy baja proporción respecto de la reacción I (este fenómeno se comprobó luego experimentalmente), y además, las conversiones de tiofeno se mantienen por debajo del 20 %, el valor máximo del calor de reacción no supera las 8 Kcal.

### V.1.3. Transporte externo

Las expresiones cinéticas contienen variables independientes cuyo error es despreciable, pues sus valores se pueden medir con gran exactitud. Las presiones parciales de los reactivos y productos que intervienen en la reacción se miden en el seno de la fase gaseosa que rodea la partícula del catalizador. La ausencia de gradientes de concentración entre el seno de esa fase gaseosa y la superficie del catalizador asegura que los valores medidos corresponden a los valores reales en la superficie del catalizador. Puesto que el gas se encuentra en movimiento, existe una transferencia de materia y calor por convección definida por coeficientes de transferencia que dependen de las propiedades físicas del fluido así como del estado fluidodinámico del conjunto.

Si no se asegura la ausencia de gradientes de concentración y temperatura se pueden presentar las siguientes situaciones:

- a) Existencia de gradientes de concentración. En este caso la concentración de reactivos es menor a la que prevalece en el seno de la fase gaseosa y por lo tanto la velocidad de reacción es más baja que la correspondiente a la concentración de reactantes en el fluido.

b) Existencia de gradientes de temperatura. En este caso se presentan, con el mismo tipo de razonamiento, dos situaciones según que la reacción sea exotérmica o endotérmica.

Una velocidad de reacción observada mayor corresponderá a una reacción exotérmica. La velocidad de reacción, en cambio, será menor si la reacción es endotérmica.

Por estos motivos es necesario evaluar cuantitativamente la magnitud de estos dos efectos de transporte externo.

#### V.1.3.1. Transferencia de materia

En estado estacionario la velocidad de reacción puede expresarse en términos de la velocidad de difusión del gas como (55)

$$r_T = K_m a_m (C_b - C_s) \quad (V.1)$$

en la cual  $r_T$  es la velocidad de desaparición de tiofeno (en moles/g catal seg),  $K_m$  (en cm/seg) es el coeficiente de transferencia de masa,  $a_m$  es el área de la superficie externa de la partícula catalítica por unidad de masa del gránulo,  $C_b$  es la concentración de tiofeno en el seno del gas y  $C_s$  es la concentración de tiofeno superficial.

Una diferencia de concentraciones despreciable entre el seno del fluido y la superficie catalítica, evaluada a partir de datos experimentales, permitirá asegurar control químico de la reacción, al menos en la superficie de la partícula de catalizador.

Los valores experimentales propuestos y los detalles del cálculo se exponen en el Apéndice IV.

La diferencia de concentraciones obtenida para una composición de 8 % de tiofeno en hidrógeno, a 425°C, fue la siguiente:

$$(C_b - C_s) = 5,32 \cdot 10^{-10} \text{ g mol/cm}^3$$

Como  $C_b$ , en estas condiciones, es de  $0,14 \cdot 10^{-5} \text{ g mol/cm}^3$  puede observarse que la concentración de tiofeno en la superficie,  $C_s$ , es inferior a dicho valor en un 0,3 %, permitiendo efectuar los cálculos tomando el valor de la concentración de tiofeno en el seno de la fase gaseosa como representativo del valor correspondiente al de la superficie.

Experimentalmente la ausencia de problemas difusionales externos se comprobó efectuando corridas a la misma temperatura (400°C), con la misma velocidad espacial y empleando dos masas diferentes de catalizador (100 y 200 mg). La velocidad de reacción observada fue aproximadamente la misma en ambos casos.

### V.1.3.2. Transferencia de energía

La transferencia de calor entre un fluido y una partícula, en un lecho fijo, se verifica por la misma combinación de procesos moleculares y de convección que describen la transferencia de materia.

Los datos experimentales para transferencia de calor en tubos pueden correlacionarse por medio de una expresión análoga a la ecuación que define  $J_D$  (Apéndice IV). Por lo tanto, la correlación para la transferencia de calor es

$$J_H = \frac{h (C_{p_m} v_m)^{2/3}}{G' C_{p_m} K} = f (Re) \quad (V.2)$$

El coeficiente de transferencia de calor,  $h$ , se define en términos de la diferencia de temperaturas entre el fluido global,  $T_b$ , y la superficie  $T_s$ , como:

$$Q' = h a_m (T_s - T_b) \quad (V.3)$$

donde  $Q'$  es la velocidad de transferencia de calor del gránulo al fluido por unidad de masa de catalizador.

La relación entre las diferencias de concentración y temperatura entre la superficie y el seno del fluido puede esta-

blecerse combinando las correlaciones para  $K_m$  y  $h$ .

En estado estacionario, el balance de energía requiere que en la partícula de catalizador se cumpla que

$$K_m a_m (C_b - C_s) (-\Delta H) = h a_m (T_s - T_b) \quad (V.4)$$

Reemplazando en la igualdad anterior  $K_m$  y  $h$  por sus valores en función de  $J_D$  y  $J_H$ , se obtiene:

$$(T_s - T_b) = (C_b - C_s) \frac{(-\Delta H)}{C_{p_m} d} \left( \frac{C_{p_m} v_m / K}{v_m / d D} \right)^{2/3} J_D / J_H \quad (V.5)$$

Esta expresión puede emplearse para evaluar la diferencia de temperatura a partir de  $(C_b - C_s)$ .

El cociente  $J_D / J_H$  es prácticamente 0,7 para cualquier número de Reynolds y para muchos gases; el número de Lewis, esto es, la relación entre los números de Prandtl y Schmidt, es aproximadamente 1.

Por lo tanto, para la mayoría de los gases la expresión anterior se reduce a

$$(T_s - T_b) = 0,7 \frac{(-\Delta H)}{C_{p_m} d} (C_b - C_s) \quad (V.6)$$

Reemplazando los términos de la ecuación anterior por sus valores (ver Apéndices II y IV), se obtiene una diferencia

$$(T_s - T_b) = 0,025^{\circ}\text{C (a } 425^{\circ}\text{C)}$$

Este valor permite efectuar los cálculos tomando como temperatura real de la reacción química la que reina en el seno de la masa gaseosa.

Experimentalmente la ausencia de gradientes térmicos se comprobó en numerosas oportunidades de la siguiente forma:

Alimentando el reactor con una mezcla gaseosa conteniendo hasta un máximo de 8 % molar de tiofeno en hidrógeno, y operando en todo el rango de temperaturas (323-425°C), cualquier variación de caudal no afectó la constancia de la lectura de la temperatura de reacción medida por la termocupla colocada en el centro del lecho de catalizador.

Este hecho implica que:

- aún para caudales nulos (ausencia de disipación de calor por convección forzada) existe una transferencia óptima de calor entre el lecho catalítico y el baño de arena fluidizada circundante que anula el efecto del calor generado por la reacción;
- con caudales de hasta  $85,7 \text{ cm}^3/\text{min}$  (NTP) los gases alcanzan la temperatura de reacción antes de entrar en contacto con el catalizador.

#### V.1.4. Transporte interno

##### V.1.4.1. Transferencia de materia

En los catalizadores porosos, tanto la reacción química como las transferencias de calor y materia se verifican en el interior de la partícula catalítica.

El análisis de esta situación exige considerar simultáneamente las etapas físicas y químicas.

No obstante, los efectos internos solamente influyen sobre la velocidad total en forma significativa cuando las partículas de catalizador son relativamente grandes.

Cuando aparecen gradientes de concentración en el interior de una pastilla o gránulo catalítico se hace necesario introducir estos efectos difusionales en la expresión cinética a través del factor de efectividad.

Entonces, la ecuación cinética toma la forma

$$r = k f(c) \eta \quad (V.7)$$

donde  $k$  es la constante específica de velocidad,  $f(c)$  es la funcionalidad de  $r$  con las concentraciones de reactivos y productos y  $\eta$  es el factor de efectividad.

Dicho factor es función del módulo de Thiele ( $\phi$ ) en el cual se relacionan los factores cinéticos, difusionales y geométricos.

Teniendo en cuenta que el tamaño de partícula tiene incidencia directa sobre el módulo de Thiele, y por lo tanto sobre  $\eta$ , la magnitud de los efectos difusionales pudo evaluarse mediante una sencilla experiencia.

Se realizaron corridas con partículas de catalizador de distinto tamaño promedio (fracciones 60-80, 80-120 y 120-140 mesh) y con una alimentación de 6 % molar de tiofeno en hidrógeno.

Los resultados revelaron que, a la máxima temperatura de trabajo, es decir en las condiciones más desfavorables, no había diferencia de conversión entre las fracciones 80-120 y 120-140 mesh. Este hecho implica la ausencia de gradientes internos de materia.

Este ensayo permitió, además, seleccionar el tamaño de partícula de catalizador para la determinación de las experiencias posteriores.

#### V.1.4.2. Transferencia de energía

La ausencia de gradientes térmicos en el interior del catalizador se determinó aplicando el criterio desarrollado por Anderson (1).

Dicho criterio establece que la velocidad media en la partícula catalítica difiere en menos del 1 % con respecto a la velocidad en la superficie de la misma cuando se cumple que

$$E_a r (-\Delta H) r_p^2 / k_{ef} R_g T^2 \leq 0,15 \quad (V.8)$$

en la cual  $E_a$  es la energía de activación,  $r$  es la velocidad de reacción (en moles/seg vol. lecho),  $\Delta H$  es el calor de reacción,  $k_{ef}$  es la conductividad térmica efectiva de la partícula catalítica,  $R_g$  es la constante de los gases,  $T$  la temperatura absoluta y  $r_p$  el radio de la partícula.

El valor de  $k_{ef}$  puede tomarse como el valor de conductividad del fluido en las condiciones de la experiencia, es decir, el valor mínimo (ver Apéndice II):

La temperatura se fijó en el valor máximo ( $425^\circ\text{C}$ ), para situarse en la condición más desfavorable, y el tamaño de partícula se tomó igual a 0,114 mm, correspondiente al valor obtenido que asegura ausencia de control difusional interno.

Se eligió como valor aproximado del calor de reacción el obtenido en el apartado V.1.2.1.;  $r$  es el mismo valor que en ocasión del cálculo de control difusional en la capa límite y para  $E_a$  se tomó el valor máximo disponible de literatura, o sea aproximadamente 25 Kcal/mol (44).

Al reemplazar los términos por sus valores se obtuvo:

$$\frac{25 \cdot 10^3 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}} \cdot 8,7 \cdot 10^{-6} \frac{\text{gmol}}{\text{g catal. seg}} \cdot 1,1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot (-10 \cdot 10^3) \frac{\text{cal}}{\text{gmol}} \cdot \left(\frac{0,0114}{2}\right)^2 \text{cm}^2}{0,49 \cdot 10^3 \frac{\text{cal}}{\text{cm seg } ^\circ\text{C}} \cdot 1,987 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}} \cdot (698)^2 \text{ } ^\circ\text{K}^2}$$

$$= 1,6 \times 10^{-4} \ll 0,15$$

## V.2. ACTIVACION DEL CATALIZADOR: PRESULFURACION

El catalizador fresco, tal como se carga en el reactor, está constituido por una mezcla calcinada de óxidos de cobalto y molibdeno soportados sobre  $\gamma$ -alúmina que deben someterse a un tratamiento previo de reducción-sulfuración que los transforma en una mezcla compleja de óxidos y sulfuros soportados con actividad catalítica en los procesos de hidrodesulfuración.

En este trabajo se adoptaron tres técnicas diferentes de pretratamiento con el objeto de hallar el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario con respecto a la actividad, analizando comparativamente el nivel alcanzado correspondiente a cada estado.

En todos los casos se emplearon 70 mg de catalizador, sin ningún tratamiento previo, con un tamaño de partícula correspondiente a la fracción 120-140 mesh.

En primer término el pretratamiento se realizó a 400°C, con hidrógeno, a un caudal (medido a 25°C) de 85,7 cm<sup>3</sup>/min, durante 2 horas, alimentando a continuación una mezcla con 5,5 % molar de tiofeno en hidrógeno hasta alcanzar actividad constante.

Los dos tratamientos siguientes se realizaron a 425°C y con las siguientes composiciones de alimentación:

- a) alimentación de una mezcla de H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>, con 11 % v/v de sulfuro de hidrógeno, durante 6 horas, a un caudal de 92,3 cm<sup>3</sup>/min y posterior alimentación de una mezcla de H<sub>2</sub>-tiofeno (6 % de tiofeno), con un caudal de 85,7 cm<sup>3</sup>/min hasta alcanzar actividad constante;
- b) alimentación de una mezcla de H<sub>2</sub>-tiofeno (5,5 % molar de tiofeno), con un caudal de 85,7 cm<sup>3</sup>/min hasta alcanzar actividad constante.

Los resultados experimentales se exponen en la Tabla 5. Como puede observarse en las Figuras 9 y 10, en las cuales se representan los valores de actividad (expresada como velocidad de desaparición de tiofeno) en función del tiempo de corrida de las mezclas de hidrógeno-tiofeno, el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario de actividad resultó considerablemente me-

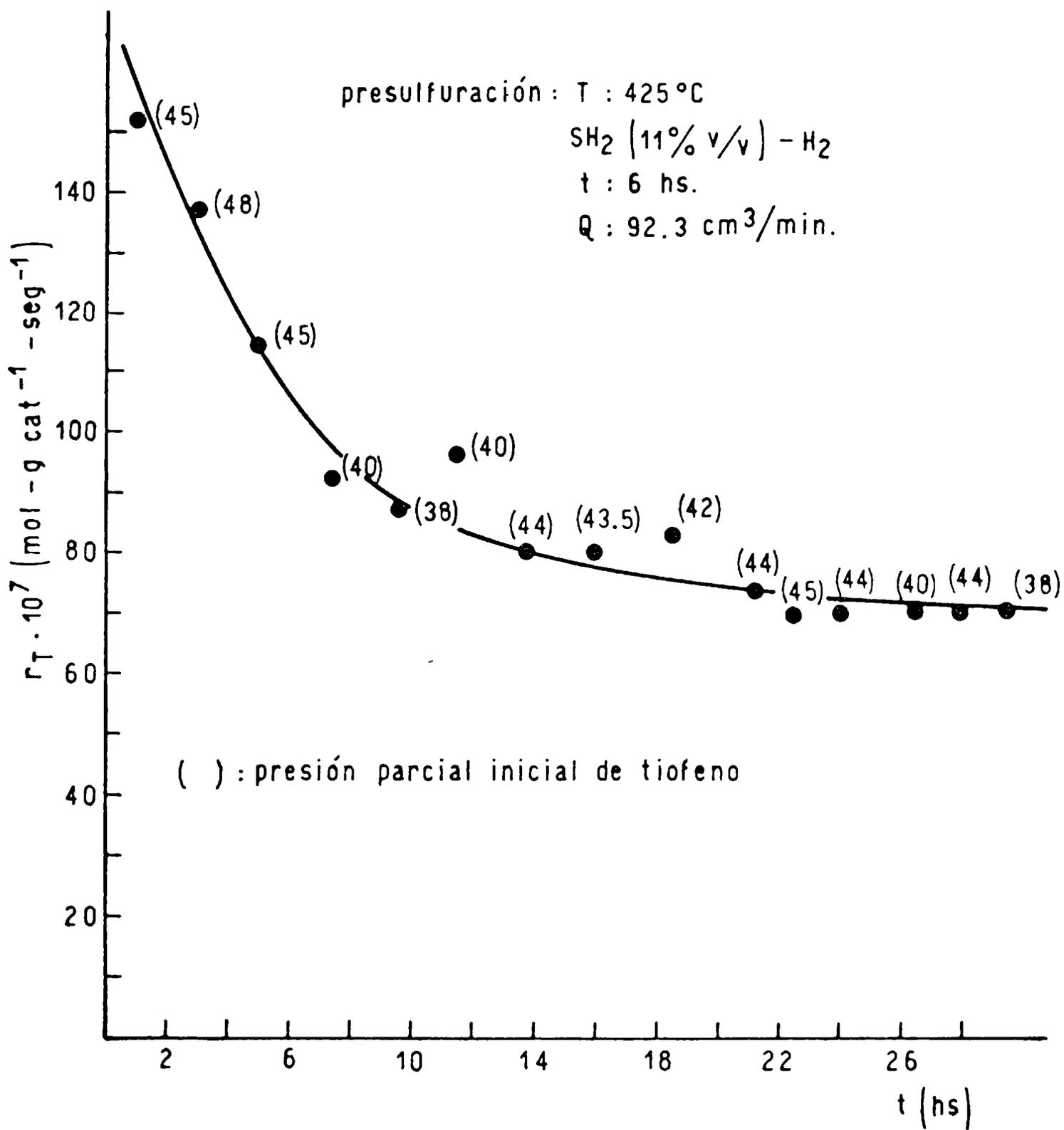


FIGURA 9

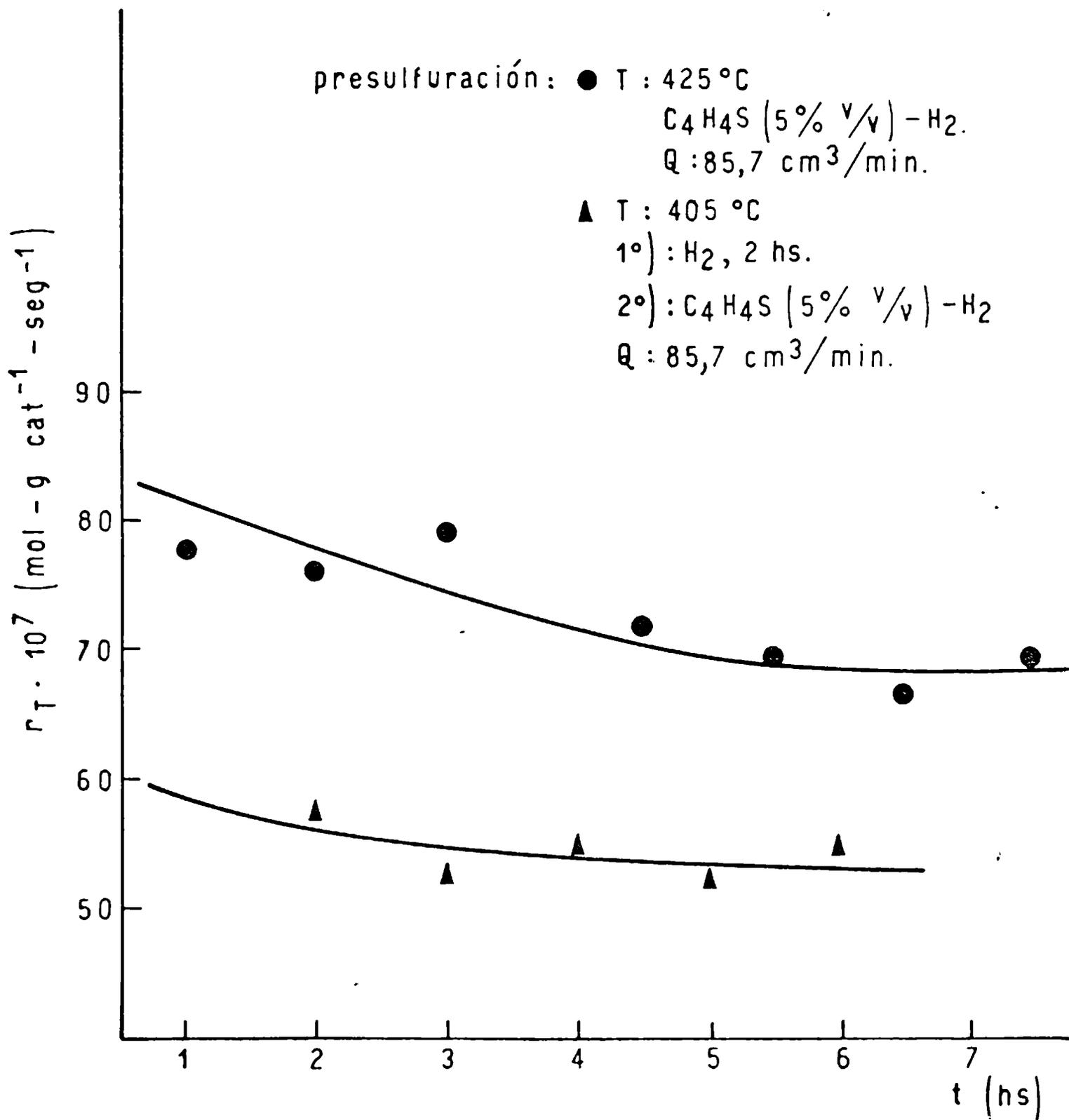


FIGURA 10

nor para los pretratamientos con hidrógeno y mezclas de hidrógeno-tiofeno (2-3 horas).

En el caso del tratamiento con sulfuro de hidrógeno en la alimentación del reactor, la actividad inicial de hidrogenólisis resultó prácticamente el doble de la obtenida al alcanzar el estado estacionario, disminuyendo paulatinamente durante las 20 horas siguientes al tratamiento con  $H_2S$ .

Por otra parte, el nivel de actividad final alcanzado en los tres procedimientos, extrapolados a la misma temperatura y composición de alimentación, resultó prácticamente el mismo.

Además, se observó que el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario de actividad a altas temperaturas (por encima de  $400^{\circ}C$ ) era menor que el tiempo requerido a las temperaturas más bajas utilizadas en este trabajo.

En consecuencia, a partir de estos resultados se elaboró la siguiente técnica para la obtención de los datos cinéticos experimentales:

- 1) calentamiento del baño de arena fluidizada hasta la temperatura de  $425^{\circ}C$ , manteniendo constantes el caudal y la composición de los reactivos (hidrógeno y tiofeno);
- 2) obtención de valores experimentales de velocidad de reacción a dicha temperatura, con intervalos de aproximadamente una hora, hasta constancia de actividad entre datos sucesivos;

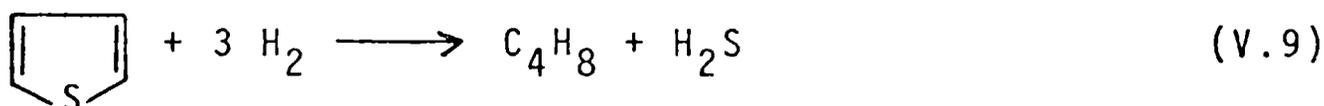
- 3) disminución de la temperatura del baño de arena al valor de temperatura de reacción deseada y obtención de datos de actividad hasta constancia de actividad entre valores sucesivos;
- 4) modificación de la composición de la alimentación (inyección de gas inerte o sulfuro de hidrógeno) y obtención de valores de actividad hasta constancia entre valores sucesivos.

Esta forma de operar permitió controlar el comportamiento del catalizador durante largos períodos de tiempo verificando las eventuales pérdidas de actividad.

Además, permitió disponer de un nivel de actividad de referencia (puntos testigos a 425°C), indispensable para la obtención de valores reproducibles en un sistema caracterizado por su inestabilidad.

### V.3. CAMBIO DEL CAUDAL VOLUMETRICO

La reacción que, de acuerdo con los resultados experimentales, ocurre en mayor proporción es la siguiente:



o sea que cuatro moles de reactivos producen dos moles de producto cuando la reacción es completa.

A presión constante esta variación de número de moles ocasiona un cambio de volumen y, por lo tanto, el caudal volumétrico de gases a la entrada del reactor es distinto al caudal de salida.

Esta variación del caudal molar puede ser expresada como:

$$F \text{ salida} = F \text{ entrada} (1 + \psi) \quad (\text{V.10})$$

donde  $\psi$  es el factor de corrección que se debe evaluar pues el tiempo de residencia, que es función del caudal molar  $F$ , aparece en la expresión cinética.

El factor  $\psi$  de corrección se puede definir como (3)

$$\psi = X \cdot x \cdot \Delta n / \alpha \quad (\text{V.11})$$

donde  $X$  es la conversión observada,  $\Delta n$  es el cambio de número de moles de la reacción considerada y  $x$  y  $\alpha$  son la fracción molar y el coeficiente estequiométrico de cualquiera de los reactivos considerados.

Para nuestro caso, y tomando el tiofeno como componente de referencia, para una conversión máxima esperada de 0,20 y una

fracción molar máxima de 0,08, que es la situación más desfavorable, se tiene

$$\psi = \frac{0,20 \cdot 0,08 \cdot (-2)}{1} = -0,032$$

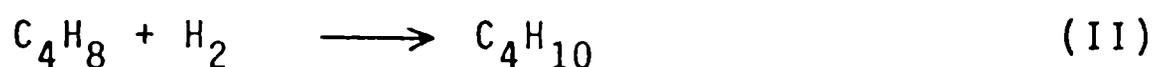
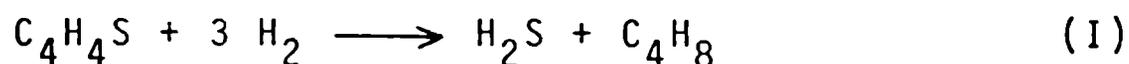
El resultado obtenido indica que el término correctivo puede despreciarse ya que el error que se comete al hacerlo es sólo del 3 %, menor incluso que el error experimental estimado en un 10 %.

En consecuencia es válido suponer  $F_s = F_e$  y calcular la conversión a partir de las concentraciones de reactivos y productos.

#### V.4. DETERMINACIONES CINÉTICAS

##### V.4.1. Cálculo de la conversión

La hidrogenólisis de tiofeno puede ser representada nuevamente mediante las siguientes ecuaciones:



El detector de ionización de llama permite analizar compuestos hidrocarbonados, de manera que observando la estequiometría de las reacciones anteriores, en un muestreo de los efluentes del reactor, a partir de la suma de las áreas (expresadas en moles) de los picos cromatográficos de los hidrocarburos de C<sub>4</sub>, y del área de la señal del tiofeno sin reaccionar, la conversión de este último reactivo puede calcularse mediante la expresión:

$$X_T = (mT + mHC) - mT/mHC + mT = \frac{mHC}{\Sigma m} \quad (V.12)$$

en la cual mT es el número de moles de tiofeno sin reaccionar, mHC el número de moles de butano y butenos producidos por la reacción y  $\Sigma m$  la sumatoria de ambos.

#### V.4.2. Cálculo de la velocidad de reacción observada

Empleando un reactor tubular con las características señaladas en el apartado III.1.5., y habiendo comprobado que el mismo se comporta isotéricamente, el estudio cinético puede encararse por el método diferencial.

La ecuación de diseño para un reactor tubular continuo, en estado estacionario, con flujo de pistón es:

$$F_{T0} dX_T = -r_T dV \quad (V.13)$$

cuya forma integrada

$$\int_{X_{T0}}^{X_T} \frac{d X_T}{-r_T} = V/F_{T0} \quad (V.14)$$

cuando las conversiones tienden a ser pequeñas conduce a

$$-r_T = \Delta X_T \cdot F_{T0}/V \quad \begin{array}{l} \text{(moles convertidos por} \\ \text{unidad de tiempo y} \\ \text{volumen)} \end{array} \quad (V.15)$$

En este caso  $r_T$  se considera constante a lo largo del reactor y representa un valor promediado para todo el volumen del mismo.

En general, la verdadera ecuación cinética, dada por una expresión de la forma  $r = f(c)$ , no coincide estrictamente con el valor de  $r_T$  (velocidad promedio) ni con la resultante de la composición aritmética promedio.

En consecuencia, cuando se aplica el método diferencial operando con conversiones finitas, se introduce un error sistemático que es función de la conversión y del tipo de ley que regula el proceso.

Massaldi y Maymo (37) desarrollaron la forma que adopta este error sistemático para una serie de modelos cinéticos del tipo de Langmuir-Hinshelwood, concluyendo que el método diferencial puede ser usado para establecer la ecuación de velocidad aún para valores de conversión relativamente altos. Por ejemplo, para una ley del tipo  $r = k C_A C_B$ , el error sistemático es menor del 3 % aún para conversiones de hasta 0,30.

