

Tesis de Posgrado

Mecanismo cinético de la oxidación del propileno a acroleína y anhídrido carbónico, sobre óxido de cobre como catalizador

Zuccarelli, Ricardo

1964

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Zuccarelli, Ricardo. (1964). Mecanismo cinético de la oxidación del propileno a acroleína y anhídrido carbónico, sobre óxido de cobre como catalizador. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1223_Zuccarelli.pdf

Cita tipo Chicago:

Zuccarelli, Ricardo. "Mecanismo cinético de la oxidación del propileno a acroleína y anhídrido carbónico, sobre óxido de cobre como catalizador". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1964.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1223_Zuccarelli.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

MECANISMO CINETICO DE LA OXIDACION DEL PROPILENO A ACROLEINA
Y ANHIDRIDO CARBONICO, SOBRE OXIDO DE COBRE COMO CATALIZADOR

por

Ricardo Zuccarelli

T E S I S

Presentada para optar al título de:
Doctor de la Universidad de Buenos Aires

BUENOS AIRES

AGOSTO 1964

1223

Este trabajo fue realizado con un subsidio del
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas
y Técnicas

Se agradece al Dr Alberto Zanetta,
director de esta tesis, los consejos y estí-
mulo dados durante el desarrollo de la misma.

INDICE

	Pag.
Sección 1 - INTRODUCCIÓN	2
1-1 - Objeto del trabajo	2
1-2 - Antecedentes bibliográficos	3
1-3 - Introducción teórica	7
Sección 2 - PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	15
2-1 - Condiciones de trabajo	15
Sección 3 - RESULTADOS	23
3-1 - Determinación del caudal óptimo	25
3-2 - Influencia de la presión parcial del propileno	26
3-3 - Influencia de la presión parcial del oxígeno	27
3-4 - Influencia de la presión parcial del agua	28
3-5 - Influencia de la presión parcial de la aeroleína	29
3-6 - Determinación del mecanismo de reacción	30
Sección 4 - CONCLUSIONES	35

BIBLIOGRAFIA

RESUMEN

Se ha estudiado la cinética de la oxidación catalítica del propileno a acroleína y anhídrido carbónico, a 350°C, usando como catalizador óxido de cobre al 1,55% sobre carburo de silicio como soporte.

Se usó un micro reactor diferencial y se variaron independientemente las presiones parciales de:

- Propileno : de 0,08 a 0,295 atm.
- Oxígeno : de 0,05 a 0,21 atm.
- Anhídrido carbónico: de 0,0 a 0,10 atm.
- Agua : de 0,0 a 0,12 atm.
- Acroleína : de 0,0 a 0,03 atm.

usando nitrógeno para completar la diferencia.

Se ha comprobado que las velocidades de formación de acroleína y anhídrido carbónico dependen de la concentración de oxígeno, muy poco de la concentración de propileno y de anhídrido carbónico y son inhibidas por el agua y la acroleína.

La curva de velocidad de reacción en función de la concentración del propileno parecería indicar un cambio en la composición del catalizador, y se encontró que por encima de cierta relación oxígeno: propileno se inactiva el catalizador por la formación de acroleína y aumenta la actividad para la de anhídrido carbónico.

Aplicando el método de cuadrados mínimos preconizado por Hougen y Watson se encontró que el mecanismo cinético de esta reacción ocurre entre oxígeno atómicamente adsorbido y propileno en la fase gaseosa, siendo la etapa controladora la adsorción del oxígeno.

Las ecuaciones cinéticas que mejor describen el fenómeno son:
Para la oxidación a acroleína;

$$r_1 = \frac{37,21 P_{O_2}}{2(1 + 54,03 P_{Acrol.} + 4,04 P_{H_2O})^2}$$

Y para la oxidación total:

$$r_2 = \frac{4,43 P_{O_2}}{2(1 + 12,42 P_{Acrol.} + 22,05 P_{H_2O})^2}$$

1- INTRODUCCION

1-1 - Objeto del trabajo

Si bien la acroleína fué descubierta por Redtenbacher en 1843 al destilar grasas y glicerina, lo que permitió estudiar una gran cantidad de reacciones de esta sustancia, debieron pasar 100 años hasta que, al encontrarse métodos económicos de fabricación, se dio un gran impulso para una intensiva investigación de la química de la acroleína.

Dos fueron los métodos responsables de este cambio de actitud. El primero, desarrollado en los laboratorios de la firma alemana Degussa en 1940, consistió en la condensación de acetaldehído con formaldehído en presencia de fosfato tricálcico como catalizador.

El segundo, descubierto en los laboratorios de Shell Development Co de California en 1948, se basó en la oxidación catalítica del propileno con aire u oxígeno.

Muchas firmas importantes han hecho grandes esfuerzos para ampliar el mercado de la acroleína y derivados. Entre ellas la Union Carbide Chemicals Co y Shell Chemical Co producen acroleína en escala comercial y la glicerina sintética es el más importante derivado de la acroleína manufacturado por la Shell.

Puesto que la bibliografía existente se compone casi exclusivamente de patentes y trabajos de tipo empírico, destinados a obtener resultados de aplicación práctica inmediata, en nuestro trabajo nos propusimos estudiar la cinética y por lo tanto determinar la etapa controladora de esta reacción.

1-2 Antecedentes Bibliográficos

El primer trabajo sobre oxidación catalítica del propileno fue la patente norteamericana 2.451.485(1948) de G. W. Hearne y M.L. Adams para la " Shell Development Co". Siguió a ésta una serie de patentes cuyas características más importantes están resumidas en la tabla N° I. Pero la mayor parte de los trabajos fundamentales de este proceso se encuentran en la literatura rusa.

Se da a continuación un breve resumen, por orden cronológico, de los trabajos aparecidos sobre la oxidación catalítica del propileno:

B.L. Moldavskii y colaboradores (1957) (39) estudian las condiciones óptimas de selectividad y rendimiento de la oxidación del propileno catalizada por: cobre metálico, óxido de cobre sobre carbón, metal monel y níquel sobre γ alúmina. Estos dos últimos sólo producen trazas de acroleína.

M.I. Popova y colaboradores (1957) (45) determinan la influencia de la relación propileno: oxígeno y del porcentaje de catalizador en distintos soportes sobre el rendimiento y selectividad de la oxidación del propileno.

O.V. Isaev y M.Ya. Kushnerov (1959) (27) analizan por medio de rayos X los cambios de composición del catalizador durante el proceso de oxidación del propileno.

M.I. Popova, V. Bolysev y E.E. Vernel (1959-1960) (47-48-49-62) estudian las variaciones de composición de catalizadores de óxido de cobre sobre un portador, en equilibrio con diferentes mezclas de alimentación en la oxidación del propileno.

O.V. Isaev y colaboradores (1959) (28) demuestran por medio de compuestos marcados con C^{14} que el acetaldehído no es un intermediario

en la oxidación total del propileno

O.V. Iscev y colaboradores (1959) (26) encuentran empleando compuestos marcados con C^{14} que la oxidación total del propileno ocurre por un mecanismo paralelo-consecutivo.

F. Veatch, J. L. Callahan y colaboradores (1960) (61) estudian un catalizador para la oxidación selectiva del propileno a acroleína.

M. I. Popeva y colaboradores (1960) (38) demuestran que la alúmina activada no puede ser usada como soporte de catalizadores para la oxidación del propileno a acroleína porque promueve la oxidación total.

T. Ishikawa (1960) (30) estudian la oxidación del propileno usando óxido de cobre al 0.1% sobre sílice gel como catalizador.

E. Kh. Einskeev y colaboradores (1960) (18) investigan el efecto de aditivos sobre catalizadores de oxidación (propileno a acroleína sobre óxido de cobre y etileno a óxido de etileno sobre plata). Estudian dicho efecto sobre la velocidad de reacción, la energía de activación y el trabajo de descarga de electrones.

Yu. D. Kernos y B. L. Moldasvskii (1960) (31) estudian los rendimientos de la oxidación catalítica del propileno a acroleína sobre diferentes catalizadores.

V. M. Boleusov y colaboradores (1960) (8) investigan el mecanismo de formación de anhídrido carbónico en la oxidación del propileno sobre catalizadores de óxido de cobre. Comprueban un mecanismo paralelo-consecutivo para la oxidación total del propileno.

S. Kusuhara (1961) (32) analiza los productos intermedios de la oxidación del propileno y de la acroleína por medio de cromatografía de gases y espectros infrarrojos.

M. Agamenone (1961) (31-11) encara el estudio de la oxidación del propileno a acroleína en planta piloto. Trabaja en un reactor que contiene tubos de cobre de pequeño diámetro sumergidos en Dewtherm Mir-

viendo. Las condiciones de trabajo son: 390°C , 4 atm. y un tiempo de residencia de 0,5 seg. El catalizador es en realidad la capa de óxido que está sobre las paredes de los tubos de cobre.

V.M. Belevsev y colaboradores (1961) (9) estudian la cinética de oxidación del propileno a acroleína y anhídrido carbónico sobre óxido de cobre en carburo de silicio usando un método de recirculación.

M.I. Popova y K.P. Zdanova (1961) (50) investigan la adsorción de propileno sobre catalizadores de óxido de cobre en carburo de silicio y alúmina.

M.I. Popova y colaboradores (1961) (51) estudian la oxidación del propileno considerándola como una reacción heterogénea, como una reacción en dos etapas heterogénea-homogénea, en dos etapas homogénea-heterogénea y como reacción homogénea.

M.L. Popova y colaboradores (1961) (52) estudian las propiedades de catalizadores de óxido de cobre modificados por el agregado de óxidos de molibdeno y tungsteno.

L.N. Kusteva y L.Ya. Margolis (1962) (29) encaran el estudio de la oxidación del propileno sobre catalizadores de óxidos de vanadio y de molibdeno.

O.V. Isaev y colaboradores (1962) (29) investigan el mecanismo de oxidación del propileno por medio de acroleína y propileno marcados con O^{14} . En las condiciones experimentales se forma anhídrido carbónico por un mecanismo paralelo y consecutivo.

L.N. Popova y Ya. B. Gorokhovatskii (1962) (53) estudian la influencia del vapor de agua en la oxidación del propileno a acroleína y anhídrido carbónico sobre catalizadores de óxido de cobre.

Ya. Gorokhovatskii y colaboradores (1962) (59) investigaron la influencia de la transferencia de calor y materia en la superficie interna y externa del catalizador. En catalizadores porosos la deficiente

eliminación de la acroleína prevenga su oxidación y por lo tanto decrece la selectividad.

T A B L A I

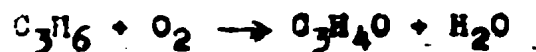
Catalizador	°C	C ₃ H ₆ : O ₂	Rend %	Observaciones	Ref.
OCu ₂ sobre silica-gel, carborundum o alúmina	250-450	4-10	65	Consumo 20-80% del oxígeno	22
Cu sobre silica-gel pomez o carborundum	370		65		10
Cu + Se sobre alúmina		0,5		Mejora rendimientos	11
CCu sobre silica gel + Se		0,5	65	Mejora rendimientos	20
OCu + Se sobre alúmina		2% en aire	80	Catalizador mas activo si se precalienta a 850 °C en lugar de a 1000 °C	25
Fe, Co, Ni, Mn, Se o Cr promovido por Se	200-400		10-20		
TeO ₂ sobre Al ₂ O ₃	310-340	10 ^r en aire			
OCu			30	Catalizador mas activo si se prepara con ftaleocianina de Cu que con (NO ₃) ₂ Cu	4
OCu ₂ sobre carborundum	460	2	50-60	El agregado de 0,05 mol % de cloruro de isopropilo mejora el rendimiento. Usa dilución con vapor	21

1-3 Introducción teórica

Antes de comenzar el estudio del mecanismo de estas reacciones es necesario determinar el grado de reversibilidad (por cálculos termodinámicos) y la influencia de la difusión en la velocidad de reacción (por experimentos previos) dentro del rango de las condiciones experimentales.

Calor de reacción y constantes de equilibrio.- Las entalpías estándar de formación, las energías libre estándar de formación y las entropías absolutas en estado gaseoso ideal a 25°C y una atm. y las capacidades calóricas de las sustancias que intervienen en las reacciones estudiadas se presentan en la tabla (IB).

Consideremos la reacción:



El incremento de entalpía a cualquier temperatura lo podemos calcular con la ecuación:

$$\Delta H_T^\circ = I_H + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3$$

Pudiéndose obtener la constante de integración I_H con las entalpías estándar de formación a 25°C (298,2°K)

$$I_H = \Delta(\Delta H_T^\circ) - \Delta aT - \frac{1}{2}\Delta bT^2 - \frac{1}{3}\Delta cT^3$$

Siendo:

$$\Delta(\Delta H^\circ) = -20.500 - 57.798 - 4.879 = -83.177$$

$$\Delta a = 9,41 + 7,255 - 3,253 - 6,148 = 7,265$$

$$\Delta b = 29,54 + 2,298 - 45,116 - 3,102 = -16,28$$

$$\Delta c = 8,52 + 0,283 + 13,74 + 0,923 = 6,426$$

$$I_H = -83.177 - 7,265 \times 298,2 + \frac{16,28 \times 10^{-3}}{2} (298,2)^2 - \frac{6,426 \times 10^{-6}}{3} (298,2)^3$$

T A B L A I B

	H°	G°	S°	a	b·10 ³	c·10 ⁶
	cal/mol	cal/mol	cal/mol°K		cal/mol °K	
Propileno	4.879(3)	14.990(3)	63,80 (1)	3,253	45,216	-13,74 (2)
Oxígeno	0,000	0,000	49,003(1)	6,148	3,102	- 0,923(2)
Agua	-57.635(3)	-54.635(3)	45,106(1)	7,256	2,298	0,283(2)
Acroleína	-20.500(3)	-15.570(3)	67,77 (*)	9,41	29,64	- 8,52 (*)
A. Carbónico	-94.052(3)	-94.260(3)	51,061(1)	6,214	10,396	- 3,545(2)

1) (65)

2) (67)

3) (68)

*) Calculado por el método de contribución de grupos

$$I_H = - 84,676$$

$$H_T^\circ = - 84,676 + 7,265T - 8,14 \times 10^{-3} T^2 + 2,142 \times 10^{-6} T^3$$

Haciendo el cálculo a 350°C:

$$H_{623,2^\circ K}^\circ = - 82,790 \text{ cal/mol}$$

Realizando un cálculo similar obtenemos la constante de integración de la ecuación:

$$\Delta S^\circ = I_S + \Delta a \ln T + \Delta bT + \frac{\Delta c}{2} T^2$$

$$I_S = - 36,66$$

Como

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

Es

$$\frac{\Delta G^\circ}{T} = \frac{I_H}{T} + (\Delta a - I_S) - \Delta a \ln T - \frac{\Delta b}{2} T - \frac{\Delta c}{6} T^2 = R \ln K$$

Poniendo los valores correspondientes:

$$\frac{\Delta G^\circ}{T} = \frac{-84,676}{T} + 43,925 - 7,265 \ln T + \frac{16,28 \times 10^{-3}}{2} T - \frac{6,426 \times 10^{-6}}{6} T^2$$

Pasando a logaritmos decimales y realizando cálculos queda finalmente:

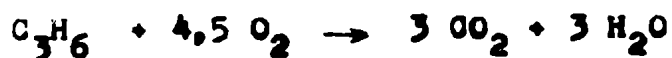
$$\log K = \frac{18,507}{T} + 9,600 + 3,656 \log T - 1,78 \times 10^{-3} T + 0,234 \times 10^{-6} T^2$$

Aplicando esta ecuación obtenemos:

T °K	log K
298,2	61,00
500	35,27
1000	13,14

Que nos permite afirmar que la reacción es irreversible.

Aplicando el mismo tratamiento a la reacción:



Obtenemos:

$$\Delta H_T^\circ = -462.398 + 9.491T - 10.496 \times 10^{-3} T^2 + 2.703 \times 10^{-6} T^3$$

Haciendo el cálculo a 350°C resulta:

$$H_{623,2^\circ K}^\circ = -459.900 \text{ cal/mol}$$

Y

$$\log K = \frac{101,062}{T} - 11,693 + 4,779 \log T - 2,295 \times 10^{-3} T + 0,295 \times 10^{-6} T^2$$

Aplicando la ecuación tenemos:

T °K	log K
298,2	338,57
1000	101,71

Por lo tanto también es irreversible.

Influencia de la difusión. - Si se hace un balance de materia en un reactor diferencial se tiene:

$$F dx = r dw \quad (1)$$

Siendo:

- F : flujo volumétrico, moles totales alimentados/hora
- x : conversión, moles de reactante transf./moles t. en F
- w : masa de catalizador, g
- r : velocidad de reacción, moles de reactante transf./hora y g de catalizador.

En una reacción catalítica heterogénea el proceso tiene lugar en cinco etapas en serie:

- 1) Transporte de los reactivos desde el fluido a la interfase fluido-catalizador por difusión.
- 2) Adsorción de los reactivos.
- 3) Reacción sobre la superficie del catalizador.
- 4) Desorción de los productos.
- 5) Transporte de los productos de la interfase fluido-catalizador al fluido por difusión.

En el caso de catalizadores porosos se debe agregar la difusión hacia y desde los poros.

Por lo tanto la velocidad de reacción será función de una serie de variables;

$$r = \psi(P_A, P_B, P_R, \dots, K, K_A, K_B, K_R, \dots, k, R_0 \dots, \text{etc})$$

Para un dado catalizador y manteniendo constantes la composición, la temperatura y la presión, se tendrá que:

$$r = \psi_1(R_0) = \psi_2(F)$$

Por lo tanto de (1)

$$F dx = dw \psi_2(F) \quad (2)$$

Puesto que las cinco etapas ocurren en serie, es claro que en estado estacionario la velocidad en cada una de las etapas será igual. Por lo tanto si una de ellas es mucho más lenta, será la que fija la velocidad del conjunto.

Por consiguiente, si la difusión no afecta a r será:

$$\psi_2(F) = \text{constante}$$

Y a masa de catalizador constante:

$$F dx = \text{constante}$$

Por lo tanto, representando gráficamente $F dx$ en función de F podremos determinar el flujo en el que la difusión no tiene influencia.

Mecanismos de las reacciones catalíticas. - Para desarrollar ecuaciones de velocidad de reacción catalítica se puede partir del tratamiento de Langmuir-Hinshelwood para la isoterma de adsorción.

Los postulados básicos para este tratamiento son:

1) Toda la superficie del catalizador tiene la misma actividad para la adsorción.

2) No hay interacción entre las moléculas adsorbidas.

