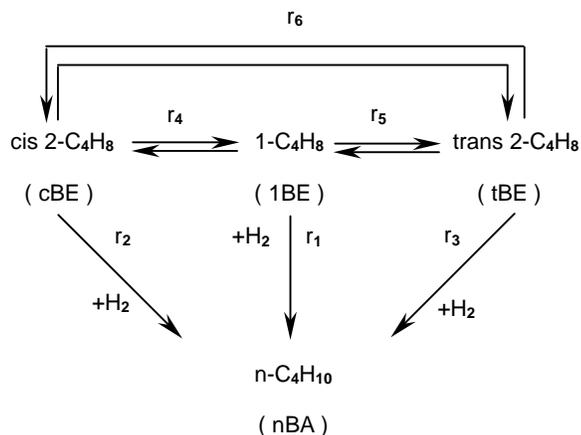


## APÉNDICE DEL CAPÍTULO VII.

En el presente Apéndice se desarrollará detalladamente el procedimiento empleado para derivar las expresiones cinéticas correspondientes a las reacciones globales del esquema bajo estudio, **Figura VII.1** que se re-escribe a continuación como **Figura A.1**.



**Figura A.1.** Esquema global de reacciones.

En particular, se tomará como ejemplo el modelo que postula la adsorción disociativa del H<sub>2</sub>. La metodología para derivar las ecuaciones de velocidad de reacción correspondientes al mecanismo basado en la hipótesis de adsorción asociativa de H<sub>2</sub> es completamente análoga.

Con el objetivo de facilitar el seguimiento del procedimiento empleado para derivar las expresiones cinéticas, en la **Tabla A.1** se re-escriben las etapas elementales del mecanismo propuesto a partir de la adsorción disociativa de hidrógeno. En la misma **Tabla A.1** se han formulado las expresiones de velocidad de reacción de cada etapa elemental no equilibrada siguiendo el tipo de expresiones empleado por **Boudart & Djéga-Mariadassou** ( 1984 )

En dichas expresiones  $[\diamond]_T$  y  $[\star]_T$  representan la concentración total de sitios activos disponibles para la adsorción del H<sub>2</sub> y de los hidrocarburos, respectivamente; la concentración de especies superficiales o sitios activos libres se expresa entre corchetes, e.g.  $[1BE\star]$  concentración de 1-buteno adsorbido; y  $k_{ed}$  y  $k_{ei}$  son los coeficientes cinéticos de las reacciones directa e inversa, respectivamente, de la e-ésima etapa elemental. Asumiendo que la concentración de las especies superficiales se expresan en moles por unidad de masa de capa activa, y considerando que las velocidades de las etapas elementales,  $v_e$ , se expresarán en moles por unidad de masa de capa activa y tiempo, los coeficientes cinéticos  $k$  poseen unidades de frecuencia.

Tabla A.1. Mecanismo de reacción del modelo "H $\diamond$ " y expresiones cinéticas de las etapas elementales.

ETAPA ELEMENTAL	VELOCIDAD DE REACCIÓN DE LAS ETAPAS ELEMENTALES NO EQUILIBRADAS
(1) $H_2 + 2\hat{\cdot} \rightleftharpoons 2(H\hat{\cdot})$	
(2) $1BE + \hat{\cdot} \rightleftharpoons 1BE\hat{\cdot}$	
(3) $cBE + \hat{\cdot} \rightleftharpoons cBE\hat{\cdot}$	
(4) $tBE + \hat{\cdot} \rightleftharpoons tBE\hat{\cdot}$	
(5) $1BE\hat{\cdot} + H\hat{\cdot} \rightleftharpoons C_4^I H_9\hat{\cdot} + H\hat{\cdot}$	$v_5 = \frac{1}{[\hat{\cdot}]_T + [H\hat{\cdot}]_T} (k_{5d} [1BE\hat{\cdot}] [H\hat{\cdot}] - k_{5i} [C_4^I H_9\hat{\cdot}] [H\hat{\cdot}])$
(6) $1BE\hat{\cdot} + H\hat{\cdot} \rightleftharpoons C_4^{II} H_9\hat{\cdot} + \hat{\cdot}$	$v_6 = \frac{1}{[\hat{\cdot}]_T + [H\hat{\cdot}]_T} (k_{6d} [1BE\hat{\cdot}] [H\hat{\cdot}] - k_{6i} [C_4^{II} H_9\hat{\cdot}] [H\hat{\cdot}])$
(7) $cBE\hat{\cdot} + H\hat{\cdot} \rightleftharpoons C_4^{II} H_9\hat{\cdot} + \hat{\cdot}$	$v_7 = \frac{1}{[\hat{\cdot}]_T + [H\hat{\cdot}]_T} (k_{7d} [cBE\hat{\cdot}] [H\hat{\cdot}] - k_{7i} [C_4^{II} H_9\hat{\cdot}] [H\hat{\cdot}])$
(8) $tBE\hat{\cdot} + H\hat{\cdot} \rightleftharpoons C_4^{II} H_9\hat{\cdot} + \hat{\cdot}$	$v_8 = \frac{1}{[\hat{\cdot}]_T + [H\hat{\cdot}]_T} (k_{8d} [tBE\hat{\cdot}] [H\hat{\cdot}] - k_{8i} [C_4^{II} H_9\hat{\cdot}] [H\hat{\cdot}])$
(9) $C_4^I H_9\hat{\cdot} + H\hat{\cdot} \longrightarrow nBA + \hat{\cdot} + \hat{\cdot}$	$v_9 = \frac{1}{[\hat{\cdot}]_T + [H\hat{\cdot}]_T} (k_9 [C_4^I H_9\hat{\cdot}] [H\hat{\cdot}])$
(10) $C_4^{II} H_9\hat{\cdot} + H\hat{\cdot} \longrightarrow nBA + \hat{\cdot} + \hat{\cdot}$	$v_{10} = \frac{1}{[\hat{\cdot}]_T + [H\hat{\cdot}]_T} (k_{10} [C_4^{II} H_9\hat{\cdot}] [H\hat{\cdot}])$