En consecuencia, los valores experimentales de velocidad de desaparición de tiofeno se obtuvieron aplicando la fórmula

$$r_T = X_T F_V x/m \quad (V.16)$$

en la cual  $X_T$  es la conversión de tiofeno,  $F_V$  el caudal molar,  $x$  la fracción molar de tiofeno en la alimentación y  $m$ , la masa de catalizador. En esta fórmula  $F_V$  y  $m$  son las variables que se fijaron para obtener un rango de valores de  $X$  cuyo límite superior no fuese mayor de 0,20 en las condiciones más desfavorables de temperatura y concentración de tiofeno.

$F_V$  está relacionado directamente con el caudal volumétrico  $Q$  ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ), medido en condiciones normales, y que se fijó en  $85,7 \text{ cm}^3/\text{min}$  para una masa de catalizador de 70 mg.

Finalmente, en la fórmula anterior, la fracción molar de tiofeno,  $x$ , puede calcularse a partir de la suma de  $m_T$  y  $m_{HC}$  (definidos en V.4.1.), la temperatura y el volumen de muestreo empleado en las experiencias (ver Tabla 3).

## VI. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Considerando que el objetivo principal de este trabajo es encontrar valores para los parámetros cinéticos de la reacción química en estudio, es decir, obtener un modelo cinético que ajuste lo mejor posible los datos experimentales, se realizaron corridas a 323, 372, 405 y 425°C, bajo condiciones de presión atmosférica, con presiones parciales de tiofeno comprendidas entre 10 y 70 torr, presiones parciales de hidrógeno comprendidas entre 350 y 750 torr y presiones parciales de sulfuro de hidrógeno de hasta 95 torr.

La variación sustancial de la presión de hidrógeno se logró alimentando un gas inerte, en este caso nitrógeno, conjuntamente con la mezcla de reactivos.

Como productos primarios de la hidrogenólisis de tiofeno se detectaron butano, buteno-1, trans-buteno y cis-buteno.

Como productos secundarios se detectaron en todo el rango de condiciones operativas pequeñas cantidades de hidrocarburos livianos cuya concentración no se tuvo en cuenta en el análisis cinético.

No se observaron, en cambio, productos tales como el butadieno-1,3, isobutileno o tetrahidrotiofeno.

La cantidad de butano producido por la reacción no superó el 5 % molar con relación al total de hidrocarburos de C<sub>4</sub> pro-

ducidos por la reacción, en todo el rango de las variables operativas. Estos resultados se muestran en el cromatograma típico de la Figura 11.

Los valores correspondientes a las corridas realizadas a las cuatro temperaturas se listan en la Tabla 6. En dicha tabla los valores de velocidad de reacción,  $r_T$ , se obtuvieron aplicando la fórmula definida en el apartado V.4.2.

### VI.1. VELOCIDAD DE HIDROGENOLISIS DE TIOFENO

En la Figura 12 se representan los valores obtenidos de velocidad de desaparición de tiofeno en función de la presión parcial inicial de tiofeno a las cuatro temperaturas ensayadas.

Las curvas que conectan los datos de velocidad obtenidos sin sulfuro de hidrógeno en la alimentación al reactor aumentan gradualmente con la presión parcial de tiofeno, mostrando el efecto inhibitor de los reactivos y productos sobre dicha velocidad.

Los valores correspondientes a las corridas realizadas con sulfuro de hidrógeno en la alimentación, indicados numéricamente en la Figura 12, caen en todos los casos por debajo de los datos obtenidos sin sulfuro de hidrógeno en la alimentación.

El efecto de inhibición se hace más notable a 323°C, tendiendo los valores de velocidad a un valor máximo con el aumento de la presión parcial de tiofeno.

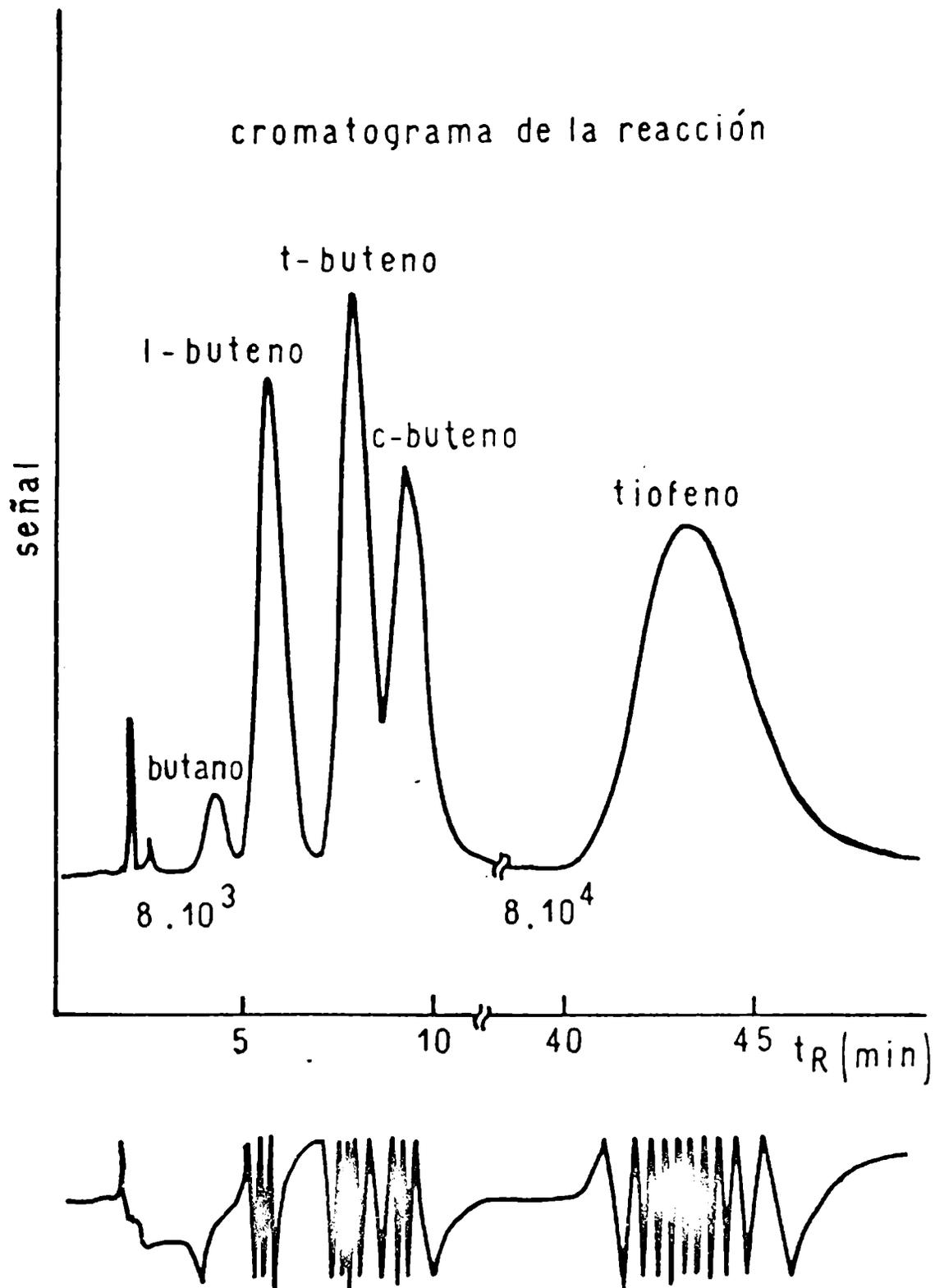


FIGURA 11

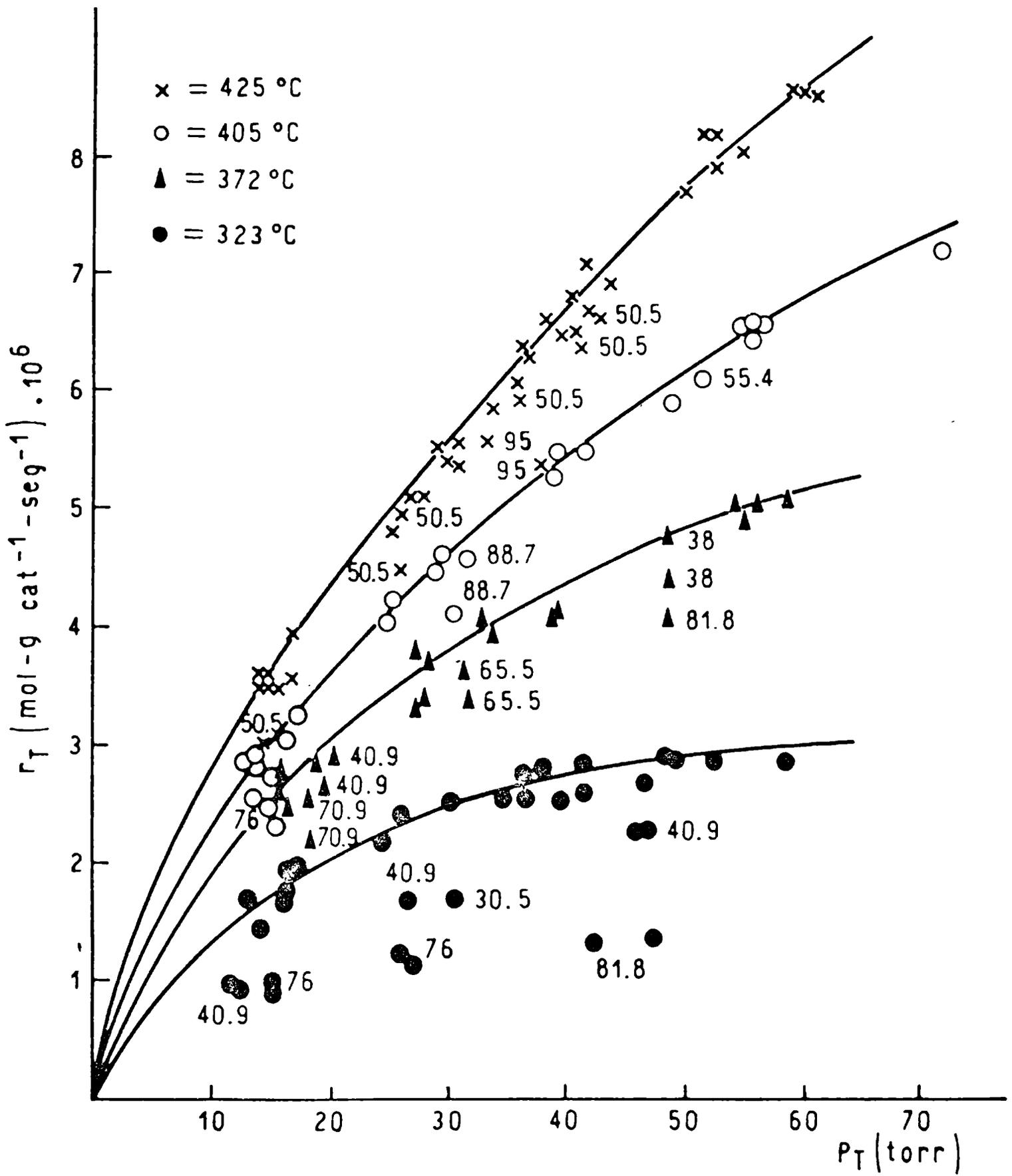


FIGURA 12

Los valores experimentales de velocidad de reacción fueron correlacionados con varios tipos de modelos cinéticos de Langmuir-Hinshelwood.

En la Tabla 8 se representan algunas de las formas que adoptan los modelos cinéticos propuestos para la hidrogenólisis de tiofeno considerando a la reacción superficial como etapa lenta del proceso.

En las ecuaciones postuladas en la Tabla 8 los principales factores que afectan sus formulaciones son los siguientes:

- a) el número y tipo de sitios para la adsorción de reactivos y productos;
- b) la adsorción molecular o disociativa del hidrógeno, y
- c) la competencia en la adsorción de los diferentes reactivos y productos.

Si se considera a la adsorción de los reactivos como etapa lenta de proceso, las ecuaciones cinéticas adoptan las siguientes formas generales:

Control por adsorción de tiofeno:

$$\frac{k (P_T - K' P_B P_S / P_H)}{(1 + K_H P_H + K_S P_S + K_B P_B + K'' P_B P_S / P_H)} \quad (\text{VI.1})$$

# T A B L A 8

## ECUACIONES CINETICAS

### VELOCIDAD DE HIDROGENOLISIS DE TIOFENO

### SUPOSICION IMPLICITA

1. 
$$\frac{k P_T P_H}{(1 + K_T P_T + K_S P_S + K_H P_H + K_B P_B)^2}$$

un sitio activo homogéneo; adsorción competitiva de tiofeno, sulfuro de hidrógeno, hidrógeno (molecularmente adsorbido) y butenos.

2. 
$$\frac{k P_T P_H}{(1 + K_T P_T + K_S P_S + K_H P_H)^2}$$

idem, pero con adsorción débil de tenos.

3. 
$$\frac{k P_T P_H}{(1 + K_T P_T + K_S P_S)^2}$$

idem, con adsorción débil de buteno e hidrógeno.

4. 
$$\frac{k P_T P_H}{(1 + K_T P_T + K_S P_S) (1 + K_H P_H)}$$

dos sitios diferentes de adsorción: para el tiofeno y sulfuro de hidrógeno no sobre un sitio e hidrógeno en el restante (adsorción molecular); adsorción débil de butenos.

# T A B L A 8

(Continuación)

VELOCIDAD DE HIDROGENOLISIS  
DE TIOFENO

SUPOSICION IMPLICITA

$$5. \frac{k P_T \sqrt{P_H}}{(1 + K_T P_T + K_S P_S) (1 + \sqrt{K_H P_H})}$$

idem, pero con adsorción disociativa de hidrógeno.

$$6. \frac{k P_T \sqrt{P_H}}{(1 + K_T P_T + K_S P_S + \sqrt{K_H P_H})^2}$$

un solo tipo de sitio de adsorción; adsorción competitiva de tiofeno, sulfuro de hidrógeno e hidrógeno (con adsorción disociativa).

$$7. \frac{k P_T P_H}{(1 + K_T P_T + K_S P_S + K_H P_H)}$$

un solo tipo de sitio de adsorción; reacción entre el tiofeno adsorbido y el hidrógeno en la fase gaseosa.

$$8. \frac{k P_T P_H}{(1 + K_T P_T + K_S P_S)}$$

idem, con adsorción débil de hidrógeno.

Control por adsorción de hidrógeno molecular:

$$\frac{k (P_H - K' P_B P_S / P_T)}{(1 + K_S P_S + K_B P_B + K_T P_T + K'' P_B P_S / P_T)} \quad (\text{VI.2})$$

Ambas ecuaciones admiten las mismas simplificaciones ejemplificadas en la Tabla 8 si se consideran adsorciones débiles de reactivos y productos.

Las ecuaciones cinéticas que consideran a la desorción de los productos como etapa controlante de la velocidad de reacción adoptan formas equivalentes a aquellas postuladas para la adsorción de los reactivos.

Los datos experimentales fueron ajustados empleando las ecuaciones mencionadas anteriormente mediante el método de Marquardt (35), modificado con el objeto de calcular los límites estadísticos de confianza de cada uno de los parámetros.

La bondad del ajuste global de cada ecuación de velocidad se determinó por la magnitud del valor de la suma minimizada de los cuadrados de las diferencias entre las velocidades observadas y las predichas (por los modelos) para cada punto, y por los límites de confianza respectivos.

El cálculo de las velocidades de reacción predichas por cada modelo se realizó en base a la composición aritmética promedio de cada uno de los reactivos y productos en el volumen del reactor.

Otro criterio adicional de selección aplicado se basó en la consistencia física que debían tener los parámetros calculados.

Dicho criterio establece que:

- a) los valores de las constantes de velocidad y adsorción deben ser positivos;
- b) la representación de Arrhenius debe ser lineal y con pendiente negativa, y
- c) la representación gráfica del logaritmo de cada constante de adsorción en función de la inversa de la temperatura absoluta debe ser lineal y con una pendiente positiva, indicando así el carácter exotérmico del fenómeno físicoquímico asociado.

Cuatro de los modelos resultaron superiores en el ajuste en comparación con los restantes y fueron finalmente seleccionados considerando los valores más bajos de la suma de sus errores y la ausencia de inconsistencias físicas.

Los valores de los parámetros cinéticos de cada modelo, para las cuatro temperaturas, se ilustran en la Tabla 9.

Los cuatro modelos consideran la reacción química superficial como etapa controlante del proceso.

El modelo 1 considera la reacción entre el tiofeno adsorbido y el hidrógeno débilmente adsorbido.

# T A B L A 9

## RESULTADOS DEL ANALISIS CINETICO: VELOCIDAD DE DESAPARICION DE TIOFENO

M O D E L O	TEMPERATURA	k . 10 <sup>9</sup>	K <sub>T</sub> . 10 <sup>2</sup>	K <sub>H</sub> . 10 <sup>4</sup>	K <sub>S</sub> . 10 <sup>3</sup>	SUMA DE ERRORES
1. $\frac{k P_T P_H}{(1 + K_T P_T + K_S P_S)^2}$	323	0,2346 ± 0,0212	1,4222 ± 0,1844	---	5,7890 ± 1,0206	0,822 . 10 <sup>-12</sup>
	372	0,2870 ± 0,0232	0,8830 ± 0,1348	---	0,1313 ± 0,5476	0,149 . 10 <sup>-11</sup>
	405	0,3405 ± 0,0258	0,7164 ± 0,1176	---	0,0182 ± 0,4924	0,215 . 10 <sup>-11</sup>
	425	0,3812 ± 0,0223	0,6017 ± 0,0888	---	0,1067 ± 0,328	0,493 . 10 <sup>-11</sup>
2. $\frac{k P_T P_H}{(1 + K_T P_T + K_S P_S)(1 + K_H P_H)}$	323	0,2945 ± 0,0696	5,2823 ± 1,2978	0,0381 ± 2,1176	23,4849 ± 6,1216	0,888 . 10 <sup>-12</sup>
	372	0,3729 ± 0,0836	2,6273 ± 0,5184	2,5003 ± 3,2042	0,5085 ± 1,4678	0,124 . 10 <sup>-11</sup>
	405	0,4275 ± 0,0758	1,9109 ± 0,3316	2,7416 ± 2,6006	0,2057 ± 1,0342	0,136 . 10 <sup>-11</sup>
	425	0,4367 ± 0,0724	1,6007 ± 0,2974	1,1354 ± 2,0978	0,3270 ± 0,8464	0,494 . 10 <sup>-11</sup>
3. $\frac{k P_T P_H}{(1 + K_T P_T + K_S P_S + K_H P_H)^2}$	323	0,2409 ± 0,0598	1,4450 ± 0,2738	0,1793 ± 1,5814	5,8678 ± 1,2512	0,821 . 10 <sup>-12</sup>
	372	0,3601 ± 0,1011	1,0080 ± 0,2156	1,6574 ± 2,0860	0,2103 ± 0,6000	0,136 . 10 <sup>-11</sup>
	405	0,4200 ± 0,0925	0,7959 ± 0,0152	1,6448 ± 1,6142	0,0572 ± 0,4772	0,155 . 10 <sup>-11</sup>
	425	0,4198 ± 0,0820	0,6428 ± 0,0125	0,6529 ± 1,2999	0,1548 ± 0,3622	0,530 . 10 <sup>-11</sup>
4. $\frac{k P_T P_H}{(1 + K_T P_T + K_S P_S + K_H P_H)}$	323	0,3301 ± 0,1733	5,9749 ± 3,4630	1,6481 ± 7,4584	26,4045 ± 14,9108	0,883 . 10 <sup>-12</sup>
	372	0,4491 ± 0,2070	3,7006 ± 1,8898	5,9996 ± 8,8896	0,7362 ± 2,1086	0,123 . 10 <sup>-11</sup>
	405	0,4905 ± 0,1574	2,5993 ± 0,9778	5,3045 ± 5,9088	0,2996 ± 1,4200	0,136 . 10 <sup>-11</sup>
	425	0,4585 ± 0,1201	1,8193 ± 0,6152	1,9115 ± 3,8170	0,3789 ± 0,9812	0,495 . 10 <sup>-11</sup>

El modelo 2 considera nuevamente la reacción superficial como etapa controlante del proceso, pero los reactivos se adsorben sobre tipos de sitios diferentes. En este caso el tamaño de la molécula de tiofeno podría bloquear sitios vecinos para la adsorción de hidrógeno.

El modelo 3 implica la adsorción competitiva de tiofeno e hidrógeno sobre un mismo tipo de sitio activo.

El modelo 4, que también posee un buen ajuste, considera la reacción entre el tiofeno adsorbido y el hidrógeno en la fase gaseosa.

En este último caso, el hidrógeno, adsorbido sobre el mismo tipo de sitio, no reacciona, sólo lo hace el hidrógeno de la fase gaseosa.

Los modelos que consideran adsorción disociativa del hidrógeno fueron descartados pues sus constantes de adsorción aparecían con valores negativos.

La posibilidad de dos centros activos para la adsorción del tiofeno fue descartada por cuanto todos los modelos que involucraban tal mecanismo poseían un ajuste inferior en comparación con sus equivalentes que consideraban la molécula de tiofeno adsorbida sobre un sitio.

Los cuatro modelos de la Tabla 9 muestran una dependencia lineal de Arrhenius con una pendiente negativa.

Las constantes de adsorción para el sulfuro de hidrógeno,

excepto las correspondientes a 323°C, presentan un alto error debido a los valores muy distintos de cada parámetro en el término de adsorción. Estas constantes de adsorción difieren casi en dos órdenes de magnitud con relación a las constantes de adsorción del tiofeno, justificándose así el error observado. La representación de Van't Hoff, en tal caso, carece de sentido.

La etapa controlante de la velocidad de reacción asociada con los cuatro modelos es la reacción superficial, y la principal diferencia entre ellos es el rol que cumple el hidrógeno en el sistema reaccionante.

En primer lugar, la aparición de un término de adsorción del hidrógeno en el denominador de los modelos 2, 3 y 4 mejora el ajuste estadístico con relación al modelo 1 que no considera tal fenómeno. No obstante, el modelo 4 que considera la reacción entre el tiofeno adsorbido y el hidrógeno en la fase gaseosa representa una situación física difícil de imaginar.

En consecuencia, los modelos 2 y 3 se consideraron, en principio, como representativos, en conjunto, del fenómeno superficial.

Con el objeto de discernir esta situación de competencia entre modelos cuya bondad de ajuste es similar, pero que representan fenómenos fisicoquímicos diferentes, se analizaron las experiencias realizadas a las cuatro temperaturas en donde la presión parcial de cada uno de los reactantes se modificó alternati-

vamente manteniendo constante la presión del restante. Esto se logró, como se ha mencionado anteriormente, alimentando nitrógeno al sistema.

Estas determinaciones se llevaron a cabo, a cada temperatura, en todo el rango de las variables y para dos niveles de presiones parciales mantenidas constantes.

El procedimiento es bien conocido (34) y verifica si dos reactivos compiten por los mismos sitios de adsorción. En el caso de competencia el orden de reacción con respecto a uno de los reactivos debe incrementarse con el aumento de la presión parcial del otro reactivo.

Si se observa un efecto de esta naturaleza para ambos reactantes, el fenómeno dinámico deberá ser descrito por una expresión en la cual ambos reactivos compitan por un mismo sitio activo.

Para verificar el posible incremento del orden de reacción del hidrógeno con el aumento de la presión parcial del tiofeno, se calculó la pendiente que surge de representar gráficamente el logaritmo de  $r_T$  vs. el logaritmo de la presión parcial del hidrógeno ( $P_H$ ), suponiendo una expresión cinética potencial del tipo  $r_T = P_T^m P_H^n$ , para valores constantes (o muy próximos entre sí) de la presión parcial del tiofeno.

El mismo procedimiento se realizó para analizar el posible cambio del orden de reacción del tiofeno.

Los resultados obtenidos a 323°C no permitieron identificar el efecto comentado anteriormente con respecto al hidrógeno, aún cuando se observó una ligera variación del orden de reacción con respecto al tiofeno.

A 372, 405 y 425°C los resultados se exponen a continuación:

Temperatura °C	P <sub>T</sub> constante torr	P <sub>H</sub> constante torr	Orden de reacción del hidrógeno, n	Orden de reacción del tiofeno, m
372	16 ± 1	-	0,67	-
372	47 ± 1	-	1,16	-
372	-	360-410	-	0,30
372	-	700-745	-	0,49
405	15 ± 1	-	0,71	-
405	48 ± 1	-	0,98	-
405	-	350-390	-	0,50
405	-	705-745	-	0,59
425	35 ± 1	-	0,84	-
425	55 ± 2	-	0,97	-
425	-	385-390	-	0,48
425	-	700-745	-	0,64

El efecto a estas temperaturas se observa en forma notoria para ambos reactivos. Las figuras 15 y 16, y 17 y 18 muestran los valores experimentales a 372 y 405°C donde se puede afirmar que se verifica la competencia entre el hidrógeno y el tiofeno por el mismo tipo de sitio activo.

Los resultados obtenidos a 323°C no permiten establecer en forma concluyente la existencia de este efecto.

El hecho que a esta temperatura la adsorción del tiofeno sea muy fuerte y la superficie del catalizador se encuentre casi totalmente cubierta podría afectar la sensibilidad del método aplicado al caso del hidrógeno. La ausencia de un cambio en la energía de activación aparente de la reacción en el intervalo comprendido entre 323 y 425°C estaría indicando la posible falta de sensibilidad del método en lugar, por ejemplo, de un posible cambio de mecanismo. Probablemente a esta temperatura, la existencia de tal efecto sobre los órdenes de reacción pueda establecerse trabajando con presiones parciales de tiofeno muy bajas.

Estos resultados apuntan hacia la validez del modelo 3.

Sin embargo, desde el punto de vista cinético los valores de las constantes de adsorción para el hidrógeno y el tiofeno hace que para los fines prácticos la adsorción del hidrógeno no afecte en forma sensible la velocidad de la reacción.

Las experiencias anteriores se obtuvieron en general a bajas presiones parciales de tiofeno y en ausencia de sulfuro de

hidrógeno en la alimentación. Este hecho puede haber posibilitado la observación del efecto competitivo que a mayores presiones de las especies que contienen azufre hubiese resultado inadvertido. En consecuencia, la información puede llegar a ser de utilidad en lo referente a la identificación del sitio activo o conjunto de sitios activos sobre los cuales ocurre la reacción en función de las condiciones operativas experimentales.

La posibilidad que el hidrógeno y el tiofeno compitan por un mismo tipo de sitio también aparece sugerida por Massoth (39).

Sin embargo, en este trabajo los resultados experimentales y su posterior tratamiento estadístico no permiten diferenciar la bondad del ajuste entre un modelo competitivo o el finalmente adoptado por el autor que considera sitios diferentes de adsorción. El criterio utilizado por este autor para resolver la cuestión es discutible puesto que considera valores de la constante de adsorción del tiofeno en ausencia de reacción comparándolos con los valores obtenidos en experiencias con reacción química, lo que presupondría que la presencia de otras especies en la fase gaseosa no afecta la adsorción del tiofeno.

En resumen, si bien los resultados obtenidos a 323°C plantean una situación dudosa con respecto al cambio del orden de reacción del hidrógeno, y por lo tanto al modo de adsorción de ambos reactivos, los resultados obtenidos a temperaturas más altas,

con una amplitud mayor entre los valores extremos ensayados de las presiones parciales de tiofeno, marcan una definida tendencia hacia el incremento del orden de cada reactivo con el aumento de la presión parcial del restante. Esta situación permite postular, en consecuencia, la ocurrencia de un fenómeno competitivo de adsorción entre el tiofeno y el hidrógeno sobre la superficie catalítica, aunque la adsorción de este ultimo reactivo debe considerarse débil en relación con la fuerza del enlace superficial del tiofeno.

Definitivamente, de acuerdo con los resultados expuestos, el modelo 3 de reacción superficial en el cual el hidrógeno y el tiofeno compiten por el mismo tipo de sitio de adsorción representa la expresión de velocidad de reacción más apropiada.