3) Toda la adsorción sucede por el mismo mecanismo.

Langmuir consideró que en el equilibrio de adsorción las mo-

moléculas del fluido chocan continuamente sobre la superficie y una fracción de ellas se adhiere. Al mismo tiempo una fracción de las moléculas adheridas se desprende debido a que posee más energía que el promedio. En estado estacionario las velocidades de adsorción y desorción son exactamente iguales.

Llamado S al número de centros activos o sitios de adsorción por unidad de área de catalizador y S_v al número de sitios vacantes por unidad de área, la velocidad de adsorción será proporcional a la presión parcial del gas y a S_v :

$$r_a' = k p S_v$$

Esta velocidad está expresada en moléculas adsorbidas por unidad de área y unidad de tiempo.

Para usos prácticos es más útil expresar la velocidad en moles por unidad de masa de catalizador y unidad de tiempo. Si S_g representa el área de catalizador por unidad de masa y N_0 es el número de Avogadro, se puede escribir:

$$r_a = r_a' \frac{S_g}{N_0} = k p \frac{S_v S_g}{N_0}$$

El grupo $\frac{S_v S_g}{N_0}$ puede asimilarse a una concentración molar de sitios de adsorción que llamaremos C_v

$$r_a = k p C_v$$

Donde :

r_a : velocidad de adsorción en moles por unidad de masa de catalizador y unidad de tiempo.

p : presión del gas en la superficie.

C_v : concentración de sitios de adsorción vacantes, en moles por unidad de masa de catalizador.

k : constante de velocidad de adsorción.

La velocidad de desorción es proporcional a la concentración de moléculas adsorbidas.

Llamando S_A al número de sitios ocupados por unidad de área de catalizador, podemos definir como antes, una concentración en moles de sitios ocupados por unidad de masa de catalizador.

$$C_A = \frac{S_A S_B}{N_0}$$

Por lo tanto la velocidad de desorción r_d es:

$$r_d = k' C_A$$

En el equilibrio $r_a = r_d$

$$k p C_v = k' C_A$$

$$\frac{k}{k'} = K_A = \frac{C_A}{p C_v}$$

K_A es la constante de equilibrio de adsorción de la sustancia A sobre la superficie del catalizador.

Tomando estos conceptos Hengen y Watson desarrollaron ecuaciones para velocidad de reacción suponiendo que una etapa es la controladora.

Si la adsorción no está en equilibrio:

$$r = r_a - r_d = k p C_v - k' C_A = k \left(p C_v - \frac{C_A}{K_A} \right)$$

Consideremos por ejemplo la reacción:



Supongamos el caso:

- 1) Todas las sustancias se adsorben.
- 2) La adsorción de B es lenta. Por lo tanto es la etapa controladora.

Todas las demás etapas están en equilibrio.

a) Reacción superficial:

$$r = k_{sup} \left(C_A C_B - \frac{C_R C_S}{K_{sup}} \right) = 0$$

$$K_{sup} = \frac{C_R C_S}{C_A C_B} \quad (1)$$

b) Adsorción de A :

$$K_A = \frac{C_A}{P_A C_V} \quad \therefore \quad C_A = K_A P_A C_V \quad (2)$$

c) Desorción de R o S :

$$K_R = \frac{C_R}{P_R C_V} \quad \therefore \quad C_R = K_R P_R C_V \quad (3)$$

$$K_S = \frac{C_S}{P_S C_V} \quad \therefore \quad C_S = K_S P_S C_V \quad (4)$$

La concentración total de centros activos C_t será igual a:

$$C_t = C_V + C_A + C_B + C_R + C_S$$

De (1), (2), (3) y (4) obtenemos:

$$C_t = C_V + K_A P_A C_V + \frac{C_R C_S}{C_A K_{sup}} + K_R P_R C_V + K_S P_S C_V$$

$$\text{Pero } K_{sup} = \frac{C_R C_S}{C_A C_B} = \frac{K_R K_S}{K_A K_B} \frac{P_R P_S}{P_A P_B} = \frac{K_R K_S}{K_A K_B} \quad \text{Termodinámica}$$

$$\begin{aligned} C_t &= C_V + K_A P_A C_V + \frac{P_R P_S}{P_A} \frac{K_B C_V}{K} + K_R P_R C_V + K_S P_S C_V = \\ &= C_V \left(1 + K_A P_A + \frac{P_R P_S}{P_A} \frac{K_B}{K} + K_R P_R + K_S P_S \right) \quad (5) \end{aligned}$$

Siendo la adsorción de B la que fija la velocidad tenemos:

$$r = k_B \left(P_B C_V - \frac{C_B}{K_B} \right) = k_B \left(P_B C_V - \frac{P_R P_S}{P_A} \frac{C_V}{K} \right) = k_B C_V \left(P_B - \frac{P_R P_S}{P_A} \frac{1}{K} \right)$$

De (5) resulta :

$$C_V = \frac{C_t}{1 + K_A P_A + \frac{P_R P_S}{P_A} \frac{K_B}{K} + K_R P_R + K_S P_S}$$

Por lo tanto :

$$r = \frac{k_B C_t \left(P_B - \frac{P_R P_S}{P_A} \frac{1}{K} \right)}{1 + K_A P_A + \frac{P_R P_S}{P_A} \frac{K_B}{K} + K_R P_R + K_S P_S}$$

Si se tratara de una reacción irreversible, K es muy grande y por lo tanto :

$$r = \frac{k_B C_t P_B}{1 + K_A P_A + K_R P_R + K_S P_S}$$

Hougen y Yang desarrollaron, siguiendo este método, las ecuaciones correspondientes a la velocidad de reacción de diferentes reacciones cuando las etapas controladoras eran la desorción, la adsorción o la reacción superficial.

Separando las ecuaciones finales en:

1) Un coeficiente cinético

$k_B C_t$ en nuestro caso

2) Una fuerza impulsora

$$P_B - \frac{P_R P_S}{P_A} \frac{1}{K}$$

3) Un término de adsorción

$$1 + K_A P_A + \frac{P_R P_S}{P_A} \frac{K_B}{K} + K_R P_R + K_S P_S$$

Fuieron preparar tablas, con las cuales las ecuaciones de velocidad de reacción, para una reacción y un control determinado, se arman rápidamente.

2 - PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

2-1 - Condiciones de trabajo

Catalizador.- De acuerdo con la bibliografía existe un gran número de catalizadores capaces de oxidar el propileno mas o menos selectivamente a acroleína, pero de estos el más estudiado (y el que utiliza la Shell) es el óxido de cobre sobre carburo de silicio.

En nuestro trabajo hemos adoptado este último en una concentración de 1.5% aproximadamente.

Las razones que nos guiaron en esta elección aparte de la bibliografía existente, fueron las siguientes:

I) Puesto que se producen reacciones fuertemente exotérmicas es necesario disponer de un portador que sea buen conductor del calor. El carburo de silicio cumple con esta condición.

II) Los cuerpos porosos favorecen la oxidación total. De acuerdo con la bibliografía el carburo de silicio tiene una superficie específica de 1 - 2 metros cuadrados por gramo. Por lo tanto es prácticamente no poroso.

Preparación del catalizador.- Carburo de silicio comercial malla 35-40 se lavó cinco veces con ácido clorhídrico comercial al medio en caliente, luego con agua caliente, renovándola varias veces, y finalmente con agua destilada.

El carburo de silicio así purificado se calentó a 500°C hasta constancia de peso, luego se impregnó con una solución (hecha con la mínima cantidad de agua) de nitrato cúprico puro P.A. calculada como para producir un depósito de 1,5% de óxido de cobre aproximadamente. Se evaporó a 105-120 grados centígrados y luego de seco se calcinó a 500°C hasta

constancia de peso. Por diferencia se calculó el porcentaje de óxido de cobre.

Este catalizador puesto en uso tardaba más de diez horas en llegar a equilibrio. Pero se comprobó que reduciéndolo con propileno durante media hora a 350°C se reducía sustancialmente aquel tiempo, pues a las dos horas daba resultados reproducibles.

Es de hacer notar que el catalizador en equilibrio tiene color dorado rojizo, mientras que recién calcinado es negro y luego de reducido con propileno es marrón negruzco.

Observando al microscopio el catalizador "formado" se comprobó que el óxido cuproso está uniformemente distribuido, cosa que no sucede si se omite el secado a $105-110^{\circ}\text{C}$.

Reactor.- El reactor (fig.1) consiste en un tubo de vidrio Pyrex, de 3,8 mm. de diámetro interno y 6 mm de diámetro externo, de 30 cm de largo. El catalizador (0,2 g) mezclado con esferas de vidrio Pyrex malla 35-40 (0,6 g) ocupa los 3,2 cm centrales del tubo. Contiguo a este se coloca una capa de 5,2 cm de esferas de vidrio Pyrex de 1 mm de diámetro que actúan como precalentador. El conjunto está sostenido en su sitio por dos varillas de vidrio de 3,5 mm de diámetro, que tiene por función disminuir la sección a la entrada y salida del reactor, para aumentar la velocidad de los gases y disminuir correlativamente su tiempo de permanencia en la zona caliente.

Además, se construyó un reactor exactamente igual, pero sin catalizador para conocer la influencia de la reacción homogénea y la acción catalítica de las paredes.

Horno.- Estos reactores van colocados en el eje del horno construido de la siguiente manera (fig.2):

Una barra de aluminio de 5 cm. de diámetro y 25 cm de longitud posee una perforación en el eje de 6,25 mm

varilla 35mm precalentador catalizador varilla 35mm

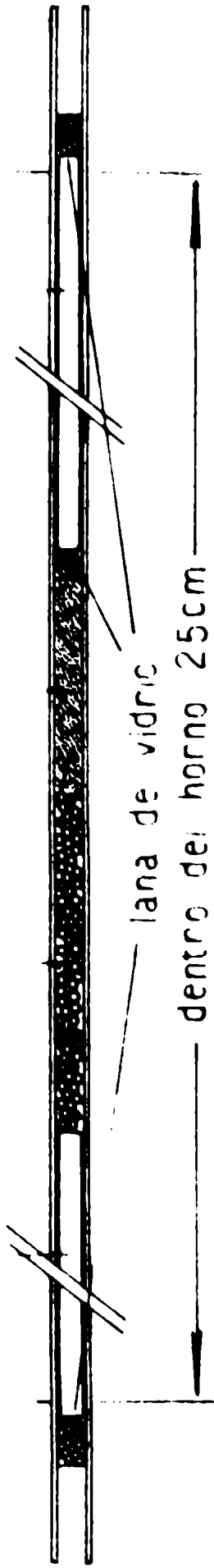


fig.1 - Reactor

anillo refractario resistencia lana de vidrio aluminio aluminio
perforación de 3.5 ϕ perforación de 6.25 ϕ

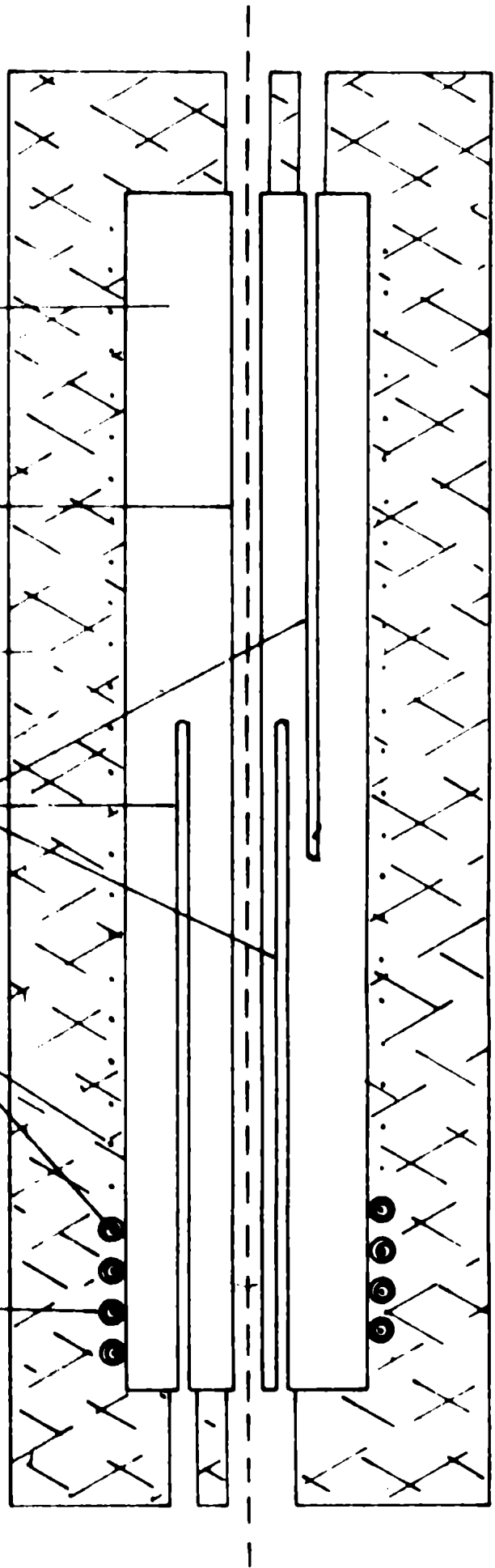


fig 2 Horno

y varias paralelas a ésta de 3,5 mm de diámetro. Estas últimas sirven para alojar la termocupla de cromo-alumel con la que se mide la temperatura. Sobre la barra de aluminio se bobinó una resistencia de Kanthal de 0,4 mm y 100 Ω aislada con anillos de refractario. El conjunto se aísla con una capa de 2,5 cm de lana de vidrio.

La fuerza electromotriz de la termocupla se mide con potenciómetro, manteniendo la soldadura fría en hielo fundente. Se puede apreciar un cuarto de $^{\circ}\text{C}$. La termocupla se controló a la temperatura de ebullición del mercurio, coincidiendo exactamente con la f.e.m. dada en las tablas de Leeds y Nerthrup.

La regulación de la temperatura se hizo manualmente por medio de un estabilizador de voltaje al 2 % y un Varivolt. Se consiguió una regulación al cuarto de grado $^{\circ}\text{C}$.

Se controló la performance del horno y el reactor. Para ello, puesto en régimen el horno se desplazó la soldadura de la termocupla en las diferentes perforaciones del bloque de aluminio, no encontrándose variaciones mayores de medio $^{\circ}\text{C}$.

Se construyó un reactor similar al de erpato, pero con una termocupla de cromo-alumel, conectada como soldadura fría en el sistema de medida, en la zona del catalizador. Introduciendo el reactor frío en el hornómetro a 4 minutos en tomar la temperatura del horno, con menor error que el que podía apreciar el potenciómetro.

Pasando aire por el reactor no se comprobó enfriamiento de la zona del catalizador aún con caudales de más de 30 l/hora, lo que demostró que el precalentador funcionaba correctamente.

Pasando mezclas de aire y propileno a caudales que producían una conversión muy superior a aquella a la que luego se hicieron las determinaciones, se produjo una elevación de sólo 1°C en la temperatura de

la zona del catalizador, lo que demostró que la transferencia de calor era satisfactoria.

Todas estas pruebas permiten asegurar que las determinaciones realizadas posteriormente se hicieron a 350°C con un error no mayor de $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Introducción de reactivos y medición de caudales.- La preparación de las mezclas de los reactivos gaseosos se hizo en un frasco de 25 l graduado al medio litro y que permitiera apreciar los 100 cm^3 . Dichas mezclas se las introducía en el reactor desplasándolas con solución saturada de cloruro de sodio proveniente de un frasco Mariotte. Se regulaba el caudal de salmuera introducida por medio de un alambre de 0,9 mm de diámetro que entraba en un capilar de 2mm de diámetro (fig. 3). Este dispositivo permitía una regulación muy fina y permanente, pues no la alteraba las pequeñas impurezas de la salmuera que pasaban libremente entre el alambre y el capilar. La regulación se producía por la pérdida de carga provocada, no por el estrangulamiento del diámetro, como es lo común, sino por un aumento de la longitud de conducto estrangulado.

El caudal se determinaba midiendo el tiempo entre dos marcas. Disponíamos además de un rotámetro (Fisher Flowmeter Kit) para observar la constancia del caudal. No se usó para medir caudales porque se comprobó que la calibración variaba mucho con la composición de los gases.

La presión se midió por la diferencia del nivel al que ascendía la salmuera ($\approx 1,20$) en un tubo.