De acuerdo a la hipótesis de estado cuasi-estacionario ( Boudart & Djéga-Mariadassou, 1984 ) la velocidad de reacción neta de los radicales  $C_4^I H_9\hat{\cdot}$  y  $C_4^{II} H_9\hat{\cdot}$  debe ser nula. En consecuencia,

$$v_5 = v_9 \tag{A.1}$$

y

$$v_{10} = v_6 + v_7 + v_8. \tag{A.2}$$

Haciendo uso de las expresiones de velocidad de reacción de las etapas elementales formuladas en la Tabla A1, las Ecs. ( A.1 ) y ( A.2 ) pueden resolverse para los radicales  $C_4^I H_9\hat{\cdot}$  y  $C_4^{II} H_9\hat{\cdot}$  respectivamente resultando:

$$[C_4^I H_9\hat{\cdot}] = \frac{k_{5d} [1BE\hat{\cdot}] [H\hat{\cdot}]}{k_{5i} [H\hat{\cdot}] + k_9 [H\hat{\cdot}]} \tag{A.3}$$

y

$$[C_4^{\text{II}}H_9] = \frac{k_{6d} [1BE\bullet] [H\clubsuit] + k_{7d} [cBE\bullet] [H\clubsuit] + k_{8d} [tBE\bullet] [H\clubsuit]}{k_{6i} [\clubsuit] + k_{7i} [\clubsuit] + k_{8i} [\clubsuit] + k_{10} [H\clubsuit]} \quad (\text{A.4})$$

Considerando que la adsorción de los n-butenos y del  $H_2$  son etapas elementales equilibradas surge que

$$[H\clubsuit] = [\clubsuit] \sqrt{K_{H_2}^{\text{ad}} y_{H_2}} \quad (\text{A.5})$$

y

$$[nBE\bullet] = [\spadesuit] K_{nBE}^{\text{ad}} y_{nBE} \quad (\text{A.6})$$

siendo la Ec. ( A.6 ) aplicable a cada uno de los n-butenos en particular.

Los balances de sitios activos del tipo “  $\clubsuit$  ”, disponibles para la adsorción de  $H_2$ , y sitios tipo “  $\spadesuit$  ”, sobre los cuales se adsorben los n-butenos, puede escribirse como:

$$[\clubsuit]_T = [\clubsuit] + [H\clubsuit] \quad (\text{A.7})$$

y

$$[\spadesuit]_T = [\spadesuit] + [1BE\bullet] + [cBE\bullet] + [tBE\bullet]. \quad (\text{A.8})$$

En el balance ( A.8 ) se supuso que la concentración adsorbida de n-butano y de los radicales  $C_4^{\text{I}}H_9$  y  $C_4^{\text{II}}H_9$  resulta despreciable frente a los términos de adsorción correspondientes a los n-butenos.

