

## Tesis de Posgrado

# Deshidratación del isopropanol en fase vapor catalizada por resinas de intercambio iónico

Gottifredi, Juan Carlos

1966

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Gottifredi, Juan Carlos. (1966). Deshidratación del isopropanol en fase vapor catalizada por resinas de intercambio iónico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1290\\_Gottifredi.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1290_Gottifredi.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Gottifredi, Juan Carlos. "Deshidratación del isopropanol en fase vapor catalizada por resinas de intercambio iónico". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1966. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1290\\_Gottifredi.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1290_Gottifredi.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE INDUSTRIAS

" ESTUDIOS DEL COEFICIENTE DE PASE  
VAPOR SATELIADA POR TUBOS DE INTERCAMBIO CONVISO "

por

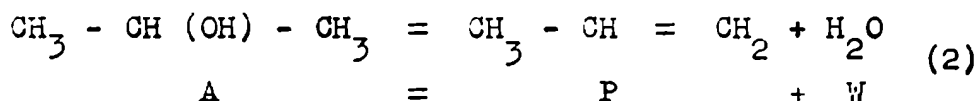
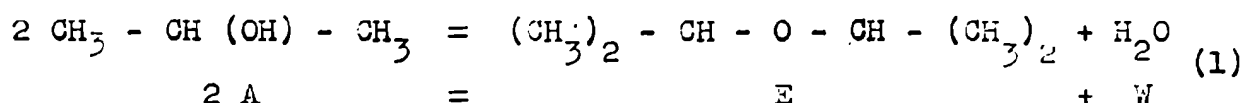
Juan Carlos Gottifredi

Trabajo presentado para optar al título de  
"DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES"

Buenos Aires  
Julio de 1955

1290  
92

En el presente trabajo se estudiaron dos reacciones bajo la suposición que ocurren en paralelo:



Para evitar el problema de la sucesiva descomposición del éter, el trabajo se realizó en un reactor diferencial, manteniendo prácticamente en cero la concentración de E.

El catalizador usado fue una resina de intercambio provista por Rohm y Haas, bajo la especificación Amberlite IR-200. Debido a que dicha resina fue provista en forma sódica, se acidificó, lavó y tamizó, quedando, de esta forma, preparado el catalizador. El tamaño de las partículas era de 0,063 cm de diámetro medio.

Este tipo de resina es no convencional, debido a que se trataba de una resina macroporosa con una superficie específica de alrededor de 40 m<sup>2</sup>/g, con un tamaño medio de poro del orden de los 280 Å.

Se estudió la influencia del flujo, temperatura, masa de catalizador y de las presiones parciales de cada componente (A, W, E y P). La temperatura fue variada desde 90 a 110°C.

Luego de realizar una serie de corridas previas para comprobar la ausencia de gradientes de temperaturas en el lecho del catalizador, de reacción homogénea y control difusional externo e interno, se comenzó el estudio cinético.

Las medidas de concentración se realizaron mediante el empleo de dos cromatógrafos. El Perkin Elmer 800, en el que se analizó propileno y éter, luego de calibrarlo con soluciones de concentración conocida. El agua se analizó mediante el mismo método pero en un cromatógrafo F.I.M. debido a que el Perkin Elmer 800, no detectaba el agua ya que poseía un detector a ionización de llama.

Los resultados obtenidos fueron correlacionados mediante

distintos modelos de Langmuir - Hinshelwood, encontrándose que las dos reacciones poseían un control por reacción superficial en dos sitios, con mecanismo competitivo de adsorción entre el alcohol y el agua.

La influencia de la presión parcial del alcohol era prácticamente nula y la energía de activación de ambas reacciones fue  $E_1 = 24,0 \frac{\text{Kcal}}{\text{gmol}}$   $E_2 = 28,6 \frac{\text{Kcal}}{\text{gmol}}$  respectivamente.

Corridas realizadas con éter puro demostró la descomposición de esta sustancia a agua y propileno. Sin embargo no se pudo detectar esta misma reacción al alimentar alcohol y éter simultáneamente a pesar que la velocidad de descomposición del éter era 3 veces menor que la del alcohol.

Los datos no pudieron ser correlacionados más allá de una presión relativa de agua de 0,2. La influencia de este componente fue muy marcada y el orden aproximadamente de agua era de -2.

Hay muchos factores que pueden influir para que el rango de presiones relativas se pueda extender solamente hasta 0,2. Una discusión extensa puede encontrarse en las conclusiones de la tesis. Los principales factores discutidos fueron la posibilidad de condensación de agua en el sólido y la poca validez de una isoterma de adsorción de Langmuir en un rango amplio de presiones relativas.

Las ecuaciones mencionadas fueron:

$$r_1 = \frac{k_A^* K_A^2 p_A^2}{(1 + K_A p_A + K_W p_W)^2}$$

$$r_2 = \frac{k_A^* K_A p_A}{(1 + K_A p_A + K_W p_W)^2}$$

A continuación resumimos los valores de las constantes en función de la temperatura.

	<u>Reacción 1</u>		
T(°C)	90	100	110
$k_A^*$ (gmol/h gcat)	0,00129	0,00303	0,0093
$K_A$ (at <sup>-1</sup> )	69,0	32,60	17,25

$K_W$ (at <sup>-1</sup> )	304,0	63,40	34,50
<u>Reacción 2</u>			
T(°C)	90	100	110
$k_A^*$ (gmol/h gcat)	0,00137	0,00335	0,0145
$K_A$ (at <sup>-1</sup> )	1,68	0,99	3,44
$K_W$ (at <sup>-1</sup> )	40,70	9,67	20,95

*J. C. Lopez*

FOYBA

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE INDUSTRIAS

"ESTUDIOS DEL ESCOPAFACIL EN FASE  
VAPOR DE ALIENDA POR PASAJES DE INTERCAMBIO TÓMICO"

por

Juan Carlos Pettifredi

M 200 - =  
ej. 2

Trabajo presentado para optar el título de  
"DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES"

Buenos Aires  
julio de 1966

FOEWA

Agradezco al Profesor Roberto E. Cunningham la dirección del presente trabajo y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por haber hecho posible el mismo, en virtud de un subsidio otorgado al efecto.

J. C. Cottifredi



I N D I C E

VIII . . . . .

Introducción . . . . .

    Objetivo del trabajo . . . . .

    METODOLOGÍA . . . . . 20

    MATERIA . . . . . 21

    Justificación . . . . . 22

    Equipo utilizado . . . . .

    Materiales . . . . . 23

    Control y eficiencia de ensayos . . . . . 24

    Aparador-pulsador-lector . . . . . 25

    El estado . . . . . 27

    Control de temperatura . . . . . 27

    Formulación . . . . . 29

    Basis química . . . . . 31

    Estado de reacción . . . . . 34

    DE RESEÑA DEL DE RESEÑA . . . . . 35

    Introducción . . . . . 36

    Materia . . . . . 38

    Materiales y los métodos . . . . . 42

    Introducción . . . . . 43

    Análisis cualitativo . . . . .

    Influencia del alcohol . . . . . 44

    Influencia del agua . . . . . 45

    Influencia del éter . . . . . 46

    Influencia del n-propileno . . . . . 48

    Análisis Cuantitativo . . . . . 51

VI. CONCLUSIONES . . . . . 52

VII. BIBLIOGRAFÍA . . . . . 61

    Apéndice I . . . . . 61

    Apéndice II . . . . . 65

    Apéndice III . . . . . 66

    Apéndice IV . . . . . 73



III.	ACRONYMATA. . . . .	77
I	BIBLIOMAFIA. . . . .	80
	INDEX. . . . .	

## II. INTRODUCCION

En el presente trabajo se ha tratado de establecer la desaminación del isopropenol catalizado por una resina ácida de intercambio iónico.

### INTERCAMBIADORES DE IONES

Es nuestro propósito informar brevemente al lector sobre la estructura del catalizador usado, los distintos tipos del mismo, sus propiedades, etc.

En realidad se trata de un resín es muy sintético, debido a que sobre este tema hay escritos libros muy completos (2).

En general podemos distinguir dos tipos fundamentales de intercambiadores iónicos, los naturales y los sintéticos o artificiales. Los primeros son más conocidos en el lenguaje habitual, como zeolitas. Su análisis químico reveló distintos tipos de zeolitas entre las que básicamente la mayoría de los usos son aluminosilicatos y su análisis cristaloquímico revela estructura tetrahédrica. Estos tetrahedros están formados alternativamente por un átomo de Al o Si en el centro, de tal forma que los grupos  $AlO_4$  y  $SiO_4$  tienen un oxígeno en común y debido a la estructura trivalente del Al estos elementos tendrían carga negativa, de allí que se encuentre compensada cada carga con iones de elementos alcalinos y alcalinotérreos. Se debe recordar que estos iones no ocupan una posición definida, sino que por el contrario están libres y pueden al pasar por consiguiente pueden reemplazarse con otros cationes.

En general se trata de materiales blandos y no muy resistentes a la abrasión. Los pequeños canales que deja esta estructura, son de 3 a 9 Å y muy rípidos, de allí que prácticamente no se limitan. Además por su uniformidad son sólo este por esto usados como celdas moleculares.

Los primeros intentos de sintetizar resinas, con propiedades parecidas a las zeolitas datan aproximadamente de 1910. Helffer-

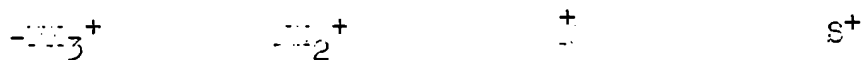
rich (2), analiza una serie de intentos, describiendo incluso las propiedades de los compuestos resultantes.

Sin embargo la clase más importante de los intercambiadores de iones sintéticos son las resinas de intercambio iónico. Su estructura está formada por polímeros de sustancias orgánicas y en general se comportan como típicos geles. Su estructura interna, llamada matriz, está constituida por los espacios irregulares dejados por las uniones de hidrocarburos con anillos bencénicos. Ha verosímil que esta no es la única clase de resinas, ya que hay al unas desarrolladas más recientemente, las que tienen una verdadera estructura poral.

En la matriz de estas resinas se pueden alojar grupos como:



en las catiónicas y:



en las aniónicas. Por este motivo muchas veces a las resinas se las denomina polielectrolitos entrecruzados. La matriz de la resina es hidrófoba. Sin embargo al introducir grupos tales como el  $SO_3^-$ , resulta finalmente un componente hidrófilo. Las moléculas de hidrocarburos lineales con tales grupos, son solubles en agua. La insolubilidad de las resinas se consigue, al entrecruzar las cadenas de hidrocarburos con otras sustancias que cumplen adecuadamente esa función. Una partícula de resina es prácticamente una macromolécula y su disolución implica la rotura de uniones carbono - carbono. Por consiguiente el entrecruzamiento la hace insoluble en todo solvente que no pueda romper las referidas uniones. Asimismo este hecho, le confiere una propiedad no usual en la mayoría de los sólidos, y es, la elasticidad que posee este tipo de resinas. Resulta claro entonces, el porqué, las resinas pueden hincharse sin romper su estructura al absorber un solvente.

A diferencia de las zeolitas, los poros de la resina no

son uniformes sino que, por el contrario, se habla de heterogeneidad en resinas.

Como vemos, el grado de entrecruzamiento (que en general se expresa en porcentaje en peso de agente entrecruzante con respecto al monómero) es la propiedad más importante de la resina ya que influye sobre su estructura interna directamente. En efecto, el grado de entrecruzamiento, determina el espacio libre de la matriz, o sea, el tamaño de los poros. Por consiguiente controla la movilidad de las sustancias en la matriz (lo que nosotros comúnmente llamamos difusividad efectiva) y además controla la magnitud del hinchamiento o mejor dicho, el grado de elasticidad de las resinas.

Asimismo, la estabilidad química, térmica y mecánica de la resina dependen apreciablemente del grado de entrecruzamiento de la matriz y de la naturaleza y número de grupos fijos que soporta la misma.

Con respecto a la expansión de la matriz de la resina, por solvatación de la misma en solventes polares, hay realmente una gran cantidad de modelos que tratan de explicar este fenómeno. El más importante es el de Gregor, el cual está descrito en Helfferich (2). Supone que cada ión tiende a rodearse a sí mismo con moléculas de solvente y la introducción de este solvente, expande la resina. En el equilibrio deberán anularse las fuerzas elásticas de la matriz, con las de disolución (efecto de presión osmótica) y las fuerzas electrostáticas, debidas a las cargas de los iones libres. Desde este punto de vista, se ve mejor porque cuanto mayor es el grado de entrecruzamiento menor será la estabilidad de la resina.

En estos modelos se suele hacer una distinción entre el solvente sorbido en la forma indicada, o sea que está unido a los iones formando capas alrededor del mismo, y el solvente que llaman "libre" o sea que penetra en la estructura pero que no está unido a los iones.

Es muy difícil predecir por vía teórica, cual será la can

tividad de solvente retenido en forma "libre" dentro de la resina. Sin embargo se han encontrado evidencias de que este modelo es válido por vía experimental por medidas de contracción del sistema solvente y resina en los primeros instantes de contacto (2).

Sin embargo el mejor método para verificar la validez de este modelo es la determinación de isotérmicas de sorción. El sorbato más usado en estos experimentos ha sido el agua, debido a que es una de las más polares y por consiguiente estos efectos pueden ser magnificados.

En una isotérma de sorción de agua se puede observar dos zonas: la primera de ellas, se extiende hasta un rango de presión relativa ( $p/p_s$ ) de aproximadamente 0,20. El número de moles de agua sorbidas en la resina varía de 2 a 3 moles/equivalente  $H^+$  y no se observa ninguna distinción entre resinas de distintos valores de grado de entrecruzamiento; la segunda zona se extiende de 0.2 hasta 4.0 de ( $p/p_s$ ) y el número de moléculas de agua/equivalente  $H^+$  se incrementa muy lentamente, dependiendo fuertemente del grado de entrecruzamiento, con que fué fabricada la resina. Esto significaría que en la zona primera habría una sorción debida a la formación de capas de agua alrededor de iones  $H^+$  y luego el agua entraría por expansión de la matriz. Es por esta razón entonces, que los datos de la segunda zona sean marcadamente diferenciados por el grado de entrecruzamiento.

Debido a este mecanismo de sorción de sustancias, resulta difícil predecir el comportamiento catalítico de una resina, ya sea en fase líquida o bien en fase vapor; más aún debido a la gran afinidad del agua con respecto a los iones  $H^+$ ; estos efectos serán predominantes con respecto a otros solventes. Si además tenemos en cuenta que las resinas pueden ser catalizadoras de reacciones que en general estan comprendidas dentro de la llamada "Catálisis Acido Base" resulta evidente que el agua siempre estará presente, salvo en isomerizaciones o reacciones de este tipo.

De aquí surge que el papel del agua en reacciones catalíticas es de fundamental importancia y es de esperar que no habrá modelos sencillos que la puedan interpretar, salvo en rangos estrechos de  $(p/p_g)$ .

Resulta difícil la comparación de la resina con catalizadores inorgánicos (Alúmina, silicagel, etc.) debido a que no se encuentran caracteres tan propios, en cuanto a la absorción de sustancias, por otro lado los trabajos realizados con estos catalizadores comprendían un rango de temperatura muy alta, desde 200 hasta 400°C por lo que el rango de  $(p/p_g)$  era bastante pequeño. Con las resinas es imposible trabajar a temperaturas superiores a los 120°C, ya que su estabilidad empieza a ser deficiente; por lo tanto el rango de  $(p/p_g)$  se hace mucho mayor.

Todavía cabe hacer distinciones entre los distintos tipos de resinas comerciales que se encuentran actualmente en el mercado.

Como habíamos visto anteriormente, las resinas presentan un diámetro medio de poro muy pequeño, el cual podrá ser incrementado de acuerdo con el grado de entrecruzamiento que posea la resina en cuestión. Esto significaría que el área disponible para la catálisis de reacciones en la que intervengan moléculas relativamente grandes, sería muy pequeña o bien que la cinética estaría controlada por fenómenos difusionales internos y en cualquiera de los dos casos, la efectividad de la reacción disminuiría, con respecto al valor que sería de esperar.

En este sentido podría hacerse una distinción entre la catálisis en fase vapor y en fase líquida. Supuesto que intervengan fenómenos difusionales, sería de esperar que en fase vapor estén mucho más amortiguados por la gran diferencia que existiría entre las difusividades de la misma especie en ambos estados. Sin embargo esta diferencia no existiría si trabajando en fase vapor, se tuviera al vapor condensado en los capilares o bien hablando con más propiedad, si el espesor de una capa multimolecular fuera del mismo orden

que el del radio del poro. Hay algunos autores, como Helfferich (42) que simplifican el tratamiento del estudio difusional suponiendo que los poros son siempre una fase continua de un solvente con una dada concentración de iones catalizadores.

Por consiguiente, no se puede determinar en qué caso es preferible realizar la reacción en condiciones favorables, incluso hay autores que sostienen que en fase líquida el hinchamiento de la resina favorecería las velocidades difusionales. Además hay que tener en cuenta la relación de tamaño de equipos, antes de decidir definitivamente en que fase conviene realizar la reacción.

A pesar de esta situación algunas firmas fabricantes de resinas han lanzado al mercado un tipo de resina llamado macroporosa. Rohm-Haas dentro de las ácidas fuertes tiene dos clases la AMBELITE IR-200 y la IR-15. De la primera no se han dado a conocer muchos datos, en cambio de la segunda sí, y al respecto hay dos trabajos (39) y (40), ambos del mismo autor Kunin, realizando un estudio comparativo entre este nuevo tipo de resinas y las clásicas que en adelante llamaremos microporosas. En estos trabajos se demuestran las ventajas del uso de resinas macroporosas con respecto a las microporosas en lo referente a aplicaciones de tipo catalítico o bien para relleno en columnas cromatográficas.

En la Tabla 1, se encuentran las principales propiedades de dichas resinas, ambas en forma sódica ( $-SO_3Na$ ).

Asimismo Kunin, en (40), habla de una marcada diferencia de comportamiento de la resina macrorreticular con respecto a la clásica, frente a distintos solventes, aunque esta diferencia tiende a desaparecer en cuanto se aumenta mucho la polaridad del solvente. Otro interesante hecho citado, es que las fotografías realizadas con microscopio de gran aumento revelan, en última instancia, poros cosa no vista con una resina microporosa.

También se dan datos de velocidad de reacción de distintos solventes en forma comparativa. La graficación de estos resultados,

demuestra claramente que a pesar de no haber diferencias para el agua, existe una marcada diferencia para, la velocidad de reacción de otras sustancias entericamente más grandes tales como n-heptano y butanol. Por último se nota que el catalizador, con un diámetro medio de poro de 200 Å, es del mismo orden que la alúmina.

Esto fue lo que nos indujo, a hacer un estudio catalítico clásico, con este tipo de resinas:

TABLE I

Propiedades	Amberlite 15 <sup>#</sup>	Amberlite 120 <sup>#</sup>	Alúmina <sup>##</sup>
Capacidad de adsorción de agua	50 %	45 %	-
Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	42,5	0,1	300
Densidad aparente (g/ml)	1,012	1,490	0,35
Densidad esquelética (g/ml)	1,513	1,718	-
Porosidad (ml/ml)	0,319	0,018	0,40
Diámetro medio de poro (Å)	200	-	27

<sup>#</sup> Resina en forma sólida

<sup>##</sup> Amberlite de Cyanamid Co (alúmina precipitada secada con spray)



### OBJETIVO del TRABAJO

En los últimos diez años, como se verá en la revisión bibliográfica, ha tomado gran importancia el uso de resinas de intercambio, ya sean ácidas o básicas en reacciones comprendidas dentro de la llamada "QUÍMICA SUAVE".

Estos catalizadores, a pesar de no ser provistos todavía a precios suficientemente económicos como para ser utilizados en escala industrial, tienen una serie de ventajas, sobre los ya clásicos (ácidos inorgánicos, etc).

En este caso el catalizador presenta una alta concentración de ión por unidad de masa de catalizador (es el equivalente de fondo 4-5 N) y no necesita ser separado de los productos y reactivos, debido a que queda soportado en el sólido mismo. Por su estructura, resultan en general bastante específicos, fundamentalmente por dos razones: en primer lugar por efectos estéricos, ya que habíamos visto que se trataba de mallas moleculares y en segundo lugar debido a que las sustancias pueden adsorberse por su orden de polaridad.

En el punto anterior hablamos de las desventajas que presentaban las resinas como catalizadores, especialmente aquellos difusionales internos y los de sorción de agua.

Por consiguiente y debido a la dificultad de estudiar la serie de problemas enunciados al mismo tiempo, se pensó investigar el comportamiento de la resina como catalizador, en una reacción en fase vapor.

Para tratar de reducir al máximo los problemas difusionales se usó una resina macroporosa Amberlite MB-200, provista por Rohm y Haas.

La reacción a estudiar debía ser de interés y factible de ser analizada con los elementos que se disponía en el laboratorio. Por este motivo se eligió la reacción de deshidratación del alcohol isopropílico a éter y a propileno.



## II. RESÚMENES DE TRABAJOS PUBLICADOS

Dentro del campo de la catálisis ácida y básica, las resinas de intercambio iónico comenzaron a usarse en escala de laboratorio, aproximadamente desde el año 1940 según consta en algunas publicaciones aparecidas en Alemania, durante la última guerra, las que culminaron con el desarrollo de procesos de gran escala operados en forma continua, los cuales pueden ser encontrados actualmente como publicaciones de la I.I.T. (23) y (24). Fundamentealmente el desarrollo se realizó en reacciones de esterificación.

Un resumen muy completo de los trabajos realizados desde el comienzo hasta 1956, usando este tipo de catalizadores está dado por Melferich, (1). En este trabajo puede verse el gran número de aplicaciones de las resinas de intercambio, ya sea actuando como catalizadores ácidos o básicos. En cada reacción se especifican las condiciones de trabajo, conversiones obtenidas, medio en el que se realizó la reacción y tipo de reactor. Asimismo se da la bibliografía pertinente, de tal forma que resulta muy útil como punto de partida bibliográfico.

Se pueden encontrar, otros resúmenes de este tipo en la bibliografía; así tenemos el de Lenat (5) aparecido en la época posterior que el anterior, y dos más recientes, e tres otros, de Lussan (4) y Pressman (3). Este último resulta también interesante ya que resume nuevamente las posibilidades, analizando particularmente el papel de las resinas en la hidrólisis de ésteres, la inversión de azúcares, esterificación, formación de acetales, aldolización y condensación, reacción de oxidación así como de los productos difusibles, muy comunes en reacciones en fase líquida. En éste artículo pueden encontrarse 33 referencias bibliográficas.

Conviene señalar además, al final de resumen sintético los usos de las resinas de intercambio aparecidos en los últimos años. Podemos distinguir dos tipos de trabajos, primero aquellos de apli-

cación, la mayoría de los cuales son patentes y en segundo lugar aquellos realizados en escala de laboratorio ya sea con finalidades de estudios cinéticos o bien aquellos que se emplean de las resinas como catalizadores en la síntesis de productos orgánicos.

En los últimos años he os notado la aparición de los más diversos usos de las resinas de intercambio como catalizadores; Lunin, (25), en 1960 señala que recién en ese año comienza el uso activo de las resinas como catalizadores.

Matge, (7), usa las resinas en la preparación de poliésteres; Laros y otros (8), la usan en la policondensación de cloruro de sulfónico con varios glicoles; Fvetkov (9), realiza alquilación de teroles con resinas fuertemente ácidas, Van Dycke (10), en la isopropilación de parafinas con olefinas (con resinas sulfónicas); Bontrich, patenta varias reacciones orgánicas catalizadas por resinas; Kelly (12), patenta reacciones con transferencia del grupo CN. En la Unión Soviética aparecen a fines o varias patentes, Karpov y otros (13), realizan un proceso de obtención de ésteres derivados de  $C_4$  y  $C_5$ , en fase líquida a una temperatura de aproximadamente 100-120°C; Larota y otros (15), usaron una resina en la que reaccionaron el ión  $H^+$  por iones  $Br^{+++}$ , en la preparación de polietileno de bajo peso molecular; Kamlev y otros (21), usan la resina ácida en la obtención de tetrahidrofurano a partir de 1-4 butanediol.

Paralelamente a estos trabajos aplicados (la mayoría de los cuales son patentes) se realizaron trabajos de laboratorio. Sulzer (13), comparó la actividad de la resina sulfónica, fosfónica y carboxílica en la nitrilación de aminas; Shimizu y Kobayashi (14), usaron una resina básica frente a la síntesis de ésteres sulfónicos; Shimizu y otros (16), estudian la reacción de acetona e  $H_2$  en presencia de resinas de intercambio; Castagli y Lagrange (17), estudian la descomposición de acetales; Chen (18), estudia procesos de transferencia del grupo CN; Boldon y Marshall (19), usan las resinas en la hidrólisis de amidas; Wright y otros (20), usan las resinas sulfónicas

en fase vapor del ácido acético en la situación del tolueno con buenos resultados; Litchner y otros (12), esterifican ácido benzóico con alcohol butílico en presencia de Dowex 50 ó Amberlite 120.

En este breve repertorio me es querido dar una idea de las posibilidades de uso de las resinas como catalizadores, ahora tratare de hacer un resumen de los datos cinéticos obtenidos en algunos de los trabajos de este tipo, existentes en la bibliografía.

Levesque (23), estudia la esterificación del ácido oleico con butanol, en fase líquida en un reactor discontinuo. El catalizador usado fué una resina de fenol - formaldehído sulfonada, cuya capacidad era de  $2,7 \text{ meq H}^+$  por gramo de resina. La temperatura de trabajo fué de  $113 \pm 1^\circ \text{C}$ . Se encontró que los datos podían interpretarse como los de una reacción de orden de  $2^\circ$  y que la velocidad de reacción era directamente proporcional al área del catalizador por unidad de masa de reactantes.

Herrman (20), estudia la esterificación del ácido acético sobre resinas de intercambio Dowex 50, en fase vapor a una temperatura de alrededor de  $120^\circ \text{C}$ . El análisis de los datos obtenidos, no permite decidir en forma cierta sobre el mecanismo. Lo más importante de este trabajo es que no encuentra variación de la velocidad de reacción con el tamaño de las partículas de resina.

Reed y otros (21), estudian la hidratación del óxido de etileno, también en fase vapor y líquida. Como catalizadores se usaron tanto las resinas ácidas como las básicas. La temperatura de trabajo se variada entre  $200$  y  $300^\circ \text{F}$ . A pesar de que la conversión aumenta con la temperatura, el rendimiento máximo se obtiene en una zona donde la fase es líquida a una relación de flujos molares de  $10/1$ , de agua con respecto al óxido de etileno. No se puede obtener información en cuanto a la etapa controladora ya que es posible que exista control físico. Asimismo el análisis de datos no es muy riguroso.

Saletan y White (30), estudian la esterificación de ácido acético con alcohol etílico, en un reactor de lecho fijo, cargado

con resinas catiónicas en forma ácida (Dowex 50). La temperatura de trabajo fue variada entre 30 y 70°C. Demuestra que existe un factor de efectividad menor que uno, o sea que tiene importancia la difusión interna, y que varía en función de la temperatura y del tamaño de las partículas de resina. Este tamaño fue variado entre malla 16 - 20 hasta malla 60 - 100 ASTM. Las relaciones obtenidas de las velocidades de reacción entre las dos mallas citadas llegaban a tener valores de 0,45 aproximadamente. Asimismo se comparan los resultados obtenidos de esta forma, con los existentes en la bibliografía para catálisis homogénea con HCl.

Hamilton y Metzner (29), publicaron un trabajo sobre la hidratación del óxido de etileno usando Amberlite IR 120 (resina sulfónica) y IR 9-50 (resina carbónica), ambas en forma ácida como catalizador. Observan un comportamiento anómalo en cuanto a que la velocidad de reacción disminuye con la temperatura entre 110 y 140°C. Esto se explica teniendo en cuenta los resultados de la isotermia de adsorción del óxido de etileno. La relación entre los flujos o loses del agua a óxido de etileno fueron variadas entre 7,5 y 32. Se hace un análisis de datos de acuerdo a la teoría clásica de resistencias en serie. A pesar de esto no se pueden sacar conclusiones importantes ya que no se admite haber trabajado en estado estacionario. Proponen sin embargo un control por adsorción y difusión externa de los productos. Comprueban asimismo que la masa y la acidez del catalizador varían con la temperatura. El análisis de datos es exhaustivo pero no concluyente.

Marreich y Metzner (31), corrigen y en gran parte anulan el trabajo anterior repitiéndolo. Trabajan a un valor de  $Re$ , mucho mayor, mejoran el método analítico y además esperan 2 hs, para alcanzar el estado estacionario.

Se demuestra nuevamente la disminución de la velocidad de reacción con el aumento de temperatura hasta la zona próxima a los 140°C. Luego de este valor la velocidad de reacción permanece cons-

ante, dentro de el trabajo anterior se entala en forma exponencial con  $1/p$ .

La distribución de la velocidad de reacción con la temperatura, se explica por la sorción de agua, que se expresa analíticamente por la ecuación de BET. Sin embargo no se explica el comportamiento por encima de los  $140^{\circ}\text{C}$ . Los resultados se expresan diciendo que la velocidad de reacción es proporcional a la presión de vapor del óxido de etileno multiplicada por el volúmen de agua sorbido (dado por la ecuación de BET). Esta ecuación predice los resultados con un error medio del  $\pm 15\%$ . Encontraron que la velocidad de reacción variaba linealmente con la inversa del radio de las partículas de catalizador, de donde se concluye que la reacción ocurre en la superficie. Múltiples experiencias con resinas porosas no encontraron diferencias apreciables de las velocidades con los dos tipos de resinas. Explicaron asimismo, el hecho de que controlara la difusión externa de los productos. Aparentemente se formaba una capa de polímeros. La energía de activación obtenida corresponde a aproximadamente la mitad de la reacción en fase homogénea. La actividad del catalizador, luego de pequeñas variaciones, permanece constante.