La introducción de reactivos líquidos se hizo por medio de una jeringa hipodérmica de $2,5\text{ cm}^3$ movida por un dispositivo a motor (fig. 4), en un tubo relleno con esferas de vidrio y calentado con una resistencia que se regulaba con un Varivolt. Por dicho tubo pasaban los reactivos gaseosos de la mezcla con lo que se aseguraba una evaporación instantánea

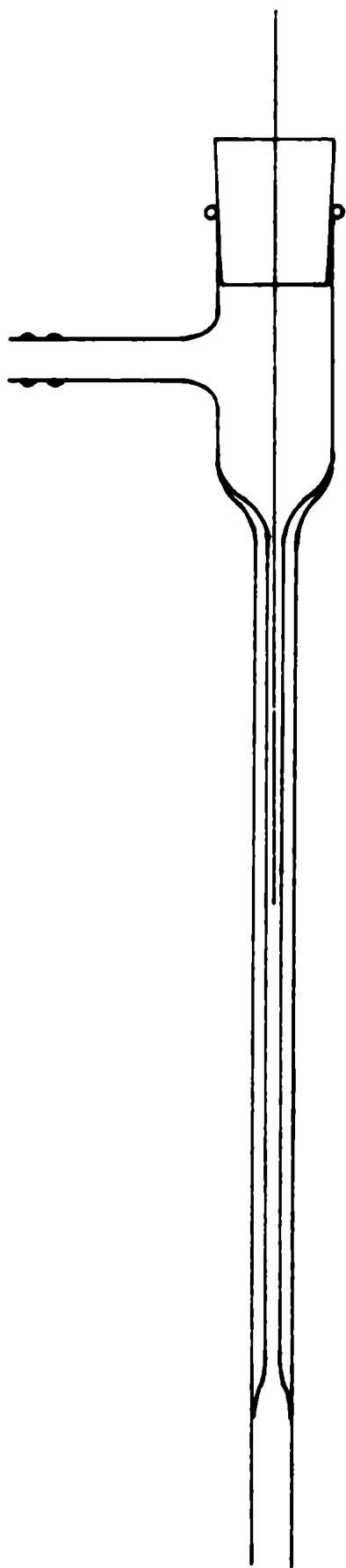


fig. 3

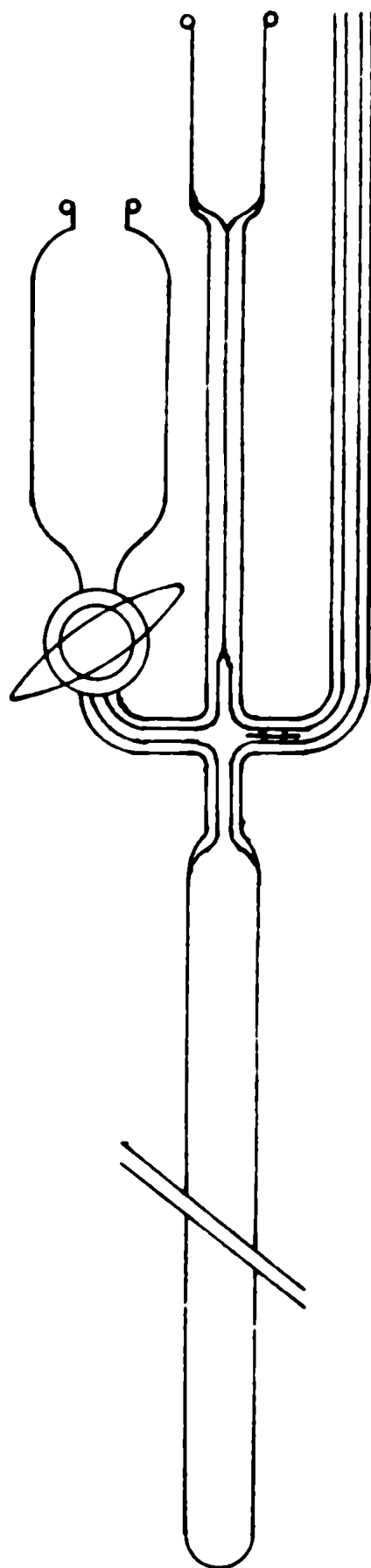


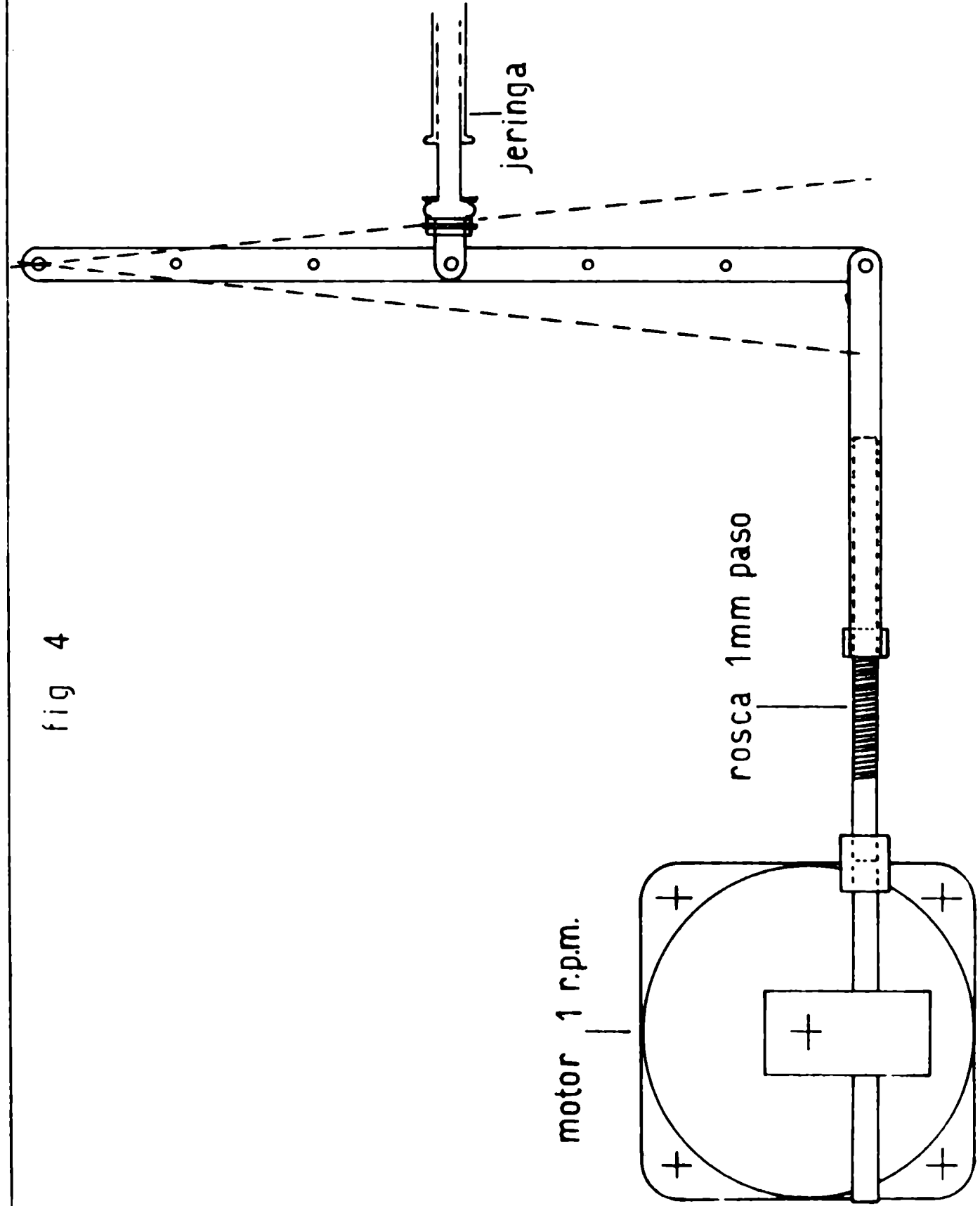
fig. 5

fig 4

motor 1 r.p.m.

rosca 1mm paso

jeringa



y una mezcla homogénea de los reactivos.

Reactivos. Se usaron las siguientes sustancias:

Propileno: importado de "Shell" 96% propileno
4% propano

Oxígeno: se usó aire (21% oxígeno) completando las proporciones con oxígeno o nitrógeno comerciales

Anhidrido carbónico: comercial

Acroleína: se preparó siguiendo las indicaciones de Organic Synthesis-Collective Volumen I, (pag 15)-Gilman Blatt- John Wiley and sons

Métodos analíticos.- Se construyó un cromatógrafo de gases para el análisis de las mezclas.

Dicho cromatógrafo se compone de tres partes fundamentales:

- 1) Una cámara termostaticada.
- 2) Un sistema regulador del flujo del gas portador.
- 3) Un sistema detector.

La cámara termostaticada, que contiene las columnas, el bloque de "Katerómetros" y la llave de toma de muestras, tiene circulación forzada de aire por medio de un ventilador con motor exterior. El "baffle" cilíndrico, es desarmable para tener acceso a las columnas. La calefacción se efectúa por medio de una resistencia espiral suspendida en la corriente de aire, lo que le da poca inercia térmica. En serie con la resistencia calefactora se colocó en el exterior una resistencia variable que permite ajustar la calefacción al mínimo, con lo que se disminuyen las fluctuaciones de temperatura.

En control termostático es a mercurio (fig.5) a través de un relé electrónico, permite seleccionar cómodamente la temperatura de tra-

bajo.

Para regular el flujo de gas portador se usa una válvula aguja acoplada con un regulador a diafragma "Heere".

El sistema detector está formado por dos resistencias de 10Ω aproximadamente hechas con alambre de platino de 25 micrones de diámetro arrolladas en hélice y colocadas en el centro de agujeros de 4,5 mm. de diámetro del bloque de "Katerómetros". Estas resistencias forman los ramos de un puente de Wheatstone, cuyo desequilibrio se mide, a través de una resistencia potenciométrica que permite atenuaciones por múltiplos de 2 hasta 512, con un milivoltímetro registrador marca "Renca" de escala -0,5 a 2,5 mV, recorrido de toda la escala en dos segundos, ancho de papel 27,9 cm y vance de papel variable.

El puente de Wheatstone se alimenta con una batería de acumuladores de 6,2 V y el voltaje se ajusta con una resistencia en serie, midiéndole en un voltímetro al 0,01 V.

Para analizar anhídrido carbónico, propano y propileno se usó una columna de $1/4"$ de diámetro y 90 cm de largo rellena con sílica-gel malla 80-100. Se usó nitrógeno como portador a un caudal de 22,7 ml/min y una temperatura de 70° C.

Para el análisis de la acroleína, acetaldehído y agua se usó una columna de $1/4"$ de diámetro y 2,10 m rellena con "Carbowax" 600" sobre polvo de vidrio malla 80-100. Se usó nitrógeno a un caudal de 19,7 ml/min y una temperatura de 80° C.

La identificación de los picos se hizo comparando los tiempos de retención con los de sustancias conocidas.

Para la toma de muestra se construyó una llave de múltiple guía vía (fig.6), de teflón y acero inoxidable que permite atrapar e introducir un volumen constante con sólo girarla 180°. Dicha válvula está colo-

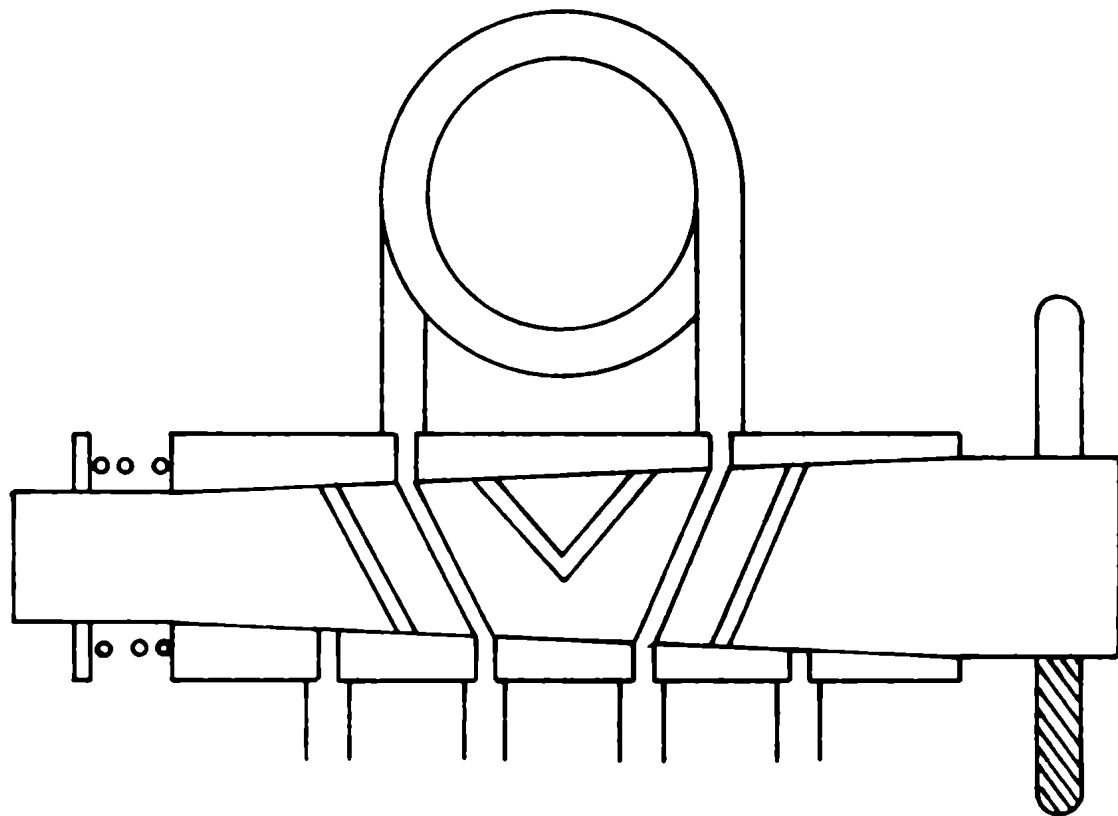
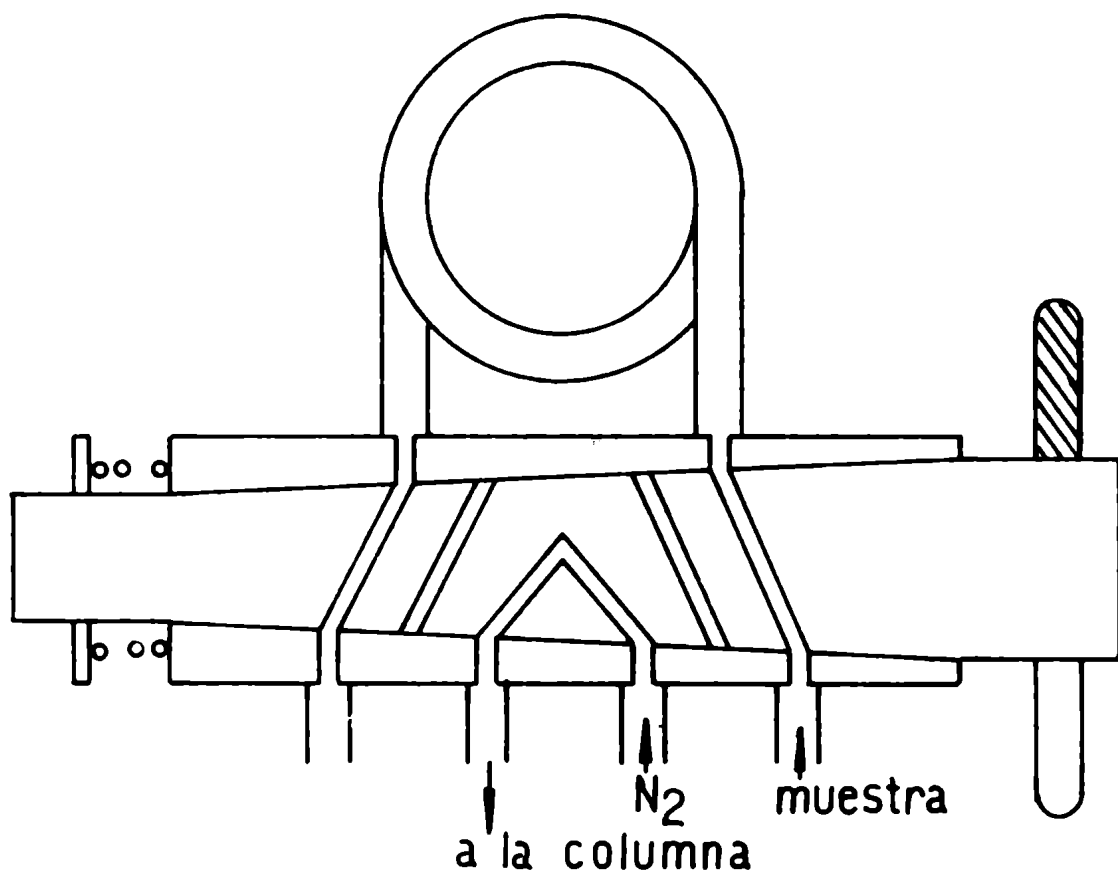


fig 6

cada dentro de la cámara termostaticada del cromatógrafo, con lo que se evitan correcciones de temperatura y la condensación de alguno de los componentes de la muestra.

Para el calibrado se construyó una ampolla para muestras (fig 7) a la que se le determinó el volumen por pesada de mercurio.

En esta ampolla se prepararon muestras de la siguiente manera:

Aerolefina: Se introducía aire o nitrógeno hasta el ensarse, se dejaba equilibrar la temperatura y luego por medio de una jeringa hipodérmica se introducía, a través del tapón de goma, una gota de acroleína, se equilibraba la presión con la ampolla de mercurio y se determinaba el aumento de volumen. Se supone que a estas diluciones (1%) el vapor se comporta como gas ideal.

Esta muestra se introducía en el cromatógrafo y se determinaba el área correspondiente.

Agua: Se preparó en la ampolla aire equilibrado con una suspensión de $\text{Cl}_2\text{Ca} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en solución saturada, determinando al mismo tiempo, la temperatura.

Con los datos de Lange's Handbook se construyó la curva correspondiente a la presión de vapor del $\text{Cl}_2\text{Ca} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en función de la temperatura (fig.8).

Con esta muestra se determinó el área correspondiente al pico de agua.

Anhidrido carbónico: Se construyó una ampollita para preparar diluciones de gases (fig.9) cuyo volumen se determinó por pesada de mercurio.