Reemplazando las identidades ( A.5 ) y ( A.6 ) en los balances ( A.7 ) y ( A.8 ) respectivamente, la concentración de sitios vacantes de cada tipo resulta:

$$[\clubsuit] = \frac{[\clubsuit]_T}{1 + \sqrt{K_{H_2}^{\text{ad}} y_{H_2}}} \quad (\text{A.9})$$

y

$$[\spadesuit] = \frac{[\spadesuit]_T}{1 + K_{1BE}^{\text{ad}} y_{1BE} + K_{cBE}^{\text{ad}} y_{cBE} + K_{tBE}^{\text{ad}} y_{tBE}} \quad (\text{A.10})$$

Mediante las Ecs. ( A.9 ) y ( A.10 ) las Ecs. ( A.5 ) y ( A.6 ) pueden ser escritas en los siguientes términos:

$$[H\clubsuit] = \frac{[\clubsuit]_T \sqrt{K_{H_2}^{\text{ad}} y_{H_2}}}{1 + \sqrt{K_{H_2}^{\text{ad}} y_{H_2}}} \quad (\text{A.11})$$

y

$$[nBE\bullet] = \frac{[\spadesuit]_T K_{nBE}^{\text{ad}} y_{nBE}}{1 + K_{1BE}^{\text{ad}} y_{1BE} + K_{cBE}^{\text{ad}} y_{cBE} + K_{tBE}^{\text{ad}} y_{tBE}} \quad (\text{A.12})$$

Reemplazando las Ecs. ( A.9 ) – ( A.12 ) en las identidades obtenidas para los radicales butílicos,

Ecs. ( A.3 ) y ( A.4 ), las concentraciones  $[C_4^I H_9]$  y  $[C_4^{II} H_9]$  pueden expresarse en función de las fracciones molares en la fase gaseosa según:

$$[C_4^I H_9] = \frac{[\bullet]_T \left( \frac{k_{5d}}{k_{5i}} K_{1BE}^{ad} y_{1BE} \right) \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}}}{\left( 1 + K_{1BE}^{ad} y_{1BE} + K_{cBE}^{ad} y_{cBE} + K_{1BE}^{ad} y_{1BE} \right) \left( 1 + \frac{k_9}{k_{5i}} \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}} \right)} \quad (\text{A.13})$$

y

$$[C_4^{II} H_9] = \frac{[\bullet]_T \left( k_{6d} K_{1BE}^{ad} y_{1BE} + k_{7d} K_{cBE}^{ad} y_{cBE} + k_{8d} K_{1BE}^{ad} y_{1BE} \right) \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}}}{\left( 1 + K_{1BE}^{ad} y_{1BE} + K_{cBE}^{ad} y_{cBE} + K_{1BE}^{ad} y_{1BE} \right) \left( 1 + \frac{k_{10}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}} \right)}. \quad (\text{A.14})$$

La velocidad de producción neta de 1-buteno por unidad de masa de capa activa puede escribirse como

$$r_{1BE} = -v_2 = -v_5 - v_6, \quad (\text{A.15})$$

en la cual se aplicó la hipótesis de estado cuasi-estacionario a la producción del 1-buteno adsorbido para obtener la segunda igualdad.

Dado que la etapa elemental ( 2 ) es una etapa equilibrada, la velocidad de producción neta de 1-buteno se expresará mediante la velocidad de reacción de las etapas elementales no equilibradas de la siguiente forma:

$$r_{1BE} = -v_5 - v_6 = -\frac{1}{[\bullet]_T + [\diamond]_T} \left\{ \left( k_{5d} [1BE\bullet] [H\blacklozenge] - k_{5i} [C_4^I H_9 \blacklozenge] [\diamond] \right) + \left( k_{6d} [1BE\bullet] [H\blacklozenge] - k_{6i} [C_4^{II} H_9 \blacklozenge] [\diamond] \right) \right\} \quad (\text{A.16})$$

Reemplazando en la Ec. ( A.16 ), las expresiones obtenidas para  $[\diamond]$ ,  $[H\blacklozenge]$ ,  $[1BE\bullet]$ ,  $[C_4^I H_9 \blacklozenge]$  y  $[C_4^{II} H_9 \blacklozenge]$ , Ecs. ( A.9 ) y ( A.11 ) – ( A.14 ), la  $r_{1BE}$  resulta formulada en función de la composición en la fase gaseosa,