Letzner y otros (32), repiten los datos del trabajo anterior pero agregan la hidratación del isobutileno a alcohol butílico. Encuentran que la ecuación fundamental es la misma para esta reacción como para la anterior. El efecto del agua es también altamente significativo; graficando velocidad de reacción dividido la presión parcial del componente orgánico versus el volúmen de agua adsorbido calculado por la ecuación de BET, se puede ver una variación lineal. Sin embargo en corridas realizadas a  $140^{\circ}\text{C}$  y superando el valor de 50 ml. de agua sorbidos, por equivalente de resina, se encuentra que la velocidad de reacción dividido el valor de  $p_o$  (presión parcial del componente orgánico) no varía con un incremento de agua en la superficie del catalizador. Este hecho no ha sido totalmente explicado. Usaron o varían el tamaño de partículas desde 0,115 hasta 0,92

en, encontrando discrepancias, de donde se concluye, que toma importancia la difusión interna. Se estiman asimismo coeficientes de difusión interna, concluyéndose que es posible que en algunos lugares del catalizador puedan existir tres fases.

Odioso y otros (33), realizan un trabajo de tipo más bien preparativo, pero determinando las condiciones óptimas para obtener a partir de una mezcla de olefinas, alcoholes puros o bien iso-olefinas puras. Los datos son muy difíciles de interpretar ya que se trata de un sistema de 3 fases. La temperatura de trabajo, fue de alrededor de  $94^{\circ}\text{C}$ , la presión entre 20 y 25 at. Se estudió tanto la hidratación de iso-olefinas como la deshidratación de alcoholes, aunque éste fue realizado con menor intensidad.

Kaiser y otros (34), presentan datos cinéticos y de equilibrio de la hidratación directa del alcohol isopropílico, usando resinas de intercambio como catalizadores. Los estudios cinéticos se realizaron en un reactor integral, en condiciones de temperatura y presión tales que permitían la existencia de tres fases. Los datos experimentales demuestran que las conversiones y selectividad son comparables con las obtenidas con catalizadores inorgánicos pero en condiciones de presión y temperatura mucho menores. Los resultados fueron interpretados con una ecuación de pseudo primer orden. En el trabajo se habla de la posibilidad de desactivación del catalizador debido a la destrucción de los grupos sulfónicos. Encuentran asimismo igual comportamiento para una resina macro y microporosa. Los valores de equilibrio son altamente afectados por la temperatura y la presión.

Kabel y Johanson (35), estudiaron la deshidratación de alcohol etílico, en un reactor integral continuo. Los datos obtenidos muestran una buena concordancia al ser correlacionados por una ecuación dada por el modelo Langmuir - Hinshelwood. La mayoría de los datos fueron obtenidos a  $120^{\circ}\text{C}$ , aunque se correlacionaron con la misma ecuación datos a otra temperatura. La desviación media para los



doce puntos presentados es del 5,1 %. La etapa controlante es la reacción superficial en dos sitios adyacentes. La energía de activación es del orden de 30 Kcal/gmol lo cual deja fuera de toda evidencia un posible control difusional. Asimismo, se dan los resultados conseguidos por medida de adsorción estática, que comparados con los obtenidos por vía cinética, concuerdan dentro del error a esperarse.

Prilette y otros (37), estudiaron la deshidratación del alcohol ter-butílico en fase líquida catalizada por resinas de intercambio de tipo sulfónicas en forma ácida (Dowex 50) con distinto grado de entrecruzamiento (2 y 8 %). Encontraron que los datos pueden ser correlacionados por un modelo de Langmuir - Hinshelwood, suponiendo control por reacción superficial, en un sitio activo. Se adsorben solamente el alcohol y el agua, mientras que la isoparafina formada no se adsorbería en el catalizador, eliminándose los problemas que crearía esta tercera fase en el modelo. La temperatura a la cual fue estudiada la reacción varió entre 79,9°C (punto de ebullición del azeotropo) y 32,5°C (punto de ebullición del alcohol) por lo tanto los datos se interpretaron como isotérmicos. Encuentran marcada diferencia en las actividades de los dos catalizadores y no se dan datos de constantes de adsorción.

Bochner y otros (38), realizaron estudios con el objeto de evaluar la capacidad de una resina de intercambio en su forma ácida, en la esterificación de ácido salicílico con metanol. Demuestran la ausencia de gradientes de concentración en la fase líquida variando el grado de agitación de su reactor discontinuo; usando diferente tamaño de partículas (entre mallas 50 a 400 ASTM) encuentran que no hay influencia del diámetro del catalizador. El medio de la reacción era el mismo alcohol metílico. Se encontró un fuerte efecto negativo del agua en la velocidad de reacción aunque el rango de concentraciones de este componente no fue muy amplio (0.02 a 0.68 g/mol/litro). Los datos fueron interpretados satisfactoriamente por un modelo de Langmuir - Hinshelwood, controlando la reacción super-

ficial en un solo sitio. Se supone además que el alcohol no está adsorbido en el catalizador lo cual es dudoso pues siempre está en un gran exceso comparado con los demás componentes. La resina era una Dowex 50 (33).

Anárikova (36), estudió dos reacciones: la esterificación de ácido acético con alcohol isopropílico y la descomposición de ácido fórmico en CO y H<sub>2</sub>O. Ambas reacciones fueron catalizadas por resinas H<sub>2</sub> en un rango de temperatura de 70 a 170°C.

Los datos en fase vapor demuestran la existencia de un control difusional interno. Esto fue estudiado tanto variando el tamaño del catalizador, como el grado de entrecruzamiento. Este efecto fue mayor para la primera de las reacciones ya que es bastante más veloz. El estudio fue realizado en reactor integral, obteniéndose conversiones que alcanzaron el valor del 15 al 20 %. La energía de activación variaba con la composición. No se da ninguna expresión cinética.

Hasta aquí, un breve resumen de la bibliografía existente sobre resinas como catalizadores. Con respecto a la deshidratación de alcoholes sobre otros catalizadores el panorama es mucho más extenso. Sin embargo Emmet, (5) da un resumen amplio, ya que dedica un capítulo a la hidratación y deshidratación en general. Lamentablemente no incluye en este resumen trabajos sobre resinas. Más adelante (en el análisis de datos) se realizarán comparaciones con catalizadores inorgánicos (alúmina entre otros) citando específicamente cada trabajo.

Con respecto al análisis de los mecanismos de reacción en presencia de resinas de intercambio, Helfferich (2) dedica un capítulo, incluyendo mecanismos de reacción, problemas difusionales, etc, aunque el tratamiento está basado en la suposición que el sistema de reacción es sólido - líquido. Al hablar específicamente del catalizador se citará algunos trabajos que tratan de explicar estos fenómenos planteando modelos de reacción.

### III. PARTE EXPERIMENTAL

#### CATALIZADOR

Como ya se dijo anteriormente, el catalizador usado es una resina de intercambio iónico macroporosa, en su forma ácida. El catalizador fue provisto por la compañía Rohm - Hass, siendo la especificación comercial, AMBILITE IR-200. La resina comercial se provee en forma de sal sódica ( $\text{R-SO}_3\text{Na}$ ), por lo tanto, hubo que preparar el catalizador, tomando ciertas precauciones.

Para ello se depositó a la resina sobre una placa porosa y se la lavó, con un flujo muy bajo con agua destilada. Luego de esta operación, se la expuso a una corriente, de una solución de HCl (5 %), la cual era provista desde un frasco de marlotte, gota a gota, quedando el lecho de resina inundado y expuesto a esta corriente.

Este proceso se mantuvo, hasta que la titulación con una solución de  $\text{HONa}$ , de un mismo volumen de solución original y una de lavado de HCl, daba el mismo resultado. En realidad esta situación, no fue alcanzada y en general el título de ácido de la solución de lavado era mayor que la original. Este fenómeno es el resultado de problemas difusionales en el lecho de la resina. Las titulaciones diferían en 2 ó 3 %, pero siempre en exceso. Seguramente, aunque no es una explicación satisfactoria debido a que el flujo era muy pequeño, debían quedar espacios estancos con solución inicial, la cual disolvía parte del HCl absorbido en la resina.

La duración de esta etapa, para preparar aproximadamente 30 gr de resina original, duró cerca de 8 horas, gastándose para ello unos 5 litros de solución de HCl. La resina así obtenida, y sin cambiarla de lugar, fue sometida a un prolongado lavado con agua destilada para eliminar la presencia de HCl, ó  $\text{ClNa}$  que pudieran estar absorbidos en el catalizador. Para ello se lavó hasta obtener reacción negativa de  $\text{Cl}^-$  con  $\text{NO}_2\text{Ag}$ , en solución ácida para el agua de

lavado. En realidad no era una reacción totalmente negativa, ya que el ensayo en blanco daba reacción. Se tomaba como punto final de lavado la turbidez del ensayo en blanco. Asimismo se comparaban entre sí, muestras sucesivas de agua de lavado.

En esta instancia, el catalizador fue depositado en una cápsula. Esta cápsula fue colocada en un desecador de vacío y allí se la dejó durante un día aproximadamente, tomando la precaución de remover las partículas en varias oportunidades.

Este catalizador fue tamizado, encontrándose que la mayor parte del mismo, correspondía a la fracción de malla (20 - 40) Tyler, usándose este tamaño para la reacción. La masa final obtenida no fue pesada, pero se estima en alrededor de 15 gramos de catalizador.

En el laboratorio se realizó posteriormente, una medida de la capacidad de intercambio de resina. Para ello se usó la técnica usual descrita en la mayoría de los folletos de Room - Hass. Se desplaza el ión ácido con una solución de  $\text{ClNa}$ , hasta demostrar que el líquido de lavado (tomando una gota) no da reacción ácida, con papel pH. De la solución de lavado se toma una parte alícuota y ésta se titula. El número de equivalentes para la resina Amberlite IR-200, fue de 4 meq/g. de resina seca en forma ácida.

La resina así preparada, podía pesarse y cargar con ella el reactor, para realizar entonces las experiencias. Cada vez que esto se realizaba, una parte de la misma era pesada y trasladada a un crisol para determinación de humedad. Para ello, se dejaba el crisol en estufa durante dos horas a  $110 - 120^{\circ}\text{C}$ , y luego era pesado. Esta operación se repetía hasta constancia de peso, aunque nunca fueron necesarias más de dos horas de secado. Esta resina luego no era usada para cargar el reactor, sino que se desechaba, para evitar la consideración de problemas de histéresis, que suelen producirse en la posterior hidratación. El contenido de humedad varió entre 10 y 15 %.

El único fin entonces era determinar por esta vía el contenido de humedad de resina, en el instante que era cargada al reactor.

tor, pudiéndose referir entonces la velocidad de reacción, a la masa de resina seca, mediante un simple cálculo de proporciones.

Los datos determinados por Trabuchi (59), sobre área específica de la resina (Eli-200) en forma ácida, están de acuerdo con los dados en la TABLA I.

## EQUIPO UTILIZADO

### 1. Esquema general

Para describir mejor el esquema representado en la fig. 1 conviene dividir al equipo ya que básicamente consta de cuatro partes: a) la línea de alimentación de líquido (reactivo sólo o bien mezclado con agua o éter). b) la línea de alimentación de gases ( $N_2$  sólo o bien  $N_2$  y propileno). c) la unidad evaporador-pulmón-reactor (H) en la fig. 1 y d) que es la línea de salida al reactor y de la cual se condensaban los vapores para su posterior análisis.

a) La alimentación del líquido se realiza desde el frasco (A), (que trabaja como frasco de mariotte). En el tubo de entrada de aire, se colocó un recipiente con  $CaCl_2$  anhidro (F), para evitar la impurificación del líquido con agua. El flujo de líquido pasa por un dispositivo (C) que regula el caudal, luego por el medidor de caudal (D) y de aquí al reactor (H).

b) Los gases recorren un camino paralelo, o sea, el gas era provisto desde el cilindro (E) (o bien de dos cilindros en el caso de mezclas). Esta corriente pasaba sucesivamente, a través de un lecho de desecación de  $CaCl_2$  y anhídrido de 1 m de longitud; luego a la válvula de regulación, este conjunto se indica en (F); posteriormente al medidor de caudal y finalmente al reactor (H).

c) Ya veremos más adelante como son premezclados los gases con los líquidos evaporados en el reactor (H), del cual entonces emerge una línea que lleva a la mezcla de reacción a través de un tubo calentado eléctricamente para evitar condensaciones (tramo H-I).

Aquí nuevamente existían dos caminos posibles para el flujo de gases ya que en el trayecto se encontraba una llave de 3 vías (L).

Normalmente los gases se hacían pasar por un refrigerante de laboratorio (J), por el que se hacía circular agua, de tal forma que la mezcla era condensada y recogida en un erlenmeyer (K), evitándose de esta forma el escape de sustancias volátiles. Cuando los ga-

ses se querían analizar, se movía adecuadamente (L), para que calcularan a través de un sistema, que constaba de dos tubos sucesivos enriados convenientemente, como se explicará más adelante.

c) El reactor (R) estaba sumergido en un baño termostático, como se ve en la fig 1, el cual será descrito a continuación por haber sido construido en el laboratorio.

## 2. Control y medición de caudales

El control de caudal de líquido al reactor se realizó a través del dispositivo esquematizado en la fig 4.

El principio de regulación es similar al de una válvula aguja, pero con un número de vueltas equivalente muy grande, debido a que el alambre que se movía dentro del capilar, podía variar de posición enormemente.

Debido a que el diámetro del capilar (2 mm) no difería en mucho del diámetro del alambre de acero inoxidable, la caída de presión a través del conducto anular que se formaba era superior a cualquier otra provocada en el sistema. De esta forma resulta claro que al variar la longitud del alambre sumergido, o sea la longitud del espacio anular formado automáticamente, variaba el flujo. De esta forma, era sencillo variar el caudal, reproducir un valor dado y mantener constancia del mismo durante un lapso de 2 ó 3 horas. Para que la condición anterior se cumpliera, era necesario desalojar toda burbuja de aire del sistema. Este sistema de regulación ya ha sido usado en el Departamento de Industrias (40).

El caudal de gas se pudo regular fundamentalmente con dos dispositivos que actuaban en serie. El primero era el lecho de secado de gases, el cual permitía trabajar con el manorreductor del cilindro a aproximadamente 3 atmósferas en el manómetro de baja presión y posteriormente se regulaba el caudal con una válvula aguja de 20 vueltas, construída en bronce, provista especialmente por Van Waters & Rogers.

El caudal de líquido se medía por un manómetro invertido para líquido, el cual registraba la caída de presión, por circulación del líquido a través de un capilar de 1mm de diámetro y de aproximadamente unos 40 cm de longitud. Este capilar estaba sumergido en un baño de agua y hielo, lo cual aseguraba constancia de temperatura y por lo tanto de propiedades del líquido, al circular por el capilar. Luego de este manómetro, se encontraba una llave de 3 vías, que permitía la calibración del caudal de líquido por pesada. La reproducibilidad de las medidas, era del orden del 2 - 3 %, y la sensibilidad se estimaba dentro del 3 - 5 %, según la zona de trabajo, aunque la graficación del caudal, en función de la caída de presión, para las distintas mezclas usadas daba una recta que extrapolada pasaba por el origen.

El caudal de gases se midió también de la misma forma pero usando un capilar de alrededor de 1 metro de longitud. El tipo de curvas de caudal en función de la caída de presión, era del mismo tipo que el de líquido. El líquido manométrico usado fue ftalato de dioctilo.

La calibración de este manómetro fue realizada colocando un medidor de burbuja, en serie con el manómetro. Para los cálculos se tomó en cuenta la corrección por presión de vapor de agua en el medidor de burbuja y la temperatura ambiente. Finalmente se graficó el número de moles en la unidad de tiempo en función de la caída de presión. La reproducibilidad en este caso fue mayor, aunque luego en la práctica, como no se tuvo en cuenta la caída de presión en el reactor, se estima un error del 5 % en la medida de este caudal. Sin embargo, debemos tener en cuenta que el caudal de gas interviene solamente en el cálculo de la presión parcial del nitrógeno y no en el cálculo de la velocidad de reacción.

En el caso de alimentarse  $N_2$  y propileno al reactor se usaron dos líneas en paralelo, una para cada gas, unidas a la salida de cada medidor, por un tubo en T, de tal forma que se alimentaban los



gases mezclados.

La constancia de flujo de gases en el sistema puede considerarse muy buena en lapsos de 2 a 3 horas.

### 3. Unidad Evaporador - Pulmón - Reactor

Esta unidad ha sido, en definitiva el principal problema de este trabajo. Como se sabe es bastante difícil la evaporación, sin sobresaltos, de un flujo de 1 g/min o quizás menos, de un líquido.

El primer intento realizado, fue un evaporador, que básicamente, estaba constituido por un tubo relleno con municiones de plomo (balines), calentado eléctricamente y dispuesto verticalmente. La falla de este equipo fue la fusión del plomo, aglomerándose por lo tanto las partículas. El segundo intento fue el uso de rollos de acero inoxidable en lugar del relleno de plomo. La evaporación era bastante buena, pero existía la posibilidad de que no se evaporara todo el líquido. Inclusive se demostró que había evaporación total, si se disponía el evaporador horizontalmente.

Al hacer corridas en blanco, es decir, sin el reactor, se demostró que el alcohol isopropílico se craqueaba y por consiguiente hubo que abandonar este proyecto.

Inclusive se llegó a demostrar que la evaporación en un recipiente, sumergido en un baño termostático a una temperatura de 110°C, aproximadamente, ofrecía una evaporación sumamente tranquila, es decir, sin sobresaltos. Esto se podía observar siempre, ya que cualquier onda de expansión era registrada en los menómetros de los manómetros.

Para solucionar el problema de mezclado de gases con los vapores, se pensó en un pulmón. En principio se usó un lecho vacío pero debido a la entrada del gas, se producía una oscilación en el menisco de los manómetros. Esto se solucionó colocando un lecho relleno de tal forma que la entrada de gas no produjera ningún efecto

sobre la entrada de los vapores.

Con respecto al reactor en sí, se pudo ver que el flujo ascendente tendía a fluidizar el lecho y aunque esto no se produjera, de cualquier forma podía haber canalizaciones. Haciendo circular el gas en forma descendente y colocando en el tubo un tapón de pequeño espesor de lana de vidrio soportando el lecho, se solucionaron estos problemas. Finalmente existía el inconveniente de unir las 3 unidades en un baño termostático. En principio se usaron esmeriles, pero finalmente se construyó un equipo de vidrio que comprendía las tres unidades, pero el cual no tenía más que soldaduras.

Este equipo está esquematizado en la fig 5. El esmeril de A, era unido a la línea de alimentación de líquido. Toda la unidad, que en la fig 1 habíamos llamado (II), está sumergida en un baño termostático, hasta la altura de los esmeriles del reactor.

Como se puede ver, el líquido es evaporado en el serpentín de 8 mm de diámetro interno y cuyo diámetro de enrollamiento es 40 mm aproximadamente. El vapor así formado fluye al pulmón el cual está relleno de bolitas de vidrio de 2 mm de diámetro aproximadamente. El diámetro del pulmón es de 4 cm. En (D) vemos esquematizada la entrada de gases al pulmón, dispuesta por encima de la entrada de los vapores. En realidad, los gases pasan primero por un serpentín dispuesto perpendicularmente, en un plano posterior al de la fig 5, y luego entran al evaporador en el punto anteriormente citado. Esto está esquematizado en la fig 7, en donde se hizo un esquema de la parte posterior de un sector de toda la unidad que estamos describiendo. La llave se usó en el caso de que no se alimentara con gases y el serpentín evitaba cualquier contacto de gas frío con los vapores, ya que de esta forma podría haber condensaciones y evaporaciones sucesivas que harían fluctuar el caudal.

Por las razones anteriormente expuestas, de la parte inferior del evaporador, sale un tubo de vidrio de 5 mm de diámetro, que lleva la mezcla formada en esta parte del equipo al reactor propie-

mente dicho, en flujo descendente.

El reactor es un tubo en U, como se puede ver en la fig 5. Los gases están obligados a fluir a través del lecho formado por dos capas de polvo de vidrio, las que contienen una intermedia de catalizador (F). Esto está mejor representado en la fig 6. En esta figura vemos como se dispuso el lecho y la termocupla usada en los experimentos previos. En la parte inferior se representa la fina capa de lana de vidrio que está soportada sobre unas hendiduras practicadas al vidrio. Sobre la lana de vidrio, están dispuestos sucesivamente un lecho de bolitas de vidrio, luego una de catalizador y finalmente una nueva capa de bolitas de vidrio. Tanto el catalizador, como las bolitas de vidrio tenían aproximadamente el mismo tamaño (malla 20 - 40 Tyler) mientras que el diámetro del reactor era de 8 mm. Trabajando con un reactor en U, antes de armar el equipo descrito la caída de presión observada, no superaba los 5 cm de mercurio al pasar un flujo de aproximadamente 25 l/h de nitrógeno.

Como se sabe, es difícil cargar un reactor con una termocupla y sólidos granulares al mismo tiempo. Para ello se introducía, primero la termocupla por el esmeril (E), a la altura deseada, y luego se cargaba al reactor a través del esmeril (H). De esta forma, resultaba muy fácil armar y desarmar el lecho, especialmente en las experiencias previas.

Una de las dificultades observadas, en cuanto al armado del reactor, era la cantidad de lana de vidrio que se colocaba en el lecho. Algunas veces se encontró que era difícil regular el caudal, debido a que la caída de presión mayor del sistema estaba localizada en el reactor y posteriormente se determinó que el efecto era producido por la lana de vidrio. Por esta razón se usaba a lo sumo un espesor de 0,5 cm y no debía compactarse al colocarla en el reactor. Este efecto llegaba a hacer fluctuar el caudal en algunos casos.

#### 4. Termostato y Control de Temperatura

Como habíamos dicho, el reactor está sumergido en un baño termostático. Este equipo fue construido en el Departamento de Industrias.

En su construcción se usó un recipiente de aluminio de 30 litros de capacidad, el cual fue aislado térmicamente con lana de vidrio, la que envuelta en una venda enyesada fue pintada con pintura de aluminio.

El líquido de calentamiento utilizado fue aceite mineral. Para soportar el baño, se construyó un trípode, de tal forma que en definitiva el baño quedaba a una altura adecuada sobre la mesa (P), fig 1.

Para homogeneizar la temperatura en el baño se colocó un agitador, accionado por un motor de velocidad variable comandado por un Variac. De esta forma era posible variar la velocidad de agitación del baño hasta homogeneizar la temperatura y asegurar una buena transferencia de calor del aceite al reactor. El agitador está representado en la fig 1 (A).

El baño era calentado por dos resistencias de calentamiento (B) fig 1, una de las cuales era de 1.000 W y la otra de 500 W; las que podían conectarse en serie o en paralelo mediante una llave dispuesta para ese fin. (ver el esquema eléctrico de la fig 2)

Para elevar la temperatura del baño, se colocaban las dos resistencias en paralelo, hasta llegar a las proximidades de la temperatura de trabajo, en ese momento se cambiaba de posición a la llave o bien se reducía el voltaje, que estaba aplicado para tal fin (fig 2). Aproximadamente se tardaba 1 hora en llevar la temperatura del baño a 90°C - 100°C.

Para regular la temperatura del baño, es decir, para termostatar se usaba un termostato regulador de xileno mercurio, esquematizado en la fig. 3 y representado por R en la fig 1. Este elemento es una variante del usado por Zuccarelli (41). El bulbo se llenaba con

xileno, de tal forma, que no quedaba aire atrapado en el mismo. Posteriormente se agregaba mercurio a través de la llave, hasta que el nivel del metal era unos 4 - 5 cm superior a la llave. En la rama lateral izquierda se colocaba mercurio de tal forma que había un contacto metálico entre el capilar y esta rama a través de un alambre de platino soldado a la altura de la unión de esta rama con el cuerpo principal.

El principio de funcionamiento es el siguiente: si se sumerge el bulbo de xileno en el baño, este se dilatará por el aumento de temperatura y por consiguiente habrá un desplazamiento volumétrico del mercurio del mismo valor que el xileno ya que se lo puede considerar un fluido incomprensible. De esto surge que el nivel de mercurio tanto en el capilar como en la llave deberá variar, incrementándose. Ahora bien puede ocurrir dos cosas, o sea, si la llave está abierta el aumento de nivel es despreciable, en cambio si está cerrada, el aumento de nivel se produce en el capilar y será tanto mayor para el mismo incremento de temperatura, cuanto menor diámetro tiene el capilar. Como veremos luego el diámetro del capilar de mercurio formado no puede angostarse indefinidamente, ya que una gran densidad de corriente podría vaporizar el Hg o bien provocar su oxidación.

Ahora supongamos (ver fig 2) que conectamos la rama izquierda y el capilar a la corriente con la bobina de un "relay" en serie. Se ve claramente que cuando las dos ramas están conectadas, pasará corriente por la bobina del "relay" y si este es inversor desconectará las resistencias de calentamiento; de la misma manera si están desconectadas las conectará si el nivel del mercurio baja.

Experimentalmente este sistema es muy bueno, ya que: 1) permite calentar el baño sin que actúe el termostato, toda vez que se deja la llave abierta, 2) si se mantiene el capilar limpio y se conecta un capacitor en paralelo (fig 2), se evitan los problemas de chispas y el corte es suave; 3) aprovechando el mayor coefi-

ciente de dilatación del xileno respecto del mercurio se aumenta la sensibilidad. Para la conexión con el mercurio recomendamos usar alambre de acero inoxidable.

Sin embargo con el termorregulador sólo no alcanza para regular muy bien un baño termostático y entra a jugar aquí la velocidad de calentamiento. Si el voltaje aplicado a las resistencias es excesivamente alto, entonces significa que habrá una diferencia de temperatura grande entre las resistencias y el aceite del baño, de tal forma que a pesar de que el termorregulador corte la corriente igualmente el aceite se sigue calentando. Esto se evita entonces calentando suavemente y haciendo que el tiempo de calentamiento corresponda a 9/10, del tiempo total (suma del tiempo de prendido y apagado). Con estos cuidados y usando un termómetro a la décima de grado C se llegó a regular al baño en  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ , aunque en la práctica se trabajó muchas veces con  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ .

La temperatura del baño se controlaba con termómetro a la décima de grado C, calibrado en  $100^{\circ}\text{C}$ , con el punto de ebullición del agua. Asimismo en esa zona se calibró a otro termómetro común, para evitar la recalibración en el caso de rotura.

El termostato construido en definitiva, permitía trabajar en una amplia zona y con buena sensibilidad a los fines cinéticos.

## 5. Condensación

Como ya se había explicado en el esquema general, la mezcla de reacción luego de abandonar el reactor fluía a través de un tubo calentado por una resistencia eléctrica, lo cual evitaba toda condensación en la línea hasta después de la llave de 3 vías (L) fig 1. Cuando se quería tomar muestra para ser analizada, se hacía pasar la mezcla de reacción a través de dos trampas en serie, las cuales eran enfriadas en nieve carbónica - acetona, de tal forma que deberían condensar todas las sustancias salvo el  $\text{N}_2$ .

Esta suposición es válida sólo teóricamente, debido a que

más tarde pudo comprobarse que no era cierta. En general no hubo problemas para la condensación del alcohol, éter y agua, con los cuales una mezcla de hielo, agua y sal era suficiente, sin embargo el propileno, no condensaba totalmente aún enfriado con nieve carbónica.

En las primeras corridas, luego de realizar la condensación se comprobó que solamente había condensado en el primer tubo, y nada en el segundo. De esta forma no se estaba seguro de recoger todo el propileno. Lo que se decidió finalmente, fue colocar en el segundo tubo una cantidad de alcohol de tal forma que el nivel del líquido estuviera por encima del tubo de burbujeo en este frasco. Así pudo comprobarse escape de propileno del primer tubo. Para verificar si realmente todo el propileno era absorbido, se colocó un tercer tubo con alcohol isopropílico en las mismas condiciones que el segundo, no registrándose, ninguna absorción adicional.

Otro problema consistió en evitar que en la condensación se introdujera agua del medio ambiente, en el caso de análisis de esta sustancia.

Debido a que el agua era condensada totalmente en el primero de los tubos, no había problemas en cuanto a entrada de aire al primero de ellos con un contenido de agua elevado. A lo sumo podría entrar aire saturado en alcohol a esa temperatura ( $-80^{\circ}\text{C}$ ).

Sin embargo el primer tubo, al comienzo tenía aire, y al enfriarlo podría condensar la humedad ambiente. Esto se solucionó, limpiando el tubo y secándolo con una corriente de nitrógeno que debía atravesar un lecho de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ . Una vez realizado este proceso, se arrebaba rápidamente el condensador y se tomaba muestra.

Para comprobar este, previamente se hicieron corridas en blanco, sin catalizador, comprobándose que una muestra original y una condensada no difieren en más del 5 %, sin ninguna tendencia en el contenido de agua.

## ANÁLISIS QUÍMICO

Se hicieron muchos ensayos previos, antes aún de armar el equipo en el cual se estudió la reacción, para comprobar cual sería el mejor método para el análisis de las muestras de reacción.

Se disponía de dos cromatógrafos: el PERMIL-ELIER 300 del Departamento y el F.I.L. instalado en el Departamento de Inorgánica. El primero de los equipos, tiene un detector a ionización de llama, lo cual a pesar de hacerlo más sensible lo limita, debido a que no puede analizar agua.

Luego de dos o tres meses de ensayos continuos se logró poner a punto el análisis de éter isopropílico y propileno.

Se operó con las columnas apareadas de CARBON-400.

La temperatura de las columnas se mantuvo en 100°C y el block de inyección a 150°C aproximadamente.

A pesar de numerosos ensayos no se logró controlar la influencia del caudal de  $H_2$ , el cual influenciaba apreciablemente la sensibilidad del equipo detector. Por consiguiente se determinó que lo mejor sería calibrar cada día el cromatógrafo en las condiciones de trabajo.

Se comprobó que tanto el éter como el propileno daban picos cuya altura era directamente proporcional a la concentración de los mismos expresada en g/g de mezcla.