Se hacía fluir anhídrido carbónico con las dos llaves abiertas, cuando se estimaba que se había purgado todo el aire se cerraban las llaves en el orden correspondiente a que quedara el anhídrido carbónico a la presión atmosférica, se separaba del cilindro, y por medio de aire com-

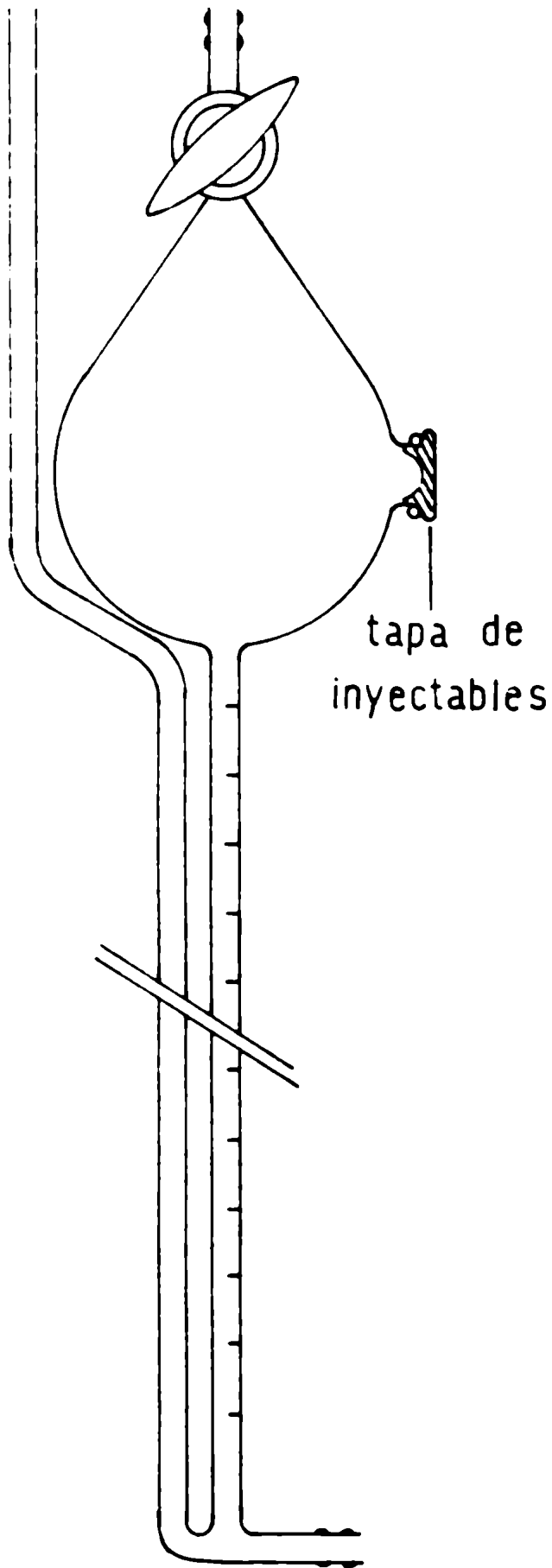


fig 7

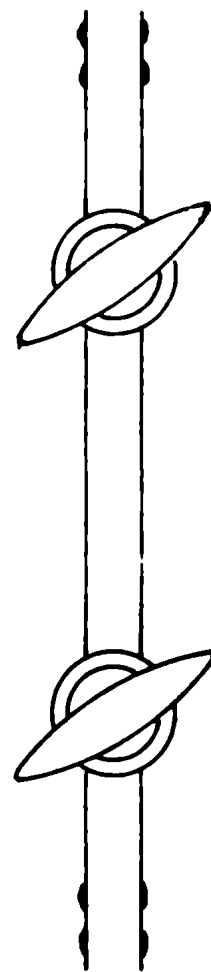
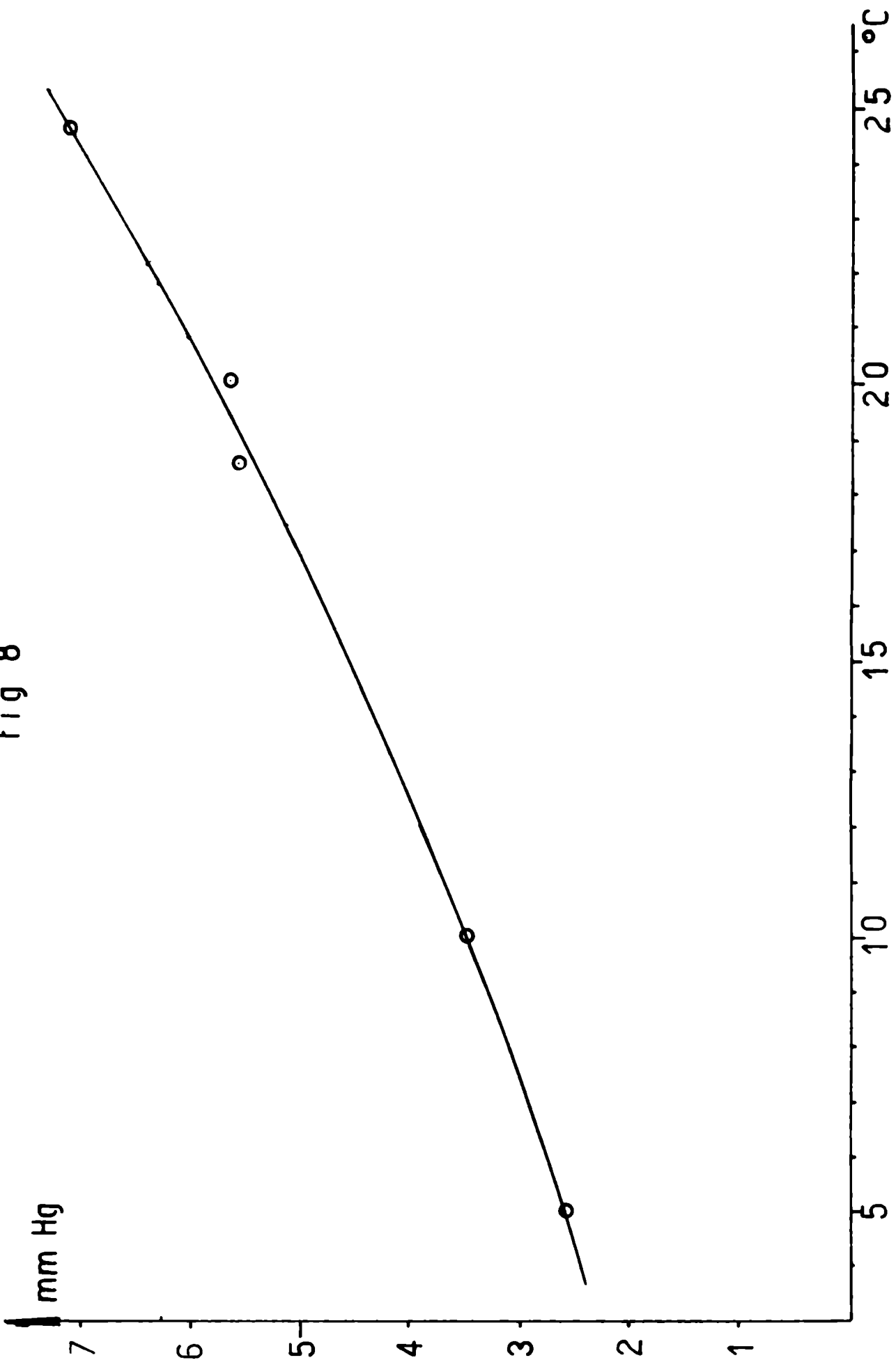


fig 9

fig 8



Presion de vapor del $\text{Cl}_2\text{Ca} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

primido se eliminaba el anhídrido carbónico que pudiera quedar en las prolongaciones de las llaves. Esta ampollita así cargada se unía a la ampolla para muestra a la que previamente se había hecho subir el mercurio hasta llenarla totalmente. Se bajaba la ampolla de mercurio para producir succión y se abrían las llaves de manera que la última fuera la que estaba a la atmósfera. De esta manera al entrar el aire a la ampolla arrastraba la totalidad de anhídrido carbónico.

Con esta muestra se determinó el área del pico de anhídrido carbónico.

Cálculos: Luego de algunos ensayos se comprobó que:

- 1) El propano no reaccionaba.
- 2) El anhídrido carbónico coincidía dentro del error experimental con lo calculado estequiométricamente.

Puesto que era muy engorroso para cada corrida hacer el cambio de columna en el cromatógrafo, se decidió calcular el anhídrido carbónico estequiométricamente, salvo en los casos en que, por introducción de algún reactivo (agua, acroleína) resultara este procedimiento muy indeterminado.

Las variaciones de concentración del propileno y del oxígeno, debido a que se trataba de un reactor diferencial, estaban por debajo del error experimental; por lo tanto también se determinaron estequiométricamente.

3 - RESULTADOS

En este trabajo, que forma parte de una serie que encara el Grupo de Petroquímica del Departamento de Industrias de la Universidad de Buenos Aires, se ha estudiado la cinética de las oxidaciones catalíticas del propileno a acroleína y anhídrido carbónico. No se ha tratado, en esta primera etapa, de incluir el acetaldehído que aparece en la reacción.

Como trabajos previos se estudió el caudal óptimo y la cantidad de catalizador a usar en el reactor.

Se determinó la influencia de la reacción homogénea y de la catalizada por las paredes de vidrio, construyendo un reactor exactamente igual pero sin catalizador, comprobándose que en las condiciones de trabajo no eran detectables.

Todas las experiencias se han realizado a $350\pm 2^{\circ}\text{C}$ y usando el mismo reactor.

Se han hecho determinaciones variando la presión parcial de cada uno de los reactivos por vez, manteniendo constantes los demás y compensando la diferencia con nitrógeno. Se tomó como base para las variaciones una mezcla de 0,5 de propileno y 0,95 de aire o sea 0,105 de oxígeno y 0,395 de nitrógeno.

Muchas de las determinaciones se repitieron varias veces durante la investigación, con la finalidad de observar si se producía algún envejecimiento del catalizador, encontrándose muy buena reproducibilidad de los datos.

Se han dado los cuadros de valores correspondientes a cada una de las variaciones realizadas y se las ha representado gráficamente.

Finalmente se ha tomado el promedio de la presión parcial a la

entrada y a la salida, de cada componente y con estos valores se ha probado obtener por cuadrados mínimos los coeficientes de cada una de las posibles ecuaciones lineales que describen los distintos mecanismos.

De los gráficos y estos coeficientes se dedujo el posible mecanismo de estas reacciones catalíticas.

3-1 - Determinación del caudal crítico

Se hicieron determinaciones de la conversión manteniendo constante la composición de alimentación en 0,5 de propileno y 0,5 de aire y variando el flujo volumétrico.

Se dan los valores correspondientes en la tabla (II) y en el gráfico (1) se ha representado el producto $F \Delta x$ en función de F . En él podemos apreciar que la difusión deja de tener importancia por encima de 0,5 mol hora de alimentación.

Así de hacer notar que comenzamos a trabajar con catalizadores de malla 14 pero con caudales de 20 l/hora no se llegó a eliminar la difusión. Esto producía dificultades experimentales, lo que nos indujo, guiados por consideraciones teóricas a reducir el tamaño del grano del catalizador.

?

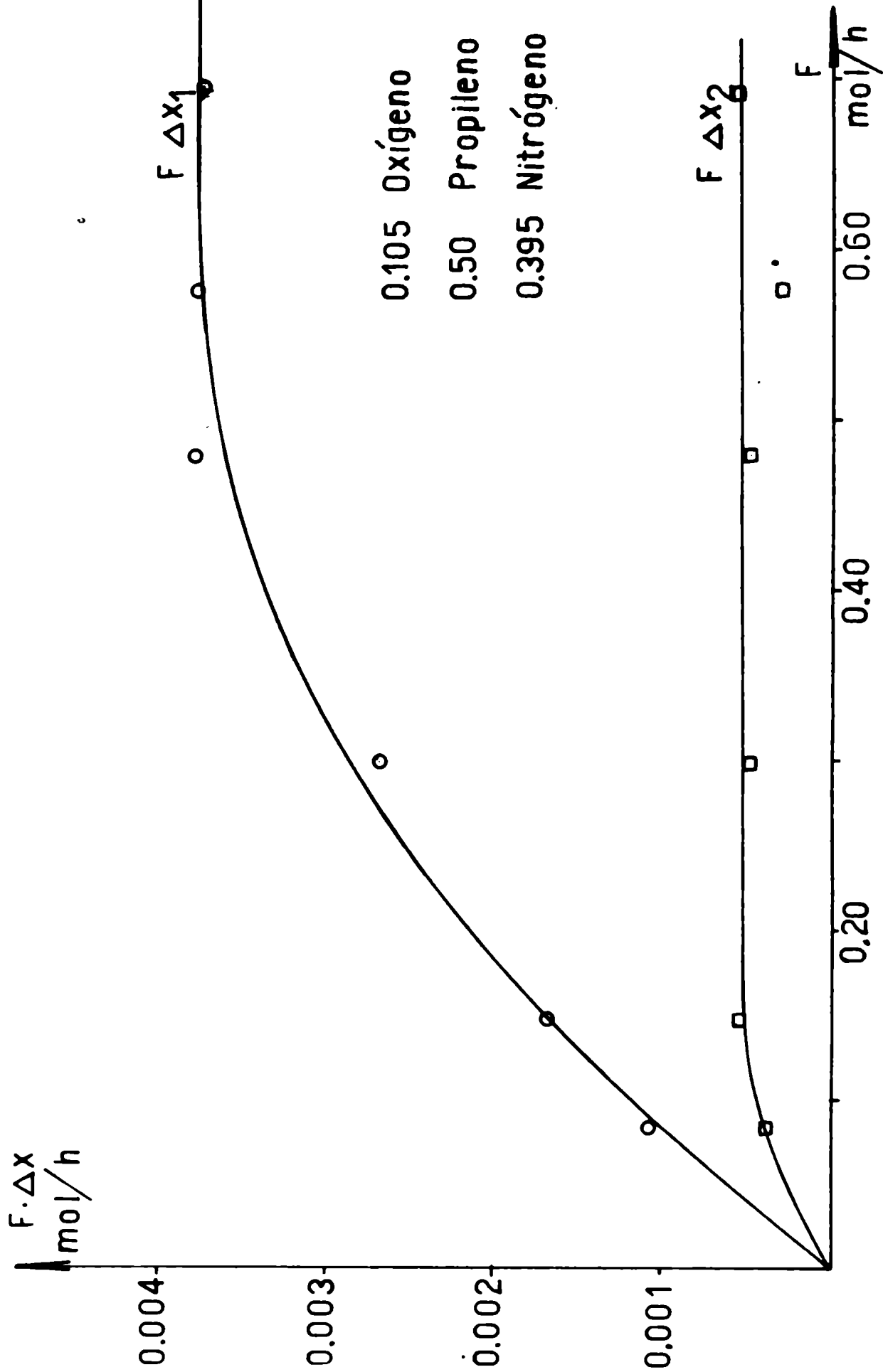
T A B L A I I

Influencia de la dilución

Temperatura (t) : 350 ± 1°C
 Flujo volumétrico (F) : 0,482 m³/h
 Masa de catalizador (W): 0,0031 g de Osu

Nº corr.	F ml tot/ h	Acro- leína %	Acua %	X ₁	X ₂	F X ₁	F X ₂
1	1.870	0,0834	1,300	2,67	0,01300	0,00456	0,001083
2	3.310	0,1476	1,140	2,23	0,01140	0,00364	0,001683
3	6.670	0,2980	0,903	1,38	0,00903	0,00159	0,002690
4	10.760	0,4790	0,793	1,09	0,00793	0,00099	0,003800
5	12.920	0,5770	0,657	0,81	0,00657	0,00051	0,003790
6	15.500	0,6920	0,547	0,78	0,00547	0,00078	0,003740

gráfico 1



Influencia de la difusión

3-2 - Influencia de la presión parcial del propileno

Se realizaron determinaciones manteniendo la presión parcial del oxígeno en 0,105 atm. Variando la del propileno desde 0,08 atm. hasta 0,395 atm. El límite inferior está dado porque en esas condiciones se inactiva el catalizador; y el superior porque no quedaba más nitrógeno para sustituir por propileno.

El gráfico (2) muestra la variación de las velocidades de reacción en función de la concentración de propileno. En él se ve que la velocidad de reacción r_1 para la reacción:



aumenta débilmente con el aumento de la presión parcial del propileno y se hace cero por debajo de 0,12 atm.

Para la reacción:



se encuentra que la velocidad de reacción r_2 permanece constante salvo por debajo de 0,12 atm. que aumenta bruscamente.

Al hacer la determinación con 0,08 atm. de propileno, estando el catalizador estabilizado por una mezcla anterior de mayor concentración, se hicieron cronometrarse cada 40 minutos aproximadamente, comprobándose que la concentración de acroleína disminuía, haciéndose cero a las 2 horas aproximadamente. Al mismo tiempo el catalizador cambió de color volviéndose negro, lo que indicaría un cambio de composición.

No hay antecedentes bibliográficos acerca de este comportamiento del catalizador.

T A B L A I I I

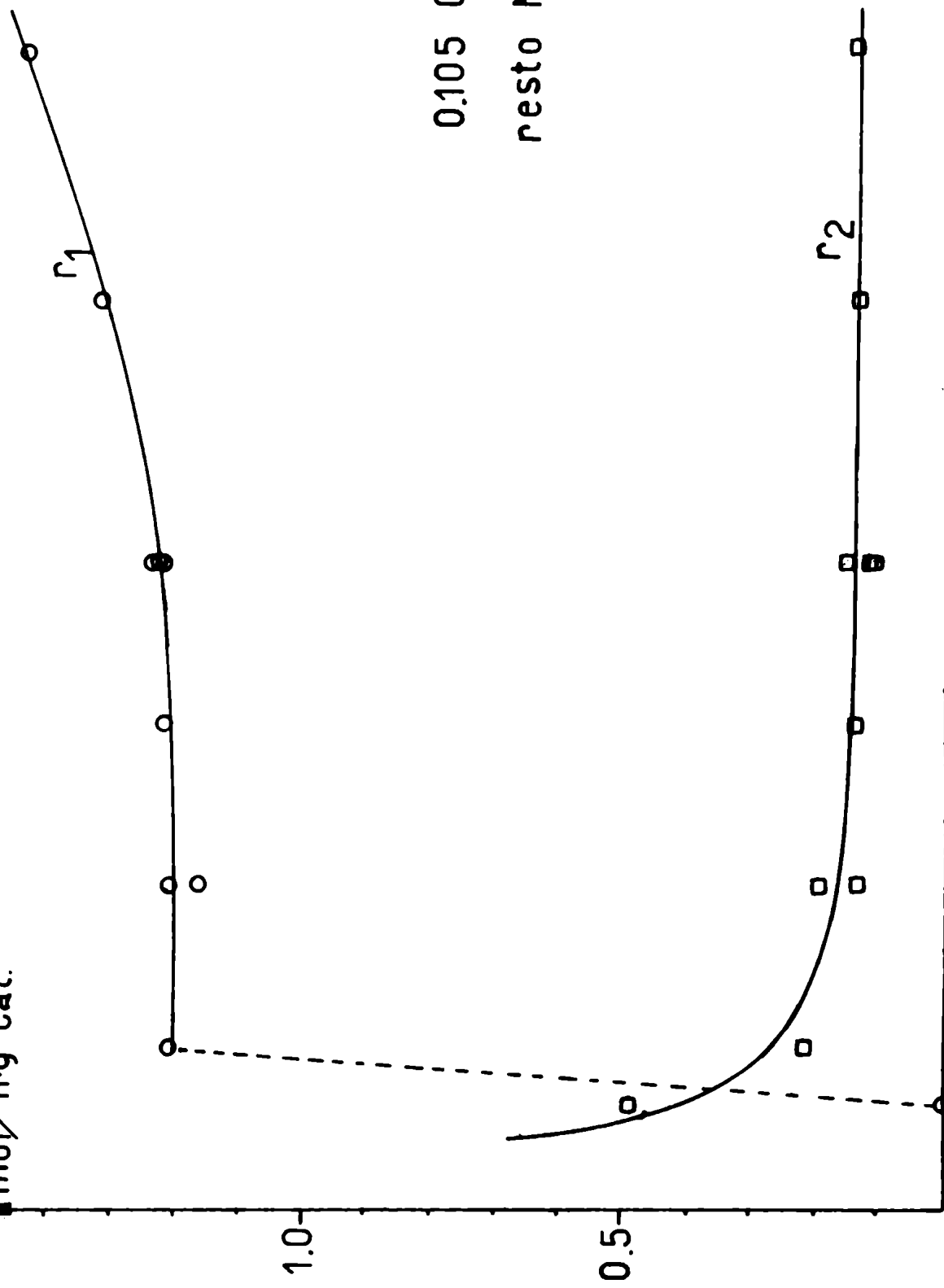
Influencia del propileno sobre las velocidades de reacción

Temperatura (t) : 350 ± 1°C
 Flujo volumétrico (F) : 0,482 mol/h
 Masa de catalizador (W): 0,0031 g OCH

Nº	Irona lono	Oxi- gene	Nitró gene	Acro- lona	Agua %			
	P.paro.	P.paro.	P.paro.					
1	0,080	0,105	0,815	-	1,00	0,00333	-	0,482
2	0,125	0,105	0,775	0,777	1,25	0,00777	1,208	0,215
3	0,250	0,105	0,645	0,779	1,07	0,00779	1,211	0,132
4	0,250	0,105	0,645	0,744	1,16	0,00744	1,197	0,197
5	0,375	0,105	0,520	0,785	1,08	0,00785	1,221	0,134
6	0,500	0,105	0,395	0,790	1,03	0,00790	1,226	0,118
7	0,500	0,105	0,395	0,794	1,12	0,00794	1,235	0,157
8	0,500	0,105	0,395	0,785	1,03	0,00785	1,221	0,114
9	0,700	0,105	0,195	0,851	1,14	0,00851	1,323	0,136
10	0,895	0,105	-	0,925	1,21	0,00925	1,436	0,142

gráfico 2

1.5 mol/h.g cat.