$$-r_{1BE} = \left( \Theta \frac{k_{5d} k_9}{k_{5i}} K_{1BE}^{ad} K_{H_2}^{ad} \right) \frac{y_{1BE} y_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2} DEN_{H_2}^\alpha} + \left( \Theta \frac{k_{6d} k_{10}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} K_{1BE}^{ad} K_{H_2}^{ad} \right) \frac{y_{1BE} y_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2} DEN_{H_2}^\beta} + \left( \Theta \frac{k_{6d} k_{7i}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} K_{1BE}^{ad} \sqrt{K_{H_2}^{ad}} \right) \frac{\sqrt{y_{H_2}} \left( y_{1BE} - \frac{y_{cBE}}{K_4^{eq}} \right)}{DEN_{HC} DEN_{H_2} DEN_{H_2}^\beta} + \left( \Theta \frac{k_{6d} k_{8i}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} K_{1BE}^{ad} \sqrt{K_{H_2}^{ad}} \right) \frac{\sqrt{y_{H_2}} \left( y_{1BE} - \frac{y_{1BE}}{K_5^{eq}} \right)}{DEN_{HC} DEN_{H_2} DEN_{H_2}^\beta}; \quad (\text{A.17})$$

en la cual:

$$\Theta = \frac{[\diamond]_T [\heartsuit]_T}{[\diamond]_T + [\heartsuit]_T}, \quad (\text{A.18})$$

$$K_4^{\text{eq}} = \frac{k_{6d} k_{7i} K_{1BE}^{\text{ad}}}{k_{6i} k_{7d} K_{cBE}^{\text{eq}}}, \quad (\text{A.19})$$

$$K_5^{\text{eq}} = \frac{k_{6d} k_{8i} K_{1BE}^{\text{ad}}}{k_{6i} k_{8d} K_{1BE}^{\text{eq}}}, \quad (\text{A.20})$$

$$\text{DEN}_{HC} = 1 + K_{1BE}^{\text{ad}} y_{1BE} + K_{cBE}^{\text{ad}} y_{cBE} + K_{1BE}^{\text{ad}} y_{1BE}, \quad (\text{A.21})$$

$$\text{DEN}_{H2} = 1 + \sqrt{K_{H2}^{\text{ad}} y_{H2}}, \quad (\text{A.22})$$

$$\alpha = \frac{k_{5d}}{k_{5i}}, \quad (\text{A.23})$$

$$\text{DEN}_{H2}^{\alpha} = 1 + \alpha \sqrt{K_{H2}^{\text{ad}} y_{H2}}, \quad (\text{A.24})$$

$$\beta = \frac{k_{10} \sqrt{K_{H2}^{\text{ad}}}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} \quad (\text{A.25})$$

y

$$\text{DEN}_{H2}^{\beta} = 1 + \beta \sqrt{y_{H2}}. \quad (\text{A.26})$$

Siguiendo un procedimiento formalmente idéntico para la velocidad de producción de cis-2-buteno,

$$r_{cBE} = -v_7, \quad (\text{A.27})$$

y para la velocidad de formación de trans-2-buteno,

$$r_{1BE} = -v_8, \quad (\text{A.28})$$

se obtiene:

$$r_{cBE} = - \left( \Theta \frac{k_{7d} k_{10}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} K_{cBE}^{\text{ad}} K_{H2}^{\text{ad}} \right) \frac{y_{cBE} y_{H2}}{\text{DEN}_{HC} \text{DEN}_{H2} \text{DEN}_{H2}^{\beta}} +$$

$$\left( \Theta \frac{k_{6d} k_{7i}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} K_{1BE}^{\text{ad}} \sqrt{K_{H2}^{\text{ad}}} \right) \frac{\sqrt{y_{H2}} \left( y_{1BE} - \frac{y_{cBE}}{K_4^{\text{eq}}} \right)}{\text{DEN}_{HC} \text{DEN}_{H2} \text{DEN}_{H2}^{\beta}} -$$

$$\left( \Theta \frac{k_{7d} k_{8i}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} K_{cBE}^{\text{ad}} \sqrt{K_{H2}^{\text{ad}}} \right) \frac{\sqrt{y_{H2}} \left( y_{cBE} - \frac{y_{1BE}}{K_6^{\text{eq}}} \right)}{\text{DEN}_{HC} \text{DEN}_{H2} \text{DEN}_{H2}^{\beta}} \quad (\text{A.29})$$

y

$$\begin{aligned}
 r_{IBE} = & - \left( \Theta \frac{k_{8d} k_{10}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} K_{IBE}^{ad} K_{H_2}^{ad} \right) \frac{y_{cBE} y_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2} DEN_{H_2}^{\beta}} + \\
 & \left( \Theta \frac{k_{6d} k_{8i}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} K_{IBE}^{ad} \sqrt{K_{H_2}^{ad}} \right) \frac{\sqrt{y_{H_2}} \left( y_{1BE} - \frac{y_{1BE}}{K_5^{eq}} \right)}{DEN_{HC} DEN_{H_2} DEN_{H_2}^{\beta}} + \\
 & \left( \Theta \frac{k_{7d} k_{8i}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} K_{cBE}^{ad} \sqrt{K_{H_2}^{ad}} \right) \frac{\sqrt{y_{H_2}} \left( y_{cBE} - \frac{y_{1BE}}{K_6^{eq}} \right)}{DEN_{HC} DEN_{H_2} DEN_{H_2}^{\beta}};
 \end{aligned} \tag{A.30}$$

en las cuales:

$$K_6^{eq} = \frac{k_{7d} k_{8i}}{k_{7i} k_{8d}} \frac{K_{cBE}^{ad}}{K_{IBE}^{eq}}. \tag{A.31}$$