Las muestras de calibración se prepararon por pesada, o sea, a una cantidad pesada de alcohol o bien de una mezcla alcohol agua, se agregaba una cantidad de éter. La cantidad de éter pesado se determinó por diferencia.

Con el propileno se hizo algo distinto, ya que no es posible agregarlo directamente. Se tomó un erlenmeyer, al cual luego de agregarle una cantidad conocida de alcohol, fue enfriado con nieve carbónica - acetona y luego se lo expuso a una suave corriente de propileno el cual no burbujaba. El tiempo de este proceso nunca fue



mayor de cinco minutos. Se tapaba el erlenmeyer, se dejaba secar y luego se pesaba varias veces para comprobar la constancia de peso. Una vez conseguida se inyectaba. Como este proceso era bastante complicado para realizarlo día tras día, se relacionó la altura de éter con la altura de propileno y se comprobó dentro del 5 % de error que a iguales alturas la relación de concentración de propileno a éter era 1,146.

Esto es criticable pero de cualquier forma, permitía obtener todos los días la calibración del propileno.

Se operó en general con un flujo de nitrógeno de  $35 \text{ cm}^3/\text{min}$ , comprobándose que el tiempo de retención del propileno en la columna era de 35 seg, el del éter isopropílico 1 min 30 seg y el del alcohol 3 min 50 seg. Como se puede ver la separación era muy buena. La presión de aire e hidrógeno osciló alrededor de 3 y 1 at respectivamente y las cantidades inyectadas entre 1 y  $10 \mu\text{l}$ .

Con respecto al análisis de agua, se hicieron algunos ensayos, adaptando el cromatógrafo a una columna de  $\text{C}_{20}$  pero no se obtuvieron buenos resultados por lo que se pensó conveniente, usar el cromatógrafo P.I.H. el cual posee un detector de alambre de tungsteno o sea un catarómetro.

Debido a que se usaba este cromatógrafo, para el análisis de agua exclusivamente y a que en una gran cantidad de ensayos preliminares se notó la poca sensibilidad comparado con el PERKIN ELMER, se cambió de columna y se usó una de diglicerol soportada en CROMO-CORB P silanizado.

Se operó a  $100^\circ\text{C}$ , con un flujo de aproximadamente  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{N}_2$ , con una temperatura de inyección de  $150^\circ\text{C}$ . La temperatura del block del catarómetro se varió entre  $70$  y  $100^\circ\text{C}$  y el miliamperaje fue variado entre 80 y 120 mA.

Las muestras de agua para calibración se hicieron de la misma forma que las de éter isopropílico. Debido a la menor sensibilidad de este cromatógrafo la cantidad de muestra inyectada fue mayor, en-

entre 10 y 100  $\mu$ l.

El tiempo de retención del agua fue de aproximadamente 20 min.



lazo no afectaba las medidas de velocidad de reacción ya que ninguna experiencia, registró la presencia de éter correspondiente.

Con la penúltima de las drogas (d) se comprobó por vía cromatográfica que había varias impurezas, las cuales podrían haber alcanzado el orden del 2 %, existiendo sin embargo una de ellas muy reactiva, ya que prácticamente desaparecía luego de ser alimentada al reactor.

Para eliminar esta sustancia se hizo un doble lavado con  $\text{SO}_2$  y posterior extracción de este ácido por sucesivos lavados con agua. De esta forma no sólo se eliminaba esta sustancia, sino también pequeñas cantidades de alcohol isopropílico que acompañaban al éter.

Por último se secaba al éter purificado sobre  $\text{CaCl}_2$  eliminando vestigios de agua que lo acompañaban.

En algunas corridas en las que se alimentó propileno al reactor, debido a que se debía analizar agua se secó el alcohol isopropílico con sulfato de sodio.

La temperatura de trabajo fue variada entre 27 y  $112^\circ\text{C}$ . Este rango estaba fijado superiormente por la estabilidad del catalizador e inferiormente por la temperatura de ebullición de las sustancias que fueron alimentadas al reactor.

Durante los experimentos fue variado en consecuencia, el flujo de reactivos y productos, conjuntamente con el caudal de nitrógeno que actuaba como inerte; la temperatura de trabajo y la masa de catalizador.

De esta forma se operaba manteniendo todas las variables constantes, menos aquella cuyos efectos se estaba estudiando sobre la velocidad de reacción.

En la TABLA II, se muestra el valor de cada una de las variables anteriormente mencionadas en cada corrida.

## IV. DETERMINACION DE VELOCIDADES DE REACCION

### INTRODUCCION

Como ya se explicó anteriormente la medición de la velocidad de reacción se hacía al obtener los datos de análisis cromatográfico, luego de inyectar muestras obtenidas de los tubos de condensación.

Antes de hablar de la medida en sí de las velocidades de reacción convendría hablar de los ensayos previos realizados.

#### a) Corridas en Blanco

Se efectuaron corridas en blanco a  $112^{\circ}\text{C}$ , disponiendo el reactor en la forma descrita anteriormente, o sea, con los lechos de bolitas de vidrio y con la termocupla. Se alimentó alcohol isopropílico puro, a varias presiones parciales de nitrógeno y sin este gas, no encontrándose, conversión apreciable. La termocupla colocada en el centro del reactor, usada como polo caliente con respecto a una situada en el baño termostático, no acusaba diferencia de temperatura.

#### b) Control de Temperatura

Se realizaron corridas a  $112^{\circ}\text{C}$ , con catalizador, obteniéndose conversiones de alcohol mayores del 1,5 % globales. Colocando termocuplas en forma diferencial, como en el caso del ensayo en blanco, no se registró variación de temperatura con respecto al baño termostático. Esto no es ilógico, si se piensa en el valor pequeño de los calores de reacción para ambas reacciones y además de signo opuesto (ver Apéndice II). Con el potenciómetro K-3 Leeds & Northrup podía apreciarse corodamente  $0,5^{\circ}\text{C}$ , por lo que se concluye que el error cometido al suponer reactor isotérmico es menor del valor señalado.

#### c) Corridas con Eter isopropílico

Como se explicó anteriormente existía la posibilidad que

el éter reaccionara según la estequiometría anteriormente señalada. Por este motivo se decidió alimentar al reactor éter isopropílico puro, encontrándose que aproximadamente la velocidad de desaparición de esta sustancia es del orden de 2,5 a 5 veces menor que la de desaparición del alcohol isopropílico a la misma temperatura.

Este ensayo se hizo solamente en forma cualitativa pues lo que realmente importa es la velocidad de descomposición del éter en presencia del alcohol isopropílico.

#### d) Corridas Previas

Antes de comenzar realmente con la medición de la velocidad de reacción, se realizaron una cantidad de corridas exploratorias, para establecer el tiempo necesario para lograr el estado estacionario, el cual era alcanzado dentro de la media hora de trabajo. Se hicieron corridas de hasta tres horas de duración, para verificar la marcha en conjunto del equipo.

En algunas corridas se analizó incluso agua, además de propileno y éter y se comprobó que dentro del error del 5 %, se podía considerar válida la estequiometría.

En algunos casos se varió el caudal en la alimentación mientras el reactor estaba en funcionamiento (corridas 1.01 a 4.04) comprobándose que al cabo de veinte minutos de haber efectuado la modificación, el reactor alcanzaba el estado estacionario.

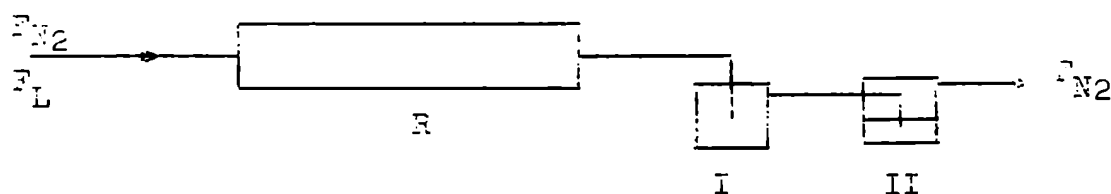
Con estas corridas se pudo determinar asimismo la masa de catalizador apropiada para obtener conversiones menores del 2 %.

CALCULO

En el apéndice I, se da una breve revisión teórica sobre las suposiciones que se hacen para admitir que el reactor en el cual se realizaron las medidas cinéticas pueda considerarse un reactor diferencial.

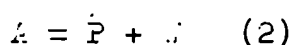
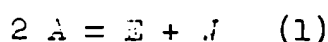
En esta sección se pretende hacer una discusión de los posibles errores que se introducen en la medida de la velocidad de reacción suponiendo que es válido el modelo de reactor diferencial.

Para ello podemos representar al reactor con los condensadores en el siguiente esquema:



donde R representa al reactor, I representa al primer condensador y II al segundo, el cual está cargado con una masa  $m_{A_0}$  de alcohol isopropílico.  $F_{N_2}$ , representa el flujo molar de nitrógeno y  $F_L$  el flujo molar de las mezclas de líquido alimentada al reactor.

Como se sabe, en el reactor ocurren dos reacciones:



al discutir el sistema de reacción habíamos supuesto que estas reacciones podían considerarse en paralelo, por consiguiente se trata de medir las velocidades de reacción de (1) y de (2).

Supongamos que el análisis cromatográfico es el siguiente para una dada corrida:

$$\text{en (I)} \quad x_E \quad x_{P(I)} \quad (\text{g mol/g mol de mezcla})$$

$$\text{en (II)} \quad - \quad x_{P(II)} \quad (\text{g mol/g mol de mezcla})$$

la velocidad de reacción de la reacción (1) está dada por:

$$r_1 = \frac{F_L \Delta x_I}{V} \quad (1)$$

pero  $x_1 = 2x_2$  de acuerdo a la estequiometría.

por consiguiente 
$$r_1 = \frac{F_L 2x_1}{V} \quad (1)$$

Con el propileno la situación es distinta debido a que el número total de moles de propileno producido se encuentra repartido entre los dos condensadores.

$$r_P(T) = r_P(I) + r_P(II)$$

$$r_P(T) = x_{P(I)} \frac{F_L}{V} \tau + \left( \frac{M_{Ao}}{M_{Pi}} \right) x_{P(II)} \quad (2)$$

donde  $\tau$  es el tiempo durante el cual se ha tomado la muestra y  $M_A$  es el peso molecular del alcohol isopropílico. Como puede deducirse de (2) estamos suponiendo que los únicos gases que escapan de (I) a (II), son el propileno y el nitrógeno, lo cual es bastante cierto si pensamos que la temperatura de (I) es  $-80^\circ\text{C}$ . De cualquier forma el hecho de que el análisis cromatográfico no revele presencia de éter en (II), nos da bases como para suponer lo dicho anteriormente.

De la (2) puede ser hacer.

$$\frac{r_P(T)}{F_L \tau} = x_{P(I)} + \left( \frac{M_{Ao}}{M_{Pi}} \frac{F_L}{F_L \tau} \right) x_{P(II)} \quad (3')$$

o sea que 
$$x_{P(T)} = x_{P(I)} + \left( \frac{M_{Ao}}{M_{Pi}} \frac{F_L}{F_L \tau} \right) x_{P(II)} \quad (4)$$

con estas suposiciones, conociendo el paréntesis del segundo miembro de la (4) y midiendo por vía cromatográfica  $x_{P(I)}$  y  $x_{P(II)}$  en cada corrida se podía calcular la velocidad de reacción ya que:

$$r_2 = \frac{F_L 2x_2}{V}$$

pero  $x_2 = x_{P(I)}$  o sea que:

$$r_2 = \frac{F_L x_{P(T)}}{V} \quad (5)$$

Como se puede ver la medición de la velocidad de la segunda reacción está afectada de un error superior al de la primera reacción, debido al término corrector de la ecuación (4).



La masa de alcohol ( $m_{A0}$ ) y el tiempo de toma de muestra ( $\tau$ ) podían conocerse con muy bajo error, sin embargo el flujo de líquido puede estar afectado hasta de errores del 4-5 %, con lo cual aumenta la indeterminación del valor de  $x_{P(T)}$ .

A partir entonces de las ecuaciones anteriores y conociendo el caudal de líquido, la concentración de éter en el primer tubo de condensación; la concentración de propileno en los dos tubos y la masa de catalizador, podían calcularse ambas velocidades de reacción si se conocía  $m_{A0}$  y  $\tau$ .

El valor de  $\tau$  se medía con un cronómetro y el valor de  $m_{A0}$ , se obtenía por diferencia de peso de erlenmeyers que contenían alcohol isopropílico antes y después de utilizarlos en la absorción de propileno.

En el caso de alimentar éter o propileno al reactor se actualizaba agua y el correspondiente no alimentado.

Se puede ver a partir de la estequiometría de las reacciones (1) y (2) que la fracción molar de agua en la mezcla es la suma de la de propileno más éter. Por consiguiente midiendo la concentración de agua a la entrada y a la salida ( $x_{H_2O}$  y  $x_{H_2O}$ ) respectivamente, puede escribirse:

$$(x_{H_2O} - x_{H_2O}) = x_{P(T)} + x_E \quad (6)$$

de tal forma que con esta nueva ecuación resulta sencillo el cálculo.

En la Tabla II, puede verse directamente el valor de las conversiones, en todas las corridas expresadas en (g mol (W,E,P)/g mol de mezcla).

Antes de continuar, es importante hacer notar, que las medidas de velocidad para ambas reacciones en la mayoría de las corridas, no tienen el mismo error relativo, con lo cual es de esperarse que la dispersión de los datos sea mayor en el análisis de la segunda reacción comparada con la primera.

El cálculo de las presiones parciales de entrada y salida al reactor es inmediato debido a que se conoce la composición tanto

de entrada como salida al reactor.

Si se observa la estequiometría de ambas reacciones, se puede ver que existe un aumento del número de moles debido a la segunda de las reacciones. Este aumento será proporcional al valor de la conversión para la segunda de las reacciones, por consiguiente si suponemos que no hay cambio del número de moles, en nuestro caso, cometeremos un error menor al 1 %, debido a que en ninguna corrida se llegó a esa conversión para la segunda de las reacciones (ver Tabla II). Esta suposición ha sido usada tanto para el cálculo de la velocidad de reacción, como para el cálculo de las presiones parciales.

## 7. ANALISIS DE LOS RESULTADOS

### INTRODUCCION

Antes de comenzar con el análisis propiamente dicho de los datos conviene eliminar circunstancias, como ser problemas físicos (difusión externa e interna de calor y masa), para poder dedicar nuestro análisis en profundidad hacia el problema químico.

En el apéndice I, se han desarrollado las ecuaciones que nos permiten realizar cálculos sencillos para demostrar si existe o no, control difusional interno y externo.

Tomando los siguientes datos, para una de las corridas realizada al alimentar alcohol isopropílico puro, o sea, cuando la velocidad de reacción es mayor para una temperatura dada (ver Tabla II):

$$r = 0.01 \text{ mol/h.g.cat.}$$

$$\rho_s = 1.0 \text{ g/cm}^3$$

$$d_p = 0.053 \text{ cm}$$

$$T = 303^\circ\text{K}$$

$$P = 1 \text{ at.}$$

$$V = 82 \text{ cm}^3 \text{ at./g mol}^\circ$$

$$D_{12} = 0.15 \text{ cm}^2/\text{seg. (dato estimado)}$$

podemos usar la ecuación (13) del apéndice I resultando:

$$y_0 - y_1 = 0.000182$$

Tomando en cuenta que en estas experiencias la única sustancia que influye es el alcohol isopropílico, y debido a que la presión parcial, que varía entre 0.30 y 1.00, vemos que el valor relativo de  $y_0 - y_1/y_0$  es del orden de  $10^{-3}$  ó sea un valor menor que el 0,02 %, o sea que está muy por debajo de cualquier otro error cometido en las experiencias.

Con respecto al control difusional interno, tenemos como dato de verificación, el cálculo de la difusividad efectiva que resultaría de la ecuación (14) del apéndice (I).

Aplicando los mismos datos anteriores resulta:

$$k_{eff} \leq 3,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

comparando este valor con el valor de la difusividad del alcohol isopropílico en fase vapor dado anteriormente, vemos que sin lugar a dudas es muy poco probable que exista control difusional interno, salvo que el factor de tortuosidad sea del orden de 10.000 ó bien que en el interior del catalizador existan poros llenos de líquido.

Basándonos en este último y teniendo en cuenta que las energías de activación tienen un valor muy alto (ver más adelante), tan grande como cualquiera de los dados hasta ahora en la bibliografía con distintos catalizadores (5), podemos en principio despreciar el efecto difusional interno.

Con respecto a los problemas de transferencia de calor en el reactor, ya habíamos dicho que la diferencia de temperatura entre el centro del lecho y la temperatura del baño termostático diferían en menos de 0,5°C. Por consiguiente podemos suponer que no deben haber habido gradientes de temperatura elevados en el sentido radial.

Con respecto a la existencia de gradientes de temperatura longitudinales, es evidente que los mismos son despreciables, teniendo en cuenta que la diferencia de temperatura entre el lecho y el baño era menor de 0,5°C, con y sin reacción química.

Para tener una idea de gradientes interpartícula podemos aplicar el conocido criterio:

$$\frac{(r_1 \Delta H_1 + r_2 \Delta H_2) / S}{3600 \times k_{eff} \times T_0} \leq \frac{\pi (d_p)^2}{6} \leq \frac{3}{4} \frac{R \times T_0}{E}$$

$$Da_{IV} \leq \frac{3}{4} \frac{1}{A_0}$$

Tomando:

$$\Delta H_1 = -1.050 \text{ cal/gmol}$$

$$\Delta H_2 = 9.490 \text{ cal/gmol}$$

$$E = 26.000 \text{ cal/gmol}$$

$$T_0 = 383^\circ\text{K}$$

$$k_{eff} = 10^{-4} \text{ cal/cm seg } ^\circ\text{C}$$

Resulta que:

$$Da_{IV} = 0,6 \times 10^{-4}$$

$$\frac{3}{4} \frac{1}{A_0} = 2,2 \times 10^{-2}$$

Por consiguiente no puede haber gradiente de temperatura interno significativo.

## ANÁLISIS CUALITATIVO

### Influencia del Alcohol

Esta influencia se estudió alimentando el reactor con alcohol puro (con las especificaciones anteriormente dadas, 0,21 % en peso de agua). Para variar la presión parcial del alcohol se alimentaba simultáneamente nitrógeno libre de humedad.

Se condensaba luego el líquido alimentado y reaccionado y se calculaban las velocidades de reacción. Por consiguiente suponemos que las reacciones ocurren en paralelo. Aunque esto no fuera cierto, puede verse en la Tabla III, que la presión parcial de éter es suficientemente pequeña como para despreciar el efecto de las reacciones (4) y (5).

En las figuras (3, 9 y 10), se grafica la velocidad de reacción en función de la presión parcial de alcohol. Se ve claramente que el orden de la presión parcial de alcohol es muy cercano a cero para ambas reacciones.

Usando el modelo de Langmuir - Hinshelwood discutido en el apéndice III, podemos deducir que ambas reacciones pueden tener un control por reacción superficial o bien por desorción de productos.

La segunda de las probabilidades no se puede inferir hasta no estudiar la influencia de los productos sobre la velocidad de reacción, ya que aquel que controla la velocidad de reacción por desorción no debe influir sobre la misma.

Primera de las hipótesis implica que los centros activos se encuentran total o casi totalmente dentro del rango de trabajo en que se efectuaron las experiencias.

Con respecto a la bibliografía, como habíamos visto en la primera parte, no hay gran número de trabajos realizados sobre resinas en ese vapor. Los pocos que hay indican siempre control por reacción superficial.

El único trabajo sobre el cual podemos aplicar similitud es el realizado por Kabel y Johnson (35), en él se encuentra que el control es por reacción superficial sobre dos sitios adyacentes para la deshidratación de alcohol etílico, sobre resinas ácidas microporosas en fase vapor. En la tabla de datos de ese trabajo, se encuentra que la velocidad de reacción disminuye un 20 % aproximadamente al pasar de presión parcial 1,000 a 0,589 at. en experiencias realizadas a 120°C. Esto demuestra un comportamiento bastante parecido.

Experiencias realizadas en el laboratorio, en un trabajo práctico, usando resinas de intercambio iguales a las usadas en el presente trabajo, en la deshidratación del alcohol etílico en fase vapor, demostraron que la influencia de la presión parcial del alcohol es prácticamente nula. Esto significa un comportamiento similar para ambas reacciones.

Stauffer y Bronich (47), obtuvieron el mismo comportamiento para la deshidratación de alcoholes sobre alúmina. Junto a eso, que suponiendo que se trata de un caso de control por reacción superficial en la que se hallan todos los sitios activos ocupados, en el ámbito de trabajo, la velocidad de reacción es graficada en función de  $1/T$  en papel semi-logarítmico.

Esto puede verse mejor sí, en el Caso 5 (ver Apéndice III) hacemos tender la presión parcial de los productos a cero.

Entonces tendremos que:

$$r_1 = \frac{k_s K_A^2 p_A^2}{(1 + K_A p_A)^2}$$

Si  $p_A$  es mucho mayor que la unidad vemos claramente que  $r_1$  se hace idénticamente igual a  $k_s$ .

El mismo análisis puede ser realizado sobre una ecuación con mecanismo de control por desorción.

Resumiendo podríamos decir entonces que el mecanismo controlador, supuesto que sean válidos los modelos de Langmuir - Hinshelwood,

helwood, puede ser la reacción superficial, la que está muy sustentada por la bibliografía, o bien puede ser la desorción de algún producto.

Basándonos en cualquiera de las dos suposiciones hemos graficado la velocidad de ambas reacciones en función de  $1/T$ , en un gráfico semilogarítmico, para valores de presión parcial de alcohol igual a 1. Dicha graficación puede verse en la figura 17, de la que puede deducirse que la energía de activación de la reacción (2) es mayor que la (1), siendo los valores aproximados  $E_1 = 24,0$  Kcal/g mol  $E_2 = 28,6$  Kcal/g mol.

Estos valores pueden compararse con los dados en la bibliografía. Emmet (6), da un gran número de trabajos demostrando que la energía de activación para la deshidratación de un alcohol secundario es menor que la de un primario y los valores para alcoholes secundarios oscilan entre 15 y 30 Kcal/g mol. Así aún comparándolo con los datos obtenidos por Stauffer y Kranich (47) y los de Habel y Johnson (35), en los cuales se da alrededor de 30 Kcal/g mol, podemos decir que es una buena concordancia y que el mecanismo por el cual se produce la reacción debe ser bastante parecido.

#### Influencia del Agua

Estas corridas se efectuaron con una mezcla de alcohol y agua de composición conocida (ver Tabla II). Se pesaba en una balanza granataria la cantidad de alcohol agregado y luego se le agregaba agua y se volvía a pesar de tal forma que se conocía en cada caso la composición.

En las mezclas de menor contenido en agua (3 - 4 %) esta sustancia fue pesada en una balanza analítica ya que se agregó en todos los casos menos de 100 g de agua al frasco.

Adicionalmente se variaba la presión parcial de agua mediante alimentación de nitrógeno al reactor tratando de mantener constante la presión parcial de alcohol.

La mezcla de reacción condensada era analizada en la for-

ya descrita anteriormente. Cabe señalar que la muestra patrón para el análisis cromatográfico se preparaba usando como base la mezcla de líquido alimentado al reactor. O sea una fracción de la misma era pesada en un erlenmeyer, luego se agregaba una cantidad de éter y se volvía a pesar. De esta manera se tenía preparada en cada caso la sustancia patrón y nuevamente por relación de altura de picos se determinaba la concentración.

Los datos obtenidos fueron graficados separando cada reacción y cada temperatura para ver el efecto del agua de la mejor manera posible.

Los gráficos a los cuales nos referimos son los 11, 12 y 13 para la reacción (1), y los 14, 15 y 16 para la reacción (2). Se puede deducir de los mismos que el efecto del agua es muy grande, por consiguiente compite fuertemente con la adsorción de alcohol. El efecto de la reacción inversa es despreciable debido a la baja concentración de productos y al alto valor de la constante de equilibrio (ver Apéndice II). Tal como era de esperarse, se puede notar que el efecto relativo es tanto mayor cuanto menor es la temperatura.

Los datos de la reacción a propileno para 90°C, están afectados de un error mayor que los datos a otra temperatura debido a que la conversión de esta reacción es muy pequeña (llega a ser del orden de  $10^{-5}$  mol de alcohol convertido por cada mol alimentado), o sea que está cerca del límite de lo apreciable por el cromatógrafo.

Esto mismo está de acuerdo con lo indicado en los distintos trabajos de la bibliografía realizados sobre resinas de intercambio como catalizadores (20), (34), (35), (36), (37) y (38). En todos estos trabajos se observa que el agua compite fuertemente con el alcohol de tal forma que afecta negativamente la velocidad de reacción.

El problema de la interpretación de los datos consiste en que no se sabe si se puede suponer que el agua está en estado líquido



do dentro de los poros más pequeños formando un gel, o bien sucede que es un sorbato como ocurre con cualquier catalizador clásico.

#### Influencia del Éter

La alimentación consistía en una mezcla de éter purificado por lavado con  $\text{CO}_2$  como se describió anteriormente, y alcohol isopropílico. Las muestras fueron preparadas como se describió en el caso del agua.

En este caso se analizaba agua y propileno. El agua era analizada en un cromatógrafo F.I.H. con detector de alambre de tungsteno y el propileno en la forma habitual. De esta forma tenemos entonces que si seguimos suponiendo que las dos reacciones siguen ocurriendo en paralelo la conversión a éter viene dada por la diferencia entre el agua formada y el propileno producido. De esta forma ambas reacciones quedan afectadas del mismo error, cosa que no ocurría en los análisis precedentes.

El análisis de agua está afectado de un poco más de error que el análisis de éter, debido a la cola del pico de agua, que implica la integración del mismo. Para lograr la misma sensibilidad en ambos detectores hubo que inyectar hasta  $100 \mu\text{l}$  de muestra de la mezcla de reacción. Todo esto hace que los datos estén afectados de un poco más de error.

A pesar de esto vemos que la velocidad de reacción a propileno no se incrementa mayormente, con lo cual se concluye, que las reacciones (3) y (4) de descomposición de éter, no tienen lugar en presencia de alcohol. Recordemos que la descomposición de éter ha sido comprobada por nosotros alimentando éter puro, aunque la velocidad de reacción era bastante menor, unas tres veces, comparada con la descomposición de alcohol.

Esto sería bastante coherente si seguimos suponiendo que el alcohol estaría ocupando todos los sitios activos dentro del rango de trabajo utilizado, y por consiguiente el éter, debido a su menor polaridad con respecto al alcohol, no podría desplazar a este ál-

tino de los centros activos sobre el catalizador.

Los datos están dados en la Tabla III, y en la misma podemos ver que prácticamente no se puede decir que el éter afecte la velocidad de ambas reacciones.

Esto está incluso de acuerdo con lo dicho en la introducción en cuanto a la selectividad de las resinas como catalizadores. Una forma de explicarlo en este caso es, basándonos en la polaridad de las sustancias que intervienen en la reacción; este concepto es sustentado por muchos autores, por ejemplo en la introducción del trabajo teórico de Frish (48), sobre factor de selectividad en resinas en fase líquida.

Wassenberg (49), no encuentra ninguna interacción en el sistema alcohol - éter isopropílico trabajando sobre alúmina, con lo cual se puede ver la diferencia entre las resinas y la alúmina. En otras palabras no es solamente que sean más reactivas, sino que, además son más específicas.

Resumiendo, los datos obtenidos sobre la influencia del éter nos hacen suponer, sumados a los de agua, que el mecanismo controlador puede ser la reacción superficial con mecanismo competitivo de adsorción entre alcohol y agua y, podríamos en principio descartar la desorción del éter debido a que no se encuentra un aumento efectivo de la velocidad de reacción a propileno.

Por otro lado la desorción de agua no puede controlar ninguna de las dos reacciones debido a que su influencia es muy notable en la velocidad de reacción.

#### Influencia del Propileno

Para estudiar esta influencia se alimentaba al reactor una corriente gaseosa de propileno, la cual se unía luego de pasar por un medidor de caudal con la corriente de nitrógeno, y como líquido se alimentaba alcohol. Se analizaba agua y éter y por diferencia entre ellas se calculaba la velocidad de la segunda reacción.

Los datos obtenidos pueden encontrarse en la Tabla III de-

estrófese que no hay ninguna influencia debido a la presión parcial de propileno.

Esto indicaría que el propileno se adsorbe muy débilmente en la resina, por lo menos comparado con la adsorción del alcohol o bien que la segunda de las reacciones estaría controlada por la adsorción del propileno.

### ANÁLISIS ULTIMATIVO

Para el cálculo de las constantes cinéticas de cada reacción se ha usado el método clásico. Se ha supuesto válido el modelo de Langmuir - Hinshelwood (Apéndice III) y entonces transformando las distintas ecuaciones, que resultan de suponer en cada una un mecanismo controlante, se realizó una regresión lineal sobre cada uno de los posibles mecanismos teniendo en cuenta los datos obtenidos para la realización de este cálculo.

En el Apéndice III se dan todos los mecanismos supuestos indicando en cada caso la forma adoptada para hacer la correlación. Es necesario hacer notar al respecto que en ningún caso se tuvo en cuenta la reversibilidad de la reacción ya que al trabajar en un reactor diferencial esto no afecta en ningún caso la velocidad de reacción.

Ya habíamos descartado en el comentario sobre la influencia de cada reactante que un mecanismo de control por adsorción no podía ser el controlante ya que en general de cinéticas de orden uno o dos, mientras que en nuestro caso de orden muy próximo a cero para ambas reacciones. De cualquier forma estos casos se han considerado para demostrar la ineficiencia en la correlación.

Para descalificar un mecanismo en particular, tenemos que tener en cuenta dos factores dados en orden de importancia: el primero es la dispersión de los datos y el segundo es el valor negativo de las constantes en forma significativa.

Para evaluar el primero de los factores se tuvo en cuenta el valor de la desviación media ( $\sigma$ ) y se lo comparó con el valor medio de la variable independiente a correlacionarse ( $\bar{y}$ ).