0.105 Oxígeno
resto Nitrógeno

frac. molar C_3H_6
Influencia del propileno sobre la velocidad de reacción de C_3H_6

3-3 - Influencia de la presión parcial del oxígeno

Se realizaron determinaciones manteniendo la presión parcial del propileno en 0.5 atm. Variando la del oxígeno desde 0,05 atm. hasta 0,21 atm.

En el gráfico (3) se ha representado la variación de las velocidades de reacción en función de la presión parcial del oxígeno. En dicho gráfico se ve que las dos velocidades r_1 y r_2 son fuertemente dependientes de la concentración de oxígeno. Si una reacción catalítica irreversible, como es nuestro caso, es controlada por la adsorción de uno de los reactivos, aumentando la concentración del otro, no cambia la velocidad de reacción, si no es adsorbido, o la disminuye si es adsorbido en sitios competitivos. Por lo tanto en forma puramente cualitativa se puede deducir de los gráficos (2) y (3) que el sistema se comporta como si el control fuera dado por la adsorción del oxígeno y además se podría inferir, de la forma de dichos gráficos, que la composición del catalizador no permanece constante en el rango de trabajo estudiado. Esto último está de acuerdo con la bibliografía (27) (47) (46) (49) (52)

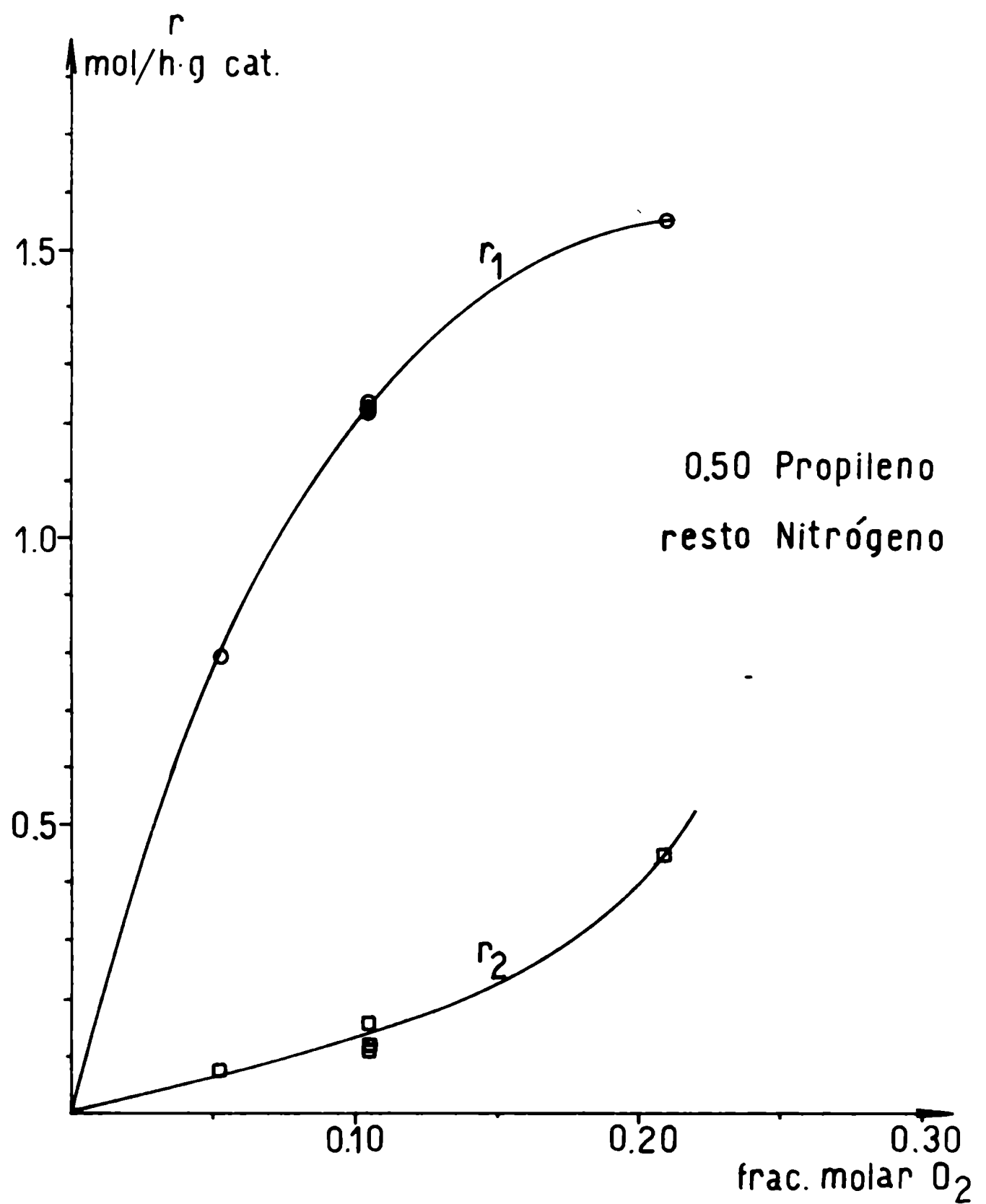
T A B L A I V

Influencia del oxígeno sobre las velocidades de renovación

Temperatura (t) : 350 ± 1°C
 Flujo volumétrico (F) : 0,482 ml/h
 Masa de catalizador (W): 0,0031 g Ocu

Nº	Propl leno P.parc.	Oxíge no P.parc.	Nitró gene P.parc.	Acro- leína %	Agua %	X ₁	X ₂	F ₁	F ₂
11	50,0	5,25	44,75	0,51	0,650	0,0051	0,00047	0,793	0,673
6	50,0	10,5	39,5	0,79	1,030	0,0079	0,00080	1,228	0,116
7	50,0	10,5	39,5	0,794	1,120	0,00794	0,00109	1,235	0,157
8	50,0	10,5	39,5	0,785	1,030	0,00785	0,00082	1,221	0,114
12	50,0	21,0	20,0	1,00	1,950	0,01000	0,00317	1,555	0,448

gráfico 3



Influencia del oxígeno sobre la velocidad de reacción

3-4 - Influencia de la presión parcial del agua

Se han realizado determinaciones manteniendo constantes la presión parcial del oxígeno en 0,105 atm. y la del propileno en 0,50 atm. y se varió la del agua desde 0 hasta 0,12 atm.

En el gráfico se ha representado la variación de las velocidades de reacción en función de la concentración del agua. Se puede observar en él que si bien la presencia del agua disminuye la velocidad de reacción r_1 , influye más sobre r_2 haciendo que la reacción sea más selectiva.

Esto estaría de acuerdo con la teoría de J.L. Callahan y colaboradores (63) que dice que la oxidación total aumenta con la probabilidad de que la molécula de propileno se encuentre con mayor número de átomos o moléculas de oxígeno adsorbidos en sitios vecinos. Al adsorberse agua sobre el catalizador disminuye esa probabilidad.

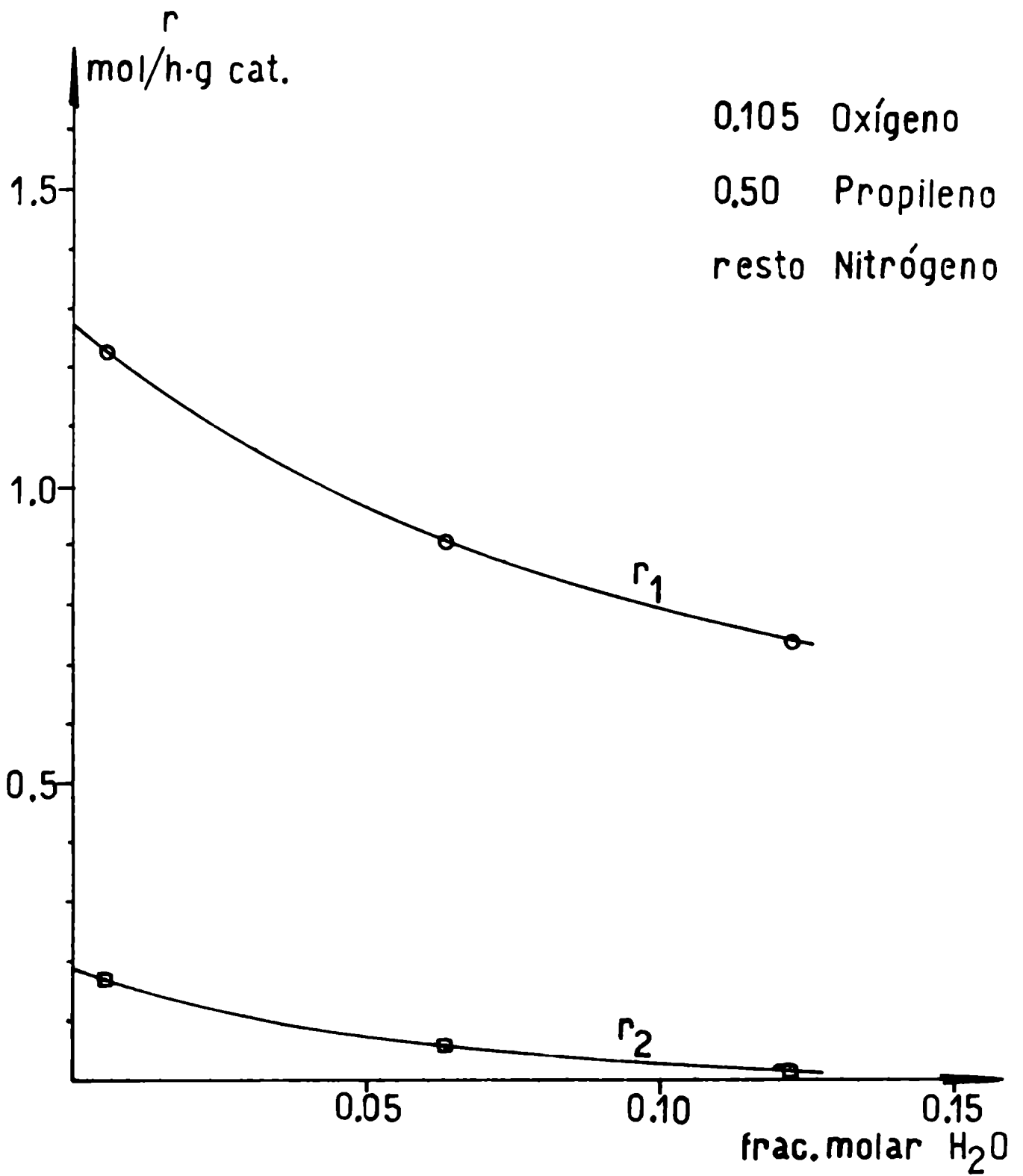
T A B L A V

Influencia del agua sobre las velocidades de reacción

Temperatura (t) : 350 ± 1°C
 Flujo volumétrico (F) : 0,482 ml/h
 Masa de catalizador (W) : 0,031 g Ocu

Nº	Prepa- lene	Oxí- gono	Agua Pres. P.parc.	Medio Pres. P.parc.	Acro- leína %	Dióxido de carbóno	x ₁	x ₂	r ₁	r ₂
13	50,0	10,5	-	39,5	0,790	0,350	0,00790	0,00117	1,220	0,169
14	50,0	10,5	6,0	33,5	0,563	0,130	0,00583	0,00043	0,907	0,059
15	50,0	10,5	12,0	17,5	0,475	0,040	0,00475	0,00013	0,739	0,014

gráfico 4



Influencia del agua sobre la velocidad de reacción

3-5 - Influencia de la presión parcial de la acroleína

Se ha variado la presión parcial de la acroleína desde 0 hasta 0.03 atm. manteniendo constantes la del oxígeno en 0.105 atm. y la del propano en 0,5 atm.

Se ha encontrado en estas determinaciones considerable dificultad experimental debido fundamentalmente a la tendencia a polimerizar que tiene la acroleína.

Se ha representado en el gráfico (5) la variación de las velocidades de reacción en función de la concentración de acroleína.

Se puede observar una fuerte disminución de r_1 mientras que r_2 disminuye menos. Si nos atenemos a la bibliografía (8) (26) (28) (29) esto podría deberse a una oxidación de la acroleína, que de esta manera pasaría a aumentar la cantidad de anhídrido carbónico, mientras que si se tratara de un fenómeno de adsorción, debería producir un efecto similar al que produce el agua.

Se notó un cambio de color del catalizador lo que indicaría variación de la composición.

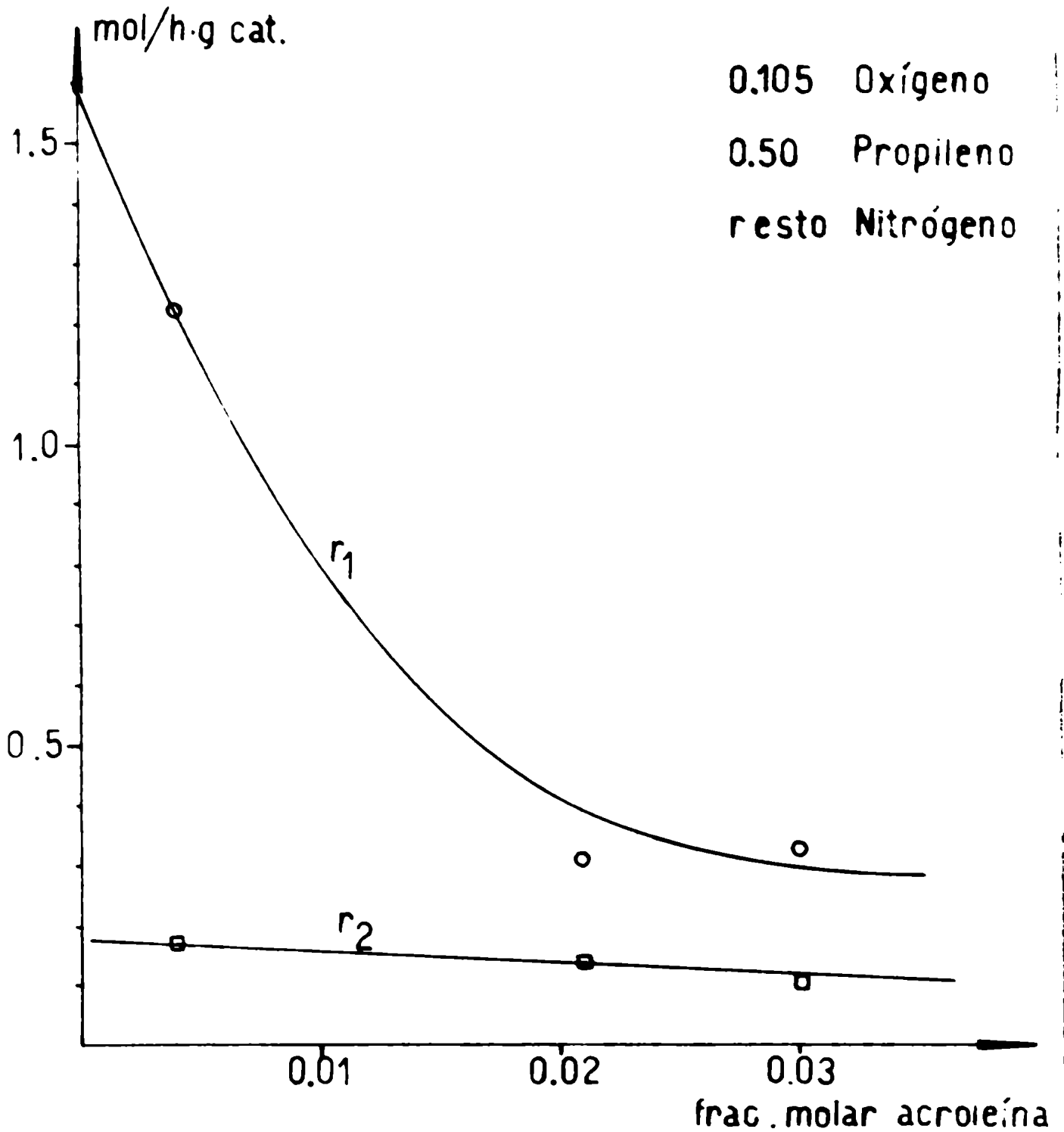
T A B L A V I

Influencia de la acroleína sobre las velocidades de reacción

Temperatura (t) : 350 ± 1.0
 Flujo volumétrico (F) : 0,482 mol/h
 Masa de catalizador (W): 0,0031 g Ocu

Nº	Propi lene	Oxí gene	Acro leína	Medio Pres.	Agua %	Dióxido de Carbone	x1	x2	r1	r2
13	50,0	10,5	-	39,5	1,140	0,35	0,00790	0,00117	1,228	0,169
16	50,0	10,5	2,0	37,5	0,480	0,28	0,00200	0,00093	0,311	0,138
17	50,0	10,5	2,9	36,6	0,430	0,22	0,00210	0,00073	0,327	0,107

gráfico 5



Influencia de la acroleína sobre la velocidad de reacción

3-6 - Determinación del mecanismo de reacción.