## NOTA DE REFERENCIA DE LAS FIGURAS 13 A 20

En las figuras 13 a 20 se ha representado la velocidad de desaparición de tiofeno en función de las presiones parciales de cada uno de los reactivos para las cuatro temperaturas.

En las figuras 13, 15, 17 y 19 se muestra el efecto de la variación de  $r_T$  con la presión parcial del hidrógeno paramétricamente con la presión parcial del tiofeno, expresada numéricamente en torr.

En las figuras 14, 16, 18 y 20 se ha graficado la variación de  $r_T$  con la presión parcial del tiofeno paramétricamente con la presión parcial del hidrógeno, expresada en las mismas unidades.

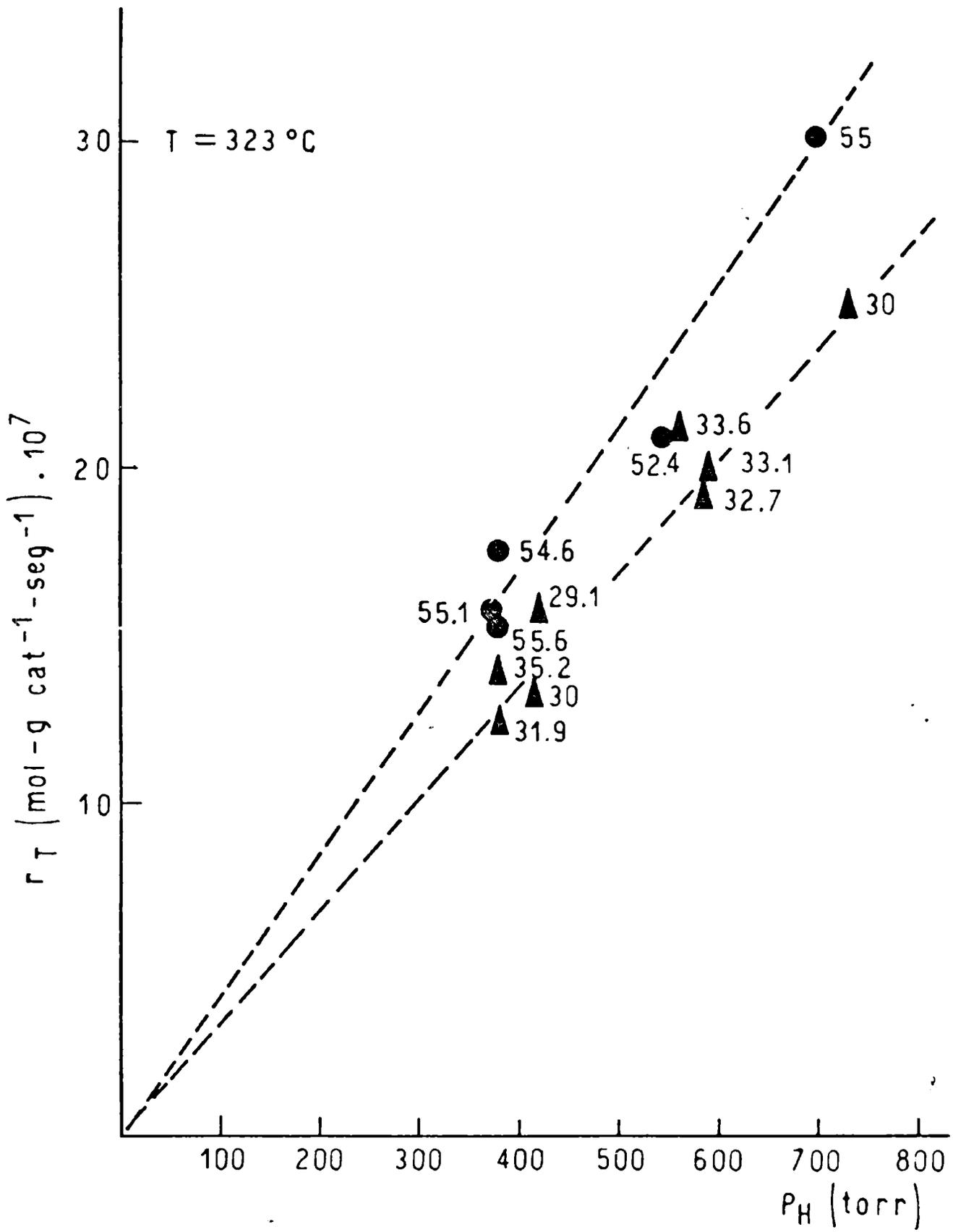


FIGURA 13

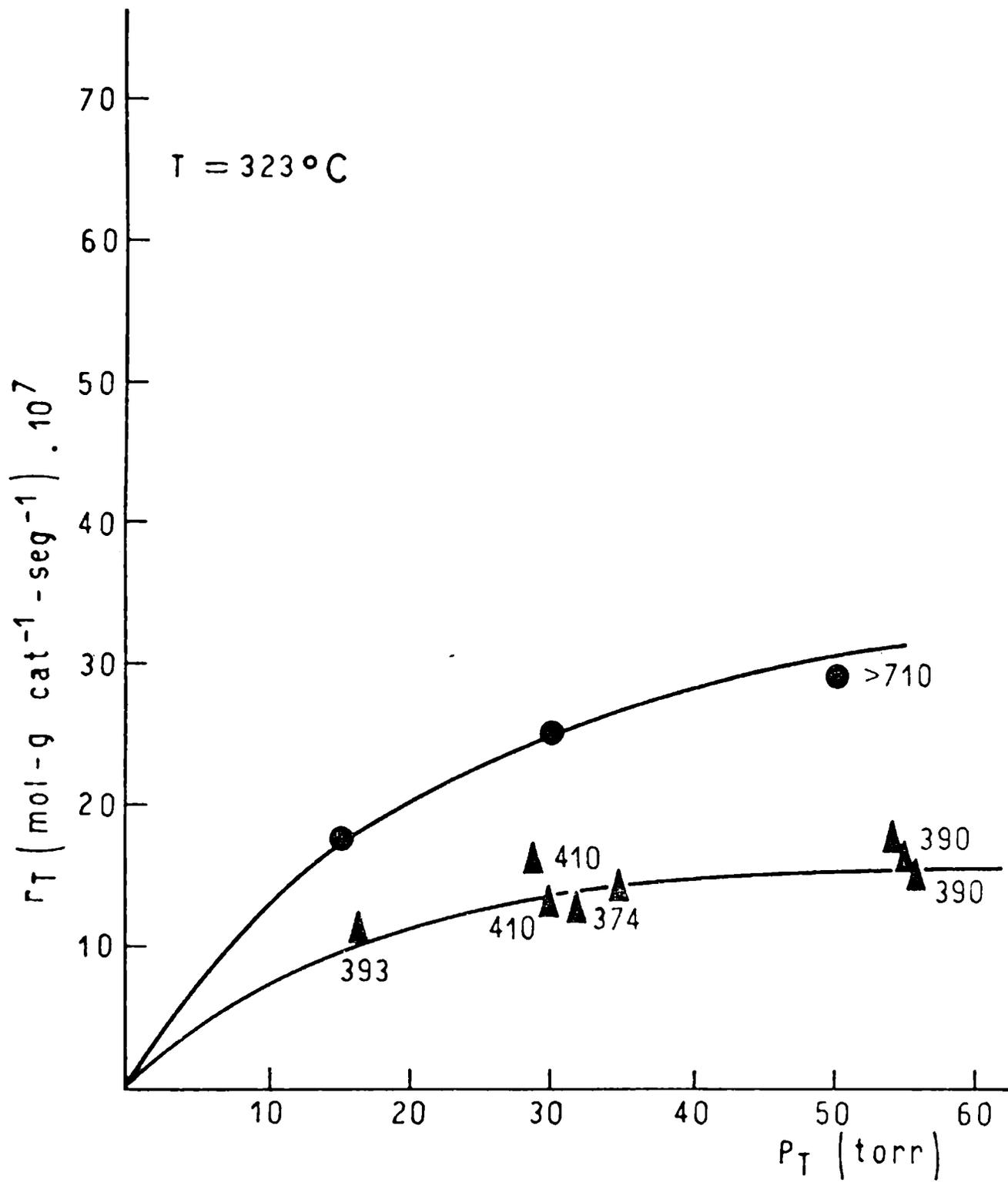


FIGURA 14

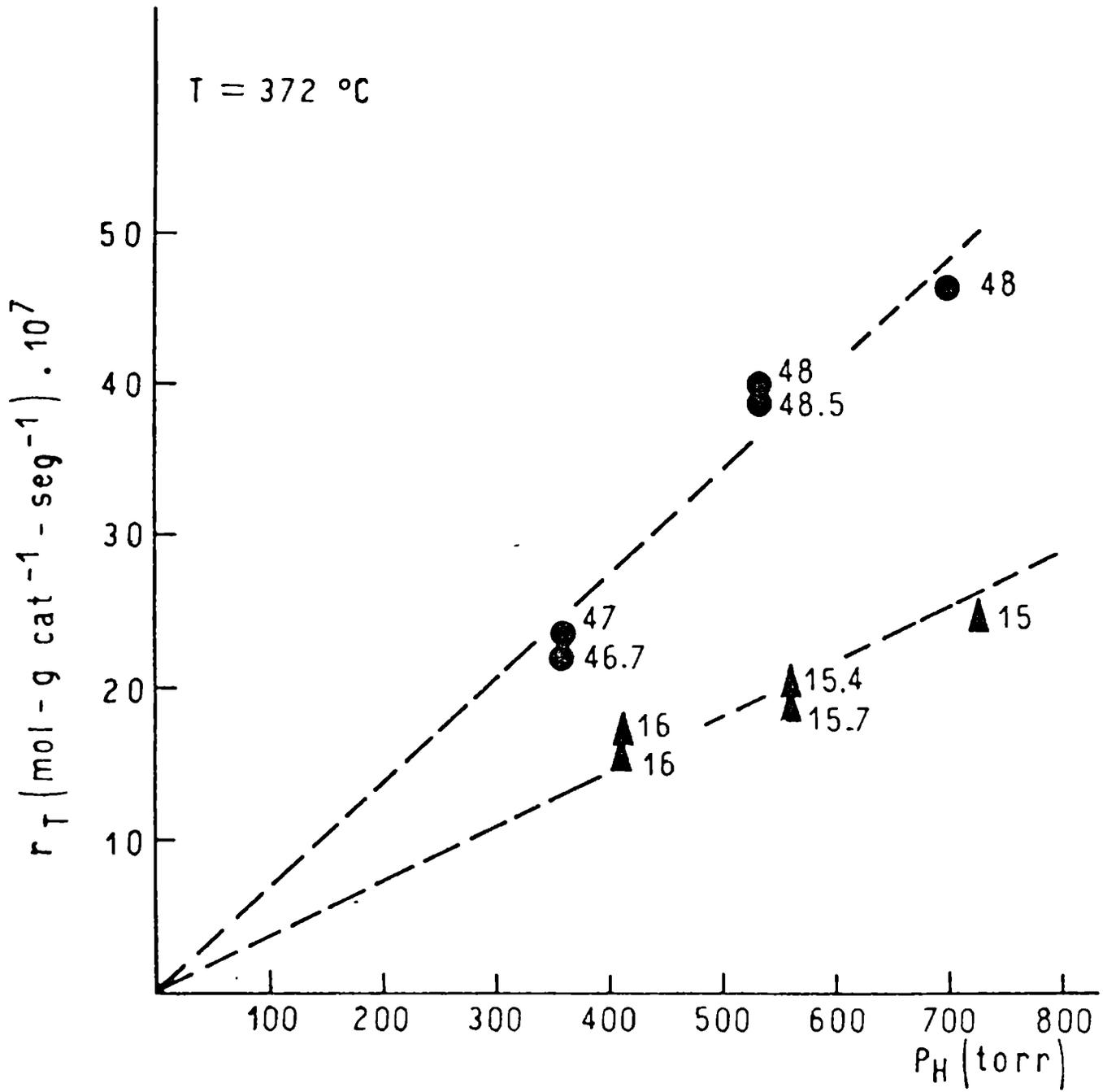


FIGURA 15

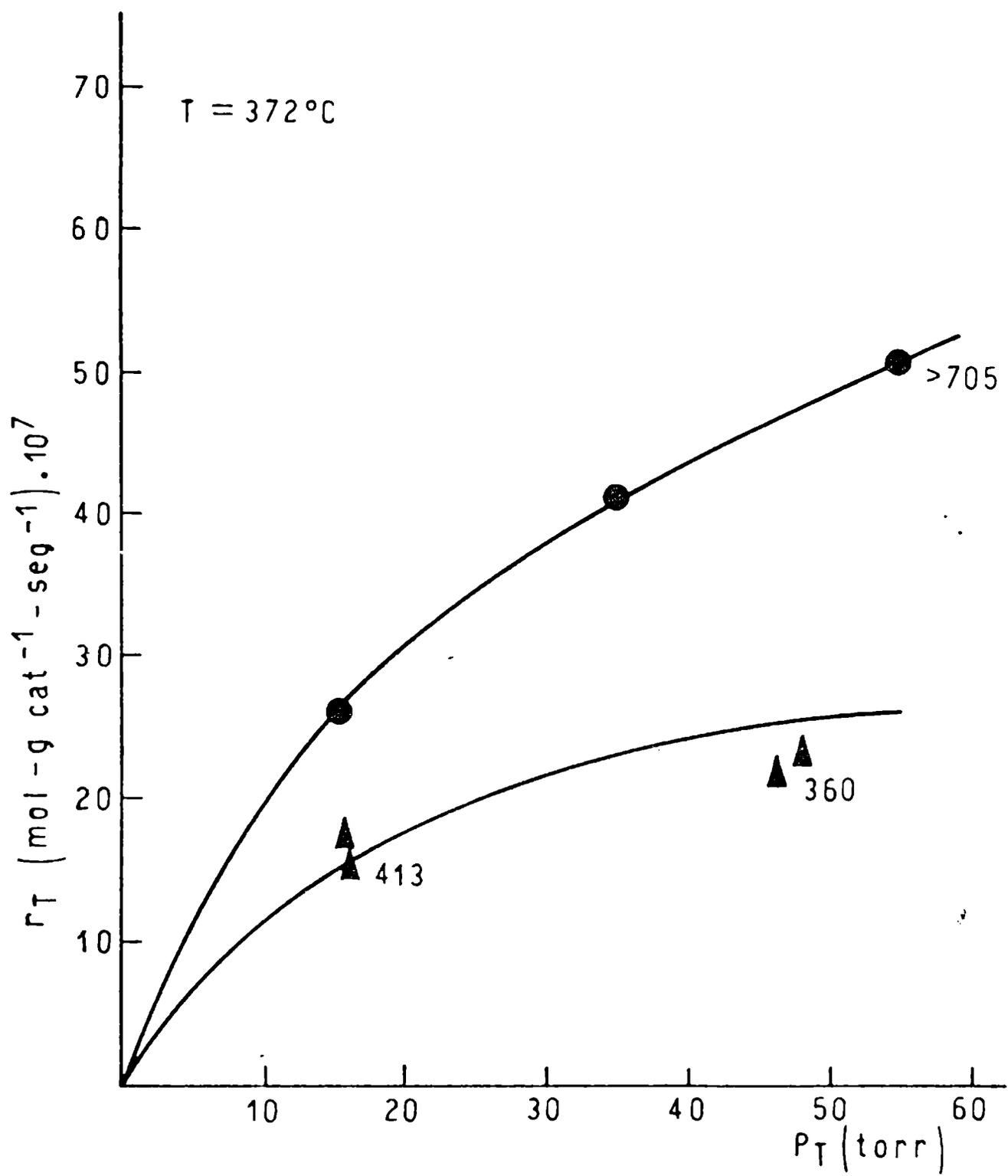


FIGURA 16

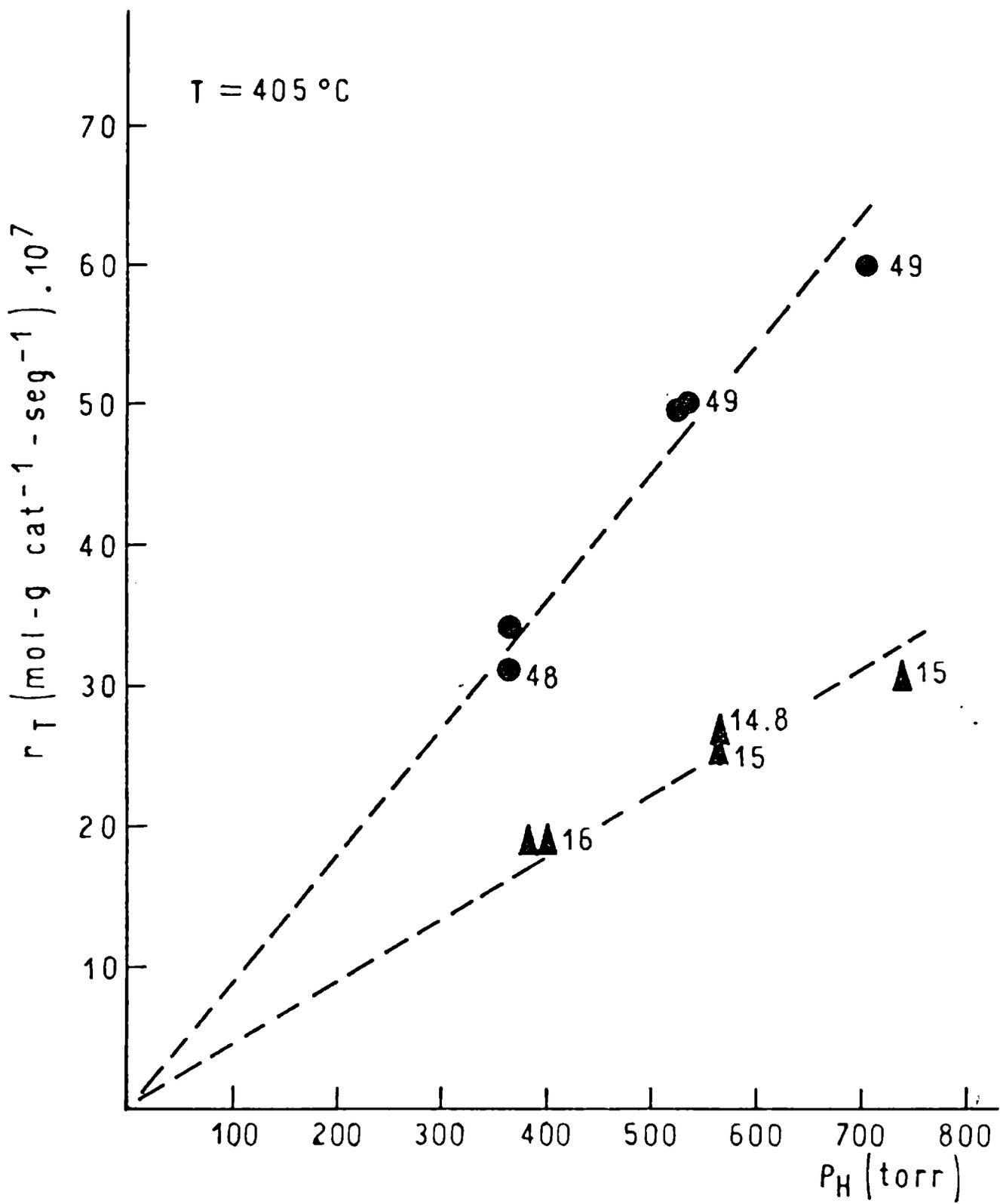


FIGURA 17

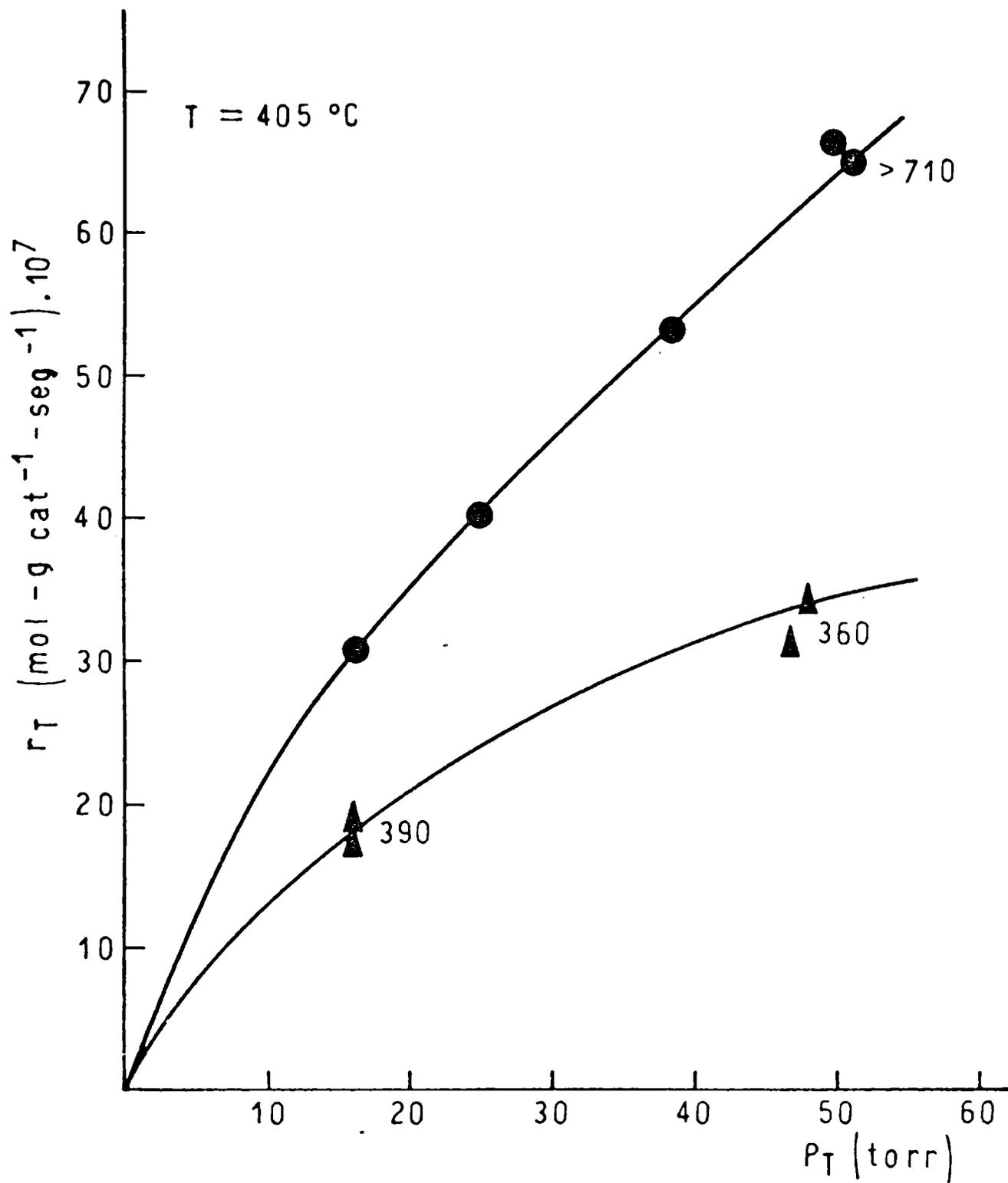


FIGURA 18

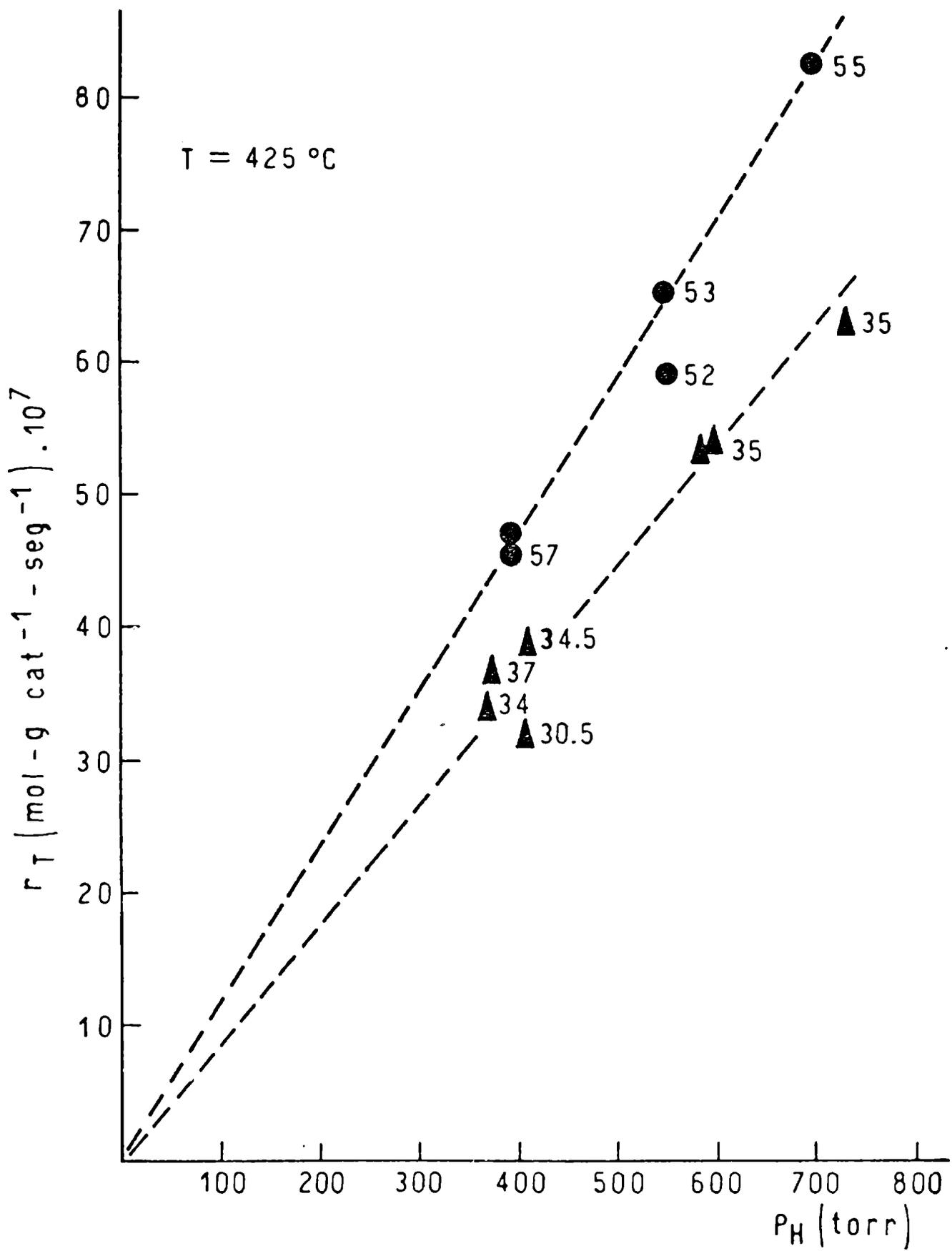


FIGURA 19

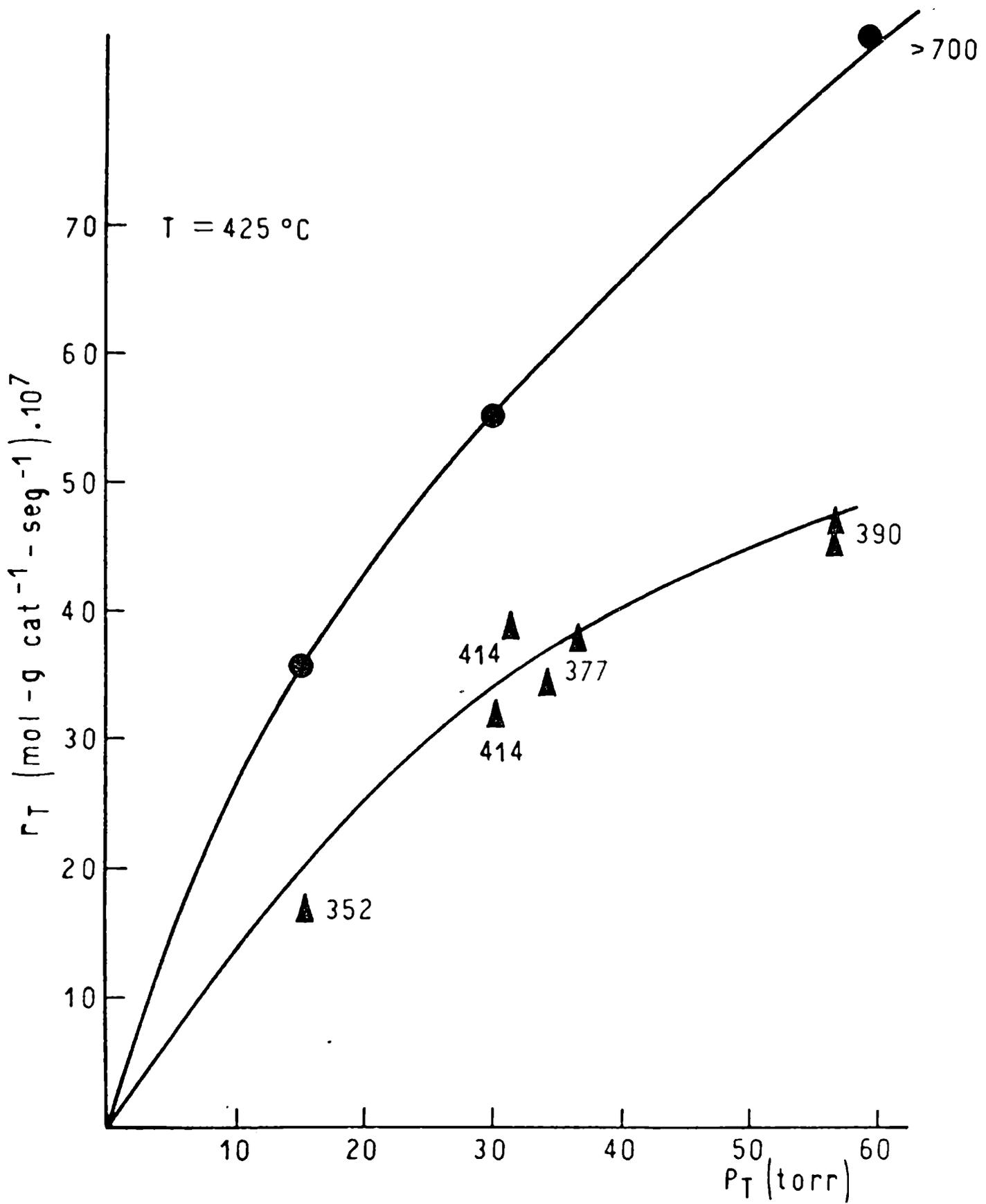


FIGURA 20

## V.2. HIDROGENACION Y REACCIONES DE ISOMERIZACION

La proporción máxima de butano obtenida en la composición de los gases efluentes del reactor no superó el 5 % con relación al total de los hidrocarburos de  $C_4$ . Este hecho implica que el catalizador posee una muy baja actividad hidrogenante, al menos en las condiciones experimentales propuestas en este trabajo, es decir en presencia de cantidades ponderables de tiofeno y sulfuro de hidrógeno.