El segundo de estos factores es bien conocido pues una constante cinética negativa o bien una constante de adsorción negativa carecen de significado físico. Sin embargo, hay que estar seguros que esa constante carece de significación en la correlación, o sea,

que su influencia no es en ningún caso marcada con respecto a las demás. Desde el punto de vista estadístico deberíamos hacer una llamada prueba de  $F$ , sin embargo bastará ver dentro de qué límites está aceptada la constante en cuestión y demostrar que su valor entre cualquiera de esos límites no afecta la correlación en sí.

Para mejor comprensión de los resultados obtenidos al efectuar la correlación de los datos conviene mucho más dividir el análisis para cada reacción.

### Reacción 1

En el Apéndice III, pueden encontrarse todos los mecanismos considerados para la reacción en cuestión y la forma como han sido correlacionados.

En la Tabla IV, resumimos los datos de los valores de las constantes para cada caso, hacemos constar asimismo el valor de  $\bar{r}$  para cada caso y lo comparamos con el valor medio de la variable dependiente  $\bar{y}$ , para tener una idea de la dispersión de la correlación. Esta Tabla corresponde a los datos obtenidos a  $110^{\circ}\text{C}$ ; a este grupo de datos los hemos llamado DATOS "0".

Los casos 1, 2 y 3, que corresponden a un control por adsorción parecen ser descartados ya que ofrecen una alta dispersión del orden del 50 y 60 %.

Lo mismo ocurre con todos los casos considerados salvo los casos 5 y 7, que corresponden a un control por reacción superficial y el 10 y 11 que corresponden a un control por desorción del éter.

Con respecto a las constantes puede verse que en los casos 5 y 7, el valor negativo de  $\alpha$  influye bastante poco sobre la correlación en general, ya que a lo sumo debe ser comparado con el valor de  $\beta_2$ , para aquel caso en que la presión parcial de agua sea muy pequeña. Asimismo vemos que el valor de  $\delta$ , no juega un papel importante si tenemos en cuenta que su eliminación (caso 7, comparado con el 5) no altera la dispersión de los datos.

Recordando el caso (5), tenemos (ver Apéndice III):

$$y = \alpha + \beta p_{A_1} + \delta p_{A_2} + \delta p_{A_3} = \frac{2}{(r_1)}^{1/2}$$

Siendo el elemento con alcohol puro entonces  $p_{A_2}$  y  $p_{A_3}$  cambian típicamente a como en cuyo caso:

$$y = \alpha + \beta p_{A_1}$$

y dándole los valores del caso vemos que aún para el caso que  $p_{A_1}$  tome un valor de 0.5,  $\alpha$  no alcanza a valer el 30 % de  $\beta p_{A_1}$ , de tal forma que para orientarnos mejor hemos retomado el caso 5 ó 7, para analizarlo con algunas suposiciones.

Recordando del Apéndice III, el caso 5, despreciando la reversibilidad de la reacción tenemos:

$$r_1 = \frac{k_1^{\#} p_{A_1}^2}{(1 + K_1 p_{A_1} + K_2 p_{A_2} + K_3 p_{A_3})^2}$$

cualdo estamos en el caso en que  $p_{A_2}$  y  $p_{A_3} = 0$ , hacemos:

$$r_1 = \frac{k_1^{\#} p_{A_1}^2}{(1 + K_1 p_{A_1})^2}$$

Pero como nuestros datos, nos demuestran que la reacción es prácticamente de orden cero, significa suponer que  $K_1 p_{A_1} \gg 1$  en cuyo caso nos queda que:

$$r_1 = k_3^{\#}$$

Al aparecer el agua como producto, esta suposición sigue siendo aún más válida ya que la constante del agua es mayor a la del éter según la Tabla IV. Podemos entonces hacer que:

$$r_1 = \frac{k_1^{\#} p_{A_1}^2}{(K_1 p_{A_1} + K_2 p_{A_2})^2}$$

de tal forma que:

$$\frac{1}{(r_1)^{1/2}} = \frac{1}{(k_1^{\#})^{1/2}} + \frac{K_2}{K_1 (k_1^{\#})^{1/2}} \frac{p_{A_2}}{p_{A_1}}$$

y por consiguiente se verifica:

$$\frac{1}{(r_1)^{1/2}} = f \left( \frac{p_{A_2}}{p_{A_1}} \right)$$

deberíamos obtener una recta, si este mecanismo fuera válido.

Al realizar estas graficaciones, nos encontramos con las figuras 18, 19 y 20 en las que vemos que solamente se cumple en un reducido ámbito de presiones parciales de agua, distinto a cada temperatura, pero si tratáramos de verlo en función del ámbito de  $(p_1/p_3)$  vemos que se mantiene dentro de un mismo valor independiente de la temperatura, siendo este valor del orden de 0.2.

Por supuesto que esto es solo una aproximación aunque, fue usada por otros autores, por ejemplo: Garra y Formi (50), pero sirve para ver graficamente que solo hay consistencia de datos en un rango limitado de  $(p/p_3)$  para el agua.

Teniendo en cuenta esto último hemos correlacionado los datos a cada temperatura dividiéndolos en dos grupos, resultando entonces 6 juegos de datos (0, 1, 2, 3, 4, 5) dos de cada temperatura y con cada uno de ellos se realizó la regresión del mecanismo 5, 10 y 11. A pesar de que sobre éstos últimos no hemos hablado, vemos que las constantes negativas, son bastantes grandes como para ser eliminadas en comparación con otras.

El resumen del resultado de estas correlaciones está dado en las Tablas V, VI, VII, VIII y IX.

En base al resultado obtenido, vemos que el mecanismo más probable es el 5 sin ninguna duda, a pesar de que permanezca una constante negativa, para el caso de 110°C, ya que ésta está afectada de un error mayor del 100 % como veremos más adelante, aunque no juega un papel importante en la regresión.

Para demostrar esto último, hemos realizado una especie de regresión no lineal, o sea, le hemos asignado el valor de 0.60 a  $\alpha$ . Los datos 1 estan acompañados por dos tablas de valores de r calculado, de donde se deduce que aún, imponiendo un valor arbitrario de  $\alpha$ , la estimación del valor de  $r_1$ , no se afecta de un error significativamente mayor que el dado por la mejor regresión lineal.

Convendría recordar lo dicho en el Apéndice IV, con respec-

to a regresiones lineales o no lineales, o sea, no es lo mismo hallar la mejor regresión de  $1/(r)^{1/2}$  que la mejor de la función  $r$  y por consiguiente no podemos afirmar que lo realizado por nosotros implica que son los mejores valores de las constantes, los obtenidos en el resumen dado al final de la sección en la Tabla X.

De cualquier forma en la Tabla de Datos 1, 3 y 5 hacemos constar el valor de  $r$  calculado, para compararlo con el experimental.

En la figura 21 se representa la curva de regresión frente a los datos experimentales en la influencia del alcohol isopropílico (para ambas reacciones). En la figura 22 se representa el mismo caso pero, para la influencia de agua en la reacción 1, tanto éste gráfico como el anterior están basados en los datos obtenidos a  $100^{\circ}\text{C}$ .

En el gráfico doble logarítmico 24 se representan los valores experimentales frente a los calculados para las tres temperaturas (90, 100 y 110) datos 1, 3 y 5.

### Reacción 2

Esta reacción ha sido analizada cuantitativamente de acuerdo a la anterior, obteniéndose por lo tanto seis juegos de datos: (0, 1, 2, 3, 4, 5).

Los mecanismos posibles para esta reacción están dados, asimismo en el Apéndice III.

Nuevamente y teniendo en cuenta que la reacción es de orden cero, suponemos que el mecanismo controlado por la adsorción del reactivo no es posible, ya que nos daría en todo el ámbito una cinética de primer orden.

Teniendo en cuenta nuevamente, que los mecanismos controladores pueden ser la reacción superficial o bien la desorción del propileno, se han tenido en cuenta solamente las ecuaciones teóricas supuesto válido el modelo de Langmuir - Hinshelwood, resultantes de suponer aquellos mecanismos controladores.

En el Apéndice III pueden verse incluso, la forma como fue-



ron correlacionados dichos datos. Por este motivo podemos pasar directamente a interpretar el resumen de los datos de correlación. Estos resúmenes están dados en las Tablas XI, XII, XIII, XIV, XV y XVI las cuales corresponden a los datos 0, 1, 2, 3, 4 y 5 respectivamente.

En esta reacción resulta más fácil decidir el mecanismo más probable debido a que, el que mejor correlaciona los datos es el 14 y además no ofrece constantes negativas para los datos 1, 3 y 5. Se trataría por consiguiente de un mecanismo controlado por la reacción superficial en dos sitios.

En la Tabla XVII, se resumen el valor de las constantes obtenidas y se encuentra evidentemente una anomalía para las constantes de absorción del agua y del alcohol. Esto es explicable si notamos que el valor  $\alpha$ , para las tres temperaturas está muy indeterminado. Si a esto le sumamos el hecho de que las experiencias no fueron diseñadas, cosa imposible de hacer teniendo en cuenta que al empezar el trabajo no conocíamos la cinética, resulta lógico suponer que la covariancia entre las constantes será muy grande y la indeterminación de una, fija el valor de la otra, con una indeterminación que dependerá de dicha covariancia. Esto está un poco aclarado en el Apéndice IV.

En las Tablas de Datos 1, 3 y 5 puede verse de cualquier forma el error cometido al usar esta correlación, con los coeficientes dados en la Tabla XVII, para estimar los valores de la velocidad de reacción.

Con respecto a los valores de las constantes del éter y del propileno, podemos decir que es lo mismo que lo dicho para el éter en la reacción 1. Dichas constantes pueden suponerse iguales a cero sin afectar el cálculo de las velocidades de reacción.

En el gráfico doble logarítmico 25 se representa los valores de  $r$  calculados frente a los experimentales, y en los gráficos 21 y 23, la influencia del alcohol isopropílico y del agua sobre la

velocidad de reacción, comparando la curva teórica sobre los puntos obtenidos por vía experimental.

## VI. C O N C L U S I O N E S

Una de las más importantes conclusiones del presente trabajo es el hecho de haberse demostrado que un modelo simple, no puede ser aplicado sobre las resinas de intercambio, debido a que este catalizador puede variar su actividad incluso con el aumento de la presión parcial de la misma sustancia.

Esta variación de la actividad puede deberse a distintos factores, cada uno de los cuales habría que comprobar en un trabajo independiente del cinético. En primer lugar puede suponerse que en los microporos del orden de 10 - 20 Å y en donde pueden alojarse grupos sulfónicos, se produzca una condensación de agua, taponando prácticamente esos centros. Este criterio ha sido sustentado por otros autores (32) al discutir sus trabajos. Si esto fuera cierto habría problemas difusionales y de taponamiento de centros activos (ya que los ubicados en los microporos estarían libres) con lo cual el problema habría que dividirlo en dos etapas. Otra posibilidad es que la isoterma de Langmuir no describa la sorción del agua en la resina, más que en un determinado rango. Este mismo está explicado en la introducción de este trabajo y mucho más extensamente en (2), demostrándose que efectivamente éste no es el mejor modelo y habría que usar una ecuación de la forma de la de BET con un valor del exponente convenientemente elegido.

En la revisión bibliográfica hemos citado varios trabajos (31) y (32) que usan el modelo de BET para producir una ecuación que correlaciona los datos y aún la obtenida, resulta válida hasta  $(p/p_0) = 0.60$  aproximadamente.

Por supuesto que todo lo dicho hasta aquí está suponiendo que sea válida una isoterma de Langmuir sin tener en cuenta las interacciones. En este respecto podemos citar el trabajo de Reed y Kamenoyev (51) que encuentran la existencia de un azeotropo sorbido similar al existente en el equilibrio líquido vapor.

Habel (35) obtiene buenos resultados al aplicar el modelo de Langmuir - Hinshelwood, sin embargo el valor máximo de  $(p/p_0)$  dado a conocer para el agua, llega hasta el valor de aproximadamente 0,30 trabajando con resinas microrreticulares. En cambio en nuestro trabajo no hemos podido correlacionar los datos con este modelo más allá del valor de presión relativa de 0.20. Esta discrepancia es muy difícil de explicar y debido al error de los datos cinéticos resultaría muy difícil de precisar. Sin embargo podría suceder que la distinta estructura del catalizador y por ser la velocidad de reacción por equivalente de ión hidrógeno mucho menor, haga imposible la comparación de los datos.

La segunda conclusión importante es la selectividad de la resina al no descomponer el éter en presencia de alcohol. Este no es un hecho muy común en los catalizadores convencionales, lo cual hace resaltar una vez más, que la resina debe ser tomada en cuenta en aquellos problemas en donde interesa la selectividad.

Además sería importante analizar un poco más las ecuaciones cinéticas obtenidas, ya que en ambas aparece que la velocidad de reacción es inversamente proporcional a la presión parcial del agua elevada a un exponente igual a dos. Esto mismo está de acuerdo con los trabajos de Metzner (31) y (32), en donde el agua era reactivo en lugar de producto. Hemos realizado algún intento en este sentido, correlacionando los datos suponiendo que la absorción del agua podía estar dada por un mecanismo de segundo orden  $(\frac{1}{p_0 p})^2$ , sin embargo no se ha conseguido distinguirlo de los datos por el modelo más sencillo explicado en el Apéndice III. Esto seguramente se debe a que el error de las correlaciones ya viene dado por el error de la medida de la cinética. Por consiguiente para analizar los datos de esta forma y distinguir entre estos mecanismos habría que disminuir el error de la medida de la velocidad de reacción (por ejemplo trabajando con un cromatógrafo al pie del aparato y evitar la condensación).

Otro hecho interesante es la aparición de la reacción de deshidratación a propileno, la cual no ocurre con los catalizadores inorgánicos (Alúmina, etc) por debajo de los  $150^{\circ}\text{C}$ , lo que habla a las claras sobre la actividad catalítica de la resina frente a las reacciones de la catálisis ácido - base.

En base a estas conclusiones, creemos que sería muy interesante intensificar el estudio sobre este tipo de catalizadores, especialmente en el campo físico (medidas de sorción, pruebas de condensación de vapores, medidas de difusividad efectiva, etc)

Con respecto a los resultados obtenidos, nos podemos considerar satisfechos teniendo en cuenta que los errores de medición de las velocidades de la segunda reacción eran relativamente grandes.

VII. A P E N D I C E

APENDICE I

Reactor Diferencial

En el caso de tratarse de un reactor continuo catalítico de lecho fijo en estado estacionario, la ecuación diferencial para el consumo de un componente, está dada por:

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

donde  $F$  es el flujo molar total y  $x$  es la conversión referida al número de moles totales. La masa de catalizador está simbolizada por  $W$  y por consiguiente la velocidad de reacción deberá referirse a la unidad de masa de catalizador.

En la ecuación 1, hemos despreciado efectos difusionales ya sea en sentido radial o bien en el sentido longitudinal. Su consideración nos elevaría a un análisis muy extenso, pero si suponemos que a la salida del reactor no se alcanzan conversiones mayores del 15 %, se puede asegurar que estos efectos son despreciables.

El problema siempre se plantea en términos tales que no se conoce la funcionalidad de  $r$  con las concentraciones de reactivos y productos. Más aún, si pretendemos que  $r$  sea una función de las concentraciones de reactivos y productos medias de la corriente en cualquier punto del reactor, entonces  $r$  puede llegar a ser una función compleja en la que aparecerán las difusividades tanto en la fase gaseosa, como en la fase sólida además de las variables anteriormente citadas.

Por consiguiente podremos hacer:

$$r = f(a_1, b_1, c_1, \dots, D, D_{eff}) \quad (2)$$

Lo que se pretende hacer al trabajar con reactor diferencial es simplificar el cálculo de  $r$ , en la ecuación (1), de tal forma que resulte, para un reactor isotérmico:

$$r = \frac{F}{W} \Delta x \quad (3)$$

donde  $\Delta x$ , será la conversión real en el reactor.

Ahora bien la ecuación (3), nos dará un valor de  $r$  medio que no corresponderá ni al valor de entrada al reactor, ni el valor de salida. Estos valores de  $r$  serán tanto más distintos cuanto mayor sea  $\Delta x$  y cuanto mayor sea la influencia de los productos formados sobre la velocidad de reacción.

Supongamos por ahora que estamos en ausencia de cualquier fenómeno difusional, de tal forma que la velocidad de reacción en el reactor será una función solamente de la composición de la alimentación y de la conversión en el punto en el cual estamos considerando la velocidad de reacción.

$$\text{O sea:} \quad r = G'(a_0, b_0, x) \quad (4)$$

al escribir (4) damos por sentado que conocemos la estequiometría de la reacción.

El problema viene ahora dado por lo siguiente: ¿qué concentración deberíamos tomar como media de acuerdo con la ecuación (4), si suponemos que  $r$  puede calcularse por la (3)? La teoría del reactor diferencial, sin ningún fundamento, dice que puede tomarse la media aritmética de las concentraciones entre la entrada y salida. Esto implica que si se conociera la forma de  $G'$  de la (4) y se calculara el valor de  $r$  medio entre entrada y salida del reactor de acuerdo con:

$$r = \frac{\int_{x_0}^{x_3} G'(a_0, b_0, x) dx}{\int_{x_0}^{x_3} dx} \quad (5)$$

si el valor resultante de la ecuación (5), se lo compara con el obtenido de calcular  $r$  de acuerdo con la (4) usando los valores medios de las concentraciones estos deberían coincidir. Puesto que en la práctica esto no se puede hacer directamente debido a que el objeto de los trabajos en general es determinar la cinética, habría que suponer que es válido el tratamiento diferencial; determinar con esto  $G'$  y luego volver a calcular mediante la (5) si el tratamiento diferencial es correcto.

Haymo (43), determinó que para reacciones de 1°, 2°, y 3° orden no se comete un error apreciable en suponer tratamiento diferencial de los datos, hasta conversiones superiores al 20 %.

Con respecto a los problemas difusionales que habíamos supuesto despreciables, hay varias formas de computarlos. En primer lugar convendría dividirlos en dos partes, o sea, aquellos que podríamos llamar externos a la superficie catalítica y los internos a la misma. Los primeros tienen en cuenta entonces, la difusión de las especies químicas a través del film gaseoso que rodea a las partículas. El espesor de la película es difícil de evaluar en las condiciones de flujo de un reactor. Debido a esta situación hay correlaciones que estiman el valor del coeficiente de transferencia en la fase gaseosa.

Smith (44), en su libro da un método para evaluar el valor del gradiente de concentraciones en la película gaseosa.

Podemos hacer un tratamiento sencillo en este sentido, suponiendo que a través de una distancia L comprendida entre la fase gaseosa y la superficie del catalizador se producirá la caída de concentración.

En estado estacionario, se debe cumplir que la velocidad de desaparición o aparición de una sustancia debe ser igual a la velocidad de difusión, o sea que:

$$r = -D S_0 \frac{dC}{dL} \quad (6)$$

donde  $S_0$  es la superficie específica externa de una partícula de catalizador y  $D$  es la difusividad de la especie que está difundiendo, en función de la fracción molar  $y$ .

$$r = -D S_0 C \frac{dy}{dL} \quad (7)$$

$$r = -D S_0 \frac{P}{RT} \frac{dy}{dL} \quad (8)$$

Integrando la ecuación (8) entre 0 y L tenemos que:

$$y_L = y_0 - \frac{1}{S_0} r \frac{RT}{P} \frac{L}{D} \quad (9)$$



$$y_0 - y_L = \frac{r}{3} \frac{RT}{P} \frac{1}{D} \quad (10)$$

En el caso de tratarse de partículas esféricas de diámetro  $d_p$ , la superficie específica externa puede ser calculada fácilmente o sea que:

$$S_0 = \frac{\pi d_p^2 S}{\pi S d_p^3 \rho_s} = \frac{S}{\rho_s d_p} \quad (11)$$

de tal forma que la ecuación (10) queda:

$$y_0 - y_L = \frac{r}{3} \rho_s d_p \frac{RT}{P} \frac{L}{D} \quad (12)$$

a partir de la ecuación (12) se podrá por consiguiente calcular la diferencia de concentraciones entre la fase gaseosa y la superficie del catalizador, supuesto que es esférico; en caso de no serlo, puede corregirse la ecuación (12) con el factor de forma.

El valor de L no puede ser mayor en ningún caso que el radio de una partícula, o sea, que a lo sumo L puede ser menor y por consiguiente suponer que L es igual a la mitad del diámetro de partícula, es un límite superior de confianza o sea que:

$$y_0 - y_L \approx \frac{r}{12} \rho_s (d_p)^2 \frac{RT}{P} \frac{1}{D} \quad (13)$$

Con respecto a los problemas difusionales internos, como se sabe habría que conocer el factor de efectividad para la cinética dada y conocida la difusividad efectiva ( $D_{eff}$ ), calcular entonces el valor del factor de efectividad, si este es igual a uno, con un error del 5 % se puede concluir que la difusión interna no juega un papel importante.

En el libro de Batterfield y Sherwood (45) puede encontrarse un extenso resumen sobre cálculos de factor de efectividad. Weisz y Prater (46) presentan como criterio de factor de efectividad igual a uno para reacciones de primer orden:

$$\frac{c_p^2}{4 D_{eff} S} \frac{1}{3} r \rho_s \leq 1 \quad (14)$$

aunque este criterio sea rigurosamente válido para reacciones de primer orden, resulta factible de ser usado para cualquier orden si lo que se pretende es determinar si habrá o no, aporte significativo

de la difusión a la fase interna.

En realidad el dato de difusividad efectiva no se conoce pero resulta bastante difícil que este valor sea 100 veces menor que el de la fase correspondiente que esta en contacto con el solido. Por consiguiente puede usarse la ecuación (14) con estos límites de confianza para estimar si es necesario o no, tener en cuenta problemas difusionales internos.

Además, como se sabe, una coparticipación del control difusional, daría como resultado una energía de activación enmascarada por este fenómeno. Sin embargo este criterio es bastante difícil de usar debido a que la energía de activación no es dato fácil de comparar con diversos catalizadores y por otro lado habría que trabajar en un rango amplio de temperaturas para demostrar la validez de que se trate de un control químico.

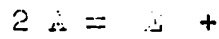
#### APENDICE II

En este apéndice se trata de dar el resumen de los datos termodinámicos más importantes, de las dos reacciones en juego.

Todos los datos que figuran en las tablas, dados a 25°C, fueron obtenidos de las tablas de la referencia (56), o bien estimados por contribución de grupos de acuerdo también a (56).

Resumen de Datos y Cálculos

Reacción 1



	$\Delta H_f^\circ$ (Kcal/mol)	$\Delta S_f^\circ$ ( $\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}}$ )	a	$C_p$ (cal/ $^\circ\text{K}$ mol)	
				$b \times 10^4$	$c \times 10^5$
Alcohol	-54,15	13,02	5,15	6,374	-2,450
Ester	-72,60	105,64	5,80	11,328	-3,955
Agua	<u>-57,798</u>	<u>45,105</u>	<u>7,70</u>	<u>0,450</u>	<u>+2,520</u>
$\Delta H_R^\circ =$	-2,100	$\Delta S_R^\circ = 2,726$	$\Delta a = 3,20$	$\Delta b = -1,450$	$\Delta c = 3,455$

$$\Delta \ln K = -\frac{I_1}{T} + (I_2 - \Delta a) + \Delta a \ln T + \frac{\Delta b T}{2} + \frac{\Delta c T}{3}$$

$$I_1 = (\Delta H_R^\circ)_T - \Delta a T - (1/2)\Delta b T^2 - (1/3)\Delta c T^3$$

$$I_2 = (\Delta S_R^\circ)_T - \Delta a \ln T - \Delta b T - (1/2)\Delta c T^2$$

$$\Delta a T = 953,50$$

$$\Delta a \ln T = 11,1954$$

$$(1/2)\Delta b T^2 = -640,24$$

$$\Delta b T = 4,7303$$

$$(1/2)\Delta c T^2 = 1,554$$

$$(1/3)\Delta c T^3 = 304,771$$

$$I_1 = -2710,13$$

$$I_2 = -12,2526$$

T ( $^\circ\text{C}$ )	T ( $^\circ\text{K}$ )	$\log K$	K
90	363	1,9664	92,55
100	373	1,9456	70,00
110	383	1,9136	55,31

Resumen de Datos

Reacción 2

$$= I^2 +$$

	$\Delta H_f^\circ$	$\Delta S_f^\circ$		$\text{bx}10^2$	$\text{cx}10^1$	$\text{dx}10^0$
Alcohol	-52,40	73,40	0,7936	0,502	-5,016	11,56
Propileno	4,10	53,00	0,753	5,691	-2,010	5,730
Agua	<u>-57,00</u>	<u>45,105</u>	<u>7,70</u>	<u>0,046</u>	<u>0,2521</u>	<u>-0,6587</u>
	9,49	35,505	7,6594	-2,765	2,3901	-6,5507

$$I_H = \Delta H_f^\circ - \Delta cT - (1/2)\Delta bT^2 - (1/3)\Delta cT^3 - (1/4)\Delta dT^4$$

$$I_S = \Delta S_f^\circ - \Delta a \ln T - \Delta bT - (1/2)\Delta cT^2 - \Delta(1/3) cT^3$$

$$\ln K = - \frac{I_H}{RT} + \Delta a \ln T + \frac{\Delta b}{2} T + \frac{\Delta c}{3} T^2 + \frac{\Delta d}{12} T^3 + (I_S - \Delta c)$$

$$\Delta cT = 2282,50$$

$$\Delta a \ln T = 43,590$$

$$\Delta bT = -9,240$$

$$(1/2)\Delta T^2 = 1.227,56$$

$$(1/2)\Delta cT^2 = 0.1087$$

$$(1/3)\Delta cT^3 = 201,02$$

$$(1/3)\Delta cT^3 = -0,0568$$

$$(1/4)\Delta dT^4 = -12,192$$

$$I_H = 9.3650.04$$

$$I_S = 0.1081$$

$$\log K (353) = 2.501$$

$$K = 316$$

Este valor de la constante de equilibrio puede ser verificado. Los obtenidos de (50).

$$\Delta_{25}^{\circ} G (\text{Reacción}) = -1.471,1 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} = -RT \ln K$$

de donde se deduce que  $K \approx 12,20$ ; calculando por la fórmula anterior resulta un valor de 9,20 (a 25°C).

Aplicando nuevamente que:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\log \frac{K_1}{K_2} = - \frac{\Delta H^\circ}{4,575} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) = -1,25$$

$$\text{de donde } 2 \approx 1 = 16,0 \approx 12,20 \approx 16,0 \approx 195$$

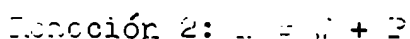
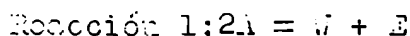
APÉNDICE III

El objeto de este apéndice es sencillamente enumerar los mecanismos posibles resultantes de las dos ecuaciones puestas en juego, supuesto que sea válido el modelo de Langmuir - Hinshelwood.

Estos modelos han sido extensamente explicados en la bibliografía y como se sabe su rango de aplicación está limitado en la suposición de que todas las sustancias que intervienen en la reacción tengan una isoterma de adsorción del tipo de Langmuir. En general para la mayoría de las sustancias, dicha isoterma se cumple en un rango muy limitado de  $(p/p_0)$ .

Debido a que este modelo ha sido extensamente usado en la bibliografía, vamos a dar las citas bibliográficas que estimamos más importantes y a continuación la tabla de todos los casos posibles reducidos.

Los creadores de este modelo fueron Hougen y Watson (58) y la forma de obtener estas ecuaciones y las suposiciones que las mismas implican, pueden encontrarse muy bien explicadas en su libro (57)



CASOS 1

Caso 1:

Control por adsorción de A:  $A + s = As$   
 Reacción superficial:  $As + As = Es + ws$

$$r = \frac{k_A^+ (p_A - (p_W p_E / K)^{1/2})}{(1 + K_A p_A + K_E p_E + K_W (p_W p_E / K)^{1/2})}$$

$$\frac{p}{r} = \alpha + \beta p_A + \delta p_E + \delta (p_W p_E)^{1/2}$$

Caso 2:

Control por adsorción de A:  $A + s = As$   
 Reacción superficial:  $As + As = E + As + s$

$$r = \frac{k_A^+ (p_A - (p_W p_E / K)^{1/2})}{(1 + K_A p_A + K_E (p_W p_E / K)^{1/2})}$$

$$\frac{p_A}{r} = \alpha + \beta p_{A_2} + \gamma (p_{A_2} p_E)^{1/2}$$

Caso 3:

Control por adsorción de A:  $A + s = As$

Reacción superficial:  $As + A = E + As$

$$r = \frac{k_A^* (p_{A_2} - (p_{A_2} p_E / p_A) / K)}{(1 + K_A p_{A_2} + \frac{K_A}{K} \frac{p_{A_2} p_E}{p_A})}$$

$$\frac{p_A}{r} = \alpha + \beta p_{A_2} + \gamma \left( \frac{p_{A_2} p_E}{p_A} \right)$$

Caso 4:

Control por adsorción de A:  $A + s = As$

Reacción superficial:  $As + A + s = Es + As$

$$r = \frac{k_A^* (p_{A_2} - \frac{p_{A_2} p_E}{p_A} / K)}{(1 + K_A p_{A_2} + K_E p_E + (p_{A_2} p_E / p_A) \frac{K_A}{K})}$$

$$\frac{p_A}{r} = \alpha + \beta p_{A_2} + \gamma p_E + \delta (p_{A_2} p_E / p_A)$$

Caso 5:

Control por reacción superficial:  $As + As = Es + Es$

$$r = \frac{k_A^* K_A^2 (p_{A_2}^2 - p_{A_2} p_E / K)}{(1 + K_A p_{A_2} + K_E p_E)^2}$$

$$\frac{p_A}{(r)^{1/2}} = \alpha + \beta p_{A_2} + \gamma p_{A_2} + \delta p_E$$

Caso 6:

Control por reacción superficial:  $As + A = E + As$

$$r = \frac{k_A^* K_A (p_{A_2}^2 - p_{A_2} p_E / K)}{(1 + K_A p_{A_2} + K_E p_E)}$$

$$\frac{p_A^2}{r} = \alpha + \beta p_{A_2} + \gamma p_E$$

Caso 7:

Control por reacción superficial:  $As + As = Es + E + s$

$$r = \frac{k_A^* K_A^2 (p_{A_2}^2 - p_{A_2} p_E / K)}{(1 + K_A p_{A_2} + K_E p_E)^2}$$

$$\frac{p_A}{(r)^{1/2}} = \alpha + \beta p_{A_2} + \gamma p_E$$

Caso 5 (b):

Control por distribución superficial:  $Ac + A + s = Ac + KBe$

$$r = \frac{K^* K \left( \frac{D^2}{P_A} - \frac{D_A^2}{P_A} \right)}{(1 + K_A P_A + K_E P_E + K_B P_B)^2}$$

$$\left( \frac{D^2}{P_A} \right) \frac{1}{r} = \alpha + \beta P_B + \gamma P + \delta P_E$$

Para ello se realiza la siguiente ecuación (5), obteniendo la definición de los coef.  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ .

Caso 8:

Control por distribución de agua:  $W_e = W + s$

distribución superficial:  $Ac + As = Ec + W_e \quad Ec + E + s =$

$$= \frac{K^* K \left( \frac{D^2}{P_A} - \frac{D_A^2}{P_A} \right) - \frac{D_W}{K}}{(1 + K_A P_A + K_E P_E + K_N \left( \frac{D^2}{P_E} \right))}$$

$$\left( \frac{D^2}{P_A} \right) \frac{1}{r} = \alpha + \beta P_A + \gamma \frac{D_A^2}{P_E}$$

Caso 9:

Control por distribución de agua:  $W_e = W + s$

distribución superficial:  $Ac + As = Ec + W_e \quad Ac + A + s =$

$$= \frac{K^* K \left( \frac{D^2}{P_E} - \frac{D_W}{K} \right)}{(1 + K_A P_A + K_N \left( \frac{D_A^2}{P_E} \right))}$$

$$\left( \frac{D^2}{P_E} \right) \frac{1}{r} = \alpha + \beta P_E + \gamma \frac{D_A^2}{P_E}$$

Caso 10:

Distribución de éter:  $E_s = E + s$

distribución superficial:  $\begin{cases} A: & Ac = W_e + E_s \\ A: & A + s = W_e + E_s \end{cases}$

$$r = \frac{K^* K \left( \frac{D^2}{P_A} - \frac{D_A^2}{P_A} \right)}{(1 + K_A P_A + K_W P_W + K_E \left( \frac{D_A^2}{P_W} \right))}$$

$$\left( \frac{D^2}{P_A} \right) \frac{1}{r} = \alpha + \beta P_A + \gamma P_W + \delta \left( \frac{D_A^2}{P_W} \right)$$

(\*)

$$\frac{1}{r} = \alpha \frac{D_W}{P_A^2} + \beta \frac{D_W}{P_A} + \gamma \frac{D_W^2}{P_A^2} + \delta$$

Caso 11:

Desorción de éter:  $Es = E + s$

Reacción superficial:  $As + A = Es + W$   
 $As + As = Es + W + s$

$$r = \frac{k_s^* K (p_A^2/p_W - p_E/K)}{(1 + K_A p_A + K_E K_E p_A^2/p_W)}$$

$$\frac{p_A^2}{p_W} \frac{1}{r} = \alpha + \beta p_A + \gamma \frac{p_A^2}{p_W}$$

Caso 17:

-s es un caso particular del (5), suponiendo que 1 es despreciable en el denominador frente a  $(K_A p_A + K_E p_W)$ .

$$r \approx \frac{k_s^* K_A^2 (p_A^2 - p_E p_W/K)}{(K_A p_A + K_E p_W + K_E p_E)^2}$$

$$\frac{1}{(r)}^{1/2} = \alpha + \beta \frac{p_W}{p_A} + \gamma \frac{p_E}{p_A}$$

REACCION 2

Caso 12:

Control por adsorción de A:  $A + s = As$

Reacción superficial:

$$r = \frac{k_s^* (p_A - \frac{K_A p_A p_P}{K})}{(1 + K_W p_W + K_E p_E + \frac{K_A}{K} p_W p_P)}$$

$$\frac{p_A}{r} = \alpha + \beta p_W + \gamma p_E + \delta p_W p_P$$

Caso 13:

Control por reacción superficial:  $As = Es + P$

$$r = \frac{k_s^* K_A (p_A - p_P p_W/K)}{(1 + K_A p_A + K_W p_W + K_E p_E)}$$

$$\frac{p_A}{r} = \alpha + \beta p_W + \gamma p_W + \delta p_E$$

Caso 14:

Control por reacción superficial:  $As + s = Es + Ps$

$$r = \frac{k_s^* K_A (p_A - p_P p_W/K)}{(1 + K_A p_A + K_W p_W + K_E p_E + K_P p_P)^2}$$



$$\left(\frac{p_A}{P}\right)^{1/2} = \alpha + \beta p_{A_1} + \gamma p_{A_2} + \delta p_{A_3} + \varepsilon p_{A_4}$$

Caso 15:

Control por desorción de agua:  $U_s = U + c$

Adsorción superficial:  $U_s = W_s + P$

$$r = \frac{k^* K \left(\frac{p_A}{P} - \frac{p_A}{P}\right)}{(1 + K_A p_{A_1} + K_B p_{A_2} + K C K_W \frac{p_A}{P})}$$

$$\left(\frac{1}{r}\right) \frac{p_A}{P} = \alpha + \beta p_{A_1} + \gamma p_{A_2} + \delta \left(\frac{p_A}{P}\right)$$

Caso 16:

Control por desorción de propileno:  $P_s = P + c$

Adsorción superficial:  $U_s = P_s + W$

$$r = \frac{k^* K \left(\frac{p_A}{P} - \frac{p_P}{P}\right)}{(1 + K_A p_{A_1} + K_B p_{A_2} + K C K_P \frac{p_A}{P})}$$

$$\left(\frac{p_A}{P}\right) \frac{1}{r} = \alpha + \beta p_{A_1} + \gamma p_{A_2} + \delta \frac{p_A}{P}$$

Caso 16 (1):

El mismo que el anterior pero con  $U + c = U_s + P_s$

$$r = \frac{k^* K \left(\frac{p_A}{P} - \frac{p_P}{P}\right)}{(1 + K_A p_{A_1} + K_B p_{A_2} + K C K_P \left(\frac{p_A}{P}\right))}$$

$$\left(\frac{p_A}{P}\right) \frac{1}{r} = \alpha + \beta p_{A_1} + \gamma p_{A_2} + \delta \left(\frac{p_A}{P}\right)$$

$$\frac{1}{r} = \alpha + \beta \frac{p_W}{P_A} + \gamma p_W + \delta \frac{p_A^2}{P_A^2}$$

#### APÉNDICE IV

En este apéndice va a ser a tratar de analizar la forma en la cual fueron correlacionados los datos en este trabajo.

Nuestro problema en general consiste en que dada una función que liga  $r$  (velocidad de reacción) con las presiones parciales de componentes de un sistema de reacción, se trata de hallar los mejores valores de las constantes cinéticas o bien de adsorción.

La forma de las ecuaciones se ha visto en el apéndice III, por consiguiente nosotros podemos simbolizar dichas ecuaciones mediante:

$$r = f(p_1, p_2) \quad (1)$$

las cuales son transformadas (ver apéndice III) a ecuaciones lineales por combinación de variables independientes entre si, y/o de variables independientes con dependiente a la forma

$$y = f'(x_1, \alpha_1) \quad (2)$$

donde a su vez las  $\alpha_1$ , son combinaciones de los coeficientes que aparecen en la (1).

El criterio seguido de la ecuación (2) en adelante, es el ya muy conocido método de los cuadrados mínimos para determinar los mejores valores de las constantes  $\alpha_1$ . No queremos tratar aquí en profundidad este método, debido a que es muy conocido y está muy bien tratado en la mayoría de los libros de Estadística y Diseño de Experimentos. Nosotros nos hemos basado en el libro de Bennett y Franklin (52).

Sin embargo es nuestro propósito hacer notar las discrepancias y el error cometido al linearizar las ecuaciones propuestas en el apéndice III, para determinar el mejor valor de las constantes que aparecen en dichas ecuaciones por un lado, y el porqué de la indeterminación de los valores de las mismas, lo cual en general llama la atención.

La bibliografía no es muy rica en este análisis, pero en los últimos años han sido publicados dos artículos que se refieren exclusivamente a este problema debidos al mismo autor Watson en con-

pañía de otros investigadores (53) y (54).

El método de cuadrados mínimos, en general minimiza la sumatoria de errores elevados al cuadrado, definiendo por error a la diferencia entre valor calculado y valor experimental o sea tomando la (2) como base:

$$\sum_{i=1}^n (\bar{y} - y_i)^2 \text{ mín} \quad (3)$$

en base a la condición de la ecuación (3) podemos obtener los mejores valores de  $\alpha_i$ , derivando la ecuación (3) con respecto a cada constante y resolviendo finalmente el sistema de ecuaciones que nos queda. Esto suele darse en forma abreviada usando la notación matricial o sea que:

$$[\alpha] = ([X'] [X])^{-1} [X'] [Y]$$

donde los símbolos entre corchetes significan las matrices.

Hasta aquí el problema resulta ser sencillo. Complicando un poco más las cosas podemos calcular la desviación de cada constante y podemos calcular la covariancia de las mismas, etc. Sin embargo lo más importante a notar es lo siguiente: de esta forma no estamos minimizando la sumatoria de las velocidades de reacción y menos aún estamos hallando los mejores valores de las constantes  $k_i$ , sino de las  $\alpha_i$ . En otras palabras no es lo mismo hallar la sumatoria de cuadrados mínimos de  $(\bar{r} - r_i)^2$  que hallar la sumatoria mínima de:

$$((\bar{r})^{-1/2} - (r_i)^{-1/2})^2$$

y por consiguiente las constantes que satisfacen a ambas ecuaciones no tienen necesariamente por qué coincidir.

Una gran cantidad de ejemplos reflejando estas situaciones se dan en la referencia (53), en donde hasta algunos mecanismos que habían sido rechazados por tener constantes negativas, se muestran posibles. Aún en el caso en que las constantes calculadas por una regresión no lineal (esto es directamente sobre  $r_i$ ) resulten levemente parecidas a las calculadas por vía regresión lineal (combinaciones de  $r$ ) de cualquier forma se reduce la variancia global ya que disminuye el valor de la sumatoria de los errores al cuadrado.

A pesar de resultar esta situación muy interesante, es muy difícil de llevar a la práctica debido al enorme tiempo que se tarda para realizar la regresión no lineal. Por otro lado sería impracticable si lo que se desea es buscar el mecanismo más probable. En la referencia (53) se dan muchos métodos y se aclaran quizás un poco más a manera de ejemplo los conceptos acá vertidos.

Hasta aquí hemos explicado un posible error de correlación de nuestros datos, que a nuestro juicio no es sin embargo el más importante.

En general los investigadores al estudiar la cinética en un sistema catalítico no realizan un diseño de experiencias, debido a que no se conoce dicha cinética (54) y finalmente estos datos son interpretados a través de un mecanismo de Langmuir - Hinshelwood.

La naturaleza de las regiones de confianza comúnmente asociadas con los parámetros estimados a partir de estos modelos no es enteramente apreciada. En la referencia (54) se encuentra dibujada en un hiperplano esa región demostrándose cuán amplia puede ser.

A modo de ejemplo usen un trabajo realizado por Peters (55) en el cual estudian la hidrogenación del óxido nitroso y las constantes que se obtienen aún por una regresión no lineal son:

$$k = 2,9 \times 10^{-4} \pm 0,92 \times 10^{-4} \quad (\text{gmol/min. g. cat})$$

$$K_A = 38,0 \pm 24,9 \quad (\text{atm}^{-1})$$

$$K_B = 38,0 \pm 25,1 \quad (\text{atm}^{-1})$$

aunque los datos de velocidad de reacción estén dados con un error medio del orden del 10 %, comparado con la recta de regresión. Esto se atribuye según los autores del trabajo antes mencionado (55) a la gran covariancia o bien falta de ortogonalidad de las experiencias al variar una por vez las variables independientes. Esto significa que si en cualquiera de las ecuaciones que uno elige toma un valor cualquiera de una de las constantes, las otras automáticamente tomarán los valores respectivos necesarios para ajustar los datos.

Ahora bien resulta bastante evidente de este artículo la

imposibilidad de realizar un diseño de experiencias sin conocer la cinética con por lo menos una grosera estimación de las constantes que intervienen en la ecuación,

El camino pues, sería el siguiente: 1) realizar un estudio según los lineamientos del presente trabajo, 2) averiguada la etapa controladora, hacer un diseño de experiencias y calcular los coeficientes por una regresión no lineal sobre las mismas.

VIII. N O M E N S L A T U R A

a	coeficiente de calor específico	(cal/grmol °F)
a <sub>i</sub>	fracción molar del componente i	-
a <sub>c</sub>	fracción molar del componente i en el catalizador	-
b	coeficiente de calor específico	(cal/grmol(°Z) <sup>2</sup> )
b <sub>i</sub>	fracción molar del componente i	-
b <sub>c</sub>	fracción molar del componente i en el catalizador	-
c	coeficiente de calor específico	(cal/grmol(°K) <sup>3</sup> )
C	concentración de un componente	(grmol/cm <sup>3</sup> )
c <sub>i</sub>	fracción molar del componente i	-
c <sub>p</sub>	calor específico	(cal/grmol °Z)
d	coeficiente de calor específico	(cal/grmol(°Z) <sup>4</sup> )
d <sub>p</sub>	diámetro de partícula	(cm)
D	difusividad	(cm <sup>2</sup> /seg)
D <sub>eff</sub>	difusividad efectiva	(cm <sup>2</sup> /seg)
E	energía de activación	(Kcal/grmol)
F	caudal	(grmol/h)
f y f'	funciones	-
ΔG <sup>o</sup> <sub>R</sub>	energía libre de reacción a 25°C	(Kcal/grmol)
G y G'	funciones	-
H <sub>i</sub>	entalpía	(Kcal/grmol)
ΔH <sup>o</sup> <sub>R</sub>	entalpía de reacción	(Kcal/grmol)
ΔH <sup>o</sup> <sub>f</sub>	entalpía de formación	(Kcal/grmol)
I <sub>1</sub>	constante de integración	(Kcal/grmol)
I <sub>2</sub>	constante de integración	(Kcal/grmol)
k <sub>eff</sub>	conductividad térmica efectiva	(cal/°Cseg cm)
k <sup>≡</sup>	constante cinética específica de reacción superficial, adsorción o desorción	(grmol/h (cat))
K	constante de equilibrio, o constante de adsorción	(at <sup>-1</sup> )

$L$	espesor del fluido a través del cual se realiza la difusión	(cm.)
$m_{A0}$	masa de alcohol cargada en el segundo condensador	(g)
	masa de catalizador seco	(g)
$n_p$	número de moles de propileno	(-)
$p$	presión parcial	(at)
$P$	presión total	(at)
$P_{A1}$	peso molecular del componente A	(g/gmol)
	velocidad de reacción	(gmol/h cat)
	constante universal de los gases	(cm <sup>3</sup> at/°K gmol)
		(cal/°K gmol)
$S_0$	superficie específica externa del catalizador	(cm <sup>2</sup> /g)
$\Delta S_f^\circ$	entropía de formación a 25°C	(cal/°K gmol)
$\Delta S_r^\circ$	entropía de reacción a 25°C	(cal/°K gmol)
$T$	temperatura	(°K) o (°C)
	concentración de un componente en el líquido	(gmol/gmol)
	conversión	(-)
$y_{01}$	fracción molar de alcohol en la fase gaseosa	(-)
$y$	termino dependiente de la correlación	(≠)
$\bar{y}$	valor medio de $y$	(≠)
$\bar{\bar{y}}$	valor de $y$ calculado por la regresión	(≠)
$k_1, k_2$	constantes de regresión	(≠)
$\sigma^2$	variancia del sistema	(≠)
$V$	número de grados de libertad del sistema	(-)
$\rho$	densidad	(g/cm <sup>3</sup> )
$\rho_s$	densidad aparente del sólido	(g/cm <sup>3</sup> )

Subíndices

- A      referido al alcohol
- E      referido al éter
- P      referido al propileno
- P(I)    referido al propileno en el primer condensador
- P(II)    referido al propileno en el segundo condensador
- $N_2$      referido al nitrógeno
- L      referido al líquido alimentado
- referido a la reacción superficial
- referido al agua
- $W_0$      referido al agua alimentada
- $W_g$      referido al agua de salida
- 1      referido a la reacción 1
- 2      referido a la reacción 2
- ≠(pueden tener distintas unidades)



IX. BIBLIOGRAFIA

1. HELFFERICH F., Anvov. Chem. 55 241 (1956)
2. HELFFERICH F., Ion Exchange (519 - 549) Mc. Graw Hill Book
3. KILBISIAN T. R. B., Ind. Chemist. 36 3 (1950)
4. MULLER G., Chem. Tech. (Berlin) 11 19 (1959)
5. GLENAT R., Chimie & Industrie 75 292 (1956)
6. BRET F. H., ed. "Catalysis" Vol. 7, pag. 93 - 182 (1960)
7. GARAGE M. D., J. Appl. Poly. Sci. 8 1305 (1964)
8. MAROS L. K. y otros, Makromol. Chem. 78 224 (1964)
9. TSVETKOV G. I., Proc. Acad. Sci. USSR 157 1171 (1964)
10. VAN DIELE R. E., U.S. Patent 3.116.346 (Dec. 31, 1963)
11. BONTNICK K. I., U.S. Patent 3.037.052 (May 29, 1962)
12. FELLY M. E., U.S. Patent 3.046.278 (July 1, 1962)
13. FULLER R. W., J. Org. Chem. 27 4115 (1962)
14. SHINO H. y WAKAMATSU S., J. Org. Chem. 28 504 (1963)
15. SIROTA A. G. y PARILOKOV L. Y., USSR Patent 154.403
16. BAFNA S. C. y BHALL V. K., J. Phys. Chem. 63 1971 (1959)
17. ANSTIGLI P. y LINDARDE G., Compt. Rend. 248 254 (1959)
18. CHEN C. S. H., J. Org. Chem. 27 1920 (1962)
19. BOLDON P. D. y HENSHALL F., J. Chem. Soc. 3369 (1962)
20. BRIGHT O. y otros, J. Org. Chem. 30 (4) 1301 (1965)
21. MAL'EV V. K. y otros, USSR Patent 170.942 (1965)
22. NIPANITA S. y SUGIHARA H., Science and Ind. (Japan) 27 316 - 23  
(1953) (JA 42 - 12751)
23. DIAMON S., Fiat Report P.B. 356 Office of Technical Services,  
Dept. of Commerce, Washington, 1947
24. MYERS F. I., Fiat Report P.B. 42 302, Office of Technical Servi-  
ces, Dept. of Commerce, Washington 1947
25. MANN R., Ind. Eng. Chem. 52 267 (1960)
26. LEVENSHE G. L. y GRAIG A. H., Ind. Eng. Chem. 40 96 (1948)
27. REED L. H., MENZEL L. A. y O'HARA I. B., Ind. Eng. Chem. 42 205

(1956)

28. LINDLEY H. I., Ph. D. Dissertation, University of Washington (1955)
29. LINDLEY H. I. y LEZNER M. B., Ind. Eng. Chem. 49 630 (1957)
30. LINDLEY H. I. y WHITE L., Symposium Series Reaction Kinetics 40  
59 (1952) (LITON)
31. LINDLEY H. I. y LEZNER M. B., I.I.Ch.E.J. 5 496 (1959)
32. LINDLEY H. I., WILKINSON G. K. y LINDLEY H. I., II Congr. Cat.  
735 (1961)
33. LINDLEY H. I. y otros, Ind. Eng. Chem. 53 209 (1961)
34. LINDLEY H. I. y otros, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 1 295 (1962)
35. LINDLEY H. I. y CHILTON L. H., I.I.Ch.E.J. 6 521 (1962)
36. LINDLEY H. I., Kinética y Cataliz 5 927 (1964)
37. LINDLEY H. I. y otros, J. of Catalysis 3 25 (1964)
38. LINDLEY H. I. y otros, Ind. Eng. Chem. Fundamentals 4 315 (1965)
39. LINDLEY H. I. y otros, J. Am. Chem. Soc. 84 305 (1962)
40. LINDLEY H. I. y otros, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 1 140 (1962)
41. ZUCKERMAN L., tesis F. G. E. y F. 1964
42. LINDLEY H. I., J. Am. Chem. Soc. 76 5167 - 8 (1954)
43. LINDLEY H. I., tesis F. G. E. y F. 1956
44. LINDLEY H. I., Chemical Engineering Kinetics Mc. Graw Hill Edg.  
236
45. LINDLEY H. I. y LINDLEY H. I., "The Role of Diffusion in Catalysis" 1955
46. LINDLEY H. I. y LINDLEY H. I., Advanced in Catalysis
47. LINDLEY H. I. y LINDLEY H. I., I.I.Ch.E. Fundamentals 1 107 1962
48. LINDLEY H. I., Chem. Eng. Sci. 17 735 (1962)
49. LINDLEY H. I., Doklady Akad. Nauk SSSR 140 559 (1961) C.A. 16  
9462 c
50. LINDLEY H. I. y LINDLEY H. I., Ind. Eng. Chem. Process Design Develop. 4 231  
(1965)
51. LINDLEY H. I. y LINDLEY H. I., Ind. Eng. Chem. 51 (707) 1959
52. LINDLEY H. I. y LINDLEY H. I., Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry, John Wiley & Sons, Inc.

53. WATSON C.C. y otros, Ind. Eng. Chem. 57 Nº 12 18 (1965)
54. WATSON C.C. y otros, A.I.Ch.E. Journal 12 5 (1966)
55. PETERS A.S. y AYEN R., Ind. Eng. Chem. Process Design Develop 1 204 (1962)
56. HOUGEN O.A. y WATSON A.M., "Chemical Process Principles", Parte II, Wiley N.Y. (1947)
57. Ibid., Part III.
58. Ibid., Ind. Eng. Chem. 35 529 (1943)
59. TRABUCCHI, Trabajo Experimental (sin publicar)
60. PERRY, ed. Chemical Engineers Handbook 4th edition Mc. Graw Hill Book

Tabla II

a) Influencia del alcohol isopropílico

Nº	T	F <sub>L</sub>	y <sub>A</sub>	F <sub>N<sub>2</sub></sub>	x <sub>E</sub> (10 <sup>4</sup> )	x <sub>P<sub>T</sub></sub> (10 <sup>4</sup> )	r <sub>1</sub> ·10 <sup>4</sup>	r <sub>2</sub> ·10 <sup>4</sup>	M
-	°C	gmol/h	-	gmol/h	$\frac{\text{gmol}(E)}{\text{gmol}(T)}$	$\frac{\text{gmol}(P)}{\text{gmol}(T)}$	$\frac{\text{gmol}}{\text{hgcat}}$	$\frac{\text{gmol}}{\text{hgcat}}$	g
1.01	90	0,945	0,993	-					0,977
1.02	90	0,945	0,993	-	6,42	2,77	12,42	2,68	0,977
1.03	90	0,945	0,993	-	6,42	2,77	12,42	2,68	0,977
1.04	90	0,945	0,933	-	6,42	2,77	12,42	2,68	0,977
2.01	90	0,730	0,993	-	7,90	3,44	11,80	2,57	0,977
2.02	90	0,730	0,993	-	7,90	3,44	11,80	2,57	0,977
3.01	90	0,620	0,993	-	9,45	4,75	11,99	3,00	0,977
3.02	90	0,620	0,993	-	9,45	4,75	11,99	3,00	0,977
3.03	90	0,620	0,993	-	9,45	4,75	11,99	3,00	0,977
4.01	90	0,395	0,993	-	12,81	5,92	10,36	2,39	0,977
4.02	90	0,395	0,993	-	12,81	5,15	10,36	2,08	0,977
4.03	90	0,395	0,993	-	12,81	5,68	10,36	2,29	0,977
5.02	90	0,810	0,993	0,575	6,77	-	11,23	-	0,977 A
6.01	90	0,830	0,993	0,100	6,77	-	11,50	-	0,977
<b>6.01</b>	90	0,830	0,993	0,100	6,77	-	11,50	-	0,977 A
7.01	90	0,820	0,993	-	7,90	-	12,20	-	0,977 A
7.02	90	0,810	0,993	-	7,90	3,69	12,10	3,06	0,977
7.03	90	0,810	0,993	-	7,90	3,69	12,10	3,06	0,977
8.01	90	0,690	0,993	0,840	-	-	-	-	0,977 B
8.02	90	0,635	0,993	0,840	7,54	1,96	9,80	1,27	0,977 C
8.03	90	0,620	0,993	0,850	9,02	1,58	11,45	1,00	0,977 C
8.04	90	0,580	0,993	0,840	9,50	1,845	11,27	1,09	0,977 C
9.01	90	0,650	0,993	0,250	9,80	2,38	13,03	1,58	0,977 C
9.02	90	0,650	0,993	0,230	9,80	3,04	12,03	2,02	0,977 C
9.03	90	0,650	0,993	0,230	9,50	3,04	12,64	2,02	0,977 C
10.01	100	0,820	0,993	-	17,32	10,00	29,07	8,39	0,977
10.02	100	0,820	0,993	-	17,32	9,91	29,07	8,32	0,977

No	T	$F_L$	$y_A$	$F_{N_2}$	$x_E (10^4)$	$x_{F_2} (10^4)$	$r_1 \cdot 10^4$	$r_2 \cdot 10^4$	M	
-	°C	gmol/h	-	gmol/h	$\frac{\text{gmol}(E)}{\text{gmol}(T)}$	$\frac{\text{gmol}(P)}{\text{gmol}(T)}$	$\frac{\text{gmol}}{\text{hgcat}}$	$\frac{\text{gmol}}{\text{hgcat}}$	g	
11,02	100	0,785	0,993	0,500	16,20	3,40	26,03	2,73	0,977	C
11,03	100	0,785	0,993	0,500	16,45	3,53	26,43	2,84	0,977	C
12,01	100	0,845	0,993	0,210	17,00	4,62	29,41	4,00	0,977	C
12,02	100	0,845	0,993	0,210	16,20	5,97	28,02	5,16	0,977	C
12,03	100	0,820	0,993	0,200	16,45	5,32	27,61	4,46	0,977	C
12,04	100	0,820	0,993	0,200	17,00	5,84	28,54	4,90	0,977	C
13,01	100	0,820	0,993	0,110	17,00	7,48	28,54	6,28	0,977	C
13,02	100	0,820	0,993	0,110	17,00	6,27	28,54	5,26	0,977	C
13,03	100	0,820	0,993	0,110	17,00	6,27	28,54	5,26	0,977	C
14,01	100	0,845	0,993	0,670	14,75	2,79	25,51	2,41	0,977	C
14,02	100	0,830	0,993	0,670	15,85	6,02	26,93	5,11	0,977	C
15,01	100	0,705	0,993	0,335	18,90	9,90	27,28	7,14	0,977	
16,01	100	0,890	0,993	0,140	15,45	7,51	18,15	6,84	0,977	
17,01	100	0,890	0,993	-	15,20	7,97	27,69	7,26	0,977	
18,01	100	0,715	0,993	0,395	17,35	9,77	25,39	7,15	0,977	
19,01	100	0,670	0,993	0,270	16,60	9,80	22,77	6,72	0,977	
20,01	100	0,820	0,993	0,830	15,85	10,60	26,60	8,89	0,977	
21,01	100	0,845	0,993	0,465	15,10	10,60	26,60	8,89	0,977	
21,01	100	0,845	0,993	0,465	15,10	9,82	26,12	8,49	0,977	
21,02	100	0,845	0,993	0,465	-	-	-	-	0,977	E
22,01	110	0,795	0,993	-	-	-	-	-	0,977	E
22,02	110	0,795	0,993	-	36,10	28,65	58,75	23,31	0,977	E
23,01	110	0,810	0,993	0,735	34,20	32,60	56,71	27,03	0,977	E
24,01	110	0,735	0,993	0,470	47,20	36,15	71,02	27,20	0,977	
24,02	110	0,735	0,993	0,470	47,20	34,80	71,01	26,18	0,977	
25,01	110	0,735	0,993	0,300	47,20	37,20	71,01	27,80	0,977	
26,01	110	0,705	0,993	0,195	52,50	32,15	75,76	23,20	0,977	
27,01	110	0,705	0,993	-	49,70	32,55	71,72	23,49	0,977	
28,01	90	0,705	0,993	-	5,63	2,72	11,58	2,80	0,977	
29,01	90	1,005	0,993	0,385	5,87	2,63	9,97	2,23	0,977	