Como ya se mencionó en la introducción teórica, la determinación del mecanismo más probable, está basada en la suposición que una de las etapas es la que controla la velocidad de reacción. En nuestro caso se han encontrado 23 posibles mecanismos, de los cuales por lo menos se eliminan la reacción homogénea por haberse comprobado experimentalmente que no existe.

Por medio de las tablas de Hengen y Yang (64) se han preparado las ecuaciones correspondientes a los posibles mecanismos de la reacción:



siendo:

A = propileno

B = oxígeno

R = acroleína

C = agua

No se incluyó el anhídrido carbónico porque se comprobó que no influye en la reacción.

Entonces se les transformó en ecuaciones lineales con la finalidad de aplicar cuadrados mínimos.

Con ellas se ha preparado la tabla (VII).

En la tabla (VIII) se presenta la composición de la entrada y salida del reactor y con estos valores se halló la media aritmética de cada composición.

Con estas cantidades, la masa del catalizador y la alimentación se obtuvieron las velocidades de reacción r_1 , r_2 y r_3 correspondientes

TABLA VII

Mecanismos postulados

A) Reacción entre oxígeno molecularmente adsorbido y propileno adsorbido.

1) Control por adsorción del oxígeno.

$$r = \frac{k_B EC_t p_O}{1 + K_A p_A + K_R p_R + K_S p_S}$$

$$R = \frac{p_B}{r} = \frac{1}{k_B EC_t} (1 + K_A p_A + K_R p_R + K_S p_S) = a + b p_A + d p_R + e p_S$$

2) Control por adsorción del propileno.

$$r = \frac{k_A EC_t p_A}{1 + K_B p_B + K_R p_R + K_S p_S}$$

$$R = \frac{p_A}{r} = \frac{1}{k_A EC_t} (1 + K_B p_B + K_R p_R + K_S p_S) = a + o p_B + d p_R + e p_S$$

3) Control por desorción de la acetileno.

$$r = \frac{k_F EC_t \frac{p_A p_R}{p_C}}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R K \frac{p_A p_R}{p_C} + K_S p_S}$$

$$R = \frac{p_A p_R}{p_S r} = \frac{1}{k_F K EC_t} (1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R K \frac{p_A p_R}{p_C} + K_S p_S)$$

$$R = a + b p_A + o p_B + e p_S + f \frac{p_A p_R}{p_C}$$

4) Control por desorción del agua.

$$r = \frac{k_s EC_t \frac{P_A P_B}{P_R}}{1 + K_{APA} + K_{BDB} + K_S \frac{P_A P_B}{P_R} + K_{RPR}}$$

$$R = \frac{P_A P_B}{P_R r} = \frac{1}{k_s EC_t} (1 + K_{APA} + K_{BDB} + K_S \frac{P_A P_B}{P_R} + K_{RPR})$$

$$R = a + bp_A + cp_B + dp_R + r \frac{P_A P_B}{P_R}$$

5) Control por reacción superficial.

$$r = \frac{k_s EC_t k_A K_B P_A P_B}{(1 + K_{APA} + K_{BDB} + K_{RPR} + K_{SPS})^2}$$

$$R = \frac{P_A P_B}{r} = \frac{1}{k_s EC_t k_A K_B} (1 + K_{APA} + K_{BDB} + K_{RPR} + K_{SPS})^2$$

$$R = a + bp_A + cp_B + dp_R + ep_S$$

B) Reacción entre oxígeno atómicamente adsorbido y propileno adsorbido.

6) Control por adsorción del oxígeno.

$$r = \frac{k_B EC_t sp_B}{2(1 + K_{APA} + K_{RPR} + K_{SPS})^2}$$

$$R = \frac{P_B}{r} = \frac{2}{k_B EC_t s} (1 + K_{APA} + K_{RPR} + K_{SPS})^2$$

$$R = a + bp_A + dp_R + ep_B$$

7) Control per adsorci3n del propileno.

$$F = \frac{k_A K_{CO_2} P_A}{1 + \sqrt{k_{BPB} + k_{RPR} + k_{SPS}}}$$

$$R = \frac{P_A}{F} = \frac{1}{k_A K_{CO_2}} (1 + \sqrt{k_{BPB} + k_{RPR} + k_{SPS}})$$

$$R = a + c \sqrt{P_B} + d P_R + e P_S$$

8) Control per desorci3n de la acetileno.

$$F = \frac{k_R K_{CO_2} \frac{P_{APB}}{P_S}}{1 + k_{APA} + \sqrt{k_{BPB} + k_{RPR} \frac{P_{APB}}{P_S}} + k_{SPS}}$$

$$R = \frac{P_{APB}}{P_S F} = \frac{1}{k_R K_{CO_2}} (1 + k_{APA} + \sqrt{k_{BPB} + k_{RPR} \frac{P_{APB}}{P_S}} + k_{SPS})$$

$$R = a + b P_A + c \sqrt{P_B} + e P_S + f \frac{P_{APB}}{P_S}$$

9) Control per desorci3n del agua.

$$F = \frac{k_S K_{CO_2} \frac{P_{APB}}{P_R}}{1 + k_{APA} + \sqrt{k_{BPB} + k_{RPR} \frac{P_{APB}}{P_R}} + k_{SPS}}$$

$$R = \frac{P_{APB}}{P_R F} = \frac{1}{k_S K_{CO_2}} (1 + k_{APA} + \sqrt{k_{BPB} + k_{RPR} \frac{P_{APB}}{P_R}} + k_{SPS})$$

$$R = a + b P_A + c \sqrt{P_B} + d P_R + f \frac{P_{APB}}{P_R}$$

10) Control por reacción superficial.

$$r = \frac{k_3 E O_t s (s-1) K_A K_B P_A P_B}{(1 + K_A P_A + \sqrt{K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S})^2}$$

$$R = \frac{\frac{1}{P_A P_B}}{r} \sqrt{\frac{1}{k_3 E O_t s (s-1) K_A K_B} (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S)}$$

$$R = a + b P_A + c \sqrt{P_B + d P_R + e P_S}$$

3) Reacción entre propileno en la fase gaseosa y oxígeno molecularmente adsorbido.

11) Control por adsorción del oxígeno.

$$r = \frac{k_3 E O_t P_B}{1 + K_R P_R + K_S P_S}$$

$$R = \frac{P_B}{r} = \frac{1}{k_3 E O_t} (1 + K_R P_R + K_S P_S) = a + d P_R + e P_S$$

12) Control por desorción de la acetileno.

$$r = \frac{k_R E O_t \frac{P_A P_B}{P_S}}{1 + K_B P_B + K_R \frac{P_A P_B}{P_S} + K_S P_S}$$

$$R = \frac{P_A P_B}{P_S r} = \frac{1}{k_R E O_t} (1 + K_B P_B + K_R \frac{P_A P_B}{P_S} + K_S P_S)$$

$$R = a + e P_B + e P_S + f \frac{P_A P_B}{P_S}$$

13) Control por desorción del agua.

$$r = \frac{k_S k_{EC} C_t \frac{P_A P_B}{P_R}}{1 + K_B P_B + K_R P_R + K_S K \frac{P_A P_B}{P_R}}$$

$$R = \frac{P_A P_B}{P_R^2} = \frac{1}{k_S k_{EC} C_t} (1 + K_B P_B + K_R P_R + K_S K \frac{P_A P_B}{P_R})$$

$$R = a + c p_B + d p_R + f \frac{P_A P_B}{P_R}$$

14) Control por reacción superficial.

$$r = \frac{k_S EC_t K_B P_A P_B}{(1 + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S)^2}$$

$$R = \sqrt{\frac{P_A P_B}{r}} = \sqrt{\frac{1}{k_S EC_t K_A} (1 + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S)}$$

$$R = a + c p_B + d p_R + e p_S$$

D) Reacción entre propileno en la fase gaseosa y oxígeno atómicamente adsorbido.

15) Control por adsorción del oxígeno.

$$r = \frac{k_S EC_t \theta P_B}{2(1 + K_R P_R + K_S P_S)^2}$$

$$R = \sqrt{\frac{P_B}{r}} = \sqrt{\frac{2}{k_S EC_t \theta} (1 + K_R P_R + K_S P_S)} = a + d p_R + e p_S$$

16) Control por desorción de la acetilina.

$$r = \frac{k_R EC_t K \frac{P_{APB}}{P_S}}{1 + \sqrt{K_{BPB}} + K_R K \frac{P_{APB}}{P_S} + K_S P_S}$$

$$R = \frac{P_{APB}}{P_S r} = \frac{1}{k_R EC_t K} (1 + \sqrt{K_{BPB}} + K_R K \frac{P_{APB}}{P_S} + K_S P_S)$$

$$R = a + c \sqrt{P_B} + d P_S + f \frac{P_{APB}}{P_S}$$

17) Control por desorción del agua.

$$r = \frac{k_S EC_t K \frac{P_{APB}}{P_R}}{1 + \sqrt{K_{BPB}} + K_R P_R + K_S K \frac{P_{APB}}{P_R}}$$

$$R = \frac{P_{APB}}{P_R r} = \frac{1}{k_S EC_t K} (1 + \sqrt{K_{BPB}} + K_R P_R + K_S K \frac{P_{APB}}{P_R})$$

$$R = a + c \sqrt{P_B} = d P_R + f \frac{P_{APB}}{P_R}$$

18) Control por resorción superficial.

$$r = \frac{k_S EC_t K_B P_{APB}}{(1 + \sqrt{K_{BPB}} + K_R P_R + K_S P_S)^2}$$

$$R = \sqrt{\frac{P_{APB}}{r}} = \sqrt{\frac{1}{k_S EC_t K_B}} (1 + \sqrt{K_{BPB}} + K_R P_R + K_S P_S)$$

$$R = a + c \sqrt{P_B} + d P_R + e P_S$$

E) Reacción entre el oxígeno en la fase gaseosa y el propileno adsorbido.

19) Control por adsorción del propileno.

$$r = \frac{k_A EC_t P_A}{1 + K_R P_R + K_S P_S}$$

$$R = \frac{P_A}{P} = \frac{1}{k_A EC_t} (1 + K_R P_R + K_S P_S) = a + d P_R + e P_S$$

20) Control por desorción de la acetileno.

$$r = \frac{k_R EC_t K \frac{P_A P_B}{P_S}}{1 + K_A P_A + K_R K \frac{P_A P_B}{P_S} + K_S P_S}$$

$$R = \frac{P_A P_B}{P_S P} = \frac{1}{k_R EC_t K} (1 + K_A P_A + K_R K \frac{P_A P_B}{P_S} + K_S P_S)$$

$$R = a + b P_A + e P_S + f \frac{P_A P_B}{P_S}$$

21) Control por desorción del agua.

$$r = \frac{k_S EC_t K \frac{P_A P_B}{P_R}}{1 + K_A P_A + K_R P_R + K_S K \frac{P_A P_B}{P_R}}$$

$$R = \frac{P_A P_B}{P_R P} = \frac{1}{k_S EC_t K} (1 + K_A P_A + K_R P_R + K_S K \frac{P_A P_B}{P_R})$$

$$R = a + b P_A + d P_R + f \frac{P_A P_B}{P_R}$$

22) Control por reacción superficial.

$$r = \frac{k_s K_A P_A P_B}{(1 + K_A P_A + K_R P_R + K_S P_S)^2}$$

$$R = \frac{P_A P_B}{r} = \frac{1}{k_s K_A} (1 + K_A P_A + K_R P_R + K_S P_S)^2$$

$$R = a + b P_A + c P_R + e P_S$$

F) Reacción no catalizada en fase homogénea.

23)

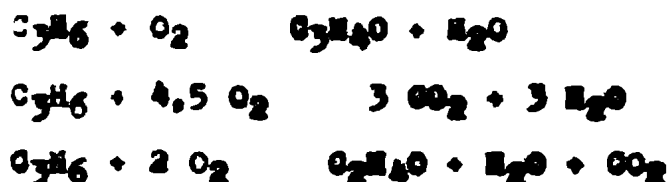
$$r = k P_A P_B$$

$$R = \frac{P_A P_B}{r} = \text{Const.}$$

TABLE VIII

No.	M a t e r i a l s			S a l i d s								
	C ₃ H ₆	O ₂	N ₂	H ₂ O	C ₃ H ₄ O	C ₃ H ₄ O	H ₂ O	O ₂ H ₄ O	CO ₂	C ₃ H ₆	O ₂	N ₂
1	8,0	10,5	81,5	---	---	---	1,000	0,070	1,000	7,620	8,960	81,50
2	12,5	10,5	77,5	---	---	0,777	1,250	0,060	0,473	11,550	8,890	77,50
3	25,0	10,5	64,5	---	---	0,779	1,070	0,036	0,291	24,088	9,266	64,50
4	25,0	10,5	64,5	---	---	0,744	1,160	0,036	0,416	24,093	9,214	64,50
5	37,5	10,5	52,0	---	---	0,785	1,080	0,037	0,295	36,592	9,254	52,00
6	50,0	10,5	39,5	---	---	0,790	1,030	0,012	0,240	49,122	9,344	39,50
7	50,0	10,5	39,5	---	---	0,794	1,120	0,022	0,326	49,083	9,205	39,50
8	50,0	10,5	39,5	---	---	0,785	1,030	0,025	0,245	49,117	9,335	39,50
9	70,0	10,5	19,5	---	---	0,851	1,140	0,022	0,289	69,038	9,205	19,50
10	89,5	10,5	---	---	---	0,925	1,210	0,012	0,285	88,472	9,142	---
11	50,0	5,25	44,75	---	---	0,510	0,650	0,000	0,140	49,443	4,530	44,75
12	50,0	21,0	29,0	---	---	1,000	1,950	0,086	0,950	48,626	18,532	29,00
13	50,0	10,5	39,5	---	---	0,790	1,140	0,022	0,350	49,070	9,141	39,50
14	50,0	10,5	33,5	6,0	---	0,583	6,713	0,017	0,130	49,357	9,713	33,50
15	50,0	10,5	27,5	12,0	---	0,475	12,515	0,012	0,040	49,504	9,959	27,50
16	50,0	10,5	37,5	---	2,0	2,800	0,480	0,014	0,280	49,697	9,873	37,50
17	50,0	10,5	36,6	---	2,9	3,110	0,430	0,012	0,220	49,709	9,954	36,60

a las reacciones:



Todos estos datos se presentan en la tabla (IX).

Interpretación de los datos.- Se determinaron los coeficientes de las ecuaciones lineales de cada uno de los posibles mecanismos por el método de cuadrados mínimos.

No se incluyó la corrida N°1 en estas determinaciones, porque evidentemente, se produce un cambio en el catalizador.

Todos estos coeficientes deben ser positivos o cero, para que ese mecanismo sea considerado, debido a que son productos o cocientes entre constantes físicas que deben ser positivas o cero.

Como ejemplo se hará la determinación de los coeficientes para el mecanismo N° 15:

Reacción entre propileno en la fase gaseosa y oxígeno atómicamente adsorbido.

Control por adsorción del oxígeno.

$$r = \frac{k_p E O_2 P_P}{2(1 + K_R P_R + K_O P_O)^2}$$

$$R = \frac{P_P}{r} = \frac{2}{k_p E O_2} (1 + K_R P_R + K_O P_O) = a + b P_R + c P_O$$

El sistema de ecuaciones para determinar los coeficientes por el método de cuadrados mínimos es:

T A B L E IX

N°	P _A	P _B	P _R	P _B	P _{CO₂}	P _{O₂H₂O}	P _{H₂}	P ₁	P ₂
1	0,0781	0,0973	0,00000	0,00500	0,00500	0,00035	0,815	0,000	0,482
2	0,12025	0,0970	0,00399	0,00623	0,00237	0,00030	0,775	1,208	0,215
3	0,2454	0,0988	0,00389	0,00535	0,00146	0,00018	0,645	1,211	0,132
4	0,2455	0,0986	0,00372	0,00580	0,00208	0,00018	0,645	1,157	0,197
5	0,3705	0,0988	0,00393	0,00540	0,00148	0,00018	0,520	1,221	0,134
6	0,4956	0,0992	0,00395	0,00515	0,00120	0,00006	0,395	1,228	0,118
7	0,4954	0,0985	0,00397	0,00560	0,00163	0,00011	0,395	1,235	0,157
8	0,4956	0,0992	0,00393	0,00515	0,00122	0,00013	0,395	1,221	0,114
9	0,6952	0,0986	0,00426	0,00570	0,00145	0,00011	0,195	1,323	0,138
10	0,8898	0,0982	0,00463	0,00605	0,00143	0,00006	0,000	1,436	0,142
11	0,4972	0,0489	0,00255	0,00375	0,00070	0,00000	0,448	0,793	0,073
12	0,4931	0,1977	0,00500	0,00975	0,00475	0,000043	0,290	1,555	0,448
13	0,4954	0,0982	0,00395	0,00570	0,00175	0,00011	0,395	1,228	0,169
14	0,4968	0,1021	0,00292	0,06357	0,00065	0,00009	0,335	0,907	0,059
15	0,4975	0,1023	0,00238	0,12258	0,00020	0,00006	0,275	0,739	0,024
16	0,4985	0,1019	0,00200	0,00240	0,00140	0,00007	0,175	0,311	0,138
17	0,4986	0,1023	0,00305	0,00215	0,00110	0,00006	0,366	0,327	0,107

$$\begin{aligned}
 a n + d \sum P_R + e \sum P_S &= \sum R \\
 a \sum P_R + d \sum P_R^2 + e \sum P_S P_R &= \sum R P_R \\
 a \sum P_S + d \sum P_R P_S + e \sum P_S^2 &= \sum R P_S
 \end{aligned}$$

En la tabla (X) se presentan las sumatorias correspondientes y teniendo en cuenta que $n = 16$ se tiene:

$$\begin{aligned}
 16,00000a + 0,10402 d + 0,26035 e &= 5,2560 \\
 0,10402a + 0,00155124d + 0,00087623e &= 0,044368 \\
 0,26035a + 0,00087623d + 0,019503 e &= 0,0897904
 \end{aligned}$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones por el método de Doelittle (Cálculo numérico y gráfico - M.Sadesky (pag.145)) se obtiene:

$$\begin{aligned}
 a &= 00,23185 \\
 d &= 12,528 \\
 e &= 0,93626
 \end{aligned}$$

Cálculos similares hechos sobre los 22 posibles mecanismos, (en nuestro caso hechos por la computadora del Instituto de Cálculo de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de Buenos Aires) conducen a los resultados que se dan en la tabla (XI). En ella se puede observar que todos los mecanismos se deben eliminar, puesto que ciertos coeficientes son negativos, excepto los números 5, 10, 11, 14, 15, 18, 19 y 22.