Comparando las ecuaciones de formación neta de los n-butenos, Ecs. ( A.17 ), ( A.29 ) y ( A.30 ), se observa que las mismas presentan un conjunto de términos comunes.

Por ejemplo, el tercer término de las Ecs. ( A.29 ) y ( A.30 ) resulta idénticos y de signo opuesto, siendo la fuerza impulsora la correspondiente a la isomerización cis-trans. Por tal motivo, el término en cuestión fue asignado a la reacción global de isomerización cis-trans de la Figura A1,  $r_6$ . De manera análoga, el segundo y tercer término de la Ec. ( A.17 ) fueron asignados a las reacciones globales de hidro-isomerización de 1-buteno a cis y trans 2-buteno,  $r_4$  y  $r_5$  respectivamente.

Una vez asignados los términos de las reacciones de isomerización entre los n-butenos, inmediatamente quedan identificados los términos correspondientes a las reacciones de hidrogenación de los n-butenos. Así, el primer y segundo término de la Ec. ( A.17 ) corresponden a la hidrogenación de 1-buteno a través de los radicales 1-butílico y 2-butílico respectivamente. Finalmente, los primeros términos de las Ecs. ( A.29 ) y ( A.30 ) corresponden a la hidrogenación del cis 2-buteno,  $r_2$ , y del trans 2-buteno,  $r_3$ , respectivamente.

En la Tabla A2 se han expresado los parámetros cinéticos globales de las reacciones de la Figura A1 en función de los coeficientes cinéticos de las etapas elementales. A través de estas funcionalidades se concluye que entre los parámetros cinéticos de las reacciones globales existen relaciones que permiten expresar algunos de ellos en función de otros parámetros globales.

El coeficiente cinético de la reacción de hidrogenación de trans 2-buteno puede escribirse como:

$$k_3 = \frac{k_2 k_5}{k_4 K_6^{eq}} \frac{K_{cBE}^{ad}}{K_6^{eq}}, \tag{A.32}$$

el coeficiente cinético correspondiente a la hidrogenación de 1-buteno *via* el radical 2-butílico puede expresarse según

$$k_1^{II} = \frac{k_2 k_5}{k_6}, \tag{A.33}$$

y para el parámetro  $\beta$  se obtiene:

$$\beta = \frac{k_2 K_{cBE}^{ad}}{k_6 K_{cBE}^{ad} \left( 1 + \frac{k_4}{k_5} \right) + \frac{k_4 K_{1BE}^{ad}}{K_4^{eq}}} \quad (\text{A.34})$$

**Tabla A2.** Relación entre los parámetros cinéticos de las reacciones globales y los de las etapas elementales.

Hidrogenación de 1-buteno <i>via</i> el radical 1-butílico	$k_1^I = \Theta \frac{k_{5d} k_9}{k_{5i}} K_{H2}^{ad}$
Hidrogenación de 1-buteno <i>via</i> el radical 2-butílico	$k_1^{II} = \Theta \frac{k_{6d} k_{10}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} K_{H2}^{ad}$
Hidrogenación de cis 2-buteno	$k_2 = \Theta \frac{k_{7d} k_{10}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} K_{H2}^{ad}$
Hidrogenación de trans 2-buteno	$k_3 = \Theta \frac{k_{8d} k_{10}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} K_{H2}^{ad}$
Hidro-isomerización de 1-buteno a cis 2-buteno	$k_4 = \Theta \frac{k_{6d} k_{7i}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} \sqrt{K_{H2}^{ad}}$
Hidro-isomerización de 1-buteno a trans 2-buteno	$k_5 = \Theta \frac{k_{6d} k_{8i}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} \sqrt{K_{H2}^{ad}}$
Hidro-isomerización de cis 2-buteno a trans 2-buteno	$k_6 = \Theta \frac{k_{7d} k_{8i}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} \sqrt{K_{H2}^{ad}}$
Parámetro $\alpha$	$\alpha = \frac{k_{5d}}{k_{5i}}$
Parámetro $\beta$	$\beta = \frac{k_{10} \sqrt{K_{H2}^{ad}}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}}$