Nº	T	F <sub>L</sub>	y <sub>A</sub>	F <sub>N<sub>2</sub></sub>	x <sub>E</sub> (10 <sup>4</sup> )	x <sub>P<sub>T</sub></sub> (10 <sup>4</sup> )	r <sub>1</sub> ·10 <sup>4</sup>	r <sub>2</sub> ·10 <sup>4</sup>	M
-	°C	gmol/h	-	gmol/h	$\frac{\text{gmol}(E)}{\text{gmol}(T)}$	$\frac{\text{gmol}(P)}{\text{gmol}(T)}$	$\frac{\text{gmol}}{\text{hgcat}}$	$\frac{\text{gmol}}{\text{hgcat}}$	g
30.01	90	0,755	0,993	0,525	6,66	3,03	10,56	2,40	0,977
31.01	90	0,680	0,993	0,745	8,10	2,91	11,27	2,02	0,977
32.01	90	0,465	0,993	0,890	11,50	5,44	10,95	2,59	0,977
33.01	90	0,670	0,993	0,205	-	-	-	-	0,977
34.01	87	0,755	0,993						0,977
34.02	87	0,730	0,993						0,977
35.01	91	0,730	0,993						0,977
35.02	91	0,730	0,993						0,977
36.01	95	0,820	0,993						0,977
36.02	95	0,820	0,993						0,977
37.01	96,5	0,820	0,993	-	9,10	4,68	22,40	5,83	0,658
38.01	107,5	0,820	0,993	-	25,90	17,70	64,55	22,05	0,658
39.01	112	0,795	0,993	-	34,40	27,50	85,70	33,22	0,658
40.01	110	0,795	0,993	0,395	29,10	21,50	70,32	25,98	0,658
41.01	110	0,680	0,993	0,610	34,20	24,00	70,69	24,80	0,658
42.01	110	0,845	0,993	0,205	26,70	21,15	68,57	27,16	0,658
43.01	90	0,740	0,993	0,470	-	-	-	-	0,658
43.02	90	0,740	0,993	0,470	5,02	2,39	11,29	2,69	0,658
44.01	100	0,740	0,993	0,470	-	-	-	-	0,658
44.02	100	0,740	0,993	0,470	11,70	6,54	26,32	7,35	0,658

b) Influencia del agua

45.01	100	0,682	0,8086	0,140	5,56	0,989	11,53	2,51	0,658
46.01	100	0,676	0,8086	0,385	6,04	1,975	12,41	2,03	0,658
47.01	100	0,672	0,8086	0,715	7,46	2,93	15,24	2,99	0,658
47.02	100	0,672	0,8086	0,715	5,46	1,98	11,15	2,02	0,658
48.01	900	0,672	0,8086	0,450	1,275	0,209	2,60	0,213	0,658
49.01	90	0,666	0,8086	0,690	1,145	0,286	2,32	0,289	0,658
50.01	90	0,687	0,8086	0,165	1,525	0,256	3,18	0,267	0,658
51.01	110	0,687	0,8086	0,165	16,60	10,15	34,66	10,60	0,658

Nº	T	F <sub>L</sub>	y <sub>A</sub>	F <sub>N<sub>2</sub></sub>	x <sub>E</sub> (10 <sup>4</sup> )	x <sub>PT</sub> (10 <sup>4</sup> )	r <sub>1</sub> ·10 <sup>4</sup>	r <sub>2</sub> ·10 <sup>4</sup>	M
-	°C	gmol/h	-	gmol/h	$\frac{\text{gmol(E)}}{\text{gmol(T)}}$	$\frac{\text{gmol(P)}}{\text{gmol(T)}}$	$\frac{\text{gmol}}{\text{hgcat}}$	$\frac{\text{gmol}}{\text{hgcat}}$	g
52.01	110	0,682	0,8086	0,680	20,25	11,15	41,18	11,56	0,658
53.01	110	0,672	0,8086	0,470	19,80	13,20	40,44	13,48	0,658
54.01	90	0,710	0,7287	0,100	0,666	0,091	1,44	0,098	0,658
55.01	90	0,728	0,7287	0,345	0,810	0,164	1,79	0,182	0,658
56.01	90	0,728	0,7287	0,510	0,810	0,200	1,79	0,221	0,658
57.01	100	0,703	0,7287	0,070	2,24	0,746	4,79	0,797	0,658
58.01	100	0,703	0,7287	0,290	3,10	1,340	6,62	1,43	0,658
59.01	100	0,697	0,7287	0,500	4,36	1,392	9,24	1,47	0,658
60.01	110	0,710	0,7287	0,110	9,21	3,90	19,87	4,21	0,658
61.01	110	0,722	0,7287	0,330	11,72	3,93	25,72	4,31	0,658
62.01	110	0,710	0,7287	0,540	16,0	6,10	34,53	6,58	0,658
63.01	90	0,844	0,5026	0,185	0,138	0,0244	0,371	0,0301	0,658
64.01	100	1,020	0,5026	0,185	0,575	0,275	1,78	0,426	0,658
65.01	100	1,015	0,5026	-	0,384	0,110	1,18	0,170	0,658
66.01	110	1,000	0,5026	-	1,25	0,432	3,80	0,656	0,658
67.01	110	1,000	0,5026	0,185	1,45	1,24	4,41	1,88	0,658
84.01	90	0,695	0,8745	0,810	2,80	0,50	7,48	0,67	0,520
85.01	90	0,675	0,8745	0,420	2,60	0,42	6,75	0,545	0,520
86.01	100	0,675	0,8745	0,410	7,48	2,92	19,44	3,79	0,520
87.01	100	0,675	0,8745	0,210	7,89	2,71	20,33	3,49	0,520
88.01	110	0,670	0,8745	0,420	22,10	15,70	59,27	20,23	0,520

c) Influencia del éter isopropílico

Nº	T	F <sub>L</sub>	y <sub>A</sub>	F <sub>N<sub>2</sub></sub>	x <sub>PT</sub> (10 <sup>4</sup> )	x <sub>WT</sub> (10 <sup>4</sup> )	r <sub>1</sub> ·10 <sup>4</sup>	r <sub>2</sub> ·10 <sup>4</sup>	M
-	°C	gmol/h	-	gmol/h	$\frac{\text{gmol(P)}}{\text{gmol(L)}}$	$\frac{\text{gmol(W)}}{\text{gmol(L)}}$	$\frac{\text{gmol}}{\text{hgcat}}$	$\frac{\text{gmol}}{\text{hgcat}}$	g
70.01	100	0,918	0,763	0,290	9,75	23,2	21,57	7,82	1,145 G
73.01	100	0,918	0,763	0,525	9,58	23,2	21,84	7,68	1,145 G
74.01	110	0,860	0,763	0,510	30,60	72,4	62,79	22,98	1,145 G
75.01	110	0,823	0,763	0,290	30,20	70,6	58,01	21,71	1,145 G

Nº	T	F <sub>L</sub>	y <sub>A</sub>	F <sub>N2</sub>	x <sub>PT</sub> (10 <sup>4</sup> )	x <sub>WT</sub> (10 <sup>4</sup> )	r <sub>1</sub> ·10 <sup>4</sup>	r <sub>2</sub> ·10 <sup>4</sup>	M	
-	°C	gmol/h	-	gmol/h	$\frac{\text{gmol(P)}}{\text{gmol(L)}}$	$\frac{\text{gmol(W)}}{\text{gmol(L)}}$	$\frac{\text{gmol}}{\text{hgcat}}$	$\frac{\text{gmol}}{\text{hgcat}}$	g	
76.01	90	0,918	0,763	0,290	4,46	11,65	8,72	2,70	1,145	G
83.01	90	0,450	0,560	0,030	7,16	16,75	7,54	2,81	1,145	H
84.01	100	0,726	0,560	0,020	12,32	27,20	18,89	7,81	1,145	H
85.01	100	0,726	0,560	0,100	12,54	30,70	23,03	7,95	1,145	H
86.01	110	0,748	0,560	0,100	36,10	77,2	46,52	23,58	1,145	H
87.01	110	0,748	0,560	0,030	39,70	77,2	42,44	25,93	1,145	H

d) Influencia del propileno

Nº	T	F <sub>L</sub>	F <sub>P</sub>	F <sub>N2</sub>	x <sub>E</sub> (10 <sup>4</sup> )	x <sub>W</sub> (10 <sup>4</sup> )	r <sub>1</sub> ·10 <sup>4</sup>	r <sub>2</sub> ·10 <sup>4</sup>	M	
-	°C	gmol/h	gmol/h	gmol/h	$\frac{\text{gmol(E)}}{\text{gmol(L)}}$	$\frac{\text{gmol(W)}}{\text{gmol(L)}}$	$\frac{\text{gmol}}{\text{hgcat}}$	$\frac{\text{gmol}}{\text{hgcat}}$	g	
77.01	90	0,705	0,590	0,450	9,58	13,8	11,80	2,60	1,145	I
78.01	90	0,725	0,950	0,190	9,16	13,4	11,60	2,68	1,145	I
79.01	100	0,735	1,000	0,190	19,25	29,6	24,71	6,65	1,145	I
80.01	100	0,715	0,630	0,470	22,0	35,4	27,47	8,37	1,145	I
81.01	110	0,750	0,595	0,470	52,8	83,2	69,18	19,91	1,145	I
82.01	110	0,810	0,810	0,230	48,4	80,2	68,48	22,50	1,145	I

A: anuladas por haber condensado en hielo.

B: no se ha alcanzado el estado estacionario.

E: anuladas debido a que la temperatura del cromatógrafo era 60°C.

D: las corridas entre 68.01 y 71.01 se anularon debido a impurezas presentes en el éter.

F: anuladas por desactivación del catalizador.

C: anuladas debido a escapes de propileno.

G: concentración de agua en alcohol:  $39,60 \times 10^{-4}$  gmol(W)/gmol(L).

H: concentración de agua en alcohol:  $31,70 \times 10^{-4}$  gmol(W)/gmol(L).

I: concentración de agua en alcohol:  $18,30 \times 10^{-4}$  gmol(W)/gmol(L).



TABLA III

DATOS C

T: 110°C

N	$p_A$	$p_w$	$p_E$	p	$r_1 \cdot 10^4$	$r_2 \cdot 10^4$
-	at	at	at	at	gmol/hgcat	
24.01	0,601	0,0073	0,0014	0,0011	71,01	26,7
25.01	0,699	0,0080	0,0017	0,0013	71,01	27,98
26.01	0,769	0,0088	0,0021	0,0013	75,76	23,2
27.01	0,982	0,0125	0,0025	0,0016	71,72	27,49
40.01	0,660	0,0063	0,0014	0,0007	70,32	25,98
41.01	0,520	0,0052	0,0009	0,0006	70,69	24,8
42.01	0,795	0,0075	0,0011	0,0008	68,57	27,16
51.01	0,649	0,156	0,00065	0,00041	34,66	10,60
52.01	0,403	0,096	0,00066	0,00026	41,98	11,56
53.01	0,474	0,113	0,00058	0,00039	40,44	13,48
60.01	0,629	0,235	0,00039	0,00017	19,87	4,21
61.01	0,498	0,186	0,00040	0,00014	25,72	4,31
62.01	0,412	0,154	0,00045	0,00017	34,53	6,58
66.01	0,502	0,497	0,00006	0,00002	3,80	0,656
67.01	0,424	0,419	0,00006	0,00005	4,41	1,88
74.01	0,477	0,0048	0,149	0,00096	72,4	22,98
75.01	0,557	0,0050	0,176	0,0011	70,6	21,71
86.01	0,485	0,0062	0,289	0,0016	77,2	23,58
87.01	0,535	0,0065	0,422	0,0019	77,2	25,93
81.01	0,409	0,0025	0,0011	0,328	83,2	19,91
82.01	0,393	0,023	0,0010	0,490	80,2	22,50
88.01	0,538	0,076	0,00071	0,0005	59,27	20,23

TABLE III

D.TOS 1

T: 110°C

No	$r_1 \cdot 10^4$	$\bar{F}_1(x), 10^4$	$\bar{F}_1 \cdot 10^4$	$e_1$	$r_2 \cdot 10^4$	$\bar{F}_2 \cdot 10^4$	$e_2$
-	$\frac{\text{gmol}}{\text{hgcat}}$	$\frac{\text{gmol}}{\text{hgcat}}$	$\frac{\text{gmol}}{\text{hgcat}}$	%	$\frac{\text{gmol}}{\text{hgcat}}$	$\frac{\text{gmol}}{\text{hgcat}}$	%
24.02	71,01	76,0	77,5	-9,1	26,7	29,0	-12,3
25.01	71,01	72,5	79,2	-11,5	27,98	27,4	2,1
26.01	75,76	70,5	80,6	-6,4	23,2	26,2	-13,0
27.01	71,72	66,8	83,7	<b>-16,7</b>	23,49	23,70	0,9
40.01	70,32	74,8	80,0	-13,8	25,98	28,60	-10,0
41.01	70,69	81,0	75,2	-6,7	24,8	31,0	-25,0
42.01	68,57	70,8	80,7	-17,6	27,16	26,30	3,1
51.01	34,66	34,0	37,9	-9,6	10,6	7,67	39,2
52.01	41,98	39,0	35,7	15,0	11,56	10,45	9,6
53.01	40,41	37,0	36,4	9,9	13,48	9,48	29,6
60.01	19,87	24,0	27,5	-33,1	4,21	4,83	-12,8
61.01	25,72	25,5	26,8	-4,2	4,31	5,73	-37,1
62.01	34,53	27,25	26,1	24,5	6,58	6,62	-0,6
74.01	72,4	81,8	75,7	-4,6	22,98	28,25	-23,0
75.01	70,6	77,0	78,2	-10,7	21,71	26,9	-24,0
86.01	77,2	75,6	80,0	-3,6	23,58	23,1	2,0
87.01	77,2	77,2	77,5	-0,4	25,93	22,5	13,2
81.01	83,2	83,2	71,5	14,0	19,91	23,5	-18,0
82.01	80,2	80,2	70,5	12,1	22,5	20,03	11,0
88.01	59,27	48,5	48,2	18,7	20,23	13,45	35,8
			-9,8	-12,2			-16,1

(x): usando la mejor regresión (( $\alpha$ ) negativo)

TABLE III

D.TOS 2

T: 100°C

Nº	P <sub>A</sub>	P <sub>w</sub>	P <sub>E</sub>	p	r <sub>1</sub> ·10 <sup>4</sup>	r <sub>2</sub> ·10 <sup>4</sup>
-	at	at	at	at	gmol/hgcat	
10.02	0,990	0,0084	0,00082	0,00049	29,07	8,35
15.01	0,671	0,0057	0,00064	0,00034	27,28	7,14
16.01	0,856	0,0070	0,00066	0,00032	28,15	6,84
17.01	0,990	0,0082	0,00077	0,00040	27,69	7,26
18.01	0,638	0,0054	0,00056	0,00031	25,39	6,72
19.01	0,638	0,0054	0,00053	0,00031	22,77	6,72
20.01	0,492	0,0041	0,00039	0,00026	26,60	8,89
21.01	0,639	0,0053	0,00048	0,00032	26,12	8,49
44.02	0,606	0,0048	0,00036	0,00020	26,32	7,35
45.01	0,669	0,159	0,00023	0,00004	11,53	2,51
46.01	0,515	0,122	0,00019	0,00006	12,41	2,03
47.01	0,391	0,093	0,00018	0,00007	19,24	2,99
47.02	0,391	0,093	0,00013	0,00005	11,15	2,02
57.01	0,660	0,249	0,00010	0,00004	4,79	0,797
58.01	0,515	0,192	0,00011	0,00005	6,62	1,43
59.01	0,425	0,158	0,00013	0,00004	9,24	1,47
64.01	0,425	0,421	0,00002	0,00001	1,78	0,426
65.01	0,502	0,497	0,00002	0,000005	1,18	0,170
72.01	0,576	0,0037	0,179	0,00037	21,57	7,82
73.01	0,482	0,0032	0,150	0,00031	21,84	7,68
84.01	0,540	0,0045	0,428	0,00060	18,89	7,81
85.01	0,487	0,0043	0,387	0,00055	23,03	7,95
79.01	0,380	0,0012	0,00037	0,519	24,71	6,65
80.01	0,392	0,0014	0,00043	0,347	27,47	8,37
86.01	0,543	0,0783	0,00023	0,00009	19,44	3,79
87.01	0,620	0,0956	0,00025	0,00010	20,33	3,49

TABLE III

D.TOS 3

T: 100°C

N	$r_1 \cdot 10^4$	$\bar{F}_1 \cdot 10^4$	$e_1$	$r_2 \cdot 10^4$	$\bar{F}_2 \cdot 10^4$	$e_2$
-	gmol/hgcat		%	gmol/hgcat		%
10.02	29,07	27,70	4,7	8,35	7,74	7,3
15.01	27,28	26,90	1,4	7,14	7,54	-5,6
16.01	28,15	27,50	2,3	6,84	7,76	-13,4
17.01	27,69	27,80	-0,4	7,26	7,68	-8,5
18.01	25,39	26,70	-5,2	7,15	7,47	-4,5
19.01	22,77	26,70	-17,6	6,72	7,47	-10,7
20.01	26,60	26,10	1,9	8,89	7,57	15,0
21.01	26,12	26,80	-2,6	8,49	7,47	12,0
44.02	26,32	26,60	-1,0	7,35	7,44	-1,2
46.01	12,41	12,95	-4,3	2,03	2,36	-16,3
47.01	15,24	12,60	17,3	2,99	2,47	17,4
47.02	11,15	12,60	-13,0	2,02	2,47	-22,2
58.01	6,62	9,40	-42,0	1,43	1,51	-5,6
59.01	9,24	9,12	1,3	1,47	1,615	-9,9
72.01	21,57	23,80	-10,4	7,82	7,78	5,1
73.01	21,84	21,75	0,4	7,68	7,18	6,5
84.01	18,89	20,10	-6,4	7,81	8,06	-3,2
85.01	23,03	19,80	14,0	7,95	7,78	1,9
79.01	24,71	25,70	-4,1	6,65	7,32	-10,2
80.01	27,47	25,70	6,5	8,37	7,12	15,0
86.01	19,44	16,70	14,0	3,79	3,30	12,9
87.01	20,33	16,60	18,3	3,49	3,19	8,6
45.01	11,53	12,95	-12,3	2,51	2,16	14,0
			-8,8			-10,8

TABLE III

D.TOS 4

T: 90°C

No	$P_A$	$P_W$	$P_E$	p	$r_1 \cdot 10^4$	$r_2 \cdot 10^4$
-	at	at	at	at	gmol/hgcat	
1.04	0,992	0,0075	0,00032	0,00014	12,42	2,68
2.02	0,992	0,0076	0,00039	0,00017	11,80	2,57
3.03	0,992	0,0077	0,00046	0,00024	11,99	3,00
4.03	0,991	0,0079	0,00064	0,00028	10,36	2,16
7.03	0,992	0,0076	0,00040	0,00018	12,10	3,06
28.01	0,992	0,0074	0,00028	0,00014	11,58	2,80
29.01	0,677	0,0051	0,00020	0,00009	9,97	2,23
30.01	0,591	0,0045	0,00020	0,00009	10,56	2,40
31.01	0,473	0,0036	0,00019	0,00007	11,27	2,02
32.01	0,340	0,0027	0,00020	0,00008	10,95	2,59
43.02	0,607	0,0045	0,00015	0,00007	11,29	2,69
48.01	0,484	0,114	0,00038	0,000006	2,60	0,213
49.01	0,397	0,094	0,000028	0,000007	2,32	0,289
50.01	0,652	0,154	0,000062	0,000011	3,18	0,267
54.01	0,639	0,238	0,000029	0,000004	1,44	0,098
55.01	0,494	0,184	0,000027	0,000006	1,79	0,182
56.01	0,428	0,159	0,000024	0,000006	1,79	0,221
63.01	0,416	0,411	0,000006	0,000001	0,371	0,0301
76.01	0,523	0,0032	0,169	0,00017	8,72	2,70
83.01	0,521	0,0038	0,412	0,00034	7,54	2,81
77.01	0,402	0,0010	0,00019	0,338	11,80	2,60
78.01	0,387	0,0010	0,00018	0,509	11,60	2,68
84.01	0,403	0,0581	0,000065	0,000012	7,48	0,67
85.01	0,539	0,0773	0,000080	0,000013	6,75	0,545

TABLE III

D.TOS 5

T: 90°C

Nº	$r_1 \cdot 10^4$	$\bar{r}_1 \cdot 10^4$	$e_1$	$r_2 \cdot 10^4$	$\bar{r}_2 \cdot 10^4$	$e_2$
-	gmol/hgcat		%	gmol/hgcat		%
1.04	12,42	11,75	5,4	2,68	2,59	3,4
2.02	11,80	11,73	0,6	2,57	2,58	-0,4
3.03	11,99	11,72	2,4	3,00	2,57	14,3
4.03	10,36	11,72	-13,2	2,16	2,56	-18,5
7.03	13,10	11,73	10,5	3,06	2,58	12,0
28.01	11,58	11,76	-2,4	2,80	2,60	7,2
29.01	9,97	11,62	-17,0	2,23	2,94	-29,5
30.01	10,56	11,52	0,4	2,40	2,32	3,3
31.01	11,27	11,40	-1,2	2,02	2,87	-42,0
32.01	10,95	11,00	-0,5	2,59	2,79	-7,7
43.02	11,29	11,55	-2,3	2,69	2,88	-7,3
48.01	2,60	3,01	-15,7	0,213	0,267	-20,6
49.01	2,32	2,98	-28,2	0,289	0,300	-3,8
76.01	8,72	9,55	-9,5	2,70	2,90	-7,4
83.01	7,54	7,30	1,9	2,81	2,72	-3,2
77.01	11,80	11,80	0,0	2,60	3,03	-16,5
78.01	11,60	11,75	-1,3	2,68	2,56	4,5
84.01	7,48	4,65	39,2	0,670	0,568	14,8
85.01	6,75	4,67	30,8	0,545	0,495	9,2
			-9,6			-11,8

TABLE IV

Datos 0 Temperatura 110°C

sección 1

J. no	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\sigma$	$\bar{y}$	$\sigma/\bar{y}$
1	140,53	-1.331	3.700	-28.097	101,0	203,77	0,49
2	1,37	-1.093	2.90	-	140,0	203,73	0,697
	-1,70	2.237	3.062	-307.135	10,0	203,70	0,500
5	-2,37	13,89	37,25	4,19	1,13	9,13	0,135
6	-12,52	247,05	1.041	-	50,1	100,49	0,540
7	-1,30	13,49	37,39	-	1,20	9,13	0,136
8	-340.487-311.046		2.000	2.495.000	0.000	100.115	0,542
9	359.300	-1.3-9.300	2.571	-	502.000	386.115	0,632
10	-921	1.000	2.504	134	301,0	5.152	0,0670
11	-131,5	1.191	125	-	424,0	5.152	0,0811

TABLE V

Datos 1 Temperatura 110°C

J. no	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\sigma$	$\bar{y}$	$\sigma/\bar{y}$
5	-1,190	13,170	24,391	0,524	0,522	7,143	0,0725
11	-106,7	2070,1	122,1	-	311,20	5.552	0,0632
10	302,1	-4040,1	8.294	7.303	295,9	1117,6	0,265

TABLE VI

Datos 2 Temperatura 100°C

J. no	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\sigma$	$\bar{y}$	$\sigma/\bar{y}$
5	-2,576	21,34	66,30	7,59	2,094	1.500	0,132
11	3.039	-4.070	301,0	-	2.192	20.733	0,140
10	302,1	4.049	8.294	7.303	295,8	1.110	0,265

TABLE VII

Datos 3 Temperatura 100°C

Caso	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\sigma$	$\bar{y}$	$\sigma/\bar{y}$
5	0,5585	10,14	36,095	3,63	0,7131	12,84	0,0550
10	394,60	-139,9	1046,0	3.360	-	516,70	0,0330
11	6013,3	-8.946	388,50	-	3083,3	23.940	0,129

T A B L A VIII

Datos 4 Temperatura 90°C

Caso	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\sigma$	$\bar{y}$	$\sigma/\bar{y}$
5	-0,646	28,76	136,30	11,01	2,04	26,40	0,077
11	12.728	-9.346	835,1	-	9.376	63.129	0,148
10	347,7	-1.474	8.952,5	21.285	416,5	3.045	0,136

T A B L A IX

Datos 5 Temperatura 90°C

Caso	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\sigma$	$\bar{y}$	$\sigma/\bar{y}$
5	0,403	27,80	122,63	9,546	1,96	21,39	0,092
11	12.931	-10.086	838,0	-	10.645	77.332	0,136
10	1.014	1.738	-16.434	107.606	157,43	1.309	0,120

T A B L A X

Resumen de la reacción 1

Del análisis de datos surge que la regresión que da más sentido físico a los datos es la del caso 5.

Para evitar, el problema de constantes negativas que surge de los datos 1, sería conveniente en primera instancia optar por una regresión no lineal. Esto por otra parte, se encuentra en la bibliografía como un hecho relativamente frecuente.

Por consiguiente para la reacción (1), tendríamos que el mecanismo controlante es la reacción superficial de la forma:

$$r_1 = \frac{k_s^* K_A^2 (p_A^2 - p_A p_E / K)}{(1 + K_A p_A + K_A p_A^2 + K_E p_E)^2}$$



la cual fue correlacionada como:

$$\frac{p_1}{(r_1)} 1/2 = \alpha + \beta p_{11} + \gamma p_{12} + \delta p_{13}$$

de modo que podemos resumir los datos de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$  a 90°C y 100°C, con sus respectivos órdenes de limitación.

100°C (  $\nu = 10$  )

$$\alpha = 0.5585 \pm 0.55 \times 2,10 = 0,5585 \pm 1,165$$

$$\beta = 17,14 \pm 3,95 \times 2,10 = 18,14 \pm 2,00$$

$$\gamma = 36,096 \pm 3,10 \times 2,10 = 36,096 \pm 6,50$$

$$\delta = 3,53 \pm 1,34 \times 2,10 = 3,53 \pm 2,82$$

de donde se deduce que:

$$k_s^\# = 1/\beta^2 = 0,00303 \text{ (gmol/h.cat)}$$

$$K_{11} = \beta/\alpha = 32,50 \text{ (at}^{-1}\text{)}$$

$$K_{12} = \gamma/\alpha = 63,40 \text{ (at}^{-1}\text{)}$$

$$K_{13} = \delta/\alpha = 6,52 \text{ (at}^{-1}\text{)}$$

90°C (  $\nu = 15$  )

$$\alpha = 0,403 \pm 1,53 \times 2,13 = 0,403 \pm 3,16$$

$$\beta = 27,80 \pm 1,97 \times 2,13 = 27,80 \pm 4,20$$

$$\gamma = 122,53 \pm 14,22 \times 2,13 = 122,53 \pm 30,20$$

$$\delta = 9,546 \pm 4,81 \times 2,13 = 9,546 \pm 10,25$$

de donde se deduce que:

$$k_s^\# = 0,00129 \text{ (gmol/h.cat)}$$

$$K_{11} = 69,0 \text{ (at}^{-1}\text{)}$$

$$K_{12} = 304 \text{ (at}^{-1}\text{)}$$

$$K_{13} = 23,6 \text{ (at}^{-1}\text{)}$$

En cambio a 110°C (  $\nu = 16$  )

$$\alpha = -1,195 \pm 0,54 \times 2,12 = -1,195 \pm 1,14$$

$$\beta = 13,175 \pm 0,825 \times 2,12 = 13,176 \pm 1,75$$

$$\gamma = 24,368 \pm 1,74 \times 2,12 = 24,368 \pm 3,70$$

$$\delta = 0,584 \pm 1,00 \times 2,12 = 0,584 \pm 2,12$$

Fijando el valor de  $\alpha = 0,50$  resulta:

$$\alpha = 0,50 \quad \beta = 10,34 \quad \gamma = 20,69 \quad \delta = -0,38$$

de donde:

$$k_s^\# = 0,0093 \text{ (gmol/h.cat)}$$

$$k_{11} = 17,25 \text{ (at}^{-1}\text{)}$$

$$k_{12} = 34,50 \text{ (at}^{-1}\text{)}$$

$$k_{13} = -0,035 \text{ (at}^{-1}\text{)}$$

T A B L A XI

Datos 0      Temperatura 110°C

Reacción 2

Caso	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$	$\sigma$	$\bar{y}$	$\sigma/\bar{y}$
12	-201,5	10.196	1.053	218.930	-	91,27	31,81	1,15
13	-1.002	1.393	10.945	1.302	-	39,23	31,81	0,99
14	-3,27	24,35	129,7	13,67	16,22	5,77	23,39	0,25

T A B L A XII

Datos 1      Temperatura 110°C

Caso	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$	$\sigma$	$\bar{y}$	$\sigma/\bar{y}$
13	-159,5	595,7	4.354	200,20	-	153,02	404,5	0,38
14	4.46	15.36	93.54	5.05	6,69	2,36	15,99	0,12
15	9.431	-14.615	-7.693	427,1	-	4.132	30.062	0,14
16	272,91	4.045	150,15	146,6	-	29,32	73,29	0,405
16(1)	450,6	-162,0	-5.336	37.719	-	107,7	73,29	0,146

T A B L A XIII

Datos 2      Temperatura 100°C

Caso	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$	$\sigma$	$\bar{y}$	$\sigma/\bar{y}$
13	-3.168	4.247	41.236	42,91	-	2.927	3.015,9	0.965
14	2,26	34,35	251,7	13,48	15,99	9,14	44,85	0.204
15	25.420	-19.377	-46.686	1.273	-	20.723	123.702	1,59
16(1)	1.544	-50.942	-5,18·10 <sup>3</sup>	107.232	113.239	3.531	5.617	0,606
16	-1.254,5	30.436	2.131,6	3.379,5	-	6.212	5.617	1,07

T A B L A XIV

Datos 3      Temperatura 100°C

Caso	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$	$\sigma$	$\bar{y}$	$\sigma/\bar{y}$
13	53,54	1.118,2	12.947	-104,3	-	189,8	1.220	0,154
14	17,34	17,16	150,0	-3,60	-2,58	2,48	33,79	0,074
15	15.509	-13.188	-39.149	1.312	-	19.716	140.051	1,40
15(1)	1.277	12.374	-10.509	41.560	-	342,0	2.245,7	0,15
18	1.153	15.646	156,1	189,9	-	397,1	2.245,7	0,176

T A B L A XV

Datos 4 Temperatura 90°C

Caso	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$	$\sigma$	$\bar{y}$	$\sigma/\bar{y}$
13	-11.291	11.870	285,111	17.446	-	10.582	17.166	0,705
14	16,28	40,26	110	9,12	12,7	12,55	94,80	0,135
15(1)	3.651	-75.499	205.821	782.760	-	6.380	30.730	0,208
18	220.754	-162.613	-290.543	3.297	-	77.340	472.655	0,164
18	-10.175	292.342	11.636	17.957	-	23.683	30.730	0,770

T A B L A XVI

Datos 5 Temperatura 90°C

Caso	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$	$\sigma$	$\bar{y}$	$\sigma/\bar{y}$
13	-852,0	3.617	146.086	950,34	-	2.235	4.726	0,472
14	20,82	34,90	348,90	3,61	7,12	9,93	62,53	0,153
15	154.606	-127.406	-235.470	3.484	154.606	60.806	542.430	0,112
15(1)	4.436	-154.562	72.358	2.655.973	-	732,8	8.726	0,084
18	2.246,5	139.404	1.039	588,15	-	5.066	8.726	0,580

T A B L A XVII

Reacción 2

Caso 14

Del análisis de datos surge claramente este mecanismo como el más probable.