Calculando las velocidades de reacción con las ecuaciones correspondientes a los posibles mecanismos se han construido los gráficos (6), (7) y (8). Pudiéndose comprobar que los dos únicos posibles son el N°11 y el N°15 que corresponden a :

C) Reacción entre propileno en la fase gaseosa y oxígeno molecularmente adsorbido.

11) Control por adsorción del oxígeno.

D) Reacción entre propileno

T A B L E I

N°	P_R	P_B	P_R^2	P_B^2	$P_R P_B$	$R = \sqrt{\frac{P_R}{P_B}}$	$R P_R$	$R P_B$
1	0,00389	0,00625	0,00001513	0,00003906	0,00002431	0,2833	0,001102	0,0017706
2	0,00389	0,00535	1513	2862	2081	0,2856	0,001111	0,0015270
3	0,00372	0,00580	1384	3364	2158	0,2918	0,001085	0,0016924
4	0,00393	0,00540	1544	2916	2122	0,2844	0,001118	0,0015358
5	0,00395	0,00515	1560	2652	2038	0,2842	0,001123	0,0014636
6	0,00397	0,00560	1576	3136	2223	0,2823	0,001121	0,0015809
7	0,00393	0,00515	1544	2652	2024	0,2850	0,001120	0,0014677
8	0,00426	0,00570	1815	3249	2428	0,2730	0,001163	0,0015561
9	0,00463	0,00605	2144	3660	2801	0,2615	0,001211	0,0015821
10	0,00255	0,00375	0650	1406	0956	0,2483	0,000633	0,0009311
11	0,00500	0,00975	2500	9506	4875	0,3565	0,001783	0,0035759
12	0,00395	0,00570	1560	3249	2252	0,2828	0,001117	0,0016120
13	0,00292	0,06397	0853	404114	18562	0,3338	0,000975	0,0212197
14	0,00238	0,12258	0566	1502586	29174	0,3720	0,000885	0,0456998
15	0,00200	0,00240	4000	0576	5040	0,5723	0,012018	0,0013735
16	0,03005	0,00215	90300	0462	6461	0,5592	0,016804	0,0012023
Σ	0,10402	0,26035	0,00155128	0,01950300	0,00087623	5,2560	0,044368	0,0897904

T A B L A II

Coefficientes para los diferentes momentos

Momen- tario	a	b	c	d	e	f	
1	0,0486	- 0,0233	-----	10,6100	0,6378	-----	
2	0,4053	- 2,3847	-----	52,4102	3,2327	-----	
3	- 6,4207	3,3167	-102,0274	-----	147,9543	-6,6457	
4	10,6234	-27,9567	-139,6146	744,6620	-----	2,0071	
5	0,0254	0,1840	0,3868	9,0464	0,7128	-----	Accept.
6	0,2490	- 0,0382	-----	12,6111	0,9520	-----	
7	0,7380	-----	- 1,8280	52,7706	3,3068	-----	
8	24,1379	-61,2248	- 82,8520	-----	300,5629	4,4656	
9	26,9396	-28,2695	- 96,4631	760,4690	-----	2,0123	
10	0,0920	0,2222	0,2928	9,1573	0,7805	-----	Accept.
11	0,0381	-----	-----	10,5594	0,6282	-----	Accept.
12	- 9,5750	-----	- 93,7696	-----	169,5433	3,3810	
13	3,7499	-----	- 69,7534	260,7802	-----	1,0986	
14	0,1064	-----	0,4041	9,4421	0,7879	-----	Accept.
15	0,2319	-----	-----	12,5283	0,9363	-----	Accept.
16	0,7022	-----	- 62,9985	-----	172,0596	3,3901	
17	6,8232	-----	- 0,3637	184,4155	-----	0,1166	
18	0,0675	-----	0,2541	9,4077	0,7804	-----	Accept.
19	0,1653	-----	-----	51,8917	3,1432	-----	Accept.
20	- 1,7110	-59,1282	-----	-----	281,6717	4,3376	
21	- 0,0633	- 9,9826	-----	308,9452	-----	1,1915	
22	0,0638	0,1850	-----	9,1284	0,7270	-----	Accept.

gráfico 6

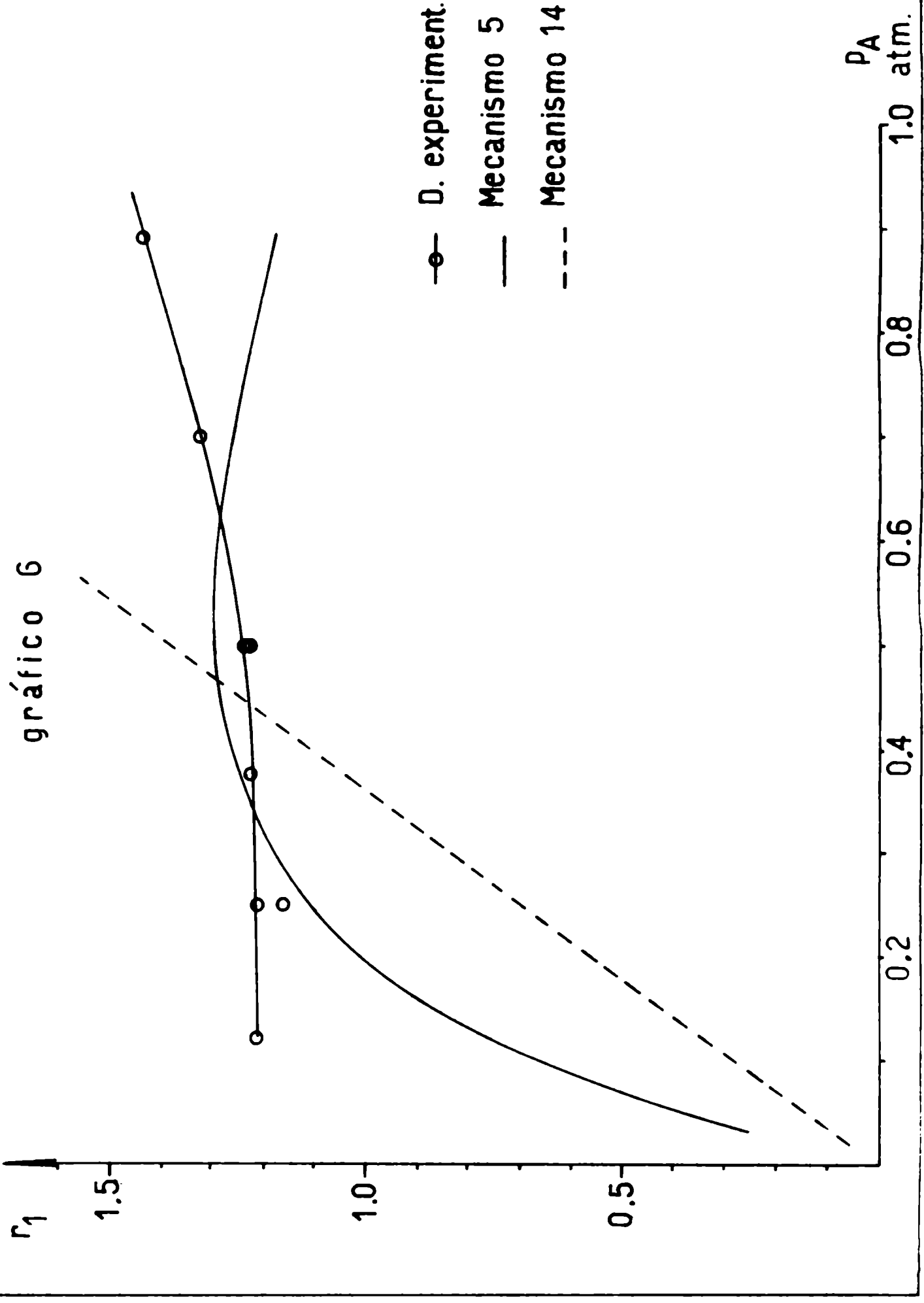


gráfico 7

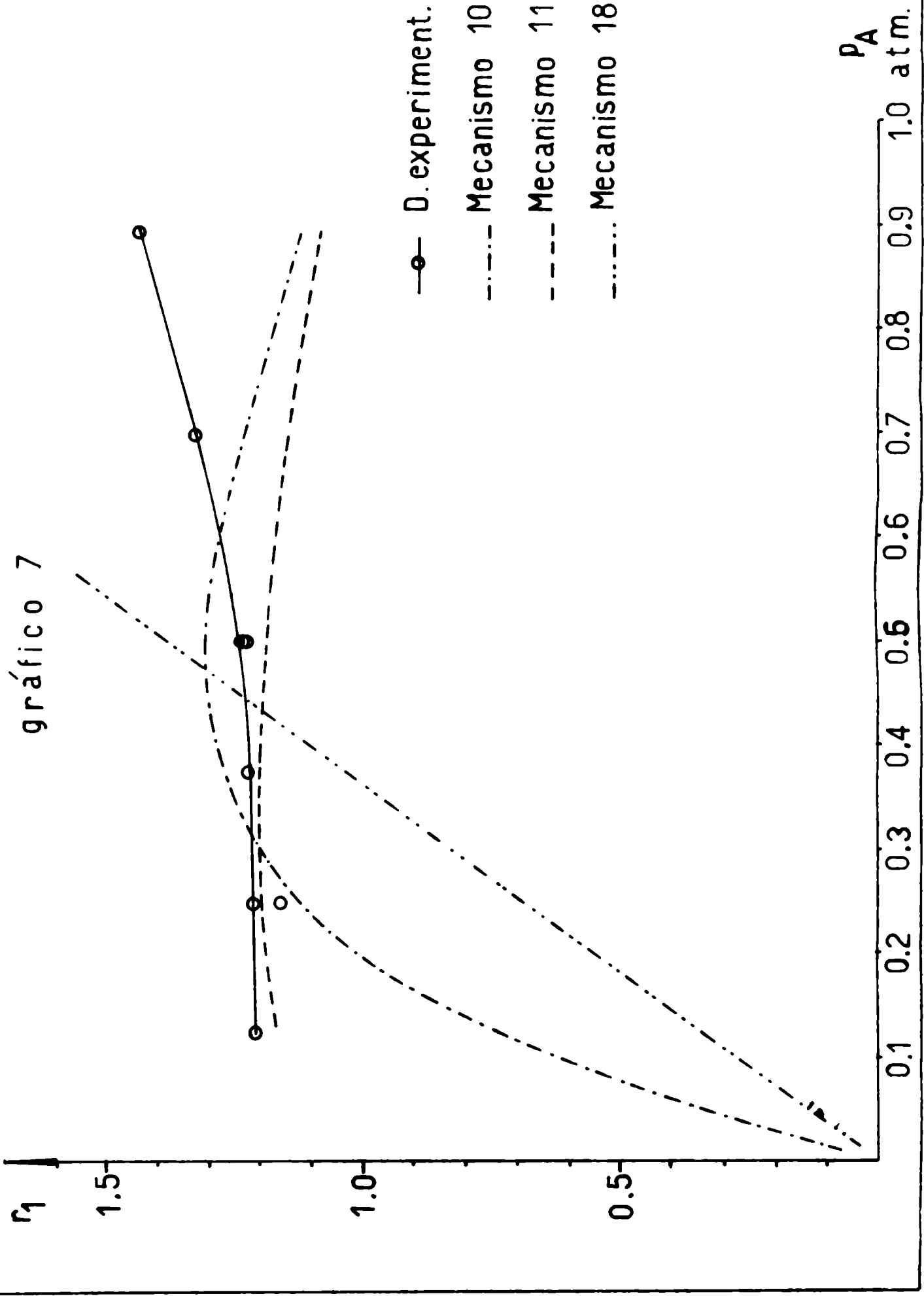
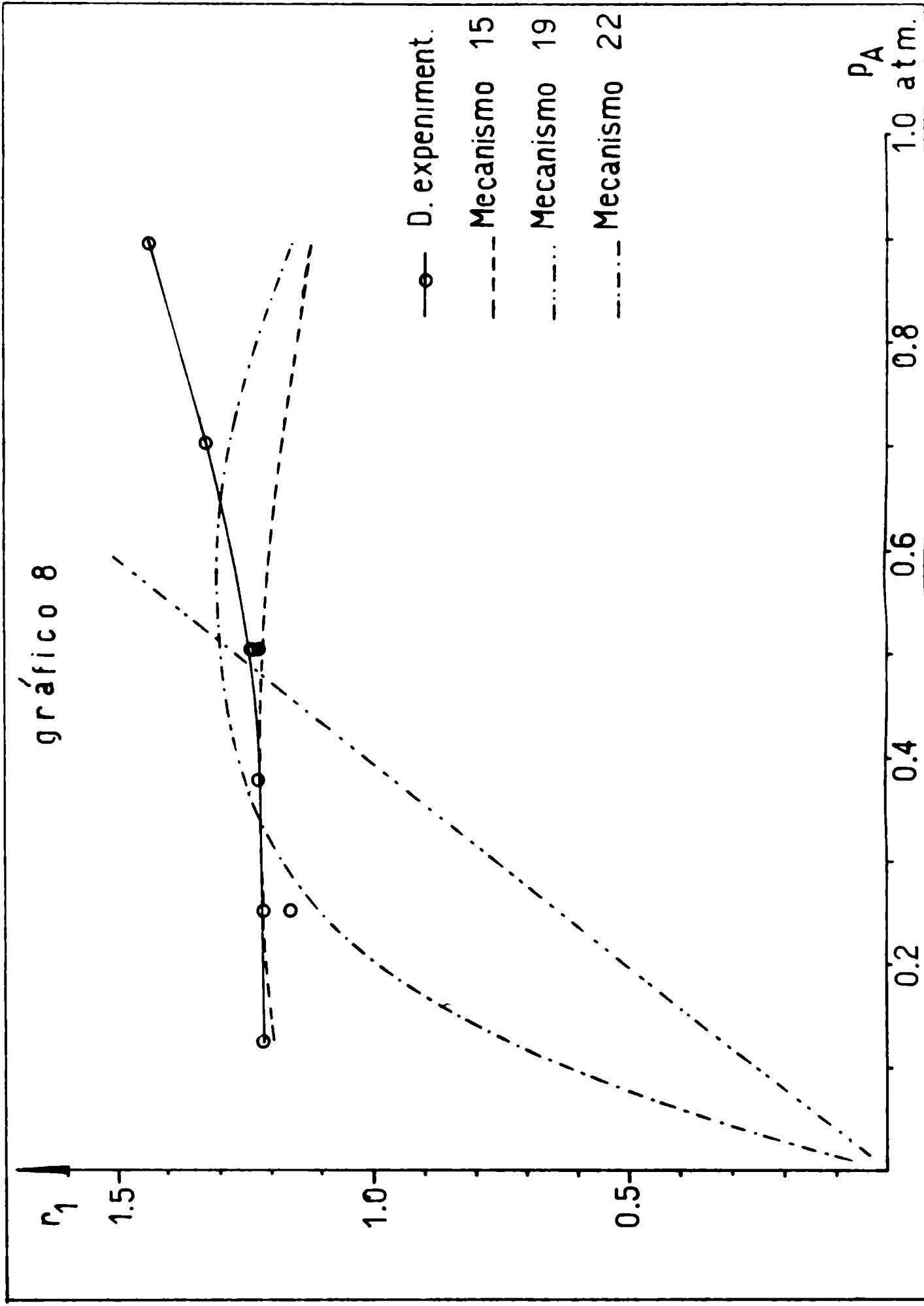


gráfico 8



en la fase gaseosa y oxígeno atómicamente adsorbido.

15) Control por adsorción del oxígeno.

De acuerdo con la bibliografía (64) el oxígeno se adsorbe sobre el óxido cuproso ionizándose con, lo que quedaría como mas probable mecanismo el N° 15.

Calculando las constantes:

$$\sqrt{\frac{P_B}{r_1}} = 0,23185 + 12,52830 P_R + 0,93626 P_S$$

$$a = \frac{2}{k_0} \quad \therefore \quad k_0 = \frac{2}{0,23185^2} = \frac{2}{0,053754} = 37,21$$

$$d = K_R a \quad \therefore \quad K_R = \frac{d}{a} = \frac{12,5283}{0,23185} = 54,03$$

$$e = K_S a \quad \therefore \quad K_S = \frac{e}{a} = \frac{0,93626}{0,23185} = 4,04$$

$$r_1 = \frac{37,21 P_{O_2}}{2(1 + 54,03 P_{Aerol.} + 4,04 P_{H_2O})^2}$$

Siguiendo el mismo método para la reacción



se obtubieren los coeficientes para las ecuaciones lineales, que se dan en la tabla (XII). Se deben eliminar todos los mecanismos excepte los números 1 , 6 , 11 , 15 , 19 y 22 .

Con estas ecuaciones se dibujan los gráficos (9) y (10).

En ellos se puede observar que los mecanismos 1 , 6 , 11 y 15 son posibles.

Analizando estos mecanismos se puede ver que los números 1 y 6 se diferencian del 11 y 15 en que se adsorbe el propileno .