Se analizaron en cambio las reacciones de isomerización que ocurren simultáneamente con la reacción principal. Los resultados experimentales, incluidos en la Tabla 7, se exponen en las Figuras 21 a 24 en las cuales se ha representado la fracción molar de buteno-1, (X-1), con respecto al total de las olefinas isómeras, en función de la presión parcial de tiofeno para las corridas efectuadas sin nitrógeno en la alimentación.

Considerando que la reacción de hidrogenación del butadieno es muy rápida y conduce a la formación de buteno-1, la fracción molar de este reactivo mide, entonces, el grado de avance de la reacción de isomerización. Los resultados expuestos en las Figuras 21 a 24 demuestran en primer término que, cuando se alimenta sulfuro de hidrógeno conjuntamente con los reactivos, la fracción molar de buteno-1 aumenta con respecto a la composición de las tres olefinas. Este efecto puede ser atribuido a:

i) el envenenamiento por el sulfuro de hidrógeno de los sitios ácidos de Lewis del soporte sobre los cuales ocurre la isomerización.

Este fenómeno fue reportado por Lundsford, Zingery y Rosynek (33), quienes realizaron experiencias a 300° sobre soportes de alúmina. Además, la naturaleza de la adsorción del sulfuro de hidrógeno sobre alúmina es bien conocido en este rango de temperaturas (4, 10, 38).

ii) la dependencia de la velocidad de isomerización con la presión parcial de buteno-1; como la reacción principal (fuente de buteno-1) es inhibida por el sulfuro de hidrógeno, este hecho afecta también la velocidad de isomerización.

Esta segunda posibilidad está avalada por los datos obtenidos a 323°C, en donde se observa un fuerte efecto inhibitor del H<sub>2</sub>S sobre la reacción principal.

La Figura 21, que representa los datos a esta temperatura, muestra la proporción mayor de buteno-1 en las corridas realizadas con sulfuro de hidrógeno en la alimentación y, en consecuencia, el marcado efecto "inhibidor" indirecto del reactivo sobre la reacción de isomerización.

Owens y Amberg (44) observaron, además, que a 300°C el H<sub>2</sub>S, sobre catalizadores de cobalto-molibdeno, no posee efecto inhibitor de las isomerizaciones de los butenos.

## NOTA DE REFERENCIA DE LAS FIGURAS 21 A 24

En las figuras 21 a 24 se ha representado la variación de la fracción molar de buteno-1 en función de la presión parcial inicial de tiofeno a las cuatro temperaturas ensayadas. Los valores experimentales obtenidos sin sulfuro de hidrógeno en la alimentación se indican en círculos.

Los datos equivalentes obtenidos con sulfuro de hidrógeno no se indican en cuadrados llenos sin especificar la presión parcial del  $H_2S$  correspondiente.

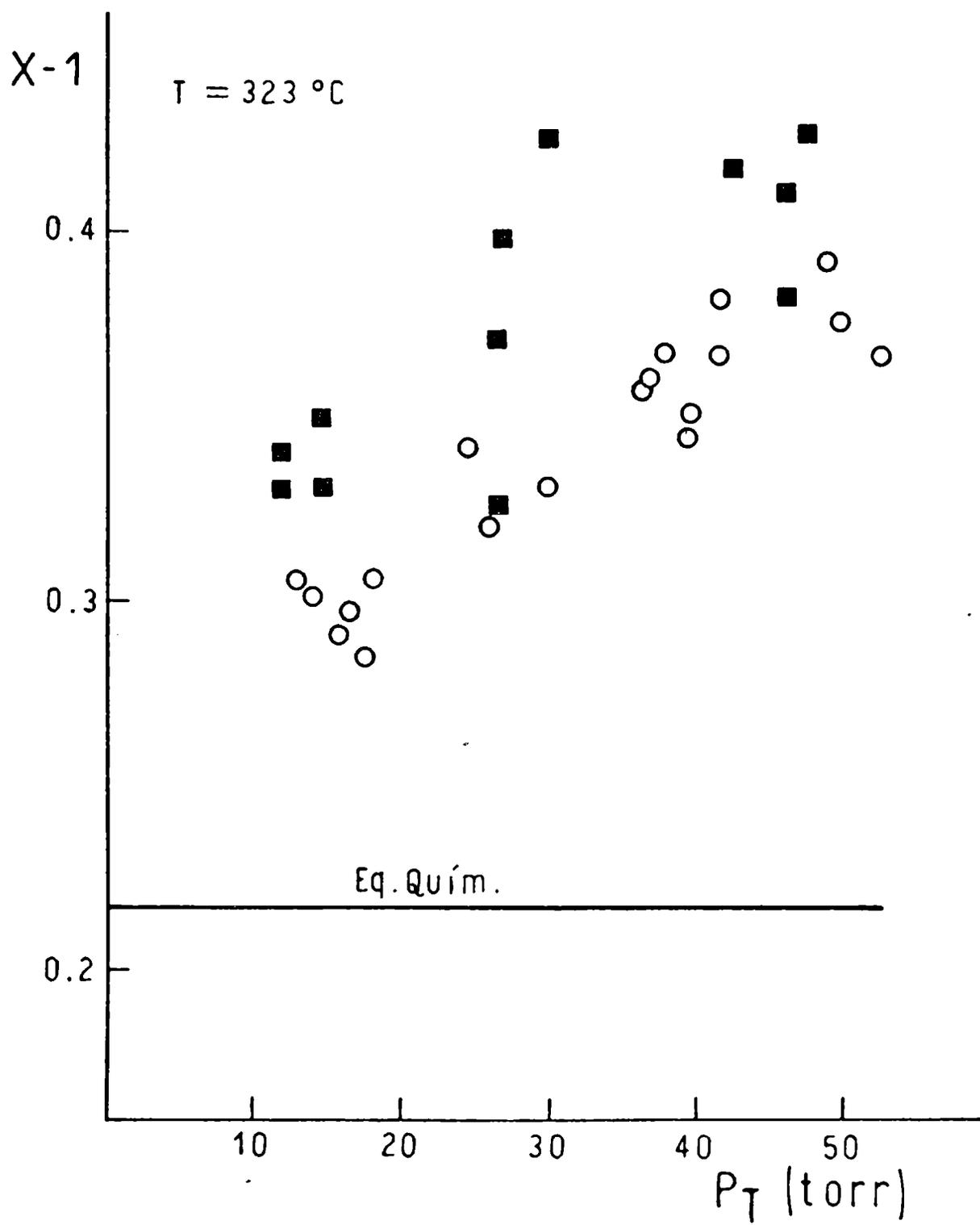


FIGURA 21

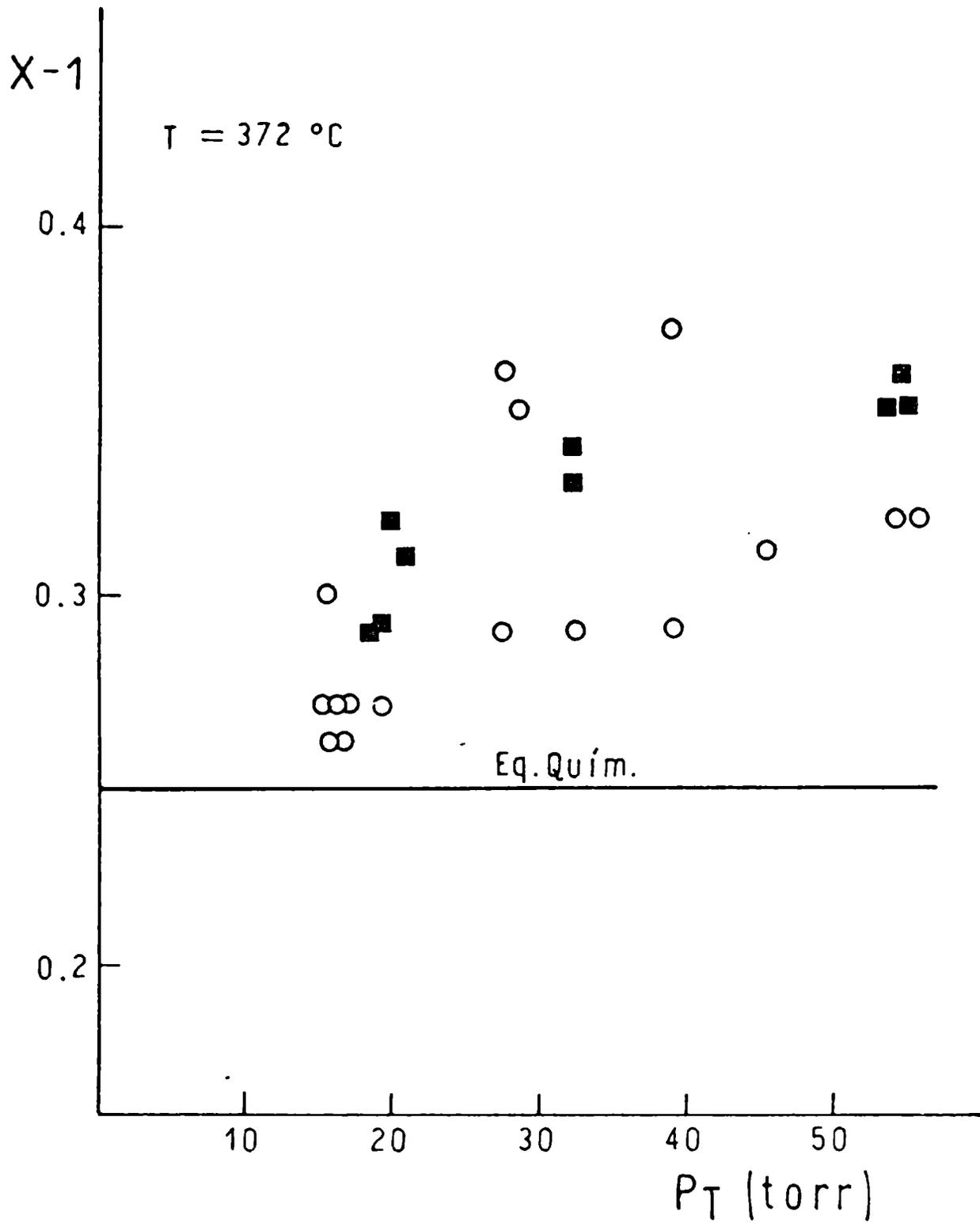


FIGURA 22

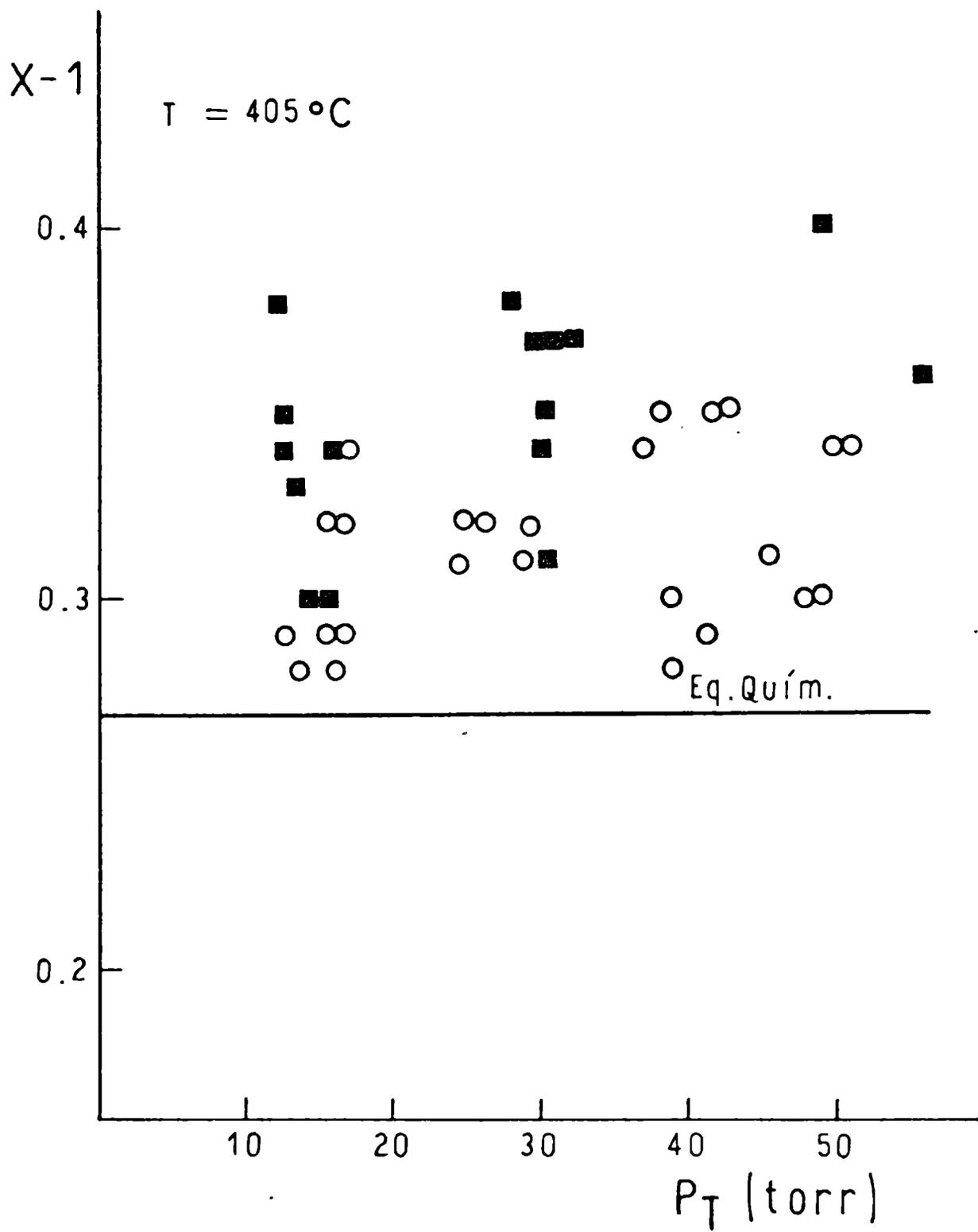


FIGURA 23

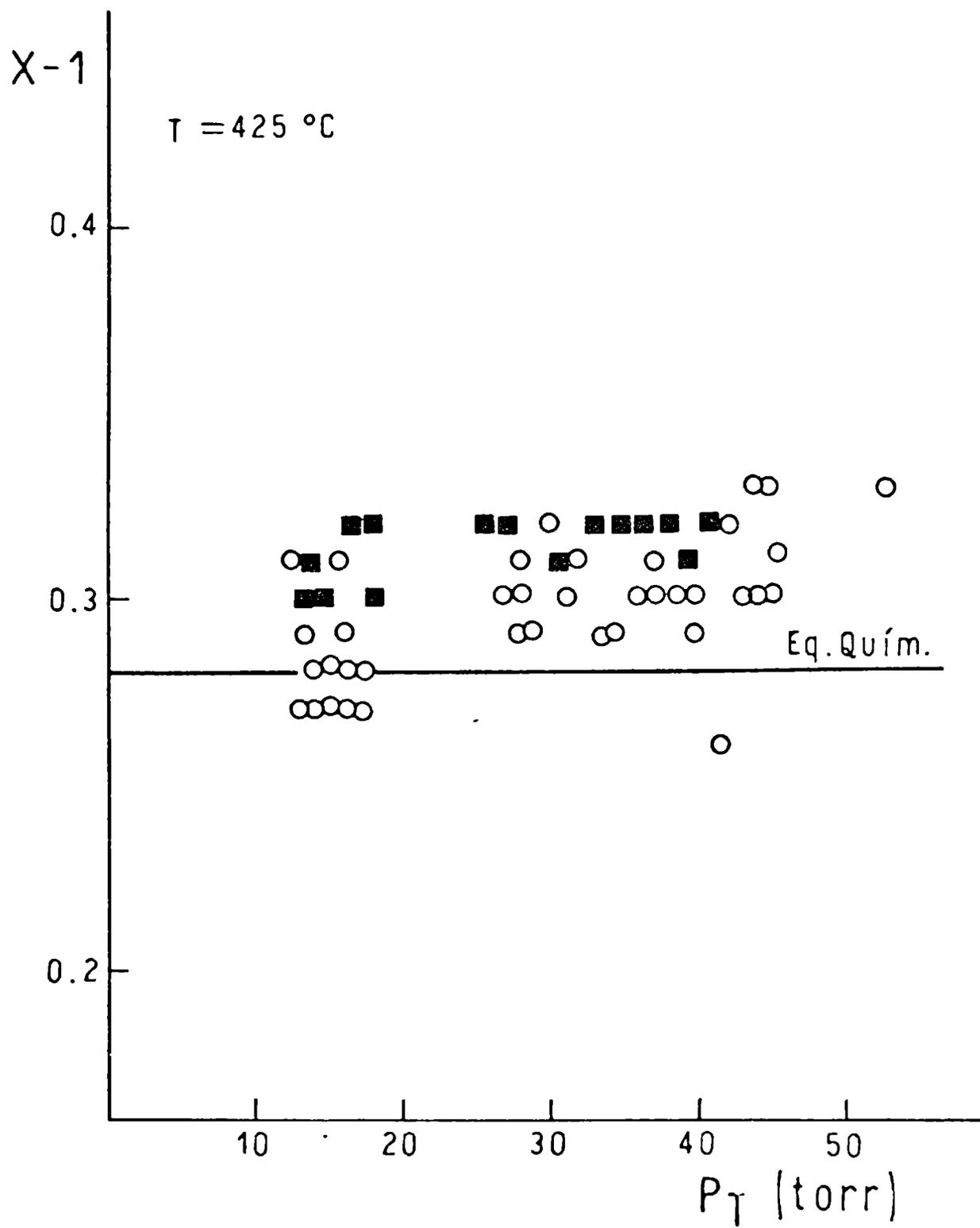


FIGURA 24

Por otra parte, la relación cis/trans, presente en la mezcla de reacción, siempre resultó mayor con respecto a la proporción correspondiente al equilibrio químico, lo cual es característico de la isomerización de butenos, a partir de buteno-1, sobre catalizadores ácidos tales como la alúmina (47).

Las relaciones de número de moles de buteno-1, cis y trans-buteno correspondientes al equilibrio químico se obtuvieron a partir de los valores reportados por Happel (21).

Finalmente, los datos representados en la Figura 24, obtenidos a 425°C, muestran la dependencia de la fracción molar de buteno-1 con la presión parcial de tiofeno.

Los valores correspondientes a la fracción molar de buteno-1 a bajas presiones de tiofeno en la alimentación se hallan muy próximos a los valores de equilibrio, aún en presencia de presiones parciales de sulfuro de hidrógeno del orden de 50 torr. Este hecho implica que, a esta temperatura, las altas velocidades de reacción hacen tender las composiciones hacia los valores correspondientes al equilibrio.

Otros sitios activos, concretamente aquellos asociados con los sulfuros de cobalto y molibdeno, podrían estar involucrados en la reacción de isomerización tal como fue observado por Hagenbach, Courty y Delmon (19), aunque estos autores han mencionado esta posibilidad en reacciones de isomerización de esqueleto.

### VI.3. DISCUSION DE RESULTADOS

Una vez aceptado el hecho que en el rango de altas temperaturas es apropiado describir el fenómeno cinético a través de un modelo de velocidad competitivo, es necesario establecer la naturaleza de los sitios sobre los cuales puede ocurrir dicha adsorción competitiva entre el tiofeno, el sulfuro de hidrógeno y el hidrógeno.

Varios modelos han sido desarrollados con el propósito de describir las fases activas sulfuradas presentes en los catalizadores de cobalto-molibdeno soportados sobre alúmina.

El modelo de la monocapa, postulado inicialmente por Lipsch y Schuit (32), modificado por Gates y Schuit (51) y extendido por Massoth (39), el modelo de intercalación de Voorhoeve, Farragher y Cosee (11) y el modelo de la sinergia por contacto (19), asocian las vacancias aniónicas sobre el molibdeno con los sitios para la adsorción del tiofeno. El hidrógeno, activo para la reacción, podría provenir de la formación, por quimisorción de hidrógeno, de grupos sulfhidrilos u oxhidrilos sobre átomos de azufre, u oxígeno que han resistido la sulfuración.

Los sitios activos para el hidrógeno serían, en consecuencia, el azufre o el oxígeno superficiales que adsorberían el hidrógeno de la fase gaseosa. Ultimamente un modelo postulado por Topsoe, Clausen, Candia, Wivel y Morup (56) ha otorgado una signi

ficativa importancia al cobalto, y las vacancias aniónicas del azufre sobre este metal constituirían también sitios activos para la adsorción del tiofeno.

V.H.J. de Beer, Duchet y Prins (5) observaron, además, que bajo determinadas condiciones el cobalto no es solamente un promotor de la reacción sino que también asume el rol de cataliza  
dor.

El hecho que el tiofeno se adsorba en forma predominante sobre un solo sitio de adsorción, en coincidencia con las observaciones de Lipsch y Schuit (32), permitirá fundamentar la elecc  
ción de un modelo competitivo desde el punto de vista de la estruct  
tura del catalizador en base a las siguientes consideraciones:

Los sitios más probables para la adsorción del tiofeno serían, tal como se ha mencionado anteriormente, las vacancias aniónicas del sulfuro de molibdeno. Este tipo de sitio requiere del adsorbato, en principio, una alta densidad electrónica, similar a la del heteroátomo de azufre.

No obstante, una elevada fracción de la superficie cubierta por compuestos con una alta densidad electrónica podría mod  
ificar la naturaleza de los sitios, es decir, las vacancias anión  
icas.

Los resultados expuestos en las Figuras 13 a 20 han sido obtenidos para bajas presiones parciales de tiofeno y muy bajas presiones parciales de sulfuro de hidrógeno.

Sin embargo los resultados del análisis estadístico, en particular el valor de las constantes de adsorción para el tiofeno y el sulfuro de hidrógeno, son ilustrativos de una superficie vastamente cubierta por compuestos sulfurados.

Este cubrimiento significativo podría, en alguna medida, afectar el balance electrónico de la superficie expuesta del catalizador permitiendo la adsorción "inducida" del hidrógeno, activo para la reacción, sobre los mismos sitios de adsorción del tiofeno.

Esta situación puede comprenderse si se tiene presente que el hidrógeno se encuentra en gran exceso respecto de sus competidores en el fenómeno superficial y que, además, el fenómeno competitivo afectaría únicamente una fracción de superficie catalítica relativamente pequeña.

Por otra parte, la adsorción reversible del hidrógeno sobre molibdeno tri o tetravalente, e irreversible sobre molibdeno hexavalente, ha sido observada sobre catalizadores de cobalto-molibdeno-alúmina, aunque solamente el hidrógeno adsorbido reversiblemente es el que se ha considerado activo para la reacción de hidrogenólisis (53).

Owens y Amberg (44) estudiaron por el método de Tamaru la adsorción de hidrógeno en las condiciones de reacción concluyendo que el tiofeno no puede competir con éxito por los sitios de adsorción del hidrógeno aunque existe la posibilidad inversa, es decir, que el hidrógeno puede modificar la adsorción del tiofeno.

Esta conclusión se derivó de la verificación experimental de los siguientes fenómenos:

- a) el tiofeno se adsorbe menos fuertemente desde hidrógeno que de nitrógeno, y
- b) el tiofeno adsorbido desde nitrógeno es desplazado por un pulso de hidrógeno.

Como el tiofeno se adsorbe sobre las vacancias aniónicas del azufre, a fin de desplazar el tiofeno, el hidrógeno debe competir necesariamente por el mismo tipo de sitio.

Desde otro punto de vista, si se acepta que las vacancias aniónicas del azufre sobre el cobalto también constituyen sitios activos para la adsorción del tiofeno, y consecuente reacción, como el cobalto adsorbe muy fácilmente el hidrógeno, el modelo competitivo también en tal caso representaría mejor el fenómeno superficial.

Finalmente, a partir de los valores de los parámetros del modelo 3 de la Tabla 9 se calculó la energía de activación del proceso y el calor de adsorción del tiofeno.

Para obtener la energía de activación se representó el logaritmo de la relación  $k/K_T$  en función de la inversa de la temperatura absoluta (Fig. 25).