Datos 1 ( $n = 15$ )

$$\alpha = 4,46 \pm 3,09 \times 2,13 = 4,46 \pm 6,59$$

$$\beta = 15,36 \pm 4,41 \times 2,13 = 15,36 \pm 9,40$$

$$\gamma = 93,54 \pm 3,83 \times 2,13 = 93,54 \pm 18,80$$

$$\delta = 5,05 \pm 4,96 \times 2,13 = 5,05 \pm 10,56$$

$$\epsilon = 5,68 \pm 5,27 \times 2,13 = 5,68 \pm 11,25$$

De donde se calcula:

$$k_S^* = 0,0145 \text{ (gmol/h.gcat)}$$

$$K_A = 3,44 \text{ (at}^{-1}\text{)}$$

$$K_B = 20,95 \text{ (at}^{-1}\text{)}$$

$$K_C = 1,13 \text{ (at}^{-1}\text{)}$$

$$K_P = 1,50 \text{ (at}^{-1}\text{)}$$

Datos 3 ( $\nu = 17$ )

$$\alpha = 17,34 \pm 2,35 \times 2,11 = 17,34 \pm 6,0$$

$$\beta = 17,15 \pm 3,39 \times 2,11 = 17,15 \pm 6,20$$

$$\gamma = 167,9 \pm 12,15 \times 2,11 = 167,9 \pm 25,60$$

$$\delta = -3,60 \pm 5,04 \times 2,11 = -3,60 \pm 10,55$$

$$\epsilon = -2,58 \pm 5,15 \times 2,11 = -2,58 \pm 10,90$$

De donde:

$$k_S^* = 0,00335 \text{ (gmol/h.gcat)}$$

$$K_A = 0,99 \text{ (at}^{-1}\text{)}$$

$$K_B = 9,67 \text{ (at}^{-1}\text{)}$$

$$K_C = -0,24 \text{ (at}^{-1}\text{)}$$

$$K_P = -0,148 \text{ (at}^{-1}\text{)}$$

Datos 5 ( $\nu = 14$ )

$$\alpha = 20,82 \pm 9,52 \times 2,145 = 20,82 \pm 21,50$$

$$\beta = 34,90 \pm 11,5 \times 2,145 = 34,90 \pm 24,0$$

$$\gamma = 848,9 \pm 79,2 \times 2,145 = 848,9 \pm 170,0$$

$$\delta = 3,61 \pm 25,4 \times 2,145 = 3,61 \pm 54,50$$

$$\epsilon = 7,12 \pm 20,4 \times 2,145 = 7,12 \pm 43,70$$

De donde:

$$k_S^* = 0,00137 \text{ (gmol/h.gcat)}$$

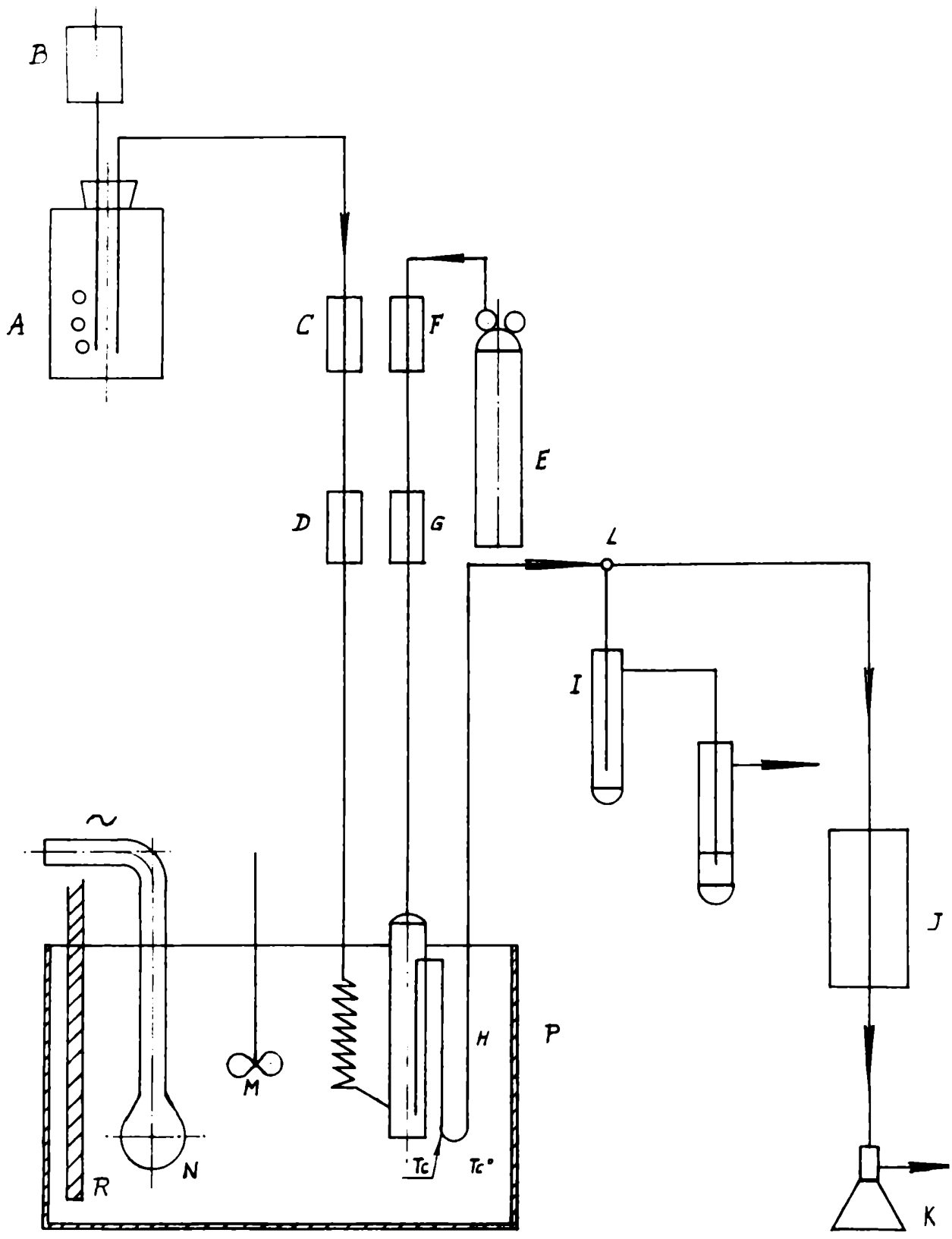
$$K_A = 1,68 \text{ (at}^{-1}\text{)}$$

$$K_B = 40,70 \text{ (at}^{-1}\text{)}$$

$$K_C = 0,173 \text{ (at}^{-1}\text{)}$$

$$K_P = 0,340 \text{ (at}^{-1}\text{)}$$

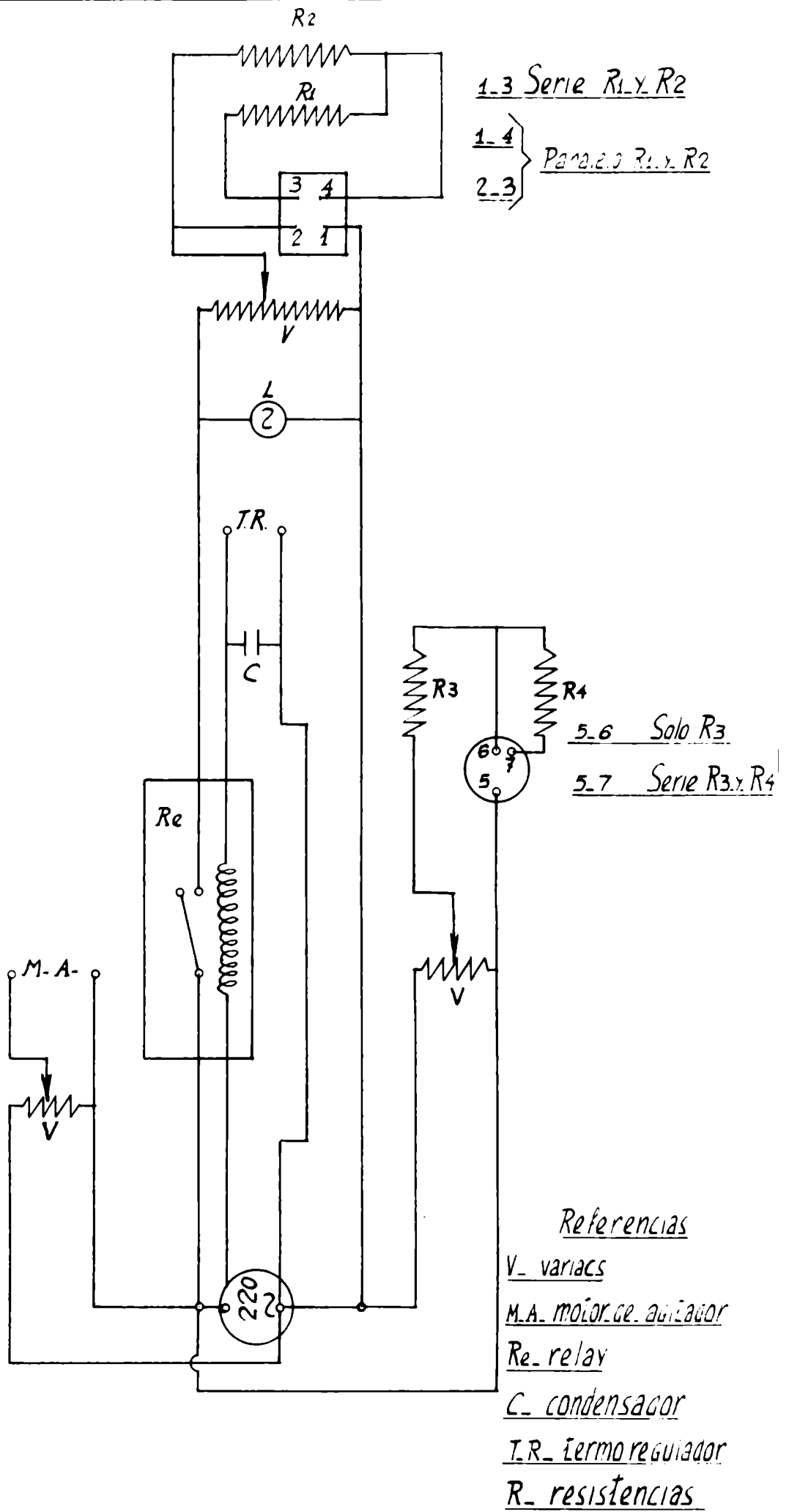
*Dunningham* *Jalothi/real*



**FIGURA N° 1**

**ESQUEMA DE FLUJO DEL EQUIPO**

**UTILIZADO**



**FIGURA\_Nº\_2**

**CIRCUITO\_ELECTRICO**

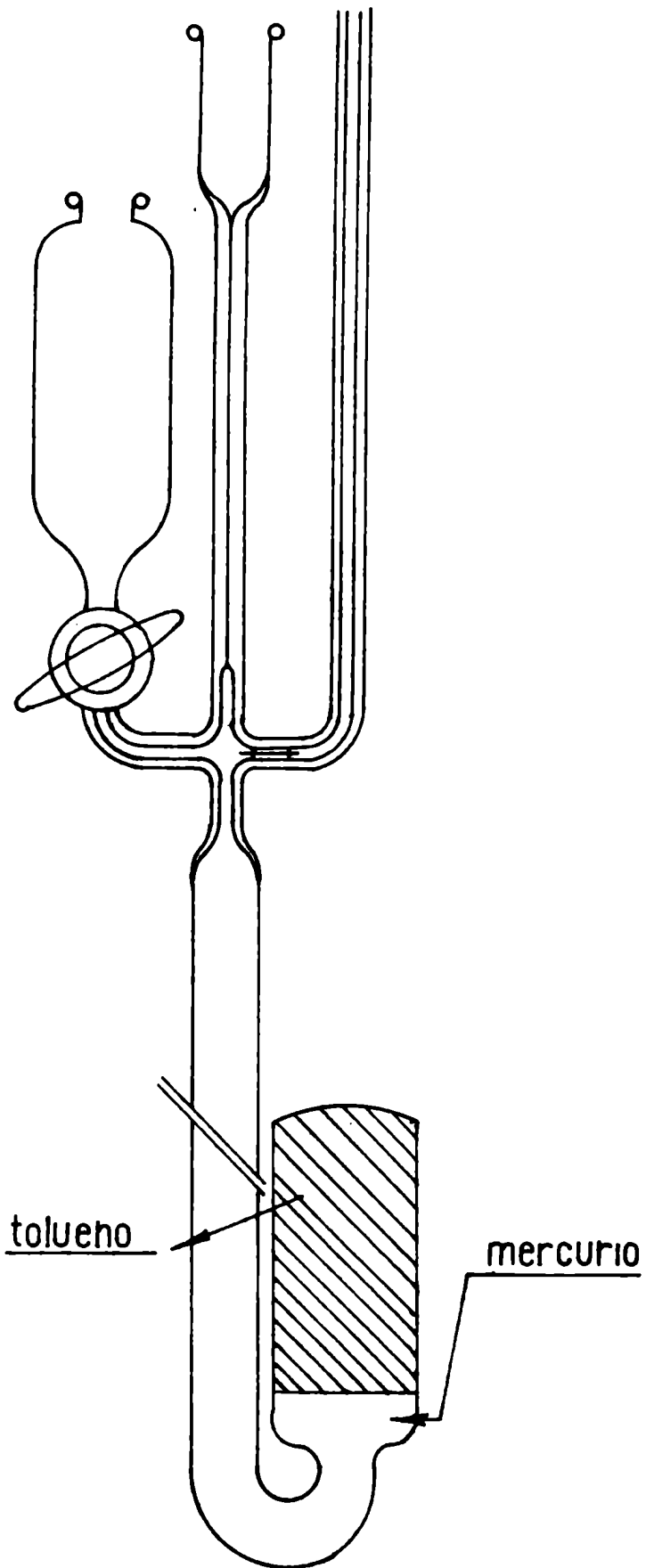


FIGURA N°3

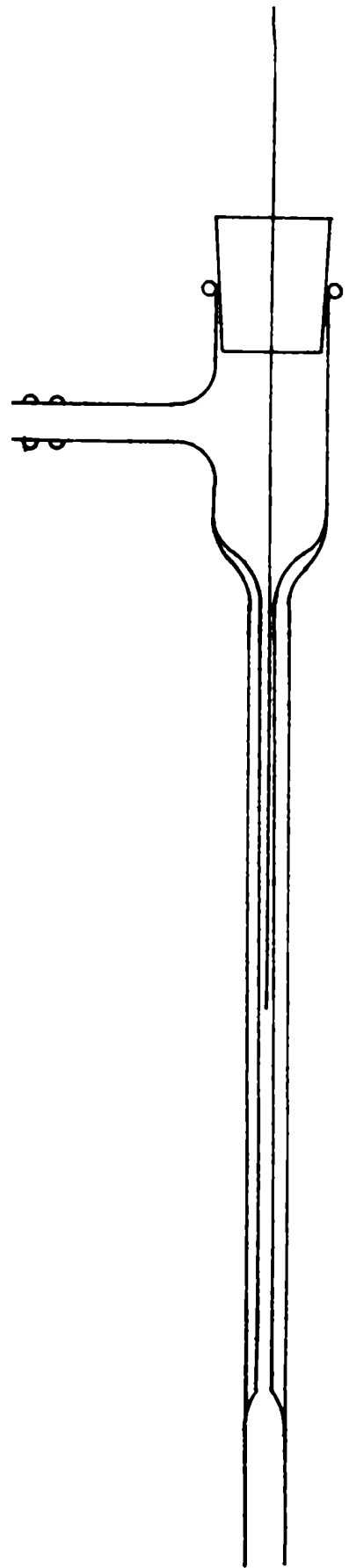
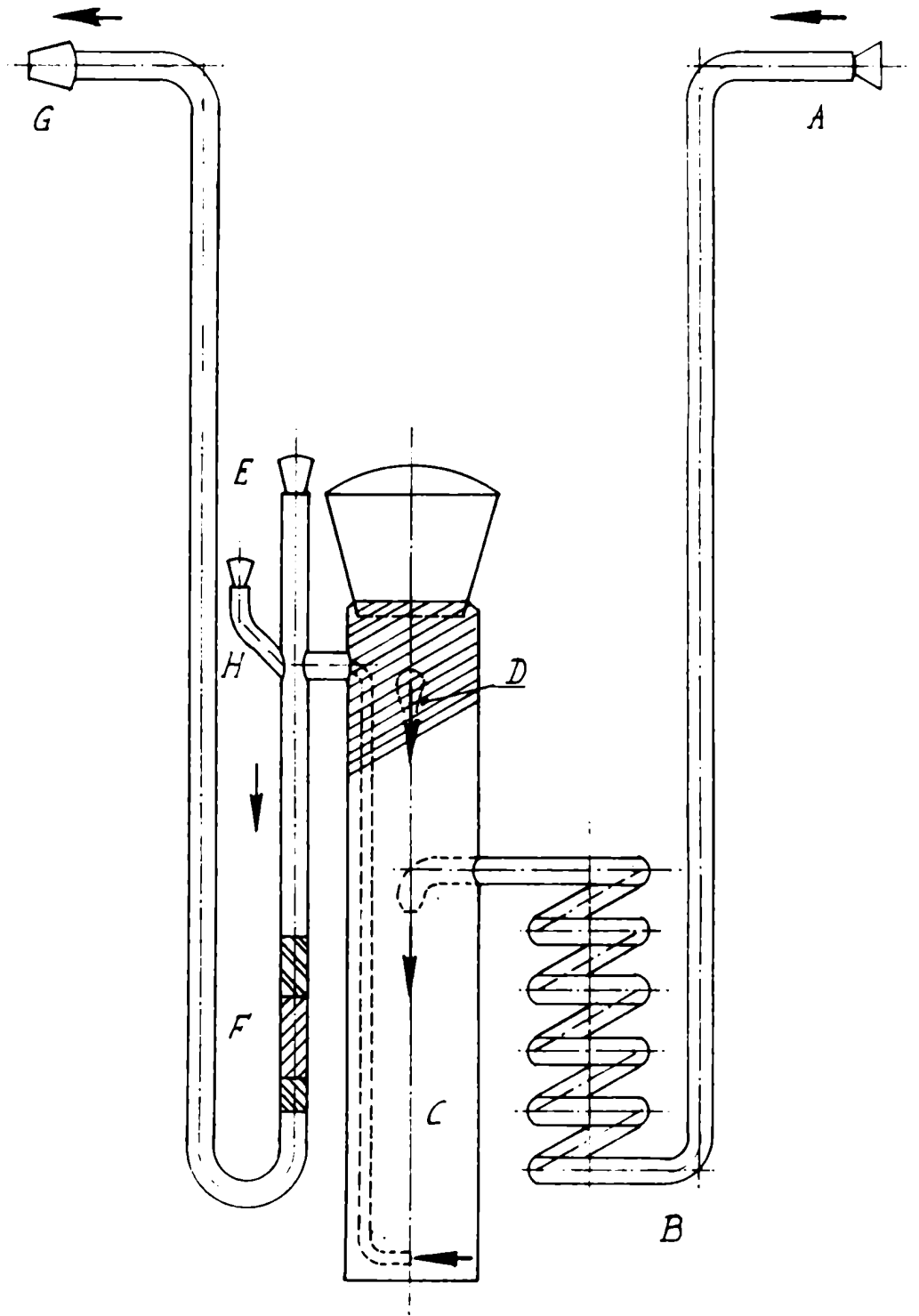


FIGURA N°4

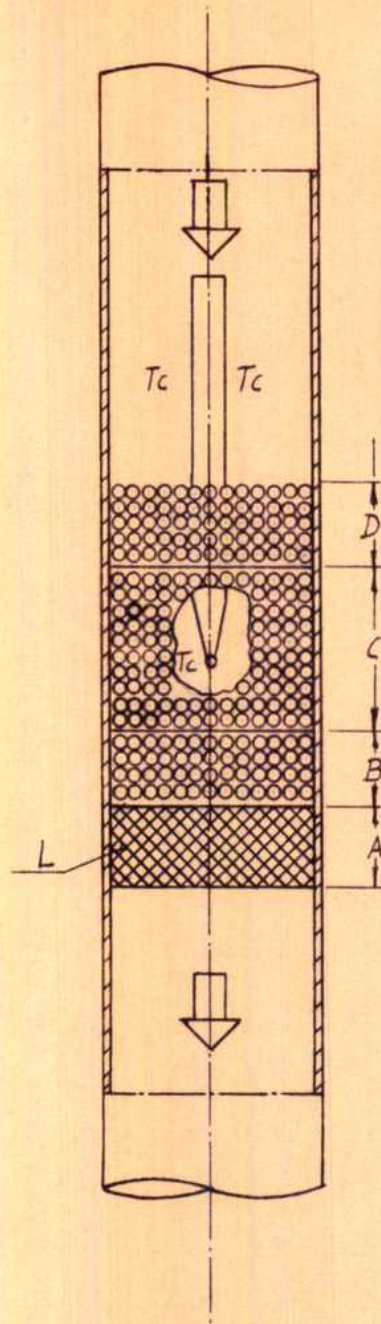


**FIGURA.Nº 5**

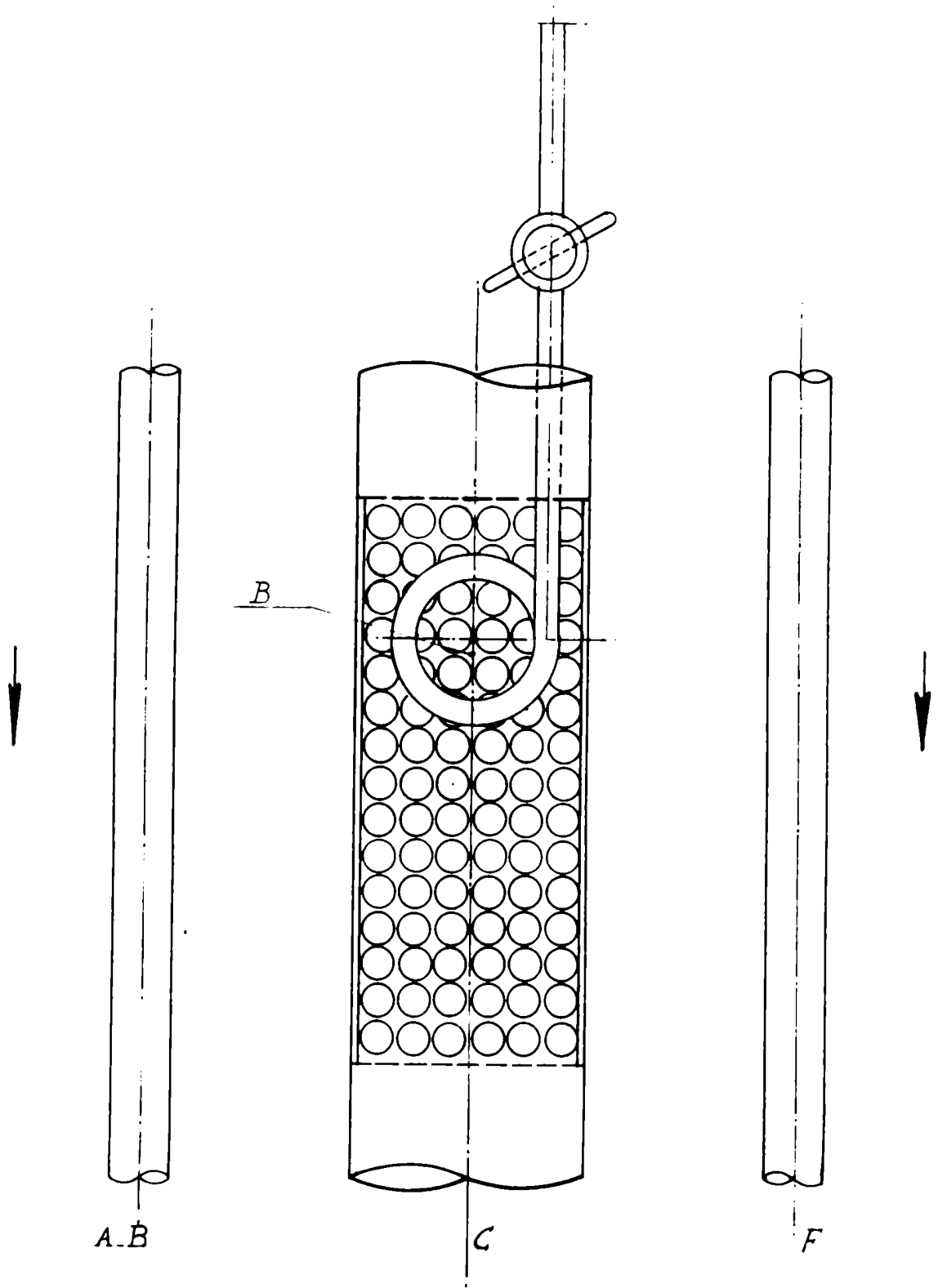
**UNIDAD\_REACTOR**

**PULMON\_EVAPORADOR**





**FIGURA. N° 6**  
**LECHO\_CATALITICO**



**FIGURA N.º 7**

**ENTRADA DE NITROGENO**

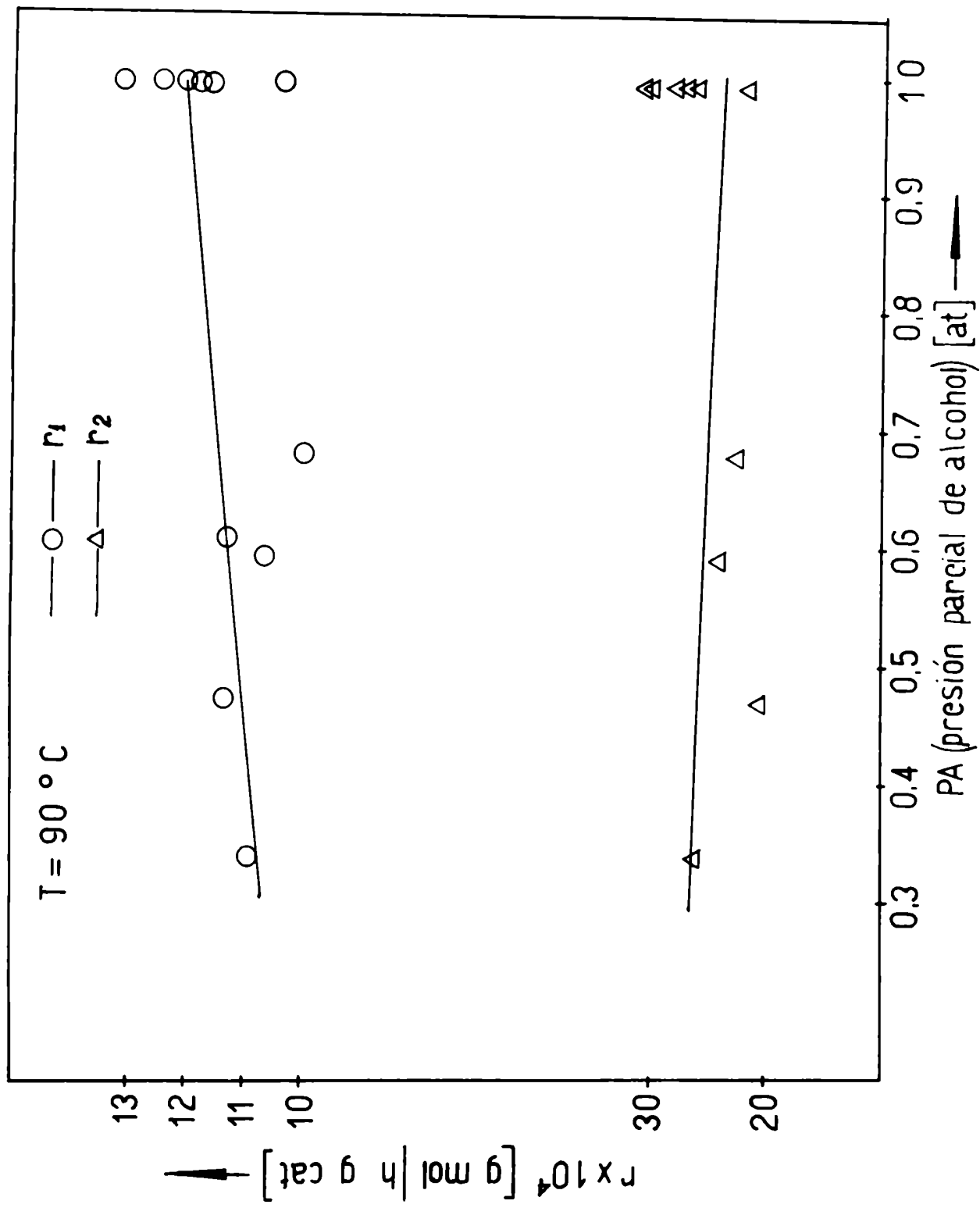
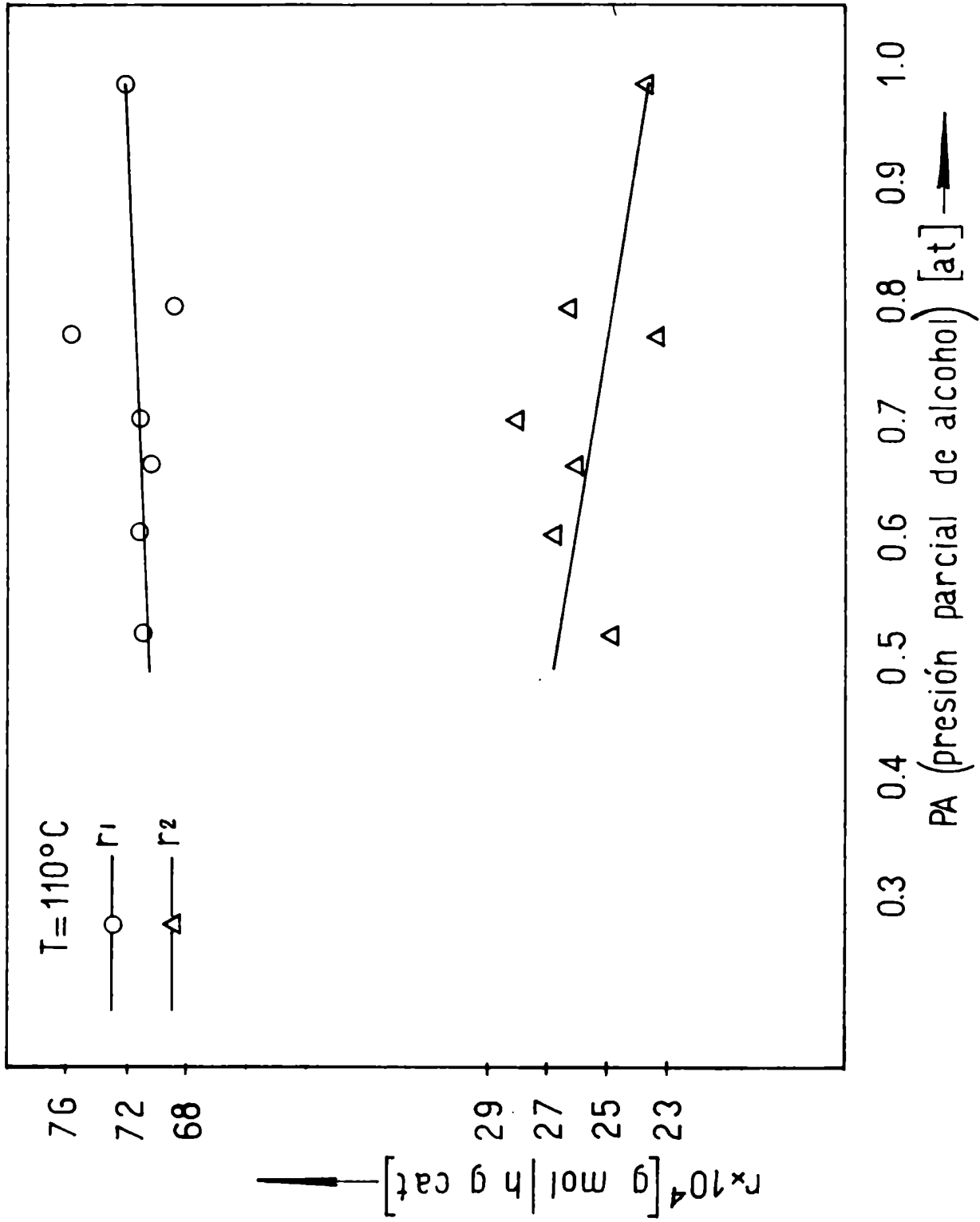