Realizando los cálculos correspondientes se obtiene para el mecanismo N° 6 :

T A B L A X I I

Coefficiente para los diferentes mecanismos de la oxidación total

Mecanismo	a	b	c	d	e	f
1	0,1457	0,1456		20,1433	50,1812	Accept.
2	5,5489	-42,5939		97,4570	243,5471	
3	49,4456	0,8525	-628,2957		328,2782	-2,0291
4	645,8670	-2606,9393	-10518,8439	56186,6487		129,6173
5	0,2592	0,6827	-1,2977	6,3215	10,6466	
6	0,61185	0,1339		8,0570	14,9007	Accept.
7	11,1128		-31,4438	103,3140	244,7620	
8	135,3824	-32,0118	-450,6826		422,3361	9,5175
9	1785,8341	-2569,8773	-6947,8745	55880,4329		127,2838
10	0,5323	0,5763	-0,6554	4,9085	6,9762	
11	0,2112			20,4595	50,2412	Accept.
12	48,4854		-625,7820		334,8499	8,8721
13	4,9250		-4004,3345	11064,9945		44,8953
14	0,5598		-1,2335	7,7895	10,9253	
15	0,6721			8,3476	14,9558	Accept.
16	123,1289		-440,3020		355,1472	8,9552
17	186,2745		-767,2764	11418,5753		5,2640
18	0,7039		-0,8562	7,9330	10,9556	
19	1,2715			88,1971	241,9474	Accept.
20	-5,2256	-20,2256			319,9750	8,8215
21	-159,2872	-1852,7342		23358,8661		68,1615
22	0,1303	0,6795		6,0463	10,5992	Accept.

gráfico 9

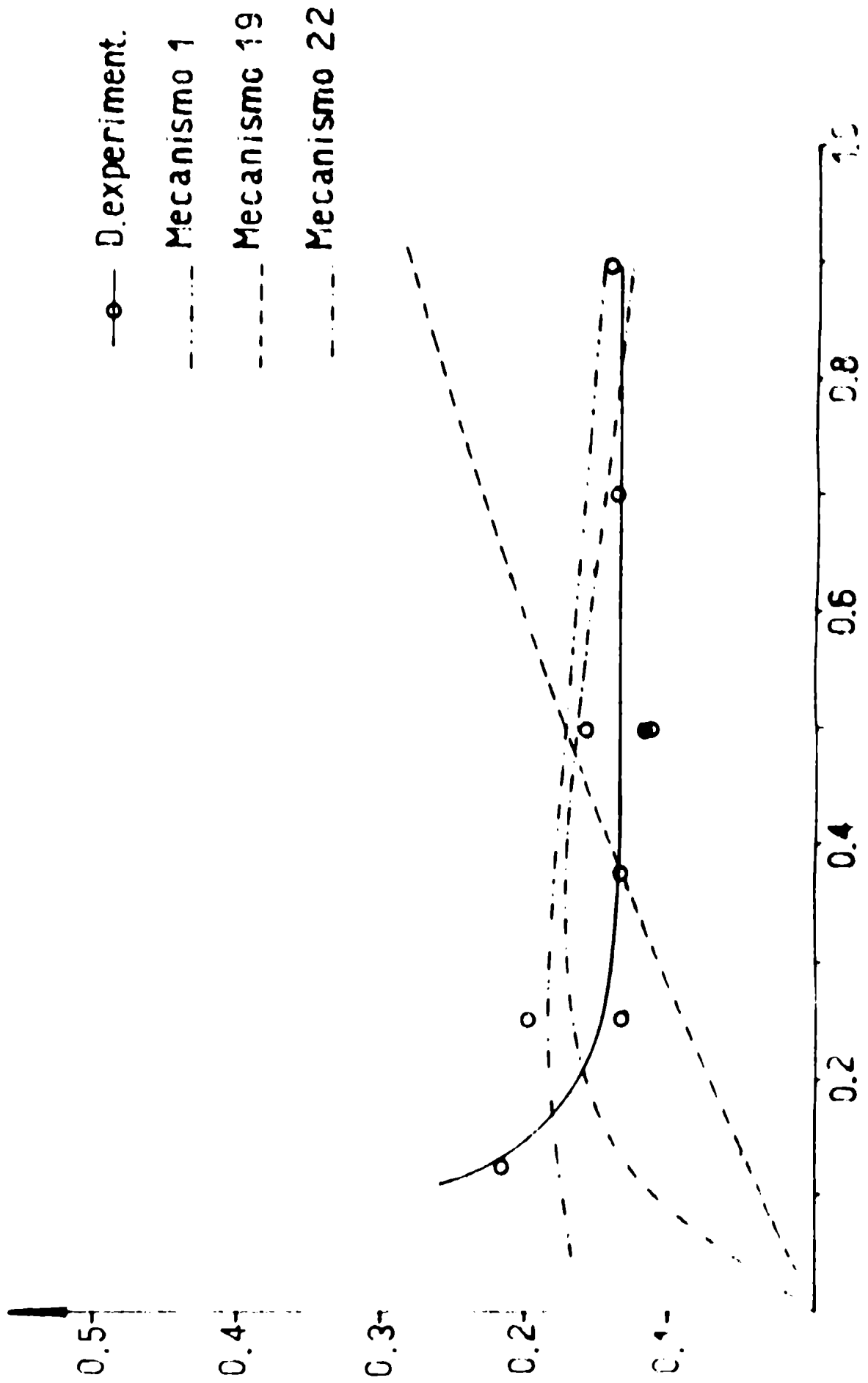
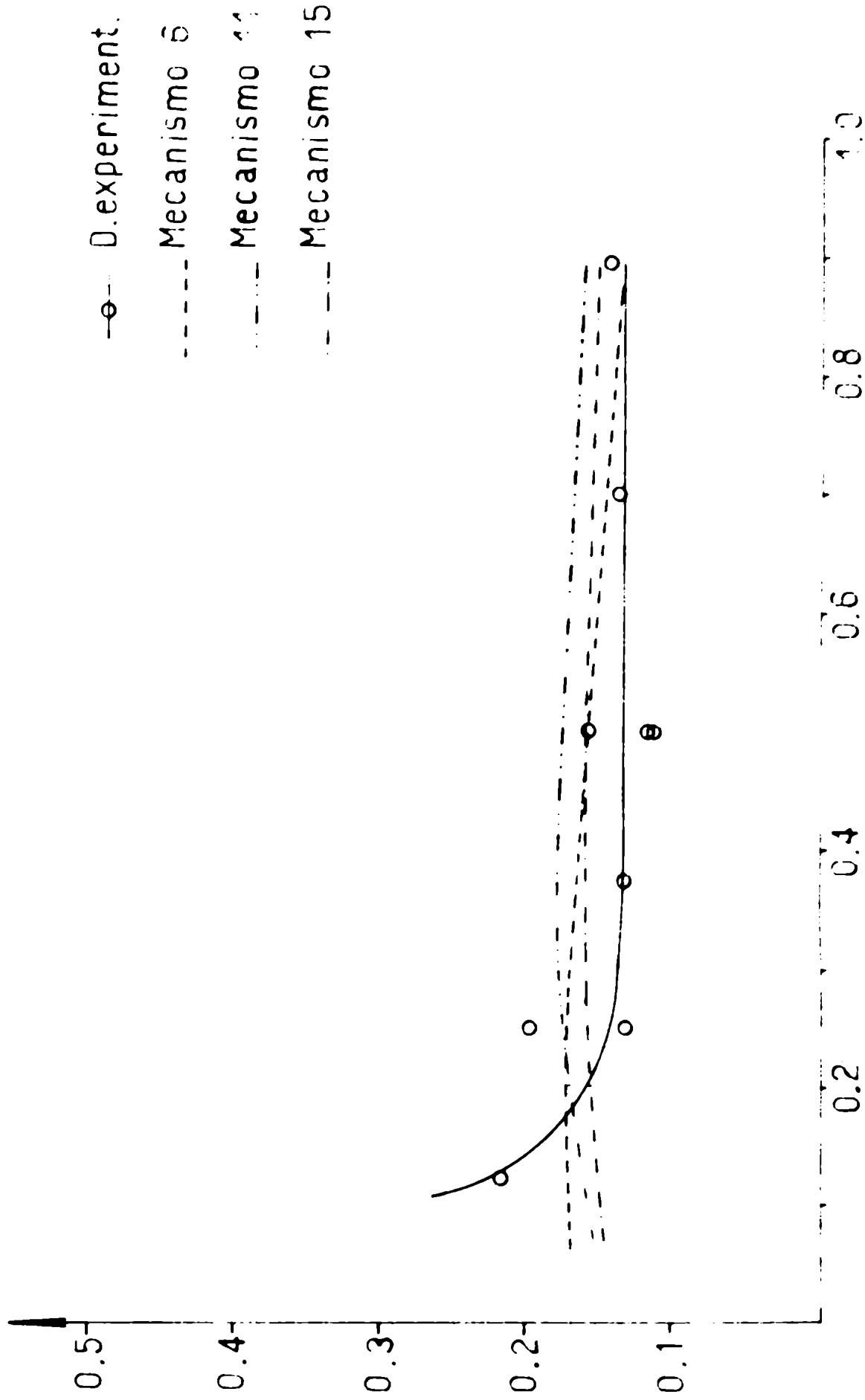


gráfico 10



$$r_2 = \frac{3,34 P_{O_2}}{2(1 + 0,219 P_{C_3H_6} + 13,17 P_{Acrol.} + 24,75 P_{H_2O})^2}$$

Y para el mecanismo N° 15 :

$$r_2 = \frac{4,43 P_{O_2}}{2(1 + 12,42 P_{Acrol.} + 22,25 P_{H_2O})^2}$$

Se puede observar que el mecanismo N° 6 es enteramente similar al N° 15 puesto que la constante de adsorción del propileno es relativamente baja.

4- CONCLUSIONES

Se ha determinado el mecanismo cinético de la oxidación catalítica del propileno a acroleína y anhídrido carbónico, a 350 ± 1 °C y óxido de cobre sobre carburo de silicio como catalizador.

Los datos obtenidos de un reactor diferencial son muy convenientes para la determinación de la cinética y la etapa controladora de una reacción catalítica. En nuestro caso se ha agregado la ventaja de trabajar en un reactor micro, lo que ha permitido un control de las variables (temperatura, composición, caudal) muy exacto. Esto fue posible sólo por que se contó con la ayuda inestimable de un cromatógrafo de gases, que permitió determinar, sobre muestras de aproximadamente 5 ml de gases, concentraciones de 0,7 % con una precisión del 3 % en sólo cuarenta minutos. Esta última circunstancia permitió seguir, con toda facilidad, el comportamiento de los catalizadores frente a la variable tiempo.

El análisis final de los datos sugiere que la reacción de oxidación catalítica del propileno, sobre óxido de cobre a 350 °C, ocurre entre oxígeno atómicamente adsorbido y propileno en la fase gaseosa y es controlada por la adsorción del oxígeno.

Siguiendo el método de cuadrados mínimos se ha encontrado la siguiente expresión semiempírica para las velocidades de reacción:

Para la oxidación a acroleína:

$$r_1 = \frac{37,21 P_{O_2}}{2(1 + 54,03 P_{Aerol.} + 4,04 P_{H_2O})^2}$$

Y para la oxidación total:

$$r_2 = \frac{4,43 P_{O_2}}{2(1 + 12,42 P_{Aerol.} + 22,25 P_{H_2O})^2}$$

Los datos experimentales son consistentes con la bibliografía en lo que se refiere a cambios de composición del catalizador, selectividad y mecanismos de oxidación total.

Se debe hacer notar que no existen antecedentes acerca de la inactivación del catalizador para la oxidación a acroleína cuando la relación propileno:oxígeno es baja.

Tracy Zanello

A. Baccarelli

BIBLIOGRAFIA

- 1- AGAMENONE M., Petrol. Mater. Prina. Ind. Chim. Mod., Comun. Giornata Chim. (Milan) 1961, 209-25
- 2- AGAMENONE M., Chim. e Ind. (Milan) 43, 875-84 (1961) N° 8
- 3- ANDRIANOVA T. I. y ROBINSKII S. Z., J. Gen. Chem. U.S.S.R. 24, 606 (1955)
- 4- BALDWIN M. M., U.S. Pat. 2.688.603 (1954)
- 5- BARCLAY J. L., BETHELL J. R. y otros, Brit. Pat. 864.666 (1961)
- 6- BARCLAY J. L., HADLEY D. J. y STEWART D. G., Brit Pat 873,712 (1959)
- 7- BAYER FARBENFABRIKEN, Brit. Pat. 839.808 (1960)
- 8- BELOUSEV V. M., GOROKHOVATSKII Ya. B., RUBANIK M. Ya. y 3 REHINGORINA A. V., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 132, 1125-8 (1960)
- 9- BELOUSEV V. M., GOROKHOVATSKII Ya. B. y otros, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 137, 1396-8 (1961)
- 10- Brit. Pat. 640.383 (1950) , C. A. 45, 1619 (1951)
- 11- Brit. Pat. 655.210 (1951) , C. A. 46, 6667 (1952)
- 12- Brit. Pat. 671.123 (1952) , C. A. 46, 8845 (1952)
- 13- Brit. Pat. 674.860 (1952) , C. A. 47, 4899 (1953)
- 14- BUTYASIN P. Yu. y ELOVICH S. Y., Compt. Rend. Acad. Sci. U.R.S.S., 54, 603 (1946) , C. A. 41, 5007 (1947)
- 15- BUTYASIN P. Yu. y ELOVICH S. Y., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 75, 711 (1950)
- 16- CASSON E. J., Brit. Pat. 875.160 (1961)
- 17- DEPLING K. D., U.S. Pats. 2.608.585 ; 2.614.125 y 2.620.358 (1952)
- 18- ZINKELEV E. Kh., ISAEV O. V. y MARJOLIS L. Ya., Kinetica i Kataliz 1, 431-9 (1960)
- 19- GOROKHOVATSKII Ya. B., POPOVA E. N. y RUBANIK M. Ya., Kinetica i Kataliz., 3, 230-6 (1962)

- 20- HADLEY D. J. y otros, Brit. Pat., 638.179 (1951)
- 21- HADLEY D. J. y otros, Germ. Pat. 806.440 (1951)
- 22- HEARNE G. W. y ADAMS M. L., U.S. Pat. 2.451.485 (1948)
- 23- HEARNE G. W. y otros, U.S. Pat., "2.486.842 (1949)
- 24- HENDRICK A., Brit. Pat. 881.335 (1961)
- 25- HOWLETT J. y otros, Brit. Pat. 706.522 (1954)
- 26- ISAEV O. V., MARGOLIS L. y SAZONOVA I. S., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 129, 141-4 (1959)
- 27- ISAEV O. V., y KUSHNEREV M. Ya., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 124, 858-60 (1959)
- 28- ISAEV O. V., MARGOLIS L. Ya. y ROGINSKII S. Z., Zhur. Obshcher. Khim. 29, 1522-7 (1959)
- 29- ISAEV O. V., GOLOVINA O. A. y SAKHAROV M. M., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 142, 619-22 (1962)
- 30- ISHIKAWA T., Tokio Kogyo Shikensho Hokoku 55, 82-6 (1960), C. A. 56, 9946 (1962)
- 31- KERNOS Yu. D. y MOLDAVSKII B. L., Zhur. Priklad. Khim. 33, 2593-7 (1960)
- 32- KUSUHARA S., Rev. Phys. Chem. Japan, 31, 34-41 (1961)
- 33- KUTSEVA L. N. y MARGOLIS L. Ya., Zh. Obshcher. Khim. 32, 102-7 (1962)
- 34- LINDE V. R., MARGOLIS L. Ya. y ROGINSKII S. Z., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 136, 860-3 (1961)
- 35- MARGOLIS L. Ya. y PLYSHEVSKAYA E. G., Izvest. Akad. Nauk S/S.S.R Otdel Khim. Nauk 1953, 697
- 36- MARGOLIS L. Ya. y otros, Ibid 1954, 958
- 37- MARGOLIS L. Ya. y otros, Zhur. Obshcher. Khim. 26, 1368 (1956)
- 38- MARGOLIS L. Ya. y otros, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel Khim. Nauk 1956, 282

- 39- MOLDAVSKII B. L., TEODOROVICH V. P. y ~~KERNOS~~ Ya. D., Tr. Vses. Soveshch. po Khim. Pererabotke Neft. Uglevodorodov v Poluprod. dlya Sintesa Volokon i Plast. Mass., Baku 1957 171-8 (Pub. 1960)
- 40- MOLDAVSKII B. L. y KERNOS Yu. D., U.R.S.S. Pat. 131.347 (1960)
- 41- MONTECATINI , Ital Pat. 580.541 (1958)
- 42- MONTECATINI , Brit Pat. 847.564 (1960)
- 43- MURIKATCI E. y otros, Japan Pat. 7511 (1961)
- 44- FOHL K., Erdöl u Kohle 13, 656-8 (1960)
- 45- POPOVA N. I., BELYAEV V. I. y otros, Tr. Vses. Soveshch. po Khim. Pererabotke Neft. Uglevodorodov v Poluprod. dlya Sintesa Volokon i Plast. Mass., Baku, 1957, 191-5 (Pub. 1960)
- 46- POPOVA N. I., BELYSOV V. I. y VERMEL E. E., Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedenii, Khim. i Khim Teknol. 2, 926-9 (1959)
- 47- POPOVA N. I. y VERMEL E. E., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 124, 842-5 (1959)
- 48- POPOVA N. I. y otros , Izvest. Sibir. otdel Akad. Nauk S.S.S.R. 12, 78-82 (1960)
- 49- POPOVA N. I. y VERMEL E. E., Izvest. Otdel Akad. Nauk S.S.S.R. 11, 89-96 (1960)
- 50- POPOVA N. I. y ZHDANOVA K. P., Siberian Branch Acad. Sci. U.R.S.S. 12, 48-52 (1961)
- 51- POPOVA N. I., STUKOVA R. N. y LATISHK V. P., Izvest. Sibir. Otdel Akad. Nauk S.S.S.R. 8, 78-82 (1961)
- 52- POPOVA N. I., STEPANOVA R. N. y STUKOVA R. N., Kinetics i Kataliz. 2, 916-9 (1961)
- 53- POPOVA N. I. y GOROKHOVATSKII Ya. B., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 145, 570-2 (1962)
- 54- RICHTER F. P., U.S. Pat. 2.648.638 (1953)

- 55- SHELL INTERN, RESEARCH, Brit. Pat. 906.215 (1962)
- 56- SHERWOOD P. W., Brenstoff Chem. 42, 375-7 (1961)
- 57- SHERWOOD P. W., Ind. Chemist 38, 55-8 (1962)
- 58- SHOTTS A. C. y STEPHAN A. H., U.S. Pat. 3.009.960 (1958)
- 59- SOKOLOV A. J. y SOKOLOV A. V., U.S.S.R. Pat. 146.087 (1962)
- 60- STAMICARBON N. V., Belg. Pat. 611.002 (1962)
- 61- VEATCH F., CALLAHAN J. L. y otros, Proc. Intern. Congr. Catalysis
2nd Paris 1960 2, 2647-54 (discussion 2654-8)
- 62- VERMEL E. E., Sibir. Filiala Sibir. Otdel Akad. Nauk S.S.S.R. 3,
33-8 (1960)
- 63- CALLAHAN J. L. y GRASSELLI R. K., A. I. Ch. E. Journal 9, 755-60
(1963)
- 64- YANG K. H. y HOUGEN O. A., Chem. Eng. Progr. 46, 614 (1950)
- 65- HOUGEN O. A. y WATSON R. M., Chemical Process Principles, J. Wiley
- 66- SMITH J. M., Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill
- 67- SMITH J. M. y VAN NISS A. O., Chemical Engineering Thermodynamics,
McGraw-Hill
- 68- PERRY J., Chemical Engineering Handbook, McGraw-Hill
- 69- SMITH C. W., Acrolein, J. Wiley
- 70- EMMETT P. H. Catalysis, T. VII

R. Guicciardi