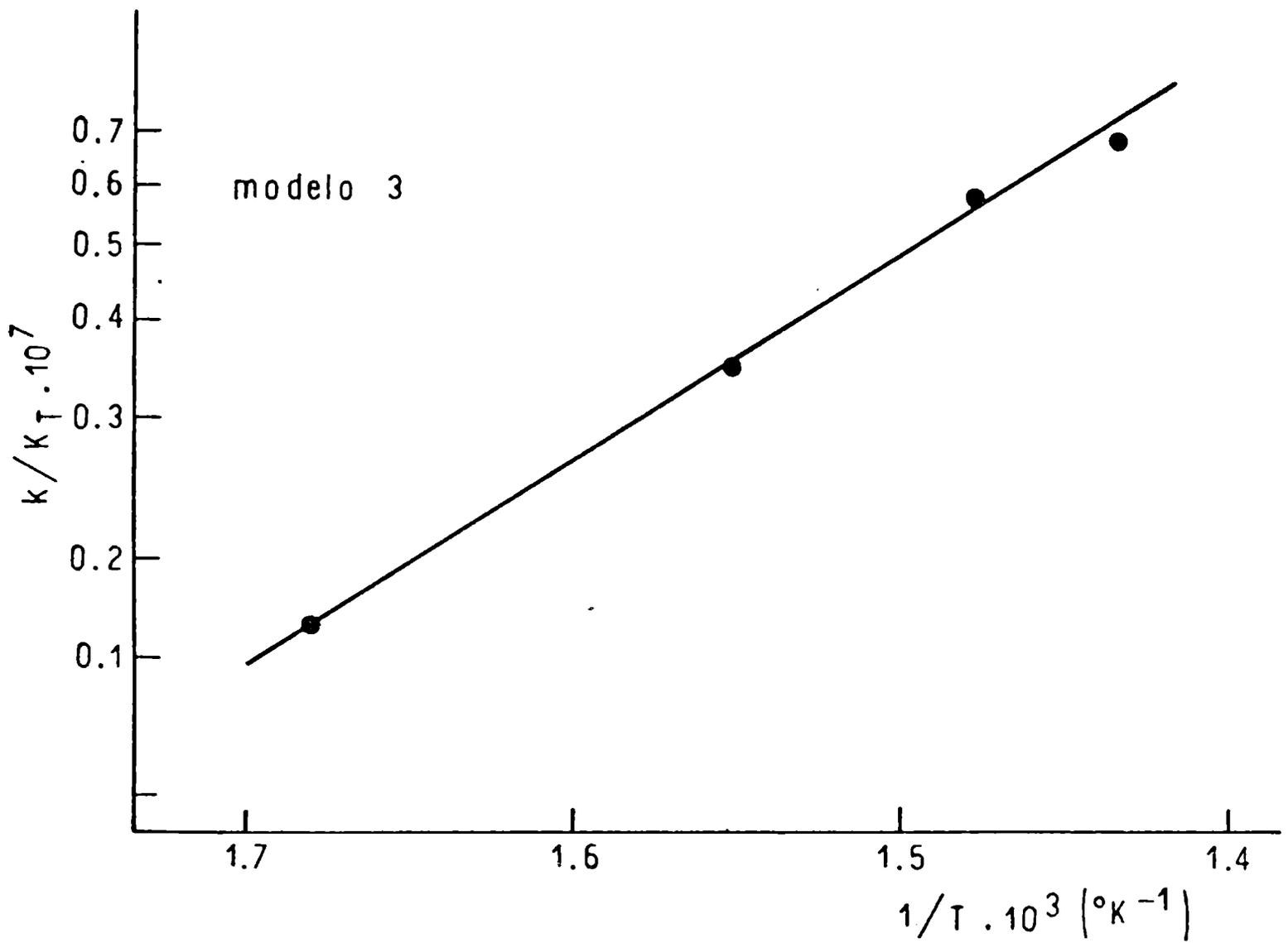


FIGURA 25

En esta determinación no se consideró la dependencia de  $K_H$  con la temperatura pues el error asociado con los valores de las constantes de adsorción para el hidrógeno los hace poco confiables.

El valor obtenido para la energía de activación de la reacción de hidrogenólisis de tiofeno, en estas condiciones, resultó igual a:

$$E_a = 11,4 \text{ Kcal/mol}$$

Este valor es comparable con los valores observados por Lee y Butt (30) de 11,9 Kcal/mol para un modelo similar a 12,9 Kcal/mol para un modelo combinado de velocidad de reacción que considera contribuciones separadas de sitios activos diferentes.

La representación de Van't Hoff de las constantes de adsorción del tiofeno permitió, además, calcular un calor de adsorción para el tiofeno de  $H_T = -6,4 \text{ Kcal/mol}$ . Este valor para el calor de adsorción del tiofeno concuerda aceptablemente con el valor de  $-9,5 \text{ Kcal/mol}$  medido cromatográficamente por Owens y Amberg (44) y con el valor de  $-(6 - 8) \text{ Kcal/mol}$  medido por González (15) en ausencia de reacción sobre catalizadores de composición similar y superficie BET de aproximadamente  $216 \text{ m}^2/\text{g}$ .

## VII. CONCLUSIONES

El desarrollo experimental realizado en este trabajo ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

### a) Cinética de la reacción

Se determinaron los parámetros cinéticos correspondientes a la reacción de hidrogenólisis de tiofeno postulando diversos modelos cinéticos del tipo de Langmuir-Hinshelwood.

Se encontró que el modelo que mejor representa, simultáneamente, el mejor ajuste estadístico de los resultados experimentales y el significado físico de los mismos, corresponde a la siguiente ecuación:

$$r_T = \frac{k P_T P_H}{(1 + K_T P_T + K_S P_S + K_H P_H)^2} \quad (\text{modelo 3 de la Tabla 9})$$

Esta ecuación implica que la etapa lenta del proceso es la reacción superficial entre el tiofeno y el hidrógeno adsorbidos sobre un mismo tipo de sitio activo catalítico.

Los valores calculados para la energía de activación del proceso global y para el calor de adsorción del tiofeno resultaron, en este caso, de 11,4 Kcal/mol y -6,4 Kcal/mol respectivamente.

Desde el punto de vista del análisis de residuos, en la Figura 26 se representa la velocidad de reacción calculada experimentalmente en función de los valores calculados por el modelo 3.

La recta obtenida por regresión lineal arrojó una pendiente de 0,993 con una ordenada al origen de 3,74; estos resultados, conjuntamente con la pareja dispersión de los puntos en todo el rango de las variables operativas (temperatura y composición), confirmaron la bondad del ajuste del modelo propuesto.

#### b) Hidrogenación y reacciones de isomerización (selectividad)

El catalizador demostró poseer una baja actividad hidrogenante, debida probablemente al grado de sulfuración exhaustivo del catalizador (6, 17, 44).

En todo el rango de las variables operativas se encontró que el buteno-1 aparecía en exceso con respecto a su concentración de equilibrio.

Este hecho sugiere que el buteno-1 es el primer producto que se forma por hidrogenación del butadieno, isomerizándose rápidamente para dar una mezcla de 2-butenos.

La proporción de cis-buteno también resultó en exceso respecto del equilibrio, fenómeno que es coincidente con los antecedentes bibliográficos disponibles sobre la isomerización de alquenos sobre catalizadores ácidos (47).

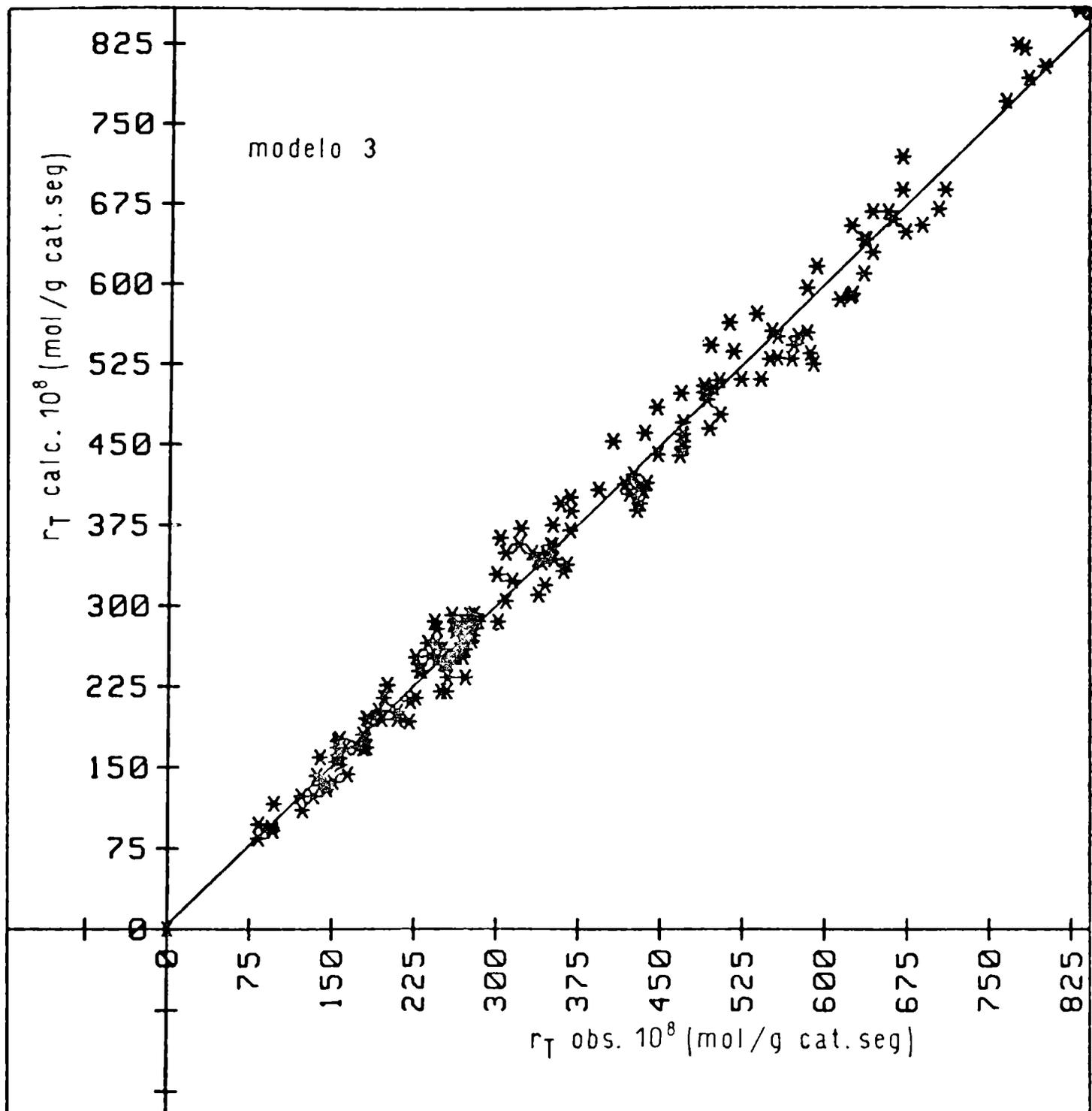


FIGURA 26

### c) Activación del catalizador

En este trabajo se emplearon tres de las técnicas de reducción-sulfuración recomendadas en la literatura (7) para la activación de catalizadores de HDS para ensayos de laboratorio.

Los resultados obtenidos indicaron que, trabajando por encima de 400°C, el nivel de actividad alcanzado en el estado estacionario por diferentes muestras de catalizadores es independiente del proceso sulfurante. Estos resultados son coincidentes con las experiencias similares realizadas por Lee y Butt (30). En el caso de la reducción con mezclas de H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>, sin embargo, el catalizador demostró una actividad inicial de hidrogenólisis de tiofeno elevada, declinando hasta un valor cercano a la mitad del valor inicial al cabo de más de veinte horas de pasaje de una mezcla de tiofeno-hidrógeno.

### d) Desactivación del catalizador

El catalizador demostró una estabilidad más que aceptable durante el desarrollo de las experiencias en este ámbito de temperatura, estabilidad que se verificó durante el transcurso de los ensayos mediante la repetición de puntos testigo.

No se observó pérdida de actividad luego de las corridas

efectuadas con nitrógeno en la alimentación al reactor, aunque se notó, en cambio, en una de las corridas realizada a 425°C y con presiones parciales de hidrógeno inferiores a 350 torr, que el catalizador perdía bruscamente su actividad, probablemente por deposición de residuos carbonosos. Este valor de la presión parcial del hidrógeno se tomó como límite inferior de operabilidad.

#### e) Mecanismo de la reacción

Si bien es cierto que el estudio de la cinética de la reacción no constituye el método más apropiado para establecer definitivamente los mecanismos asociados de la reacción, a partir de los resultados obtenidos se pudieron establecer ciertos aspectos relacionados íntimamente con el mecanismo de la reacción en este ámbito de temperaturas.

En primer término la adsorción del tiofeno sobre un solo sitio activo implica que el enlace entre la molécula del reactivo y la superficie se verifica probablemente a través del heteroátomo de azufre situado sobre una vacancia aniónica de la fase activa del catalizador. Compite con este fenómeno el hidrógeno molecularmente adsorbido, al menos en alguna extensión, sobre el mismo tipo de sitios activos.

La ausencia de tetrahidrotiofeno en la mezcla de los ga

ses efluentes del reactor, y además la muy baja proporción de butano producido por la reacción, permiten descartar como etapa intermedia de la reacción la hidrogenación exhaustiva del anillo del tiofeno, apoyando nuevamente la hipótesis de la adsorción del tiofeno sobre un solo sitio activo.

Sin embargo, la ausencia de butadieno-1,3 entre los productos de la reacción, debida probablemente a su rápida hidrogenación, no permite dilucidar la cuestión relacionada con la secuencia de las reacciones de hidrogenólisis que tienen lugar entre el hidrógeno adsorbido y los enlaces carbono-azufre.

Este problema deberá constituir el objetivo de estudios posteriores.

Tal vez, el diseño preciso de experiencias utilizando moléculas marcadas, siguiendo por ejemplo el tipo de ensayos realizados por Kemball y Kieran (26) empleando deuterio para el intercambio con el hidrógeno del tiofeno sobre  $\text{MoS}_2$ , por Smith, Hinckley y Behbahany (54) realizando estudios similares con tiofeno y algunos homólogos sobre alúmina y catalizadores de molibdeno y cobalto-molibdeno-alúmina, y por Gachet (14) empleando dibenzotiofeno y sulfuro de hidrógeno conteniendo azufre isotópico, permitan esclarecer definitivamente las etapas intermedias, aún no resueltas, del mecanismo de ruptura del ciclo del tiofeno.

#### f) Diseño de reactores

El desarrollo de este trabajo permitió establecer una serie de modelos cinéticos, cuya bondad de ajuste es similar y cuya aplicación como sumidero de las ecuaciones de cambio es, en consecuencia, válida al menos desde el punto de vista de los resultados estadísticos.

Se tiene en cuenta sin embargo, que la extrapolación de los resultados obtenidos con un reactor diferencial al caso real, en condiciones industriales, sólo podrá realizarse si se respetan las etapas intermedias que deben establecerse a partir de las experiencias fundamentales de los ensayos efectuados a escala de laboratorio y en condiciones alejadas del proceso industrial.

Estas etapas involucran, entre otras, experiencias con reactores de alta presión y composiciones de alimentación representativas de las distintas fracciones de crudos industriales.

#### g) Preparación de catalizadores

Por último, las medidas de actividad y selectividad realizadas sobre un catalizador comercial de probada eficacia permiten disponer de un excelente patrón de actividad si se desea comparar el comportamiento de catalizadores preparados en el labora-

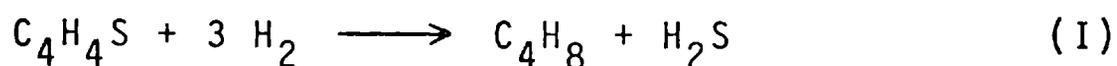
torio y establecer, simultáneamente, la relación existente entre las variables correspondientes a las operaciones de síntesis y las propiedades químicas específicas de los catalizadores finalmente preparados.

*Miguel A. Aulmann*

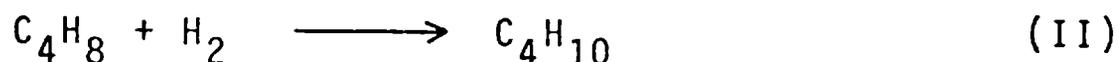
# A P E N D I C E 1

## CALCULO DEL CALOR GENERADO POR LA REACCION

A la temperatura máxima de trabajo, es decir a 425°C, el cálculo del calor generado por las reacciones



y



es el siguiente:

### Reacción I:

La entalpía de reacción puede calcularse a partir de la siguiente expresión:

$$\Delta H_I = \Delta H_{fI} + \int_{298}^{698} \frac{(\delta\Delta H)}{\delta T} dT \quad (\text{A.I.1})$$

en la cual  $\Delta H_f$  es la entalpía de formación y  $\frac{\delta\Delta H}{\delta T}$  la capacidad calorífica que puede expresarse como

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (\text{A.I.2})$$

Luego, la expresión (A.I.1) toma la forma

$$\Delta H_I = \Delta H_{fI} + \int_{298}^{698} a + bT + cT^2 dT \quad (\text{A.I.3})$$

Los valores encontrados en la literatura (49) para los parámetros a, b y c se exponen en la Tabla I.1.

$\Delta H_{fI}$  puede expresarse a su vez como

$$\Delta H_{fI} = \sum_{i=1}^n \alpha_i H_{fi} (\text{productos}) - \sum_{i=1}^n \alpha_i H_{fi} (\text{reactivos}) \quad (\text{A.I.4})$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente estequiométrico correspondiente al componente i de la reacción considerada.

Para la reacción I, a partir de las propiedades termodinámicas indicadas en la Tabla 2 se obtiene:

$$\Delta H_{fI} = -33,49 \text{ Kcal/mol}$$

El valor de  $\Delta H_f$  tomado para los butenos (-1,18) corresponde al promedio de los  $\Delta H_f$  de los tres isómeros.

T A B L A I.1

	a (cal/mol °K)	b.10 <sup>3</sup> (cal/mol °K <sup>2</sup> )	c.10 <sup>6</sup> (cal/mol °K <sup>3</sup> )
TIOFENO	-7,017	100,45	-63,25
BUTENO-1	(5,132)	(61,760)	(-19,322)
C-BUTENO	3,909	62,248	-19,617
T-BUTENO			
BUTANO	3,844	73,35	-22,655
HIDROGENO	6,947	-0,20	0,481
BUTADIENO-1,3	5,432	53,224	-17,649
SULFURO DE HIDROGENO	6,662	5,134	0,854

Como

$$\Delta H_I = \Delta H_{fI} + \int_{298}^{698} C_{pd}T \text{ (productos)} - \int_{298}^{698} C_{pd}T \text{ (reactivos)}$$

es  $\int_{298}^{698} C_{pd}T = 3598,22 + 11912,74 = 15,51 \text{ Kcal/mol}$  (productos)

y  $\int_{298}^{698} C_{pd}T = 3 \cdot 2789,24 + 16203,81 = 18,96 \text{ Kcal/mol}$  (reactivos)

Luego la entalpía de la reacción I es

$$\Delta H_I = -33,49 + 15,51 - 18,96 = -36,94 \text{ Kcal/mol}$$

Reacción II:

Siguiendo un esquema de cálculo similar se obtiene:

$$\Delta H_{fII} = -28,63 \text{ Kcal/mol},$$

$$\int_{298}^{698} C_{pd}T = 13,78 \text{ Kcal/mol (productos)}$$

$$y \int_{298}^{698} C_{pd}dT = 14,7 \text{ Kcal/mol (reactivos)}$$

Luego, la entalpía de la reacción II es:

$$\Delta H_{II} = -28,63 + 13,78 - 14,7 = -29,55 \text{ Kcal/mol}$$

Sumando las entalpías de las reacciones I y II se obtiene

$$\Delta H_{I+II} = -36,94 + (-29,55) = -66,49 \text{ Kcal/mol}$$

que es el calor generado por la conversión de un mol de tiofeno en butano, a 425°C.

## A P E N D I C E II

### CALCULO DE LA LONGITUD MINIMA DE LA ZONA DE PRECALENTAMIENTO DEL REACTOR

El objetivo de este cálculo consistió en hallar el valor de la longitud mínima de la zona de precalentamiento del reactor necesaria para que los gases alcanzaran la temperatura de reacción antes de entrar en contacto con el catalizador.

Este cálculo se realizó siguiendo el razonamiento de La<sub>u</sub> borde (28) con las siguientes suposiciones:

- a) temperatura de la pared interna del reactor, incluida la zona de precalentamiento, constante, e igual a la temperatura del baño de arena ( $T_a$ );
- b) temperatura de los reactivos en la entrada a la zona de precalentamiento,  $T_e = 25^\circ\text{C}$ ;
- c) temperatura de los reactivos en la salida de la zona de precalentamiento,  $T_z = 424^\circ\text{C}$ .

Las condiciones operativas experimentales supuestas para el cálculo fueron las siguientes:

D': diámetro del reactor: 0,8 cm

A: área de la sección del reactor: 0,5 cm<sup>2</sup>

Composición de la mezcla de reacción: 8 % v/v de tiofeno en hidrógeno.

Para flujo laminar en tubos lisos se tiene la siguiente correlación para la transmisión de calor con flujo desarrollado y temperatura de pared constante (2):

$$\frac{h_{1n} D'}{K} = 1,86 \left( Re Pr \frac{D'}{L} \right)^{0,33} \left( \frac{v_m}{v_0} \right)^{0,14} \quad (A.II.1)$$

en la cual  $h_{1n}$  se define como

$$h_{1n} = \frac{w C_{p_m} (T_z - T_e)}{\pi D' L T_{m_{1n}}} \quad (A.II.2)$$

En ambas ecuaciones L es la longitud a determinar, mientras que  $h_{1n}$  no se conoce, de manera que es necesario evaluar las restantes propiedades del sistema y finalmente encontrar el valor de L que satisfaga ambas ecuaciones.

A continuación se expone brevemente el significado de cada término en las ecuaciones anteriores, las condiciones en las cuales debe calcularse y el valor obtenido en las condiciones más desfavorables.

Velocidad másica, w:

Este caudal (g/seg) debe calcularse en las condiciones medias de la zona de precalentamiento, o sea  $T = 498^{\circ}\text{K}$ . Además se supone un caudal volumétrico máximo igual a  $85,7 \text{ cm}^3/\text{min}$ , medidos a  $25^{\circ}\text{C}$  y 1 atm.

Suponiendo válida la ley de los gases ideales se obtienen los siguientes valores necesarios para el cálculo de w:

$$Q \text{ (caudal volumétrico a } 498^{\circ}\text{K)} = 2,38 \text{ cm}^3/\text{seg}$$

$$\overline{\text{PM}} \text{ (peso molecular medio de la mezcla)} = 8,56 \text{ g/mol}$$

$$\text{densidad molar (} 498^{\circ}\text{K)} = 2,44 \cdot 10^{-5} \text{ gmol/cm}^3$$

$$\text{densidad de la mezcla} = 2,09 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$$

Con estos datos resulta:

$$w = 4,97 \cdot 10^{-4} \text{ g/seg}$$

$T_z - T_e$ :

$$T_z - T_e = 424 - 25 = 399^{\circ}\text{C}$$

Temperatura media logarítmica,  $T_{m_l n}$ :

$T_{m_l n}$  se define como:

$$T_{m_l n} = \frac{(T_a - T_e) - (T_a - T_z)}{\ln (T_a - T_e)/(T_a - T_z)} \quad (\text{A.II.3})$$

luego, reemplazando por su valores se obtiene:

$$T_{m,n} = 66,59^{\circ}\text{C}$$

Capacidad calorífica de la mezcla  $C_{p,m}$ :

En este caso también es necesario calcular la capacidad calorífica de la mezcla en las condiciones medias de temperatura, es decir a  $498^{\circ}\text{K}$ .

Se utilizaron para ello las ecuaciones empleadas en el cálculo del calor de reacción.

Resulta entonces, a  $498^{\circ}\text{K}$

$$C_{p,T} = 0,32 \text{ cal/}^{\circ}\text{C} = 26,92 \text{ cal/}^{\circ}\text{Cgmo!}$$

$$C_{p,H} = 3,51 \text{ cal/}^{\circ}\text{C} = 7,023 \text{ cal/}^{\circ}\text{Cgmo!}$$

La capacidad calorífica de la mezcla puede expresarse como

$$C_{p,m} = \sum_{i=1}^n x_i C_{p,i} \quad (\text{A.II.4})$$

donde  $x_i$  es la fracción molar del componente  $i$  y  $C_{p,i}$  su calor específico.

Por lo tanto:

$$C_{p_m} = 3,25 \text{ cal/}^\circ\text{C} = 8,51 \text{ cal/}^\circ\text{Cg mol}$$

Reemplazando en la ecuación A.II.2 los términos  $w$ ,  $C_{p_m}$ ,  $(T_z - T_e)$ ,  $D'$  y  $T_{m_1n}$  por los valores calculados se obtiene:

$$h_{1n} = \frac{1,008 \cdot 10^{-2}}{L} \text{ cal/cm}^2 \text{ seg } ^\circ\text{C}$$

Número de Reynolds, Re:

El número de Reynolds se define en este caso como

$$Re = \frac{d \cdot u \cdot D'}{v_m} \quad (\text{A.II.5})$$

en donde  $D'$  es el diámetro interno del reactor, y las propiedades  $d$ ,  $u$  y  $v_m$  (densidad, velocidad y viscosidad) se definen en las condiciones medias de temperatura, es decir a  $498^\circ\text{K}$ .

Los valores experimentales postulados son:

$$D' = 0,8 \text{ cm}$$

$$d = 2,09 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3 \text{ (calculada anteriormente)}$$

$$u = Q \text{ (medio)} / A \text{ (area del reactor)} = 4,76 \text{ cm/seg}$$

La viscosidad de la mezcla binaria, a 498°K, puede calcularse empleando la ecuación empírica de Wilke (49):

$$\nu_m = \nu_1 / \{1 + (x_2/x_1) \phi_{12}\} + \nu_2 / \{1 + (x_1/x_2) \phi_{21}\} \quad (\text{A.II.6})$$

en donde  $x_{1,2}$  son las fracciones molares, y  $\phi_{12,21}$  se definen como

$$\phi_{12} = \{1 + (\nu_1/\nu_2)^{1/2} (M_2/M_1)^{1/4}\}^2 / \{8(1 + M_1/M_2)^{1/2}\} \quad (\text{A.II.7})$$

siendo  $M_1$  y  $M_2$  los pesos moleculares de las dos especies.

La viscosidad del hidrógeno,  $\nu_1$ , a 498°K puede calcularse en base a sus parámetros críticos, (2):

$$T_c = 33,3^\circ\text{K} \quad (\text{temperatura crítica})$$

$$P_c = 12,8 \text{ atm} \quad (\text{presión crítica})$$

$$\nu_c = 34,7 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm seg} \quad (\text{viscosidad crítica})$$

Con estos valores se obtiene, (Bird, 1-17)

$$\nu_1 = 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm seg}$$

Para el tiofeno puede utilizarse la expresión de la viscosidad crítica (49)

$$\nu_c = 61,6 \cdot (MT_c)^{1/2} \cdot V_c (\text{volumen crítico})^{-2/3} \text{ (en micropoise) (A.II.8)}$$

con  $T_c$  en grados Kelvin y  $V_c$  en  $\text{cm}^3/\text{mol}$ .

Los valores encontrados son:

$$T_c = 580 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$V_c = 233 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Reemplazando se obtiene

$$\nu_c = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm seg}$$

Con estos valores la viscosidad del tiofeno resulta:

$$\nu_2 = 1,368 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm seg}$$

Luego

$$\nu_1/\nu_2 = 0,76; \quad \nu_2/\nu_1 = 1,316; \quad M_1/M_2 = 0,024$$

$$M_1/M_2 = 42; \quad x_1/x_2 = 11,5; \quad x_2/x_1 = 0,087$$

Con estos valores se obtienen

$$\phi_{12} = 3,62; \quad \phi_{21} = 0,0884$$

Luego la viscosidad de la mezcla binaria es

$$\nu_m = 1,468 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm seg (498°K)}$$

Con los valores obtenidos el número de Reynolds, en las condiciones medias, es:

$$Re = \frac{d \cdot u \cdot D'}{\nu_m} = 5,42$$

Conductividad térmica de la mezcla, K:

Como en el caso del cálculo de la viscosidad de la mezcla, el valor de K, en las condiciones medias, requiere un cálculo complejo pues no se dispone de valores bibliográficos directos.

Puede utilizarse la expresión, (49):

$$K = \sum_{i=1}^n K_i / l + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \phi_{ij} (x_j / x_i) \quad (\text{A.II.9})$$

en la cual  $K_i$  es la conductividad térmica del componente  $i$ , y  $\phi$  se define de la misma forma que para el caso del cálculo de la viscosidad. La conductividad térmica del hidrógeno puede obtener-

se de la gráfica del trabajo de Granet (16), donde se representa la conductividad térmica en función de la temperatura.

El valor hallado, a 498°K, es

$$K_1 = 0,62 \cdot 10^{-3} \text{ cal/seg cm } ^\circ\text{C}$$

Para el tiofeno la conductividad térmica debe calcularse pues no existen valores directos.

Un método sencillo consiste en aplicar la correlación modificada de Eucken (49), cuya expresión es

$$\frac{K M}{v} = (1,77 - 0,45/\gamma) C_p \quad (\text{A.II.10})$$

donde K es la conductividad térmica, v la viscosidad, M el peso molecular, Cp el calor específico y  $\gamma$  la relación Cp/Cv.

Cv puede tomarse como

$$C_v = C_p - R_g = 26,92 - 1,987 = 24,933 \text{ cal/}^\circ\text{C mol}$$

Luego  $\gamma = 1,08$ ; (los valores restantes han sido calculados anteriormente). Reemplazando en la expresión A.II.10 y despejando K se obtiene:

$$K_2 = 0,59 \cdot 10^{-4} \text{ cal/cm seg } ^\circ\text{C}$$

Aplicando la fórmula que define la conductividad de la mezcla se obtiene:

$$K = 0,49 \cdot 10^{-3} \text{ cal/cm seg } ^\circ\text{C}$$

Número de Prandtl, Pr:

El número de Prandtl se define como:

$$Pr = C_{p_m} \nu_m / K \quad (\text{A.II.12})$$

Reemplazando los términos por los valores hallados anteriormente, se obtiene:

$$Pr = 0,97$$

El término  $\nu_m/\nu_0$  que aparece en la ecuación A.II.1, donde  $\nu_m$  es la viscosidad de la mezcla en las condiciones medias y  $\nu_0$  es la viscosidad de la mezcla en las condiciones iniciales, o sea a 25°C, es un valor próximo a la unidad.

Reemplazando los términos de las ecuaciones A.II.1-2 por los valores calculados, se obtiene:

$$h_{1n} = 1,83 \cdot 10^{-3} \cdot L^{-1/3} \text{ cal/cm}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

y

$$h_{1n} = 1,008 \cdot 10^{-2} / L \text{ cal/cm}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

El valor de L que satisface ambas ecuaciones es de aproximadamente 12 cm, inferior a los 15 cm que posee el reactor empleado en las experiencias.

No obstante, para confirmar la validez del cálculo anterior se realizó el siguiente ensayo:

- Se fijó la temperatura del baño de arena en  $425 \pm 1^\circ\text{C}$ , y empleando 70 mg de catalizador, con una alimentación de 8 % de tiofeno en hidrógeno, se varió el caudal volumétrico desde cero hasta  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  (medido en condiciones normales) no pudiendo observarse cambio de la temperatura del lecho catalítico registrada por la termocupla correspondiente. Este ensayo permitió verificar, además, que el baño de arena empleado mantenía la isoterminia en el lecho de catalizador aún en ausencia de caudal de reactivos.

## A P E N D I C E III

### ANALISIS CROMATOGRAFICO: CALIBRACION

#### Hidrocarburos de C<sub>4</sub>: calibración del butano

Para la calibración absoluta de este reactivo se utilizó, en primer término, un registrador electrónico SPECTRA-PHYSICS, mod. "Minigrator".

Dicho registrador analiza la muestra inyectada en el cromatógrafo contabilizando, simultáneamente, las áreas parciales y totales y los tiempos de retención de todos los compuestos presentes en la muestra ensayada.

Se utilizó un juego de tres capilares de acero inoxidable con las características expuestas en la Tabla III-1.

Las condiciones operativas cromatográficas empleadas en esta calibración se exponen en la Tabla 3.

El butano fue suministrado directamente desde el cilindro a la válvula de muestreo del cromatógrafo a través de conexiones de plástico, obteniéndose los resultados indicados en la Tabla III-2.

Al graficar área vs. moles se obtuvo una recta (aproximada por el método de los cuadrados mínimos) con una pendiente de 0,699 y una ordenada al origen de 6,02.

T A B L A    I I I - 1

CAPILAR	VOLUMEN MEDIDO cm <sup>3</sup>	VOLUMEN MEDIO cm <sup>3</sup>	MOLES .10 <sup>6</sup> 25°C
V <sub>1</sub>	0,0876		
	0,0873	0,0872	3,57
	0,0867		
V <sub>2</sub>	0,1753		
	0,1780	0,1774	7,26
	0,1790		
V <sub>3</sub>	0,2815		
	0,2773	0,2842	11,63
	0,2940		

T A B L A III-2

CAPILAR	AREA U A	TIEMPO DE RETENCION, $t_R$ seg
V <sub>1</sub>	851.985	404
	869.183	406
	873.606	400
	868.180	402
	856.382	397
	863.818	399
	856.417	400
V <sub>2</sub>	1.092.370	397
	1.109.519	397
	1.123.147	328
	1.112.752	408
	1.110.197	406
	1.074.432	392
V <sub>3</sub>	1.456.394	394
	1.442.213	392
	1.428.098	392
	1.438.312	394
	1.440.237	395

Estas medidas permitieron estimar un volumen muerto en la llave de muestreo gaseoso de  $V_0 = 0,204 \text{ cm}^3$ . El número de moles correspondiente a dicho volumen en condiciones normales es de  $N_0 = 8,49 \cdot 10^{-6}$  moles.

Puede observarse que el número de moles contenidos en el volumen muerto de la llave es del mismo orden que los valores correspondientes a los capilares empleados en la calibración.

Este valor significativo de  $V_0$  modifica el volumen del capilar empleado en las experiencias ( $3 \text{ cm}^3$ ) que debe tomarse como igual a  $3,2 \text{ cm}^3$ .

Posteriormente a esta determinación se verificaron los resultados obtenidos con el registrador electrónico, realizando una curva de calibración para el mismo gas y en las mismas condiciones pero empleando un registrador electromecánico TRACOR TD-10.

Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla III-3.

La recta, (Fig. 7), aproximada por el método de los cuadrados mínimos, arrojó una pendiente de 76,14 con una ordenada al origen de 632,14.

Estos valores permitieron estimar un  $V_0 = 0,198 \text{ cm}^3$  y un  $N_0 = 8,25 \cdot 10^{-6}$  moles, valores que concuerdan satisfactoriamente con los valores obtenidos en la calibración empleando el Mnigrator.

## Tiofeno

La curva de calibración para el tiofeno se realizó efectuando inyecciones líquidas en las condiciones expuestas en la Tabla 4 y evaluando las áreas obtenidas con un registrador electromecánico TRACOR TD-10. Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla III-4.

La recta (Fig. 8) aproximada por el método de los cuadrados mínimos arrojó una pendiente de 245,5 y una ordenada al origen de 56.

T A B L A III-3

CAPILAR	AREA U A
$V_1$	925
	900
	900
$V_2$	1195
	1200
	1190
$V_3$	1530
	1535
	1530

T A B L A III-4

VOLUMEN INYECTADO $\mu$ l	MOLES . $10^6$	AREA U A
0,40	4,75	1100
0,40	4,75	1130
0,60	7,13	1945
0,60	7,13	1850
0,80	9,51	2500
0,80	9,51	2450
1,00	11,88	2950
1,00	11,88	2950
1,20	14,26	3550
1,20	14,26	3500
1,35	16,04	3960
1,35	16,04	4000

## A P E N D I C E IV

### EFECTOS DIFUSIONALES: TRANSPORTE EXTERNO

En la ecuación de velocidad

$$r = K_m a_m (C_b - C_s) \quad (\text{A.IV.1})$$

definida en V.1.2.1.,  $K_m$  puede estimarse usando la correlación (2)

$$J_D = K_m \frac{d}{G'} \left( \frac{v_m}{d D} \right)^{2/3} = f(\text{Re}) \quad (\text{A.IV.2})$$

en la cual  $d$  es la densidad del fluido,  $v_m$  es la viscosidad de la mezcla,  $G'$  es el flujo másico por unidad de área del reactor y  $D$  la difusividad molecular del componente que se transfiere.

$\text{Re}$  es el número de Reynolds definido como

$$\text{Re} = d_p G' / v_m \quad (\text{A.IV.3})$$

en la cual  $d_p$  es el diámetro de partícula y  $G'$  y  $v_m$  tienen los significados dados anteriormente.

Los valores experimentales propuestos para el cálculo son los siguientes:

- Diámetro promedio de partícula catalítica  $d_p$ : 0,0114 cm (120-140 mesh);
- Caudal volumétrico  $Q$ : 85,7 cm<sup>3</sup>/min (medido en condiciones normales);
- Caudal volumétrico a 425°C: 200,5 cm<sup>3</sup>/min;
- Densidad aparente del catalizador  $d_c$ : 1,1 g/cm<sup>3</sup>;
- Masa de catalizador  $m$ : 70 mg;
- Temperatura de reacción: 425°C;
- Viscosidad aproximada de la mezcla de reacción, obtenida a partir de datos críticos,  $\nu_m$ , para una composición de 8 % molar de tiofeno en hidrógeno:  $1,2 \cdot 10^{-4}$  g/cm seg;
- Conversión máxima observada a 425°C: 0,13;
- Densidad molar de la alimentación:  $1,75 \cdot 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>;
- Flujo molar:  $3,51 \cdot 10^{-3}$  mol/min;
- Peso molecular medio de la mezcla alimentada  $\overline{PM}$ : 8,56 g/mol
- Flujo másico  $G$ :  $3 \cdot 10^{-2}$  g/min;
- Area del reactor (sección): 0,5 cm<sup>2</sup>;
- Flujo másico por unidad de área  $G'$ :  $6 \cdot 10^{-2}$  g/min cm<sup>2</sup>;
- Densidad de la alimentación:  $1,5 \cdot 10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup>.

Luego reemplazando en la definición del número de Reynolds los términos por sus valores se obtiene

$$Re = 0,095$$

Empleando el gráfico (55) que vincula  $J_D$  con el número de Reynolds se obtiene

$$J_D = 3 \text{ (valor aproximado)}$$

El cálculo del coeficiente de difusión binario para el par hidrógeno-tiofeno se realizó en base a la fórmula de Chapman-Enskog (2) para bajas presiones

$$D = 1,858 \cdot 10^{-3} T^{3/2} \left( \frac{M_A + M_B}{M_A \cdot M_B} \right)^{1/2} P_t \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB} \text{ (cm}^2\text{/seg)} \quad (\text{A.IV.4})$$

en la cual  $T$  es la temperatura absoluta,  $M_A$  y  $M_B$  son los pesos moleculares de las especies A y B,  $P_t$  es la presión total del sistema en atmósferas,  $\sigma_{AB}$  es la constante de fuerza de Lennard-Jones, en angstroms, y  $\Omega_{AB}$  es la integral de colisión.

Para utilizar esta relación es necesario obtener los valores de  $\epsilon_{AB}$  y  $\sigma_{AB}$  para el par de gases.

Los parámetros de Lennard-Jones pueden estimarse a partir de las constantes de fuerza para los gases puros utilizando las siguientes reglas combinatorias:

$$\epsilon_{AB} = (\epsilon_A \cdot \epsilon_B)^{1/2} \quad (\text{A.IV.5})$$

$$\text{o} \quad \epsilon_{AB}/k = \{(\epsilon_A/k)(\epsilon_B/k)\}^{1/2} \quad (\text{A.IV.6})$$

$$\text{y} \quad \sigma_{AB} = 1/2 (\sigma_A + \sigma_B) \quad (\text{A.IV.7})$$

La función potencial de Lennard-Jones,  $\Omega$ , depende solo de la relación adimensional  $kT/\epsilon_{AB}$ , siendo  $k$  la constante de Boltzman.

El procedimiento para emplear la ecuación de definición de  $D$  es directo si se conocen (a partir de tablas) los valores de  $\sigma_A$ ,  $\sigma_B$ ,  $\epsilon_A/k$  y  $\epsilon_B/k$ .

En caso contrario pueden estimarse mediante las reglas siguientes:

$$\epsilon/R = 0,75 T_c$$

$$\epsilon/k = 1,21 T_b$$

$$\sigma = 5/6 V_c^{1/3} \quad (\text{Vb} = \text{volumen molar})$$

$$\sigma = 1,18 V_b^{1/3}$$

$$Tk/\epsilon = 1,33 T_r$$

Los valores experimentales son los siguientes:

Temperatura: 698°K

$P_t$ : 1 atm

Los pesos moleculares de A y B son:

$M_A$ : 2 g/mol (hidrógeno)

$M_B$ : 84 g/mol (tiofeno)

Para el hidrógeno los valores hallados (49) son los siguientes:

$$\sigma_A = 2,827 \text{ \AA}; \quad \epsilon_A/k = 59,7 \text{ }^\circ\text{K}$$

Para el tiofeno los valores de  $\sigma_A$  y  $\epsilon_B/k$  pueden calcularse a partir de datos críticos empleando las relaciones expuestas anteriormente:

$$T_c = 580^\circ\text{K}$$

$$P_c = 56,2 \text{ atm}$$

$$V_c = 233 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

luego 
$$\sigma_B = 5/6 (V_{cB})^{1/3} (\text{\AA}) = 5,127 \text{ \AA}$$

$$\epsilon_B/k = 0,75 T_c = 435^\circ\text{K}$$

Por lo tanto

$$\sigma_{AB} = 0,5 (2,827 + 5,127) = 3,977 \text{ \AA}$$

$$\epsilon_{AB}/k = \{(\epsilon_A/k) (\epsilon_B/k)\}^{1/2} = 161,15^\circ\text{K}$$

$$\frac{kT}{\epsilon_{AB}} = 4,33$$

Luego puede obtenerse a partir de tablas de  $kT/\epsilon_{AB}$  en función de  $\Omega_{AB}$  (49) un valor de

$$\Omega_{AB} = 0,867$$

Reemplazando los valores calculados en la ecuación que define  $D$  se obtiene:

$$D = 1,787 \text{ cm}^2/\text{seg}$$

Despejando  $K_m$  de la relación que define  $J_D$  se obtiene

$$K_m = J_D \cdot G'/d \cdot (d D/v_m)^{2/3} \quad (\text{A.IV.8})$$

y reemplazando cada término por los valores numéricos hallados se obtiene:

$$K_m = 34,17 \text{ cm/seg}$$

Por otra parte  $a_m$  puede estimarse suponiendo partículas esféricas:

$$a_m = (A_p/dc)V_p \quad (\text{con } A_p = \text{área de cada partícula}) \quad (\text{A.IV.9})$$

donde  $V_p$  es el volumen de cada partícula.

Reemplazando se obtiene

$$a_m = 478 \text{ cm}^2/\text{g}$$

Finalmente, la velocidad de reacción puede expresarse como

$$r_T = F_{T0} X_T/m \quad (\text{A.IV.10})$$

donde  $F_{T0}$  es el caudal molar de tiofeno en la alimentación,  $m$  es la masa de catalizador y  $X_T$  la conversión de tiofeno observada.

Reemplazando los valores experimentales en esta última ecuación se obtiene

$$r_T = 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/g catal. seg (425}^\circ\text{C)}$$

Con los valores calculados de  $r_T$ ,  $K_m$  y  $a_m$ , puede estimarse finalmente la diferencia ( $C_b - C_s$ ):

$$(C_b - C_s) = \frac{r_T}{K_m a_m} = 5,32 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^3$$

## T A B L A 5

### RESULTADOS EXPERIMENTALES:

#### PRESULFURACION DEL CATALIZADOR

I) 1er. Tratamiento: Temperatura de reducción-sulfuración: 425°C.  
 Composición de la alimentación: SH<sub>2</sub> (11 %)-H<sub>2</sub>.  
 Tiempo de sulfuración: 6 horas.  
 Caudal (NTP): 92,3 cm<sup>3</sup>/min.  
 Masa de catalizador: 70 mg.

Posteriormente al tratamiento con la mezcla de SH<sub>2</sub> - H<sub>2</sub> se alimentó una mezcla de H<sub>2</sub>-tiofeno (5 %) a 425°C, con un caudal de 85,7 cm<sup>3</sup>/min (NTP) obteniéndose los siguientes resultados de velocidad de desaparición de tiofeno en función del tiempo de corrida:

Corrida N°	mHC . 10 <sup>6</sup> mol	mT . 10 <sup>6</sup> mol	Σm . 10 <sup>6</sup> mol	r <sub>T</sub> . 10 <sup>7</sup> mol/g catal seg	t min
1	2,33	5,45	7,78	151,0	60
2	2,14	6,15	8,27	137,3	180
3	1,76	6,00	7,76	114,0	300
4	1,40	5,55	6,95	92,1	450
5	1,35	5,20	6,55	87,5	570

## T A B L A 5

(Continuación)

Corrida N°	mHC . 10 <sup>6</sup> mol	mT . 10 <sup>6</sup> mol	Σm . 10 <sup>6</sup> mol	r <sub>T</sub> . 10 <sup>7</sup> mol/g catal seg	t min
6	1,50	5,45	6,95	97,2	690
7	1,23	6,40	7,63	79,7	840
8	1,23	6,25	7,48	79,7	960
9	1,28	6,00	7,04	82,9	1110
10	1,12	6,45	7,57	72,6	1272
11	1,07	6,65	7,72	69,3	1350
12	1,06	6,45	7,51	68,7	1440
13	1,07	5,80	6,87	69,3	1590
14	1,08	6,35	7,43	69,9	1680
15	1,09	5,50	6,59	70,6	1770

II) 2do. Tratamiento: Temperatura de reducción-sulfuración: 425°C.

Composición de la alimentación: C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S (5%)-H<sub>2</sub>.

Caudal (NTP): 85,7 cm<sup>3</sup>/min.

Masa de catalizador: 70 mg.

Resultados obtenidos:

## T A B L A 5

(Continuación)

Corrida N°	mHC . 10 <sup>6</sup> mol	mT . 10 <sup>6</sup> mol	Σm . 10 <sup>6</sup> mol	r <sub>T</sub> . 10 <sup>7</sup> mol/g catal seg	t min
1	1,21	5,25	6,46	78,4	60
2	1,19	5,50	6,69	77,1	120
3	1,23	5,50	6,73	79,7	180
4	1,11	5,75	6,86	71,9	270
5	1,06	5,70	6,76	68,6	330
6	1,03	5,40	6,43	66,7	390
7	1,07	5,40	6,47	69,3	450

III) 3er. Tratamiento: Temperatura de reducción-sulfuración: 405°C.

Composición de la alimentación: H<sub>2</sub>.

Tiempo de reducción: 2 horas.

Caudal (NTP): 85,7 cm<sup>3</sup>/min.

Masa de catalizador: 70 mg.

Posteriormente a la reducción con H<sub>2</sub> se alimentó una mezcla de C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S (5 %)-H<sub>2</sub>, a la misma temperatura y caudal, obteniéndose los siguientes valores de velocidad de reacción en función del tiempo de corrida:

# T A B L A 5

(Continuación)

Corrida N°	mHC . 10 <sup>6</sup> mol	mT . 10 <sup>6</sup> mol	Σm . 10 <sup>6</sup> mol	r <sub>T</sub> . 10 <sup>7</sup> mol/g catal seg	t min
1	0,88	5,60	6,48	57,3	120
2	0,81	6,50	7,31	52,5	180
3	0,85	6,30	7,11	55,1	240
4	0,82	5,90	6,72	53,1	300
5	0,85	5,90	6,75	55,1	360

## T A B L A 6

### RESULTADOS EXPERIMENTALES:

#### VELOCIDAD DE HIDROGENOLISIS DE TIOFENO

Caudal molar,  $F_v$  (NTP): 0,594 mol/seg.

Masa de catalizador,  $m$ : 70 mg.

Temperatura de reacción: 323°C

Corrida N°	$m_{HC} \cdot 10^6$ mol	$m_T \cdot 10^6$ mol	$\Sigma m \cdot 10^6$ mol	$P_T$ torr	$P_H$ torr	$P_N$ torr	$P_S$ torr	$r_T \cdot 10^7$ mol/g catal seg
1	0,28	9,30	9,58	54,6	388,7	316,7	0	17,6
2	0,25	4,85	5,10	29,1	408,4	322,5	0	15,9
3	0,40	6,75	7,15	41,5	718,5	0	0	25,9
4	0,44	6,70	7,14	41,4	718,6	0	0	28,5
5	0,33	5,45	5,78	33,6	557,0	169,4	0	21,4
6	0,22	5,80	6,02	35,0	374,2	350,8	0	14,2
7	0,19	5,30	5,49	31,9	377,4	350,7	0	12,3
8	0,31	5,40	5,71	33,1	592,9	134,0	0	20,1
9	0,30	5,35	5,65	32,7	593,3	134,0	0	19,4
10	0,29	8,55	8,84	51,3	552,8	155,9	0	19,2
11	0,32	8,70	9,02	52,4	551,7	155,9	0	21,1

# T A B L A 6

(Continuación)

N°	mHC	mT	$\Sigma m$	P <sub>T</sub>	P <sub>H</sub>	P <sub>N</sub>	P <sub>S</sub>	r <sub>T</sub>
12	0,18	2,65	2,83	16,4	391,6	352,0	0	11,6
13	0,25	9,40	9,65	55,1	387,9	317,0	0	15,8
14	0,24	9,50	9,74	55,6	388,0	316,4	0	15,2
15	0,21	5,00	5,21	29,7	408,7	321,6	0	13,3
16	0,21	5,05	5,26	30,0	420,3	309,7	0	13,3
17	0,37	5,90	6,27	36,4	723,6	0	0	25,2
18	0,24	2,50	2,74	15,9	744,1	0	0	16,7
19	0,39	6,45	6,84	39,7	720,3	0	0	25,2
20	0,44	8,60	9,04	52,5	707,5	0	0	28,5
21	0,44	9,60	10,04	58,3	701,7	0	0	28,5
22	0,43	5,90	6,23	36,4	723,6	0	0	27,6
23	0,39	4,80	5,19	30,1	729,9	0	0	25,1
24	0,30	2,55	2,85	16,5	743,5	0	0	19,5
25	0,27	2,55	2,81	16,4	743,6	0	0	17,5
26	0,37	4,10	4,47	25,9	734,1	0	0	23,9
27	0,33	3,90	4,23	24,5	735,5	0	0	21,4
28	0,30	2,60	2,90	16,8	743,2	0	0	19,4
29	0,43	6,15	6,58	38,2	721,8	0	0	27,8
30	0,26	2,00	2,26	13,1	746,9	0	0	16,8

# T A B L A 6

(Continuación)

N°	mHC	mT	$\Sigma m$	$P_T$	$P_H$	$P_N$	$P_S$	$r_T$
31	0,45	7,90	8,35	48,5	711,5	0	0	29,2
32	0,44	8,10	8,54	49,6	710,4	0	0	28,5
33	0,22	2,20	2,42	14,0	746,0	0	0	14,3
34	0,20	7,15	7,35	42,6	635,6	0	81,8	12,9
35	0,21	8,00	8,21	47,6	630,6	0	81,8	13,6
36	0,35	7,55	7,90	45,8	673,3	0	40,9	22,6
37	0,35	7,60	7,95	46,1	673,0	0	40,9	22,6
38	0,17	4,45	4,62	26,8	657,2	0	76,0	11,0
39	0,19	4,40	4,59	26,6	657,4	0	76,0	12,3
40	0,26	4,30	4,56	26,5	692,6	0	40,9	16,8
41	0,15	1,85	2,00	11,6	707,5	0	40,9	9,4
42	0,14	1,90	2,04	11,8	707,3	0	40,9	9,1
43	0,13	2,40	2,53	14,7	669,3	0	76,0	8,4
44	0,15	2,40	2,55	14,8	669,2	0	76,0	9,7
45	0,26	5,00	5,26	30,5	694,1	0	35,4	16,8
46	0,41	7,65	8,06	46,8	713,2	0	0	26,7
47	0,39	5,60	5,99	34,8	725,2	0	0	25,2

# T A B L A 6

(Continuación)

Temperatura de reacción: 372°C

N°	mHC	mT	$\Sigma m$	P <sub>T</sub>	P <sub>H</sub>	P <sub>N</sub>	P <sub>S</sub>	r <sub>T</sub>
1	0,64	6,20	6,84	39,0	721,0	0	0	40,7
2	0,65	6,30	6,95	39,6	720,4	0	0	41,4
3	0,58	4,40	4,98	28,4	731,6	0	0	37,0
4	0,52	4,30	4,82	27,5	732,5	0	0	33,2
5	0,53	4,35	4,88	27,8	732,2	0	0	33,8
6	0,80	9,55	10,35	59,1	700,9	0	0	51,0
7	0,79	9,10	9,89	56,4	703,6	0	0	50,3
8	0,38	2,50	2,85	16,5	743,5	0	0	24,5
9	0,38	2,45	2,83	16,4	743,6	0	0	24,6
10	0,61	6,10	6,71	33,9	726,1	0	0	39,5
11	0,76	8,80	9,56	55,5	704,5	0	0	49,2
12	0,78	8,60	9,38	54,4	705,6	0	0	50,5
13	0,41	2,25	2,66	15,4	744,6	0	0	26,5
14	0,41	2,35	2,76	16,0	744,0	0	0	26,5
15	0,41	2,95	3,36	19,5	699,6	0	40,9	26,5
16	0,45	3,05	3,50	20,3	698,8	0	40,9	29,1
17	0,44	2,85	3,29	19,1	740,9	0	0	28,5

# T A B L A 6

(Continuación)

N°	mHC	mT	$\Sigma m$	P <sub>T</sub>	P <sub>H</sub>	P <sub>N</sub>	P <sub>S</sub>	r <sub>T</sub>
18	0,40	2,85	3,25	18,5	670,6	0	70,9	25,9
19	0,34	2,85	3,19	18,5	670,6	0	70,9	21,9
20	0,63	5,00	5,63	32,7	727,3	0	0	40,8
21	0,53	4,95	5,48	31,8	661,7	0	66,6	34,3
22	0,55	4,90	5,45	31,6	661,9	0	66,5	35,6
23	0,64	7,80	8,44	48,9	644,6	0	81,8	41,3
24	0,68	7,75	8,43	48,9	673,1	0	38,0	44,1
25	0,75	7,70	8,45	49,0	673,0	0	38,0	48,5
26	0,31	2,35	2,66	15,4	567,3	177,3	0	20,2
27	0,30	2,40	2,70	15,7	567,0	177,3	0	19,4
28	0,62	7,65	8,27	48,0	534,7	177,3	0	40,1
29	0,60	7,75	8,35	48,5	534,2	177,3	0	38,8
30	0,43	2,35	2,78	16,1	743,9	0	0	27,8
31	0,27	2,60	2,87	16,6	410,9	332,5	0	17,4
32	0,24	2,55	2,79	16,2	411,3	332,5	0	15,5
33	0,36	7,75	8,11	47,1	358,2	354,7	0	23,3
34	0,34	7,70	8,04	46,7	358,6	354,7	0	22,0

# T A B L A 6

(Continuación)

Temperatura de reacción: 405°C

N°	mHC	mT	$\Sigma m$	P <sub>T</sub>	P <sub>H</sub>	P <sub>N</sub>	P <sub>S</sub>	r <sub>T</sub>
1	0,71	4,40	5,11	29,2	730,8	0	0	44,8
2	0,64	3,70	4,34	24,7	735,3	0	0	40,4
3	0,67	3,75	4,42	25,2	734,8	0	0	42,2
4	1,14	8,95	10,09	71,8	688,2	0	0	71,8
5	0,45	1,90	2,35	13,6	746,4	0	0	29,1
6	0,43	1,95	2,38	13,8	746,2	0	0	27,9
7	0,85	6,30	7,15	41,5	718,5	0	0	55,1
8	0,82	5,90	6,72	39,0	721,0	0	0	53,1
9	0,85	5,90	6,75	39,2	720,8	0	0	55,1
10	0,47	2,40	2,87	16,6	743,4	0	0	30,4
11	0,50	2,45	2,95	17,1	742,9	0	0	32,3
12	0,39	1,90	2,29	13,3	691,3	0	55,4	25,3
13	0,42	2,30	2,72	15,8	688,8	0	55,4	27,2
14	0,71	4,40	5,11	29,6	730,4	0	0	46,0
15	0,95	7,90	8,85	51,4	653,2	0	55,4	61,6
16	0,44	1,75	2,19	12,7	747,3	0	0	28,5
17	1,02	8,70	9,72	56,4	703,6	0	0	66,0

# T A B L A 6

(Continuación)

N°	mHC	mI	$\Sigma m$	P <sub>T</sub>	P <sub>H</sub>	P <sub>N</sub>	P <sub>S</sub>	r <sub>T</sub>
18	1,02	8,65	9,67	56,1	703,9	0	0	66,0
19	0,51	2,30	2,81	16,3	743,7	0	0	32,9
20	0,36	2,35	2,71	15,7	668,3	0	76,0	23,3
21	0,38	2,15	2,53	14,7	669,3	0	76,0	24,6
22	0,64	4,63	5,27	30,6	640,7	0	88,7	41,0
23	0,71	4,70	5,41	31,4	639,9	0	88,7	46,1
24	0,28	2,50	2,78	16,1	389,2	354,7	0	18,0
25	0,28	2,50	2,78	16,2	389,1	354,7	0	18,0
26	0,91	7,55	8,46	49,1	710,9	0	0	59,0
27	0,77	7,70	8,47	49,1	533,6	177,3	0	49,9
28	0,77	7,65	8,42	48,9	533,8	177,3	0	49,9
29	0,37	2,23	2,60	15,1	567,6	177,3	0	23,9
30	0,39	2,17	2,56	14,8	567,9	177,3	0	25,2
31	0,53	7,80	8,33	48,3	357,0	354,7	0	34,0
32	0,48	7,65	8,13	47,2	358,1	354,7	0	31,0
33	0,84	5,75	6,59	37,2	722,8	0	0	53,0
34	1,09	8,95	10,04	57,3	702,7	0	0	68,7

# T A B L A 6

(Continuación)

Temperatura de reacción: 425°C

N°	mHC	mT	$\Sigma m$	P <sub>T</sub>	P <sub>H</sub>	P <sub>N</sub>	P <sub>S</sub>	r <sub>T</sub>
1	0,80	4,10	4,90	28,0	732,0	0	0	51,1
2	0,85	4,45	5,30	30,2	729,8	0	0	54,3
3	1,05	6,35	7,40	42,2	717,8	0	0	66,9
4	0,73	3,60	4,33	24,7	735,3	0	0	46,5
5	0,75	3,70	4,44	25,4	734,6	0	0	47,8
6	0,87	4,20	5,07	29,0	731,0	0	0	55,6
7	1,35	9,10	10,45	59,6	700,4	0	0	85,8
8	1,34	9,40	10,74	61,3	698,7	0	0	85,3
9	0,87	4,60	5,47	31,2	728,8	0	0	55,4
10	0,84	4,65	5,49	31,3	728,7	0	0	53,5
11	0,98	5,40	6,38	36,9	723,1	0	0	62,9
12	0,91	5,00	5,91	34,3	725,7	0	0	58,5
13	0,54	1,90	2,44	14,2	745,8	0	0	34,9
14	0,55	2,00	2,55	14,8	745,2	0	0	35,7
15	0,79	3,90	4,69	27,2	732,8	0	0	51,1
16	0,61	2,30	2,91	16,9	743,1	0	0	39,5
17	0,55	2,25	2,80	16,2	743,8	0	0	35,6

# T A B L A 6

(Continuación)

N°	mHC	mT	$\Sigma m$	$P_T$	$P_H$	$P_N$	$P_S$	$r_T$
18	0,47	2,25	2,72	15,7	744,3	0	0	34,8
19	0,58	2,25	2,83	16,4	743,6	0	0	37,5
20	0,54	2,10	2,64	15,3	744,7	0	0	34,9
21	1,03	5,60	6,63	38,5	721,5	0	0	66,7
22	1,00	5,85	6,85	39,7	720,3	0	0	64,8
23	1,32	9,10	10,42	60,5	699,5	0	0	85,5
24	1,01	6,10	7,11	41,3	718,7	0	0	65,4
25	1,06	6,45	7,51	43,8	716,2	0	0	68,7
26	0,94	5,30	6,24	36,2	723,8	0	0	60,9
27	1,24	8,30	9,54	55,4	704,6	0	0	80,3
28	0,70	2,70	3,40	19,7	740,3	0	0	45,3
29	1,22	7,95	9,17	53,2	706,8	0	0	79,2
30	0,56	1,85	2,41	14,0	746,0	0	0	36,3
31	0,51	1,70	2,21	12,7	747,3	0	0	32,9
32	0,74	9,30	10,04	57,3	386,7	316,0	0	47,1
33	0,71	9,30	10,01	57,1	386,9	316,0	0	45,3
34	0,50	4,85	5,35	30,5	412,5	317,0	0	31,9
35	0,83	5,20	6,03	35,0	591,0	134,0	0	53,7
36	0,83	5,20	6,03	35,0	591,0	134,0	0	53,7

# T A B L A 6

(Continuación)

N°	mHC	mT	$\Sigma m$	P <sub>T</sub>	P <sub>H</sub>	P <sub>N</sub>	P <sub>S</sub>	r <sub>T</sub>
37	0,99	8,10	9,09	52,7	551,4	155,9	0	65,4
38	0,89	8,10	8,99	52,1	552,0	155,9	0	58,8
39	0,26	2,40	2,66	15,4	351,6	393,0	0	16,8
40	0,99	6,10	7,09	41,4	668,1	0	50,5	64,1
41	1,03	6,25	7,28	42,2	667,3	0	50,5	66,7
42	0,81	5,40	6,21	36,2	673,3	0	50,5	52,5
43	0,92	5,25	6,17	35,8	673,7	0	50,5	59,6
44	0,68	3,75	4,43	25,7	683,8	0	50,5	44,0
45	0,77	3,70	4,47	25,9	683,6	0	50,5	49,8
46	0,44	2,10	2,54	14,7	694,8	0	50,5	28,5
47	0,42	1,90	2,32	13,5	696,0	0	50,5	27,2
48	0,84	4,55	5,39	31,3	633,7	0	95,0	54,3
49	0,87	4,80	5,67	32,9	632,1	0	95,0	56,4
50	0,82	5,80	6,62	38,4	626,6	0	95,0	53,0
51	0,83	5,85	6,68	38,7	626,3	0	95,0	53,7
52	0,53	5,40	5,93	34,4	374,9	350,7	0	34,3
53	1,19	7,50	8,69	50,4	709,6	0	0	77,0
54	1,29	7,85	9,13	53,0	707,0	0	0	82,0
55	0,99	5,30	6,29	36,5	723,0	0	0	64,1

# T A B L A 6

(Continuación)

N°	mHC	mT	$\Sigma m$	P <sub>T</sub>	P <sub>H</sub>	P <sub>N</sub>	P <sub>S</sub>	r <sub>T</sub>
56	1,28	7,70	8,97	52,1	707,9	0	0	82,3
57	0,56	5,70	6,26	37,2	372,1	350,7	0	37,2
58	0,61	4,90	5,51	31,4	411,0	317,6	0	38,9

## T A B L A 7

### RESULTADOS EXPERIMENTALES:

#### SELECTIVIDAD Y DISTRIBUCION DE PRODUCTOS

Caudal molar  $F_v$ : 0,594 mol/seg

Masa de catalizador: 70 mg

Temperatura de reacción: 323°C

Corrida N°	Conversión $X_T$ %	$P_T$ torr (alimentación)	$P_S$ torr (alimentación)	fracción molar buteno-1 x-1	fracción molar c-buteno x-c	fracción molar t-buteno x-t
1	4,43	45,8	40,9	0,41	0,29	0,30
2	4,40	46,1	40,9	0,38	0,34	0,28
3	2,72	42,6	81,8	0,42	0,28	0,30
4	2,56	47,6	81,8	0,43	0,25	0,32
5	7,50	11,6	40,9	0,33	0,29	0,38
6	6,86	11,8	40,9	0,34	0,28	0,38
7	5,70	26,5	40,9	0,32	0,29	0,39
8	3,67	26,8	76,0	0,40	0,30	0,30
9	4,14	26,6	76,0	0,37	0,31	0,32
10	5,14	14,7	76,0	0,35	0,32	0,33
11	5,88	14,8	76,0	0,33	0,34	0,33

# T A B L A 7

(Continuación)

N°	X <sub>T</sub> %	P <sub>T</sub>	P <sub>S</sub>	x-1	x-c	x-t
12	4,94	30,5	35,4	0,42	0,27	0,31
13	6,27	36,4	0	0,36	0,31	0,33
14	8,76	15,9	0	0,29	0,30	0,41
15	5,70	39,7	0	0,34	0,31	0,35
16	6,79	36,4	0	0,36	0,29	0,35
17	7,51	30,1	0	0,31	0,32	0,37
18	10,52	16,5	0	0,29	0,34	0,37
19	9,57	16,4	0	0,30	0,30	0,40
20	8,27	25,9	0	0,32	0,31	0,37
21	7,80	24,5	0	0,34	0,30	0,36
22	10,34	16,8	0	0,30	0,29	0,41
23	6,53	38,2	0	0,36	0,31	0,33
24	6,56	39,7	0	0,35	0,26	0,39
25	11,50	13,1	0	0,30	0,30	0,40
26	5,39	48,5	0	0,39	0,28	0,33
27	5,15	49,6	0	0,37	0,31	0,32
28	9,10	14,0	0	0,30	0,33	0,37
29	5,59	41,5	0	0,38	0,30	0,32
30	6,16	41,4	0	0,36	0,32	0,32
31	10,89	17,6	0	0,28	0,32	0,40

# T A B L A 7

(Continuación)

Temperatura de reacción: 372°C

N°	X <sub>T</sub> %	P <sub>T</sub>	P <sub>S</sub>	x-1	x-c	x-t
1	9,35	39,0	0	0,37	0,25	0,38
2	9,35	39,6	0	0,40	0,23	0,37
3	11,64	28,4	0	0,35	0,32	0,33
4	10,78	27,5	0	0,36	0,26	0,38
5	10,86	27,8	0	0,36	0,28	0,36
6	13,33	16,5	0	0,27	0,33	0,40
7	13,43	16,4	0	0,26	0,36	0,38
8	9,10	38,9	0	0,29	0,34	0,37
9	15,41	15,4	0	0,27	0,34	0,39
10	14,85	16,0	0	0,27	0,35	0,38
11	10,83	27,3	0	0,29	0,33	0,38
12	12,20	19,5	40,9	0,32	0,32	0,36
13	12,85	20,3	40,9	0,31	0,33	0,36
14	13,37	19,1	0	0,27	0,35	0,38
15	12,30	18,5	70,9	0,29	0,33	0,38
16	10,66	18,5	70,9	0,29	0,33	0,38
17	11,19	32,7	0	0,29	0,32	0,39
18	9,67	31,8	66,5	0,33	0,34	0,33

# T A B L A 7

(Continuación)

N°	X <sub>T</sub> %	P <sub>T</sub>	P <sub>S</sub>	x-1	x-c	x-t
19	10,09	31,6	66,5	0,34	0,31	0,35
20	9,14	50,7	0	0,32	0,31	0,37
21	7,56	48,9	81,8	0,36	0,33	0,31
22	8,07	48,9	38,0	0,35	0,31	0,34
23	8,87	49,0	38,0	0,35	0,30	0,35
24	17,91	15,5	0	0,30	0,35	0,35
25	9,14	49,5	0	0,32	0,32	0,36
26	15,46	16,1	0	0,26	0,31	0,43

Temperatura de reacción: 405°C

1	13,89	29,2	0	0,31	0,30	0,39
2	14,72	24,7	0	0,31	0,32	0,37
3	15,15	25,2	0	0,32	0,33	0,35
4	19,15	16,6	0	0,29	0,34	0,37
5	18,06	13,8	0	0,28	0,31	0,41
6	11,88	41,5	0	0,29	0,31	0,40
7	12,20	39,0	0	0,30	0,32	0,38
8	12,60	39,2	0	0,28	0,34	0,38

# T A B L A 7

(Continuación)

N°	X <sub>T</sub> %	P <sub>T</sub>	P <sub>S</sub>	x-1	x-c	x-t
9	16,37	16,6	0	0,32	0,33	0,35
10	16,95	17,1	0	0,34	0,34	0,32
11	19,11	15,8	0	0,32	0,33	0,35
12	19,47	15,5	0	0,29	0,35	0,36
13	17,03	13,3	55,4	0,33	0,33	0,34
14	15,44	15,8	55,4	0,34	0,34	0,32
15	13,90	29,6	0	0,32	0,31	0,37
16	10,28	31,0	55,4	0,37	0,32	0,31
17	9,26	30,7	55,4	0,35	0,31	0,34
18	10,32	32,0	55,4	0,37	0,2	0,31
19	8,87	49,0	55,4	0,40	0,30	0,30
20	20,09	12,7	0	0,29	0,32	0,39
21	13,04	12,0	97,50	0,38	0,37	0,35
22	11,76	12,7	95,50	0,34	0,30	0,36
23	12,84	12,6	97,50	0,35	0,29	0,36
24	10,41	27,9	97,50	0,38	0,31	0,31
25	11,02	30,0	97,50	0,37	0,33	0,30
26	11,83	50,0	0	0,34	0,32	0,34
27	11,42	50,8	0	0,34	0,32	0,34

# T A B L A 7

(Continuación)

N°	X <sub>T</sub> %	P <sub>T</sub>	P <sub>S</sub>	x-1	x-c	x-t
28	10,33	26,1	0	0,32	0,33	0,35
29	18,15	16,3	0	0,28	0,33	0,39
30	13,28	15,7	76,0	0,30	0,31	0,39
31	15,01	14,7	76,0	0,30	0,34	0,36
32	12,02	30,6	88,7	0,34	0,29	0,37
33	13,15	31,4	88,7	0,31	0,31	0,38
34	10,76	49,1	0	0,30	0,35	0,35
35	12,11	48,9	0	0,30	0,33	0,37
36	12,74	37,2	0	0,34	0,30	0,36
37	13,04	38,0	0	0,35	0,29	0,36
38	12,92	42,0	0	0,35	0,30	0,35
39	12,81	43,0	0	0,35	0,32	0,33

Temperatura de reacción: 425°C

1	23,07	12,7	0	0,31	0,30	0,39
2	13,96	41,1	50,5	0,32	0,32	0,36
3	14,15	41,2	50,5	0,32	0,33	0,35
4	13,04	36,2	50,5	0,32	0,30	0,38

# T A B L A 7

(Continuación)

N°	X <sub>T</sub> %	P <sub>T</sub>	P <sub>S</sub>	x-1	x-c	x-t
5	14,91	35,8	50,5	0,32	0,34	0,34
6	15,85	35,9	50,5	0,32	0,33	0,35
7	15,35	27,7	50,5	0,32	0,31	0,37
8	17,22	25,9	50,5	0,32	0,32	0,36
9	14,16	13,5	50,5	0,30	0,34	0,36
10	15,92	13,1	50,5	0,31	0,32	0,37
11	17,33	14,7	50,5	0,30	0,34	0,36
12	18,10	13,5	50,5	0,30	0,34	0,36
13	12,28	16,5	95,0	0,32	0,32	0,36
14	10,77	17,2	95,0	0,32	0,33	0,35
15	10,54	18,2	95,0	0,30	0,34	0,36
16	15,58	31,3	95,0	0,31	0,34	0,35
17	15,34	32,9	95,0	0,32	0,31	0,37
18	12,38	38,4	95,0	0,32	0,33	0,35
19	12,42	38,7	95,0	0,31	0,34	0,35
20	14,85	44,5	0	0,33	0,30	0,37
21	14,64	44,7	0	0,33	0,29	0,38
22	17,83	28,5	0	0,30	0,30	0,40
23	16,32	28,0	0	0,31	0,31	0,38

# T A B L A 7

(Continuación)

N°	X <sub>T</sub> %	P <sub>T</sub>	P <sub>S</sub>	x-1	x-c	x-t
24	16,02	30,2	0	0,32	0,29	0,39
25	14,18	42,2	0	0,32	0,28	0,40
26	15,08	42,0	0	0,32	0,30	0,38
27	15,08	42,0	0	0,32	0,27	0,41
28	15,90	31,2	0	0,30	0,33	0,36
29	15,30	31,3	0	0,31	0,33	0,35
30	16,53	36,9	0	0,30	0,32	0,38
31	15,36	36,9	0	0,31	0,32	0,37
32	17,86	28,3	0	0,29	0,34	0,37
33	15,39	34,3	0	0,29	0,32	0,39
34	17,09	33,6	0	0,29	0,31	0,40
35	22,13	14,2	0	0,27	0,32	0,41
36	23,07	13,5	0	0,27	0,35	0,38
37	21,56	14,8	0	0,27	0,34	0,39
38	23,40	13,6	0	0,29	0,31	0,40
39	16,84	27,2	0	0,30	0,33	0,37
40	20,96	16,9	0	0,27	0,32	0,41
41	16,94	16,2	0	0,29	0,34	0,37
42	20,96	16,9	0	0,28	0,34	0,38

# T A B L A 7

(Continuación)

N°	$X_T$ %	$P_T$	$P_S$	x-1	x-c	x-t
43	17,27	15,7	0	0,27	0,34	0,39
44	20,49	16,4	0	0,28	0,34	0,38
45	18,64	17,1	0	0,28	0,34	0,38
46	22,31	14,6	0	0,27	0,31	0,42
47	21,60	17,4	0	0,28	0,35	0,37
48	20,45	15,3	0	0,27	0,32	0,41
49	15,53	38,5	0	0,30	0,33	0,37
50	14,60	39,7	0	0,30	0,32	0,38
51	15,23	40,4	0	0,29	0,33	0,38
52	14,66	43,5	0	0,30	0,33	0,37
53	13,86	44,7	0	0,30	0,34	0,36
54	14,20	41,3	0	0,26	0,35	0,39
55	15,57	39,9	0	0,30	0,33	0,37
56	14,11	43,8	0	0,30	0,33	0,37
57	13,86	43,9	0	0,30	0,34	0,36
58	15,06	36,2	0	0,30	0,33	0,37
59	18,05	28,0	0	0,29	0,33	0,38
60	23,79	15,6	0	0,27	0,31	0,40

T A B L A 7

(Continuación)

N°	X <sub>T</sub> %	P <sub>T</sub>	P <sub>S</sub>	x-1	x-c	x-t
61	22,93	15,4	0	0,31	0,31	0,38
62	23,64	14,9	0	0,28	0,33	0,39
63	23,23	14,0	0	0,28	0,29	0,45

## T A B L A 10

### REGRESIÓN NO LINEAL

#### PROGRAMA DE CALCULO

El ajuste de los datos cinéticos experimentales se efectuó por computadora siguiendo los pasos de un programa de regresión no lineal basado en la técnica de Marquardt (35).

La salida de dicho programa contiene la siguiente información:

- valores de velocidad de reacción observados (experimentales) y predichos por cada modelo propuesto;
- suma de los cuadrados de los residuos para cada temperatura ensayada (PHI); y
- mejores valores de los parámetros cinéticos, y sus límites de confianza.

El siguiente, es el listado completo de las etapas del programa de cálculo:

```

SUBROUTINE DPENLN
COMMON/DPE01/K,M
DIMENSION PRNT(5),SPRNT(5),X(100,10),Y(100),A(50,21),B(20)
DIMENSION BS(20),DB(20),BA(20),G(20),W(21),IB(19),SA(20),P(20)

```

```

C
C
C
650 IWHER=0
NPRNT=0
ITCT=0
IBOUT=0
JS=0
IS=0
4 IF(IWHER.LT.0)GO TO 59
IF(IWHER.NE.0)GO TO 8
READ(5,900,FND=660)N,K,IP,M,IFP
IF(N.LE.0)IBOUT=1
READ(5,900)IWS1,IWS2,IWS3,IWS4,IWS5,IWS6
WRITE(6,932)
IF(IP.LE.0)GO TO 30
LECTURA Y VERIFICACION DE SUBINDICES DE PARAMETROS OMITIDOS > 0
READ(5,900)(IB(I),I=1,IP)
DO 26 I=1,IP
IF(IB(I).GT.0)GO TO 26
WRITE(6,926)
IBOUT=1
26 CONTINUE
30 READ(5,931)FF,T,E,TAU,XL,GAMCR,DEL,ZETA
IF(FF.GT.0.)GO TO 34
FF=4.
34 IF(E.GT.C.)GO TO 37
E=.00005
37 IF(TAU.GT.0.)GO TO 39
TAU=.001
39 IF(T.GT.0.)GO TO 42
T=2.
42 IF(K.GT.25)GO TO 46
IBKT=1
GO TO 50
46 IBKT=2
50 IF(GAMCR.GT.0.)GO TO 52
GAMCR=45.
52 IF(DEL.GT.0.)GO TO 55
DEL=.00001
55 IF(ZETA.GT.0.)GO TO 53
ZETA=.1E-30
53 XKDB=1.
IWHER=-1
653 IF(IWHER.GT.0)GO TO 654
CALL SUBZ(Y,X,B,PRNT,NPRNT,N)
IF(IBOUT.EQ.0)GO TO 4
GO TO 650
654 CALL FCODE(Y,X,B,PRNT,F,I)
IF(IWHER.NE.1)GO TO 4
IF(IFSS2.NE.0)GO TO 4
CALL PCODE(P,X,B,PRNT,F,I)
GO TO 4
8 GO TO (75,304,606,620),IWHER
59 IBKA=1
WRITE(6,907)N,K,IP,M,IFP,GAMCR,DEL,FF,T,E,TAU,XL,ZETA
COMIENZO DEL CALCULO DE G Y A
60 CONTINUE
DO 62 I=1,K
G(I)=0.
DO 62 J=1,K
62 A(I,J)=0.
GO TO (63,69,69),IBKA
63 IFSS3=IWS3
IFSS2=IWS2
GO TO 70
69 IFSS3=1
WRITE(6,21)Y(I),(X(I,L),L=1,M)
70 WRITE(6,908)(B(J),J=1,K)
IF(IFSS3.EQ.0)GO TO 73
IF(IFP.LE.0)GO TO 68
WS=YMN*SPRD
WRITE(6,906)YMN,WS
GO TO 73
68 WRITE(6,910)
73 I=1
PHI=0.
IF(IFSS2.EQ.0)GO TO 57
IWHER=3

```

```

GO TO 653
57 I=HER=1
GO TO 653
C CALCULO DE DERIVADAS ESTIMADAS
606 FWS=F
DO 607 II=1,NPRNT
607 SPRNT(II)=PRNT(II)
J=1
608 IF((IP.LE.0)GO TO 618
DO 612 II=1,IP
IF((J-IB(II)).EQ.0)GO TO 621
612 CONTINUE
618 DBW=B(J)-DEL
TWS=B(J)
B(J)=B(J)+DBW
I=HER=4
GO TO 653
620 B(J)=TWS
P(J)=(F-FWS)/DBW
GO TO 622
621 P(J)=0.
622 J=J+1
IF((J-K).LE.0)GO TO 608
F=FWS
DO 625 II=1,NPRNT
625 PRNT(II)=SPRNT(II)
GO TO 80
75 IF((IP.LE.0)GO TO 80
DO 77 II=1,IP
IWS=IB(II)
77 P(IWS)=0.
C CALCULO DE G, A, DIFERENCIA, F IMPRESIONES DE Y, F Y DIF
80 DO 82 JJ=1,K
G(JJ)=G(JJ)+(Y(II)-F) P(JJ)
DO 82 II=JJ,K
A(II,JJ)=A(II,JJ)+P(II) P(JJ)
82 A(JJ,II)=A(II,JJ)
C IF((IP.GT.0)GO TO 800
WS=Y(II)-F
IF((FSS3.EQ.0)GO TO 314
IF(NPRNT.GT.0)GO TO 312
WRITE(6,925)Y(II),F,WS
GO TO 314
312 WRITE(6,925)Y(II),F,WS,(PRNT(JJ),JJ=1,NPRNT)
314 PHI=PHI+WS WS
I=I+1
IF(I.LE.N)GO TO 72
IF(IP.LE.0)GO TO 84
DO 87 JJ=1,IP
IWS=IB(JJ)
DO 86 II=1,K
A(IWS,II)=0.
86 A(II,IWS)=0.
87 A(IWS,IWS)=1.
88 GO TO(90,704,706),IPKA
72 IF((FSS2.EQ.1)GO TO 602
I=HER=1
GO TO 653
602 I=HER=3
GO TO 653
90 DO 92 I=1,K
92 SA(I)=SORT(A(I,II))
DO 106 I=1,K
DO 100 J=1,K
WS=SA(I)-SA(J)
IF(WS.GT.0)GO TO 98
A(I,J)=0.
GO TO 100
98 A(I,J)=A(I,J)/WS
100 CONTINUE
IF(SA(I).GT.0)GO TO 104
G(I)=0.
GO TO 106
104 G(I)=G(I)/SA(I)
106 CONTINUE
DO 110 I=1,K
110 A(I,I)=1.
PHI2=PHI
GO TO(1132,1134),IPKT
1132 DO 1133 II=1,K
III=II+25
DO 1133 JJ=1,K
1133 A(III,JJ)=A(II,JJ)

```

```

1134 CONTINUE
      IF(ITCT.GT.0)GO TO 163
      IF(XL.GT.0)GO TO 164
      XL=.01
154  ITCT=1
      DO 151 J=1,K
161  BS(J)=B(J)
163  IYK1=1
      WS=N-K+1
      SE=SQRT(PHIZ/WS)
      IF(IFSS3.GT.0)GO TO 165
      IF(IFSS2.EQ.0)GO TO 168
      WRITE(6,911)PHIZ,SE,XLL,GAMMA,XL
      GO TO 169
165  WRITE(6,912)PHIZ,SE,XLL,GAMMA,XL
      IS=IS+1
      IF(IS.NE.10)GO TO 169
      IS=0
      JS=JS+1
      IF(JS.EQ.1)GO TO 986
      IF(JS.EQ.10)GO TO 998
      IF(PHIZ.GT.PHIA)GO TO 998
      GO TO 886
998  WRITE(6,985)
985  FORMAT('M',7H0DIVERGE)
      GO TO 886
886  PHIA=PHIZ
      GO TO 169
165  IF(IFSS2.EQ.0)GO TO 1661
      WRITE(6,903)PHIZ,SE,XL
      GO TO 169
1661  WRITE(6,909)PHIZ,SE,XL
169  PHIAN=PHIZ*SE
200  GO TO(1102,1104),IBKT
1102  DO 1103 II=1,K
      III=II+25
      DO 1103 JJ=1,K
1103  A(II,JJ)=A(III,JJ)
1104  DO 202 I=1,K
      202  A(I,I)=A(I,I)+XL
      IBKM=1
404  CALL GJR(A,K,ZETA,MSING)
      GO TO(415,653),MSING
415  GO TO(415,710),IBKM
416  DO 420 I=1,K
      DB(I)=0.
      DO 421 J=1,K
421  DB(I)=A(I,J)*G(J)+DB(I)
420  DB(I)=XKDB DB(I)
      XLL=0.
      DTG=0.
      GTG=0.
C  CALCULO DEL ANGULO GAMMA
      DO 250 J=1,K
      DB(J)=DB(J)/SA(J)
      DTG=DTG+DB(J)*G(J)
      GTG=GTG+G(J)**2
      B(J)=B(J)+DB(J)
250  XLL=XLL+DB(J)*DB(J)
      KIP=K-1
      IF(KIP.EQ.1)GO TO 1257
      CGAM=DTG/SQRT(XLL*GTG)
      JGAM=1
      IF(CGAM.GT.0)GO TO 253
      CGAM=ABS(CGAM)
      JGAM=2
253  GAMMA=57.2957795*(1.5707288+CGAM*(-.2121144+CGAM*(.074261
1-CGAM*.0187293))) SQRT(1.-CGAM)
      GO TO(257,255),JGAM
1257  GAMMA=0.
257  XLL=SQRT(XLL)
      IYK2=1
300  I=1
      PHI=0.
      IWHER=2
      GO TO 653
255  GAMMA=180.-GAMMA
      IF(XL.LT.1.)GO TO 257
700  DO 702 J=1,K
702  B(J)=BS(J)
      WRITE(6,933)N,K,IP,M,FF,T,E,TAU
      IBKA=2
      GO TO 60

```

```

704 IF (IFP.LT.0)GO TO 706
   IRK=3
   IFP=3
   GO TO 63
706 WS=N-K+IP
   SE=SQRT(PHI/WS)
   PHI7=PHI
   IF (IFSSO.EQ.0)GO TO 709
   WRITE(6,903)PHI7,SE,XL
   GO TO 708
709 WRITE(6,909)PHI7,SE,XL
708 GO TO(1122,1124),IRKT
1122 DO 1123 II=1,K
   III=II+25
   DO 1123 JJ=1,K
1123 A(III,JJ)=A(II, JJ)
1124 IRKM=2
   GO TO 404
C   COMIENZA PROCESO CGN IRKM=2
710 DO 711 J=1,K
   IF (A(J,J).LT.0.)GO TO 713
711 SA(J)=SORT(A(J, J))
   GO TO 715
713 IBOUT=1
715 KST=-4
   WRITE(6,915)
234 KST=KST+5
   KEND=KST+4
   IF (KEND.LT.K)GO TO 719
   KEND=K
719 DO 712 I=1,K
712 WRITE(6,918)I,(A(I, J),J=KST,KEND)
   IF (KEND.LT.K)GO TO 234
   IF (IBOUT.EQ.0)GO TO 717
   WRITE(6,935)
   GO TO 650
717 DO 714 I=1,K
   DO 714 J=1,K
   WS=SA(I)*SA(J)
   IF (WS.GT.0.)GO TO 716
   A(I, J)=0.
   GO TO 715
716 A(I, J)=A(I, J)/WS
718 CONTINUE
   DO 720 J=1,K
720 A(J, J)=1.
   WRITE(6,917)
   KST=-3
721 KST=KST+10
   KEND=KST+9
   IF (KEND.LT.K)GO TO 723
   KEND=K
722 DO 724 I=1,K
724 WRITE(6,935)I,(A(I, J),J=KST,KEND)
   IF (KEND.LT.K)GO TO 721
   DO 725 J=1,K
726 SA(J)=5F SA(J)
   GO TO(1112,1114),IRKT
1112 DO 1113 II=1,K
   III=II+25
   DO 1113 JJ=1,K
1113 A(II, JJ)=A(III, JJ)
1114 CONTINUE
   WRITE(6,919)
   WS=K-IP
C   CALCULO DE PARAMETROS ESTADISTICOS
   DO 750 J=1,K
   IF (IP.LT.0)GO TO 743
   DO 742 I=1,IP
   IF (J.EQ.IR(I))GO TO 746
742 CONTINUE
743 HJTD=SQRT(WS*FF) SA(J)
   STE=SA(J)
   OPL=BS(J)-SA(J)*T
   OPU=BS(J)+SA(J)*T
   SPL=BS(J)-HJTD
   SPU=BS(J)+HJTD
   WRITE(6,927)J,STE,OPL,OPU,SPL,SPU
   GO TO 750
746 WRITE(6,913)J
750 CONTINUE
   IF (IWSO.EQ.1)GO TO 650
   WS=K-IP

```

```

      *SI=EN-K*IP
      PKN=#S/#S1
      MC=PHI2 (1.,+FF PKN)
      *RITE(5.,2.,100)
      *RITE(5.,201)
      IFS53=1
C     CALCULO DE INTERVALO DE CONFIANZA DE LOS PARAMETROS
      J=1
7790  I8K2=1
      DO 752 J=1,K
752   B(JJ)=BS(JJ)
      IF(IP.LT.0)GO TO 758
      DO 755 JJ=1,IP
      IF(J.EQ.18(JJ))GO TO 767
756   CONTINUE
758   UD=-1.
      I8KN=1
760   D=DD
      B(J)=BS(J)+D SA(J)
      I8K2=4
      GO TO 300
787   *WRITE(6.,113)J
790   J=J+1
      IF(J.LE.K)GO TO 7790
      GO TO 650
304   PHI=PHI+(Y(I)-F) / 2
      I=I+1
      IF(I.LE.N)GO TO 653
      GO TO(252,780,794,762,766,772),I8K2
252   IF(IFS3.EQ.0)GO TO 254
      *WRITE(6.,204)(O(J),J=1,K)
      *WRITE(5.,205)PHI,XL,GAMMA,XLL
256   GO TO(164,177,194,187),I8K1
C     CON I8K2=1 F I8K1=1 PRUEBA CON XL=XL/10
164   PHIL=PHI
      DO 170 J=1,K
      IF(ABS(OB(J))/(ABS(B(J))+TAU)).GE.F)GO TO 172
170   CONTINUE
      *WRITE(5.,223)
      GO TO 700
172   IF(I#S4.EQ.0)GO TO 173
      IF(I#S4.EQ.1)GO TO 171
      I#S4=I#S4-1
      GO TO 173
171   *WRITE(6.,224)
      GO TO 700
173   XKDB=1
      IF(PHIL.GT.PHI2)GO TO 190
      XLS=XL
      DO 176 J=1,K
      BA(J)=B(J)
      BS(J)=S(J)
176   IF(XL.GT..00000001)GO TO 175
      DO 176 J=1,K
      B(J)=BA(J)
      S(J)=BS(J)
      GO TO 60
175   XL=XL/10.
      I8K1=2
      GO TO 200
190   I8K1=4
      XLS=XL
      DO 185 J=1,K
185   B(J)=BS(J)
      GO TO 200
C     CON I8K2=1 F I8K1=2 RECOMIENZA CON XL Y B(J) ANTERIORES
177   PHL4=PHI
      IF(PHL4.GT.PHI2)GO TO 184
      DO 183 J=1,K
183   BS(J)=B(J)
      GO TO 60
184   XLS=XLS
      DO 185 J=1,K
      BS(J)=B(J)
      B(J)=BA(J)
      GO TO 60
C     CON I8K2=1 F I8K1=4 CORRIGE XL=XL/10
187   IF(PHI.LL.PHI2)GO TO 196
      XLS=XLS
      I8K1=3
      GO TO 192
C     CON I8K2=1 F I8K1=3 SI GAMMA>GAMMACR XL=XL/10, SI NO XKDB/2
194   PHIT4=PHI

```

```

IF(PHI14.GT.PHI7)GO TO 199
196 DO 197 J=1,K
197 BS(J)=B(J)
GO TO 60
198 IF(GAMMA.GE.GAMCR)GO TO 192
AKD3=KK3/32.
DO 1199 J=1,K
IF(ABS(DH(J)/(ABS(B(J))+TAU)).GE.E)GO TO 195
1199 CONTINUE
DO 1200 J=1,K
1200 B(J)=BS(J)
WRITE(5,934)
GO TO 700
192 XL=XL 10.
195 DO 193 J=1,K
193 B(J)=BS(J)
GO TO 200
C
780 GO TO(782,786).IBKN
782 IBKN=2
DO=1.
BL=B(J)
PL=PHI
GO TO 750
786 BU=B(J)
PU=PHI
GO TO(783,795,785,789).IBKP
783 WRITE(6,918)J,BL,PL,BU,PU
GO TO 790
795 WRITE(6,915)J,BU,PU
GO TO 792
785 WRITE(6,919)J,BL,PL
GO TO 790
789 WRITE(6,914)J
GO TO 790
C
762 PHI1=PHI
IF(PHI1.GE.PC)GO TO 770
764 D=D+D0
IF(D/D0.GE.S.)GO TO 798
B(J)=BS(J)+D.SA(J)
IBK2=5
GO TO 300
770 D=D/2
IF(D/D0.LE..001)GO TO 798
B(J)=BS(J)+D.SA(J)
IBK2=6
GO TO 300
788 GO TO(791,792).IBKN
791 IBKP=2
GO TO 730
792 GO TO(793,794).IBKP
793 IBKP=3
GO TO 740
794 IBKP=4
GO TO 740
C
766 PHID=PHI
IF(PHID.LT.PC)GO TO 764
GO TO 775
C
772 PHID=PHI
IF(PHID.GT.PC)GO TO 770
778 XK1=PHI2/D+PHI1/(1.-D)+PHID/(D (D-1.))
XK2=-((PHI2+(1.+D)/D+D/(1.-D)+PHI1+PHID/(D (D-1.)))
XK3=PHI2-PC
BC=(SORT(XK2- 2-4. XK1+XK3)-XK2)/(2.+XK1)
GO TO(779,784).IBKN
779 B(J)=BS(J)-SA(J)+BC
GO TO 791
784 H(J)=BS(J)+SA(J)+BC
781 IBK2=2
GO TO 300
900 FORMAT(25I3)
2 FORMAT(1H0,F14.8,2X,F14.8)
903 FORMAT(1H 13X,4H PHI 14X,4H S E 9X,7H LAMBDA 6X.
9031 25H ESTIMATED PARTIALS USED / 5X,2E18.8, E13.3 )
904 FORMAT(1H 12H INCREMENTS 5E18.4/(12X,5E18.8))
905 FORMAT(1H 13X,4H PHI 10X,7H LAMBDA 6X,7H GAMMA 6X, 7H LENGTH /
9051 5X, E18.8, 3E13.3)
906 FORMAT(1H .1E9.2,96X.1E9.2 /1X,1H8 99X,1H8 1
907 FORMAT( 5HIN = 13.5X,5H K = 13.5X,5H P = 13.5X,5H M = 13.5X,
9071 7H IFP = 13.5X,13HGAMMA CRIT = E10.3,5X,5HDEL = E10.3/6H FF =

```

```

9072 L10.3.5X.5H T = E10.3.5X.5H E = E10.3.5X.7H TAU = E10.3.5X.6H XL =
9073 E10.3.4X.7HZETA = E10.3. / )
908 FORMAT(1H 12H PARAMETERS SE18.8/(12X.5E18.3) )
909 FORMAT(1H 13X.4H PHI 14X.4H S E 11X.7H LAMBDA 6X.
9091 25H ANALYTIC PARTIALS USED /5X. 2E18.8. E13.3)
910 FORMAT(1H /5X.9X.4H DHS 13X.5H PRED 13X.5H DIFF )
911 FORMAT(1H 13X.4H PHI 14X.4H S E 11X.7H LENGTH 6X. 7H GAMMA 6X.
9111 7H LAMBDA 6X. 25H ESTIMATED PARTIALS USED /5X. 2E18.8. 3E13.3)
912 FORMAT(1H 13X.4H DHS 14X.4H S E 11X.7H LENGTH 6X. 7H GAMMA 6X.
9121 7H LAMBDA 6X. 24H ANALYTIC PARTIALS USED /5X.2E18.8. 3E13.3)
913 FORMAT(1H 2X.13.20H PARAMETER NOT USED )
914 FORMAT(1H 2X.13.12H NONE FOUND )
915 FORMAT(1H 2X.13.36X.2E18.8)
916 FORMAT(1H /13H PTP INVERSE )
917 FORMAT(1H /30H PARAMETER CORRELATION MATRIX )
918 FORMAT(2X.13.5E18.8)
919 FORMAT(1H /1H / 13X.4H STD 17X. 16H ONE - PARAMETER 21X.
9191 14H SUPPORT PLANE / 3X. 2H B 7X.6H ERROR 12X. 6H LOWER 12X.
9192 6H UPPER 12X. 6H LOWER 12X. 6H UPPER )
920 FORMAT(1H /1H /30H NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS / /
9201 16H PHI CRITICAL = E15.8 )
921 FORMAT(1H / 5H PARA 6X.9H LOWER B 8X.10H LOWER PHI 10X.8H UPPER B
9211 8X.10H UPPER PHI )
922 FORMAT(14H GAMMA LAMBDA TEST.5X.2E13.3)
923 FORMAT(14H EPSILON TEST )
924 FORMAT(11H SOURCE OFF )
925 FORMAT(1H 5X.6E18.8/59X.2E19.8)
926 FORMAT(40H 9A) DATA. SUBSCRIPTS FOR UNUSED HS = 0 / / / )
927 FORMAT(1H 2X.13.5E18.8)
928 FORMAT(1H .110A1 )
931 FORMAT(5E14.8)
932 FORMAT(1H1)
933 FORMAT(5HIN = 13.5X.5H K = 13.5X.5H P = 13.5X.5H M = 13.5X.
9331 / 6H FF = E10.3.5X.5H T = E10.3.
9332 5X.5H E = E10.3.5X.7H TAU = E10.3. / )
934 FORMAT(19H GAMMA EPSILON TEST )
935 FORMAT(1H 3X.15.2X.10E10.4)
936 FORMAT(27H) NEGATIVE DIAGONAL ELEMENT )
660 RETURN
END

```

## NOMENCLATURA

- A: área de la sección del reactor,  $\text{cm}^2$
- $A_p$ : área de cada partícula,  $\text{cm}^2$
- a: constante definida en la ecuación A.I.2,  $\text{cal/gmol } ^\circ\text{K}$
- $a_m$ : área de la superficie externa de una partícula por unidad de masa,  $\text{cm}^2/\text{g}$
- b: constante definida en la ecuación A.I.2,  $\text{cal/gmol } ^\circ\text{K}^2$
- c: concentración,  $\text{g/cm}^3$
- c: constante definida en la ecuación A.I.2,  $\text{cal/gmol } ^\circ\text{K}^3$
- $C_b$ : concentración de tiofeno en el seno del gas,  $\text{gmol/cm}^3$
- $C_s$ : concentración de tiofeno superficial,  $\text{gmol/cm}^3$
- $C_p$ : capacidad calorífica a presión constante,  $\text{cal/gmol } ^\circ\text{C}$
- $C_v$ : capacidad calorífica a volumen constante,  $\text{cal/gmol } ^\circ\text{C}$
- $C_{p_m}$ : capacidad calorífica de la mezcla,  $\text{cal/gmol } ^\circ\text{C}$
- $C_{p_i}$ : capacidad calorífica del componente i,  $\text{cal/gmol } ^\circ\text{C}$
- D: coeficiente de difusión binaria,  $\text{cm}^2/\text{seg}$
- $D'$ : diámetro del reactor, cm
- d: densidad del fluido,  $\text{g/cm}^3$
- $d_p$ : diámetro de partícula, cm
- $d_c$ : densidad aparente del catalizador,  $\text{g/cm}^3$
- $E_a$ : energía de activación,  $\text{Kcal/gmol}$
- $F_e$ : caudal molar a la entrada del reactor,  $\text{gmol/seg}$
- $F_f$ : energía libre de formación,  $\text{Kcal/gmol}$

$F_{T0}$ : caudal molar inicial de tiofeno, gmol/seg  
 $F_v$ : caudal molar, gmol/seg  
 $f(c)$ : funcionalidad de r con las concentraciones de reactivos y productos  
 $G'$ : flujo másico por unidad de área, g/cm<sup>2</sup> seg  
 $G$ : flujo másico, g/seg  
 $H$ : entalpía de la reacción, Kcal/gmol  
 $H_f$ : entalpía de formación, Kcal/gmol  
 $H_T$ : calor de adsorción del tiofeno  
 $h$ : constante de Planck, g cm<sup>2</sup>/seg  
 $h_{1n}, h$ : coeficientes de transmisión de calor, cal/cm<sup>2</sup> seg °K  
 $J_D$ : factor adimensional para transferencia de materia  
 $J_H$ : factor adimensional para transmisión de calor  
 $K$ : conductividad térmica de la mezcla, cal/cm seg °C  
 $K', K''$ : constantes en las ecuaciones VI.1-2 y I.4  
 $K_i$ : conductividad térmica del componente i, cal/cm seg °C  
 $K_m$ : coeficiente de transferencia de masa, cm/seg  
 $K_B, K_H, K_S, K_T$ : constantes de adsorción de butenos, hidrógeno, sulfuro de hidrógeno y tiofeno respectivamente, torr<sup>-1</sup>  
 $k$ : constante específica de velocidad, unidades variables  
 $k$ : constante de Boltzman, g cm<sup>2</sup>/seg<sup>2</sup> °K  
 $k_{ef}$ : conductividad efectiva de la partícula, cal/cm seg °C  
 $L$ : longitud de la zona de precalentamiento de reactor, cm  
 $M_i$ : peso molecular del componente i, g/mol

$m$ : masa de catalizador, g  
 $m_A, m_B$ : número de sitios activos de los reactivos en la ecuación II.2  
 $m_{HC}$ : número de moles de hidrocarburos de  $C_4$  producidos por la reacción  
 $m_T$ : número de moles de tiofeno sin reaccionar  
 $\Sigma m$ : suma de  $m_{HC}$  y  $m_T$ , gmol  
 $N_0$ : número de moles contenidos en el volumen muerto de la llave de muestreo del cromatógrafo  
 $n$ : número de moles  
 $n'$ : número de sitios activos adyacentes en la ecuación II.1  
 $P_B, P_N, P_H, P_S, P_T$ : presiones parciales de butenos, nitrógeno, hidrógeno, sulfuro de hidrógeno y tiofeno respectivamente, torr  
 $P_c$ : presión crítica, atm  
 $\overline{PM}$ : peso molecular medio, g/mol  
 $Pr$ : número de Prandtl  
 $P_t$ : presión total, atm  
 $Q$ : caudal volumétrico,  $cm^3/seg$   
 $Q'$ : velocidad de transferencia de calor por unidad de masa de catalizador, cal/g seg  
 $Re$ : número de Reynolds  
 $R_g$ : constante de los gases,  $cm^3 atm/gmol \text{ } ^\circ K$   
 $r$ : velocidad de reacción  
 $r_T$ : velocidad de descomposición de tiofeno, gmol/g catal.seg

$r_p$ : radio de la partícula, cm  
 $S_f$ : entropía de formación, cal/gmol °K  
 $T$ : temperatura absoluta, °K  
 $T_a$ : temperatura del baño de arena, °C  
 $T_b$ : temperatura del fluido global, °C  
 $T_e$ : temperatura de los reactivos en la entrada a la zona de precalentamiento, °C  
 $T_z$ : temperatura de los reactivos a la salida de la zona de precalentamiento, °C  
 $T_s$ : temperatura del fluido en la superficie catalítica, °C  
 $T_c$ : temperatura crítica, °C  
 $T_r$ : temperatura reducida  
 $T_{m_{ln}}$ : temperatura media logarítmica, °C  
 $t_R$ : tiempo de retención, min  
U.A.: unidades arbitrarias  
 $u$ : velocidad de flujo, cm/seg  
 $V$ : volumen del reactor, cm<sup>3</sup>  
 $V_b$ : volumen molar, cm<sup>3</sup>/gmol  
 $V_c$ : volumen crítico, cm<sup>3</sup>/gmol  
 $V_i$ : volumen del capilar i, cm<sup>3</sup>  
 $V_o$ : volumen muerto de la llave de muestreo, cm<sup>3</sup>  
 $V_p$ : volumen de partícula, cm<sup>3</sup>  
 $\nu_c$ : viscosidad crítica, g/cm seg  
 $\nu_i$ : viscosidad del componente i, g/cm seg

$\nu_m$ : viscosidad de la mezcla, g/cm seg  
 $\nu_0$ : viscosidad de la mezcla en las condiciones iniciales, g/cm seg  
 $w$ : velocidad másica, g/seg  
 $X$ : conversión  
 $X-1$ : fracción molar de buteno-1  
 $X_T$ : conversión de tiorfeno  
 $x$ : fracción molar  
 $x_i$ : fracción molar del componente  $i$   
 $\alpha$ : coeficiente estequiométrico  
 $\alpha_i$ : coeficiente estequiométrico del componente  $i$   
 $\gamma$ : relación de capacidades caloríficas,  $C_p/C_v$   
 $\epsilon, \epsilon_{AB}$ : energía máxima de atracción entre dos moléculas,  $\text{g cm}^2/\text{seg}^2$   
 $\eta$ : factor de efectividad  
 $\lambda$ : longitud de onda de la radiación electromagnética, nm  
 $\sigma, \sigma_{AB}$ : diámetro de colisión, cm  
 $\phi$ : módulo de Thiele  
 $\phi_{12,21}$ : función de viscosidades  
 $\psi$ : factor de corrección  
 $\Omega_{AB}$ : integral de colisión

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- ANDERSON, J.B.; Chem. Eng. Sci., 18, 147 (1963).
- 2.- BIRD, R.B., STEWART, W.E., LIGHTFOOT, E.N.; "Fenómenos de Transporte", J. Wiley, NY, Ed. Reverté Bs.As. (1964).
- 3.- CUNNINGHAM, R.E., LOMBARDI, J.L.; "Fundamentos del Diseño de Reactores", EUDEBA, Bs.As., (1972).
- 4.- DE BEER, V.H.J., DEHLMANS, J.G.J., SMEATS, J.G.M.; J. Catal., 42, 467 (1976).
- 5.- DE BEER, V.H.J., DUCHET, J.C., PRINS, R.; J. Catal., 72, 369 (1981).
- 6.- DE BEER, V.H.J., SCHUIT, G.C.A.; "Preparation of Catalysts", Elsevier Scientific Pub. Com., Amsterdam, (1976).
- 7.- DE BEER, V.H.J., BEVELANDER, C.; J. Catal., 43, 68 (1976).
- 8.- DELMON, B.; Amer. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. Prepr., 22 (2), 503 (1977).
- 9.- DIETZ, W.A.; J. of Gas Chrom., 68-71 feb. (1967).
- 10.- DE ROSSET, A.J., FINSTROM, C.G., ADAMS, C.J.; J. Catal., 1, 235 (1962).
- 11.- FARRAGHER, A.L., COSEE, P.; Proc. 5th. Int. Cong. Catal., 1301, North-Holland, Amsterdam.
- 12.- FLORES, E. del C.A., CUEVAS, A.P., ALTAMIRANO, J.I.; Rev. del Instituto Mej. del Petróleo, Vol. X (2), 79-85 (1978).

- 13.- FOTT, P., SCHNEIDER, P.; Coll. Czech. Chem. Commun., 45, 2728 (1980).
- 14.- GACHET, Ch.; 1er. Sem. de Hidrodesulfurado, Fac. Cs. Exactas, UNLP (1982).
- 15.- GONZALEZ, M.G.; "Actas 8° Simposio Iberoamericano de Catálisis", 827 (1982).
- 16.- GRANTE, I.; Petroleum Refines, 33 (3), 205 (1954).
- 17.- GRANGE, P.; 1er. Sem. de Hidrodesulfurado, Fac. Cs. Exactas, UNLP (1982).
- 18.- GRIFFITH, R.H., MARSH, J.D.F., NEWLING, W.B.S.; Proc. Royal Soc. London, A 197, 194 (1949).
- 19.- HAGENBACH, G., COURTY, P., DELMON, B.; J. Catal., 23, 295 (1971).
- 20.- HAGENBACH, G., COURTY, P., DELMON, B.; J. Catal., 31, 264 (1973).
- 21.- HAPPEL, J., HNATOW, M.A., Mezaki, R.; Chem. Eng. Data, 16, 206 (1971).
- 22.- HOUGHEN, O.A., WATSON, K.M.; Ind. Eng. Chem., 35, 529 (1943).
- 23.- HOUGHEN, O.A., WATSON, K.M.; "Chemical Process Principles", Part III "Kinetics and Catalysis", Ch. XIX; John Wiley and Sons, NY (1947).
- 24.- JOHANSON, L.N., WATSON, K.M.; Pet. Processing, Ago. y Sept. (1946); Tech. Section, National Petroleum News, Ago. y Sept. (1946).

- 25.- KAWAGUCHI, Y., DALLA LANA, I.G., OTTO, F.D.; Can. J. Chem. Engrs., 56, 65 (1978).
- 26.- KIERAN, P., KEMBALL, C.; J. Catal., 4, 394 (1965).
- 27.- KILIANOWSKI, D.R., GATES, B.C.; J. Catal., 62, 70 (1980).
- 28.- LABORDE, M.; Tesis Doctoral, Fac. Cs. Exactas, UNLP, (1975).
- 29.- LANGMUIR, I.; I. Am. Chem. Soc., 38, 2221 (1916), 40, 1361 y 1403 (1918).
- 30.- LEE, H.C., BUTT, J.B.; J. Catal., 49, 320 (1977).
- 31.- LEMCOFF, N.O.; Tesis Doctoral, Fac. Cs. Exactas, UBA, (1970).
- 32.- LIPSCH, J.M., SCHUIT, G.C.A.; J. Catal., 15, 163 (1969).
- 33.- LUNDSFORD, J.H., ZINGERY, W.L., ROSYNEK, M.P.; J. Catal., 38, 179 (1975).
- 34.- MAATMAN, V.R.; Cat. Reviews Sci. Eng., 8, 1 (1973).
- 35.- MARQUARDT, D.W.; J. Soc. Ind. Appl. Math., 11, 431 (1961).
- 36.- MASSOTH, F.E.; J. Catal., 47, 316 (1977).
- 37.- MASSALDI, A.H., MAYMO, A.J.; J. Catal., 14, 61 (1969).
- 38.- MASSOTH, F.E.; Advan. in Catalysis, 27, 265 (1978).
- 39.- MASSOTH, F.E.; J. Catal., 36, 164 (1975).
- 40.- MC KINLEY, J.B.; "Catalysis", 5, 405, NY (1957).
- 41.- MEYER, E.F., STROZ, D.G.; J. Amer. Chem. Soc., 94, 6344 (1972).

- 42.- MITCHELL, P.C.H.; "The Chemistry of Some Hidrodesulphurization Catalysts Containing Molybdenum", Climax Molibdenum Co., London, (1967).
- 43.- MOROOKA, S., HAMRIN, C.E. Jr.; Chem. Eng. Sci., 32, 125 (1977).
- 44.- OWENS, P.J., AMBERG, C.H.; Advan. Chem. Ser., 33, 182 (1961).
- 45.- PERRY, J.H.; "Chem. Eng. Handbook", 4ta. Ed., Mc Graw Hill, NY (1963).
- 46.- PHILLIPSON, J.J.; "Kinetics of Hidrodesulphurization of Ligth and Middle Distillates", Amer. Int. Chem. Engrs. Meeting, Houston (1971).
- 47.- PINES, H., HAGG, W.O.; J. Amer. Chem. Soc., 82, 2471 (1960).
- 48.- RATNASAMY, P., RAMASWAMY, A.V., BANERJEE, J., SHARMA, D.K., RAY, N.; J. Catal., 38, 19 (1975).
- 49.- REID, R.C., SHERWOOD, T.K.; "The Properties of Gases and Liquids", Mc Graw-Hill Book Co., Inc., NY (1958).
- 50.- SATTERFIELD, C.N., ROBERTS, G.W.; AIChE J., 14, 159 (1968).
- 51.- SCHUIT, G.C.A., GATES, B.C.; AIChE J., 19, 417 (1973).
- 52.- SCHUMAN, S.C., SHALIT, H.; Catal. Rev., 4, 245 (1970).
- 53.- STEVENS, G.C., EDMONDS, T.; J. Less-Common Metals, 54, 321 (1977).
- 54.- SMITH, G.V., HINCKLEY, C.C., BEHBAHANY, F.; J. Catal., 30, 218 (1973).

- 55.- SMITH, J.M.; "Ingeniería de la Cinética Química", 2da. Ed., Com. Ed. Cont., S.A., Méjico, (1977).
- 56.- STORCH de GRACIA, J.M.; "Fundamentos de la Cromatografía de Gases", Ed. Alhambra, (1975).
- 57.- TOPSOE, H., CLAUSEN, S.B., CANDIA., WIVEL, C., MORUP, S.; J. Catal., 68, 433 (1981).
- 58.- TRANCHANT, J.; "Manual Práctico de Cromatografía en Fase Gaseosa", Ed. Toray-Masson, Barcelona, (1972).
- 59.- WEISSER, O., LANDA, S.; "Sulfide Catalysts, Their Properties and Applications", Pergamon, NY, (1973).