FIGURA N° 8



FIGURA\_Nº 9

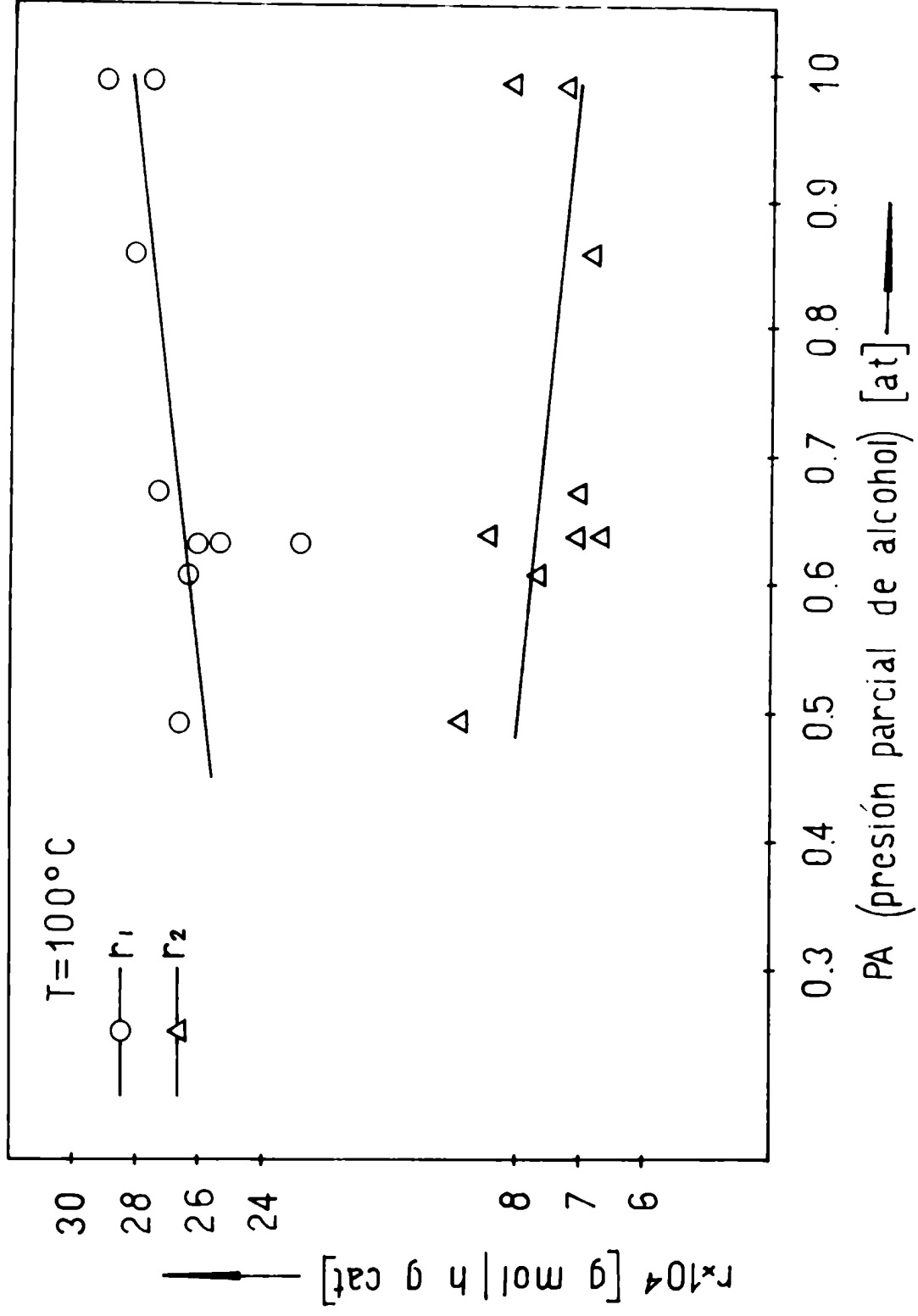
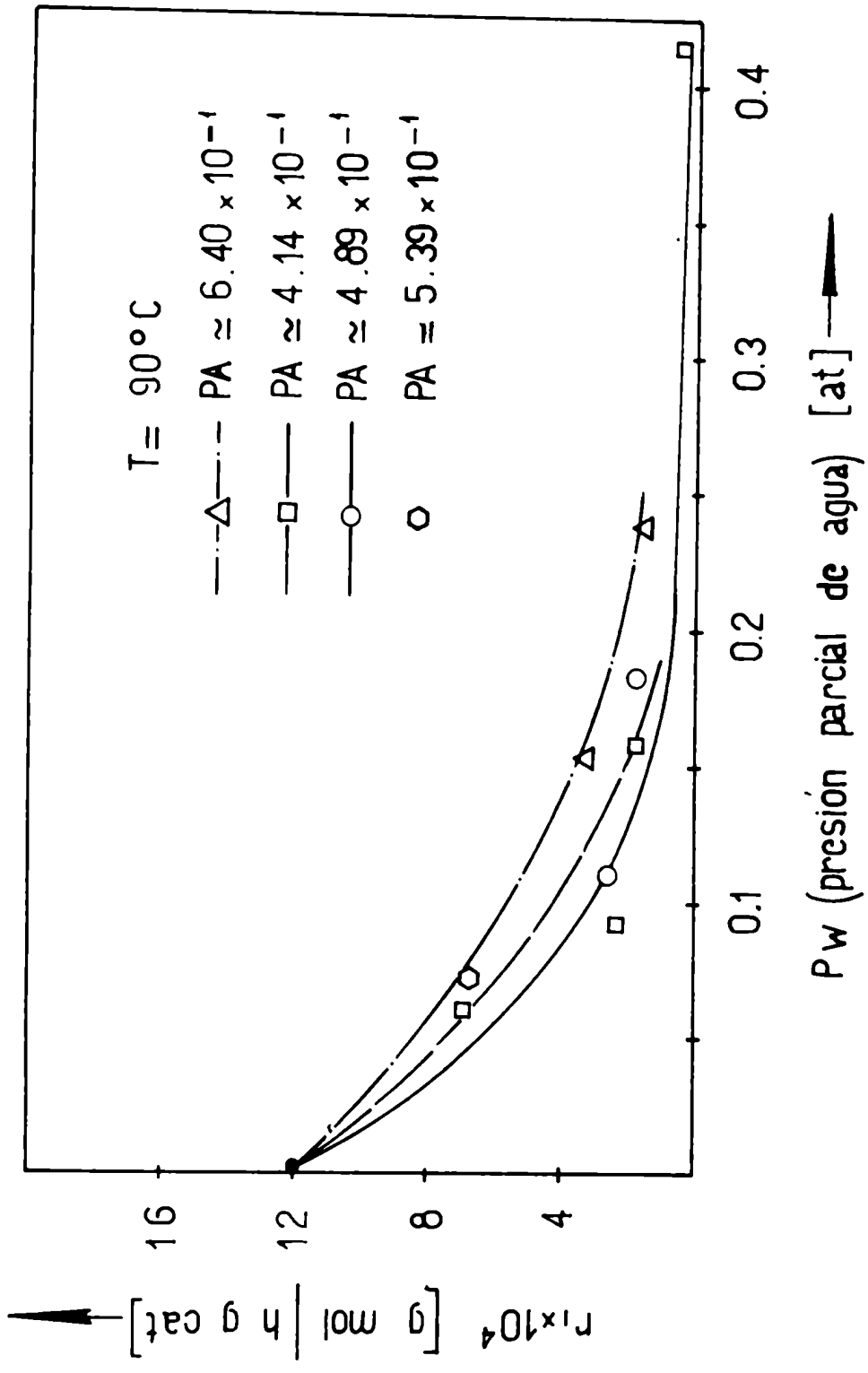
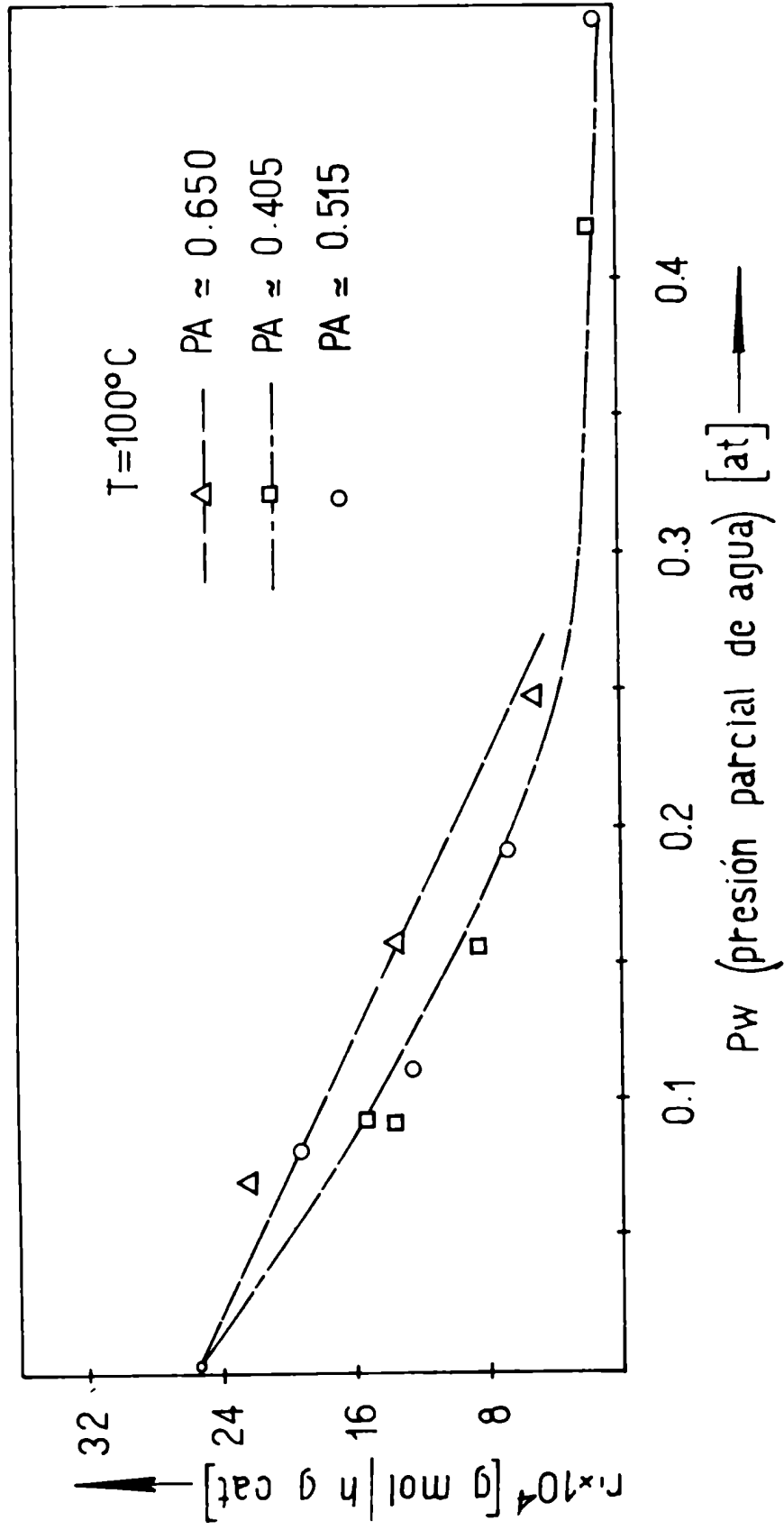


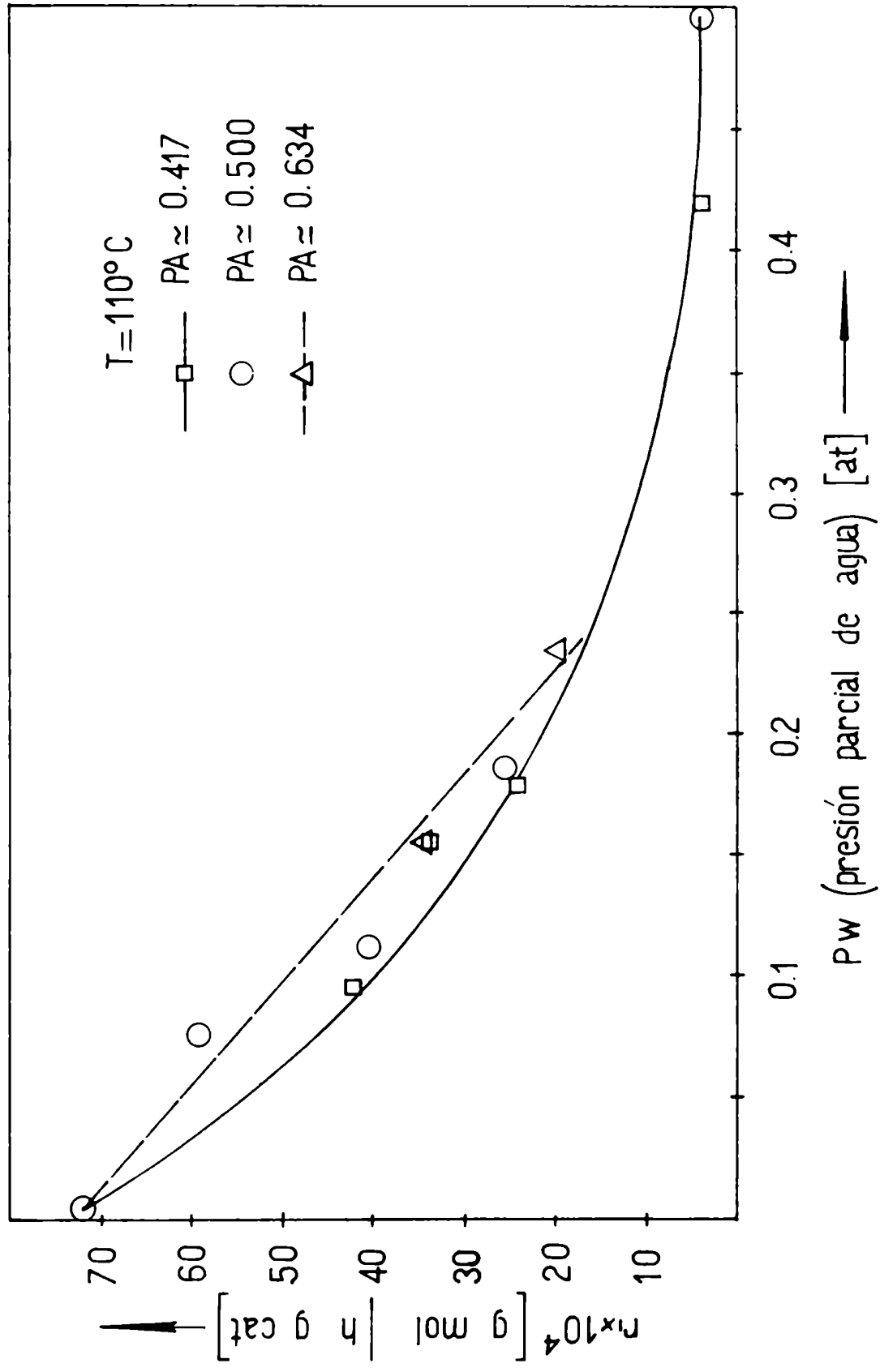
FIGURA N.º 10



FIGURA\_Nº11

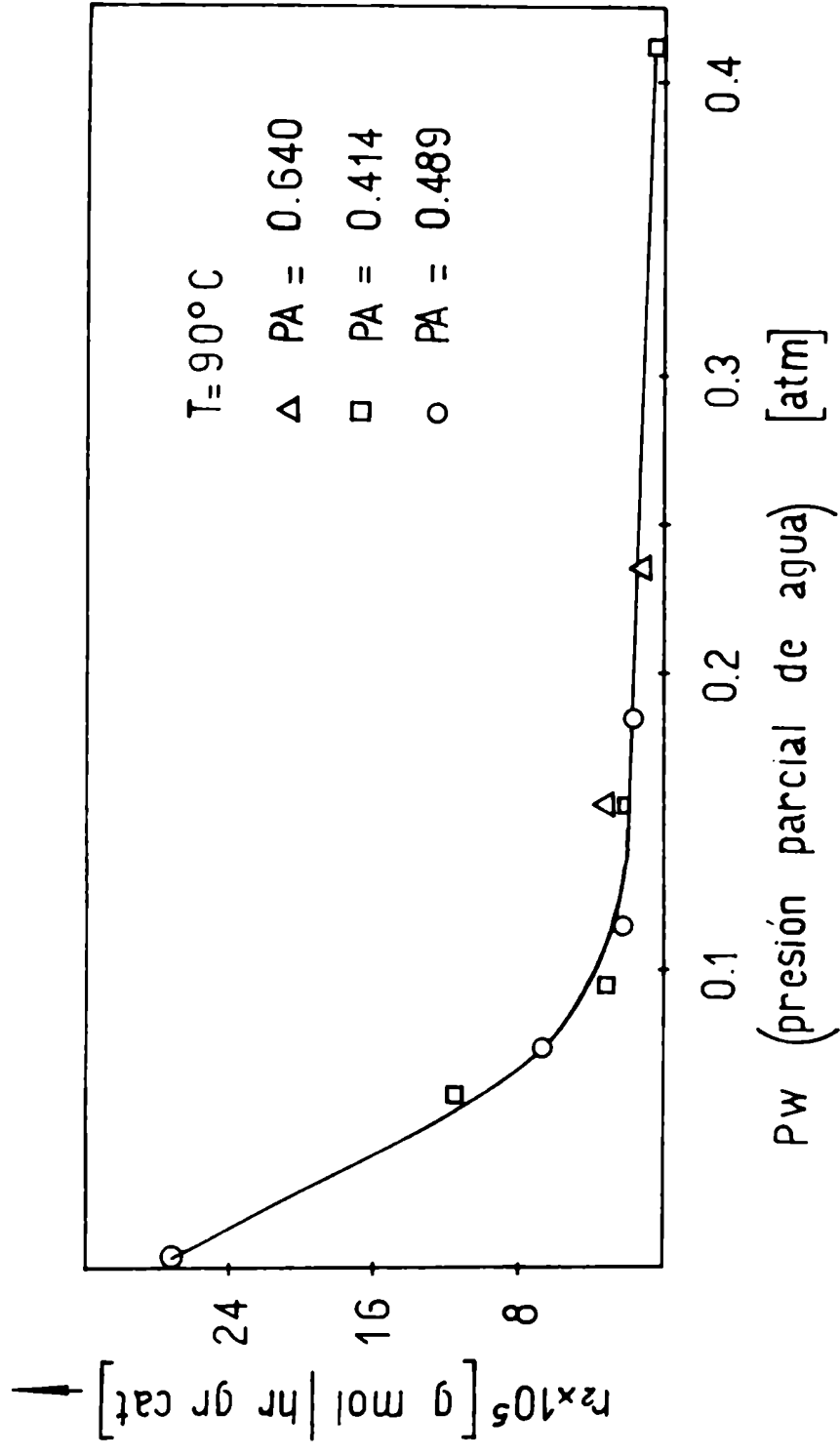


FIGURA\_Nº12

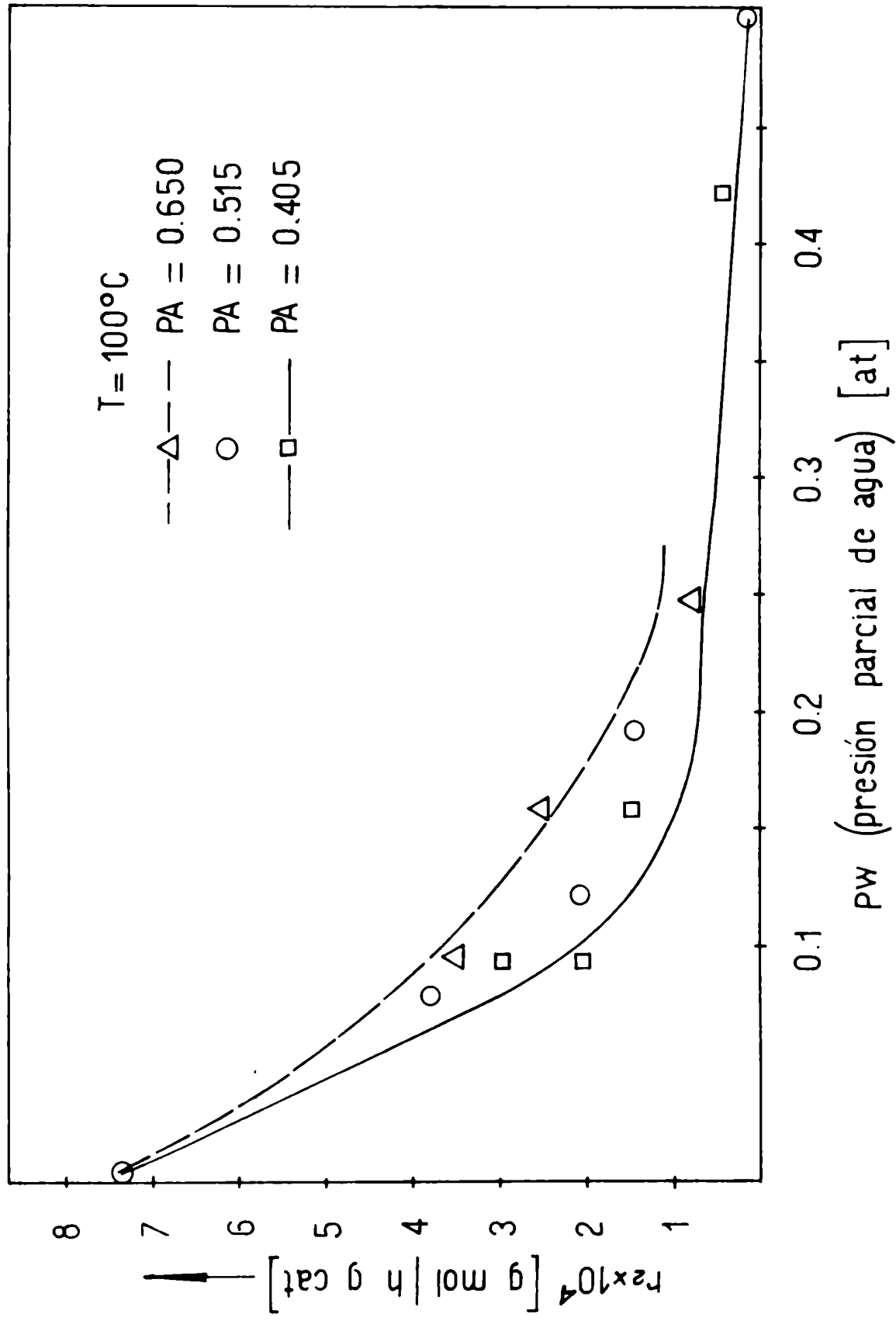


FIGURA\_N°13

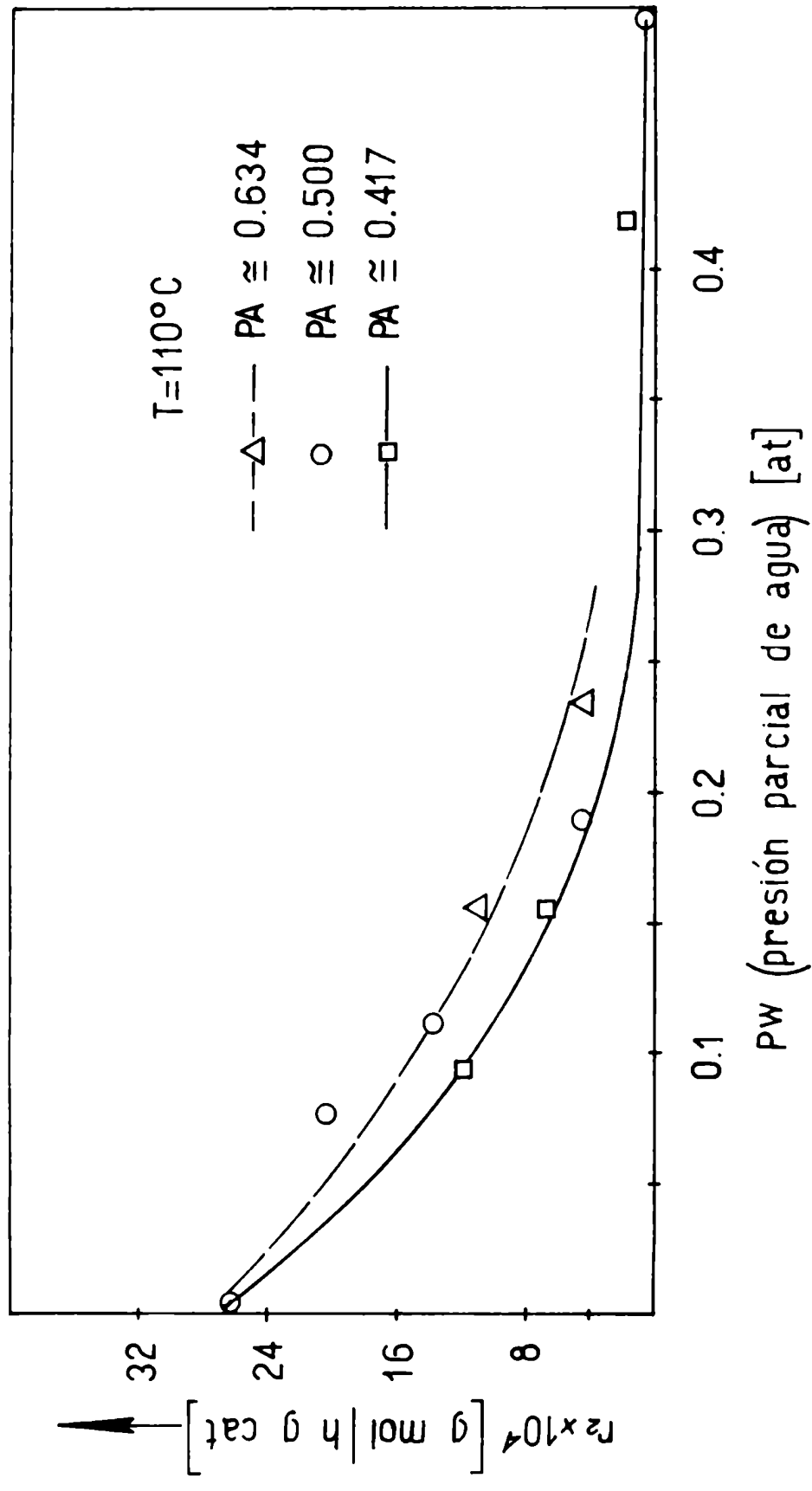




FIGURA\_Nº14



FIGURA\_Nº15



FIGURA\_Nº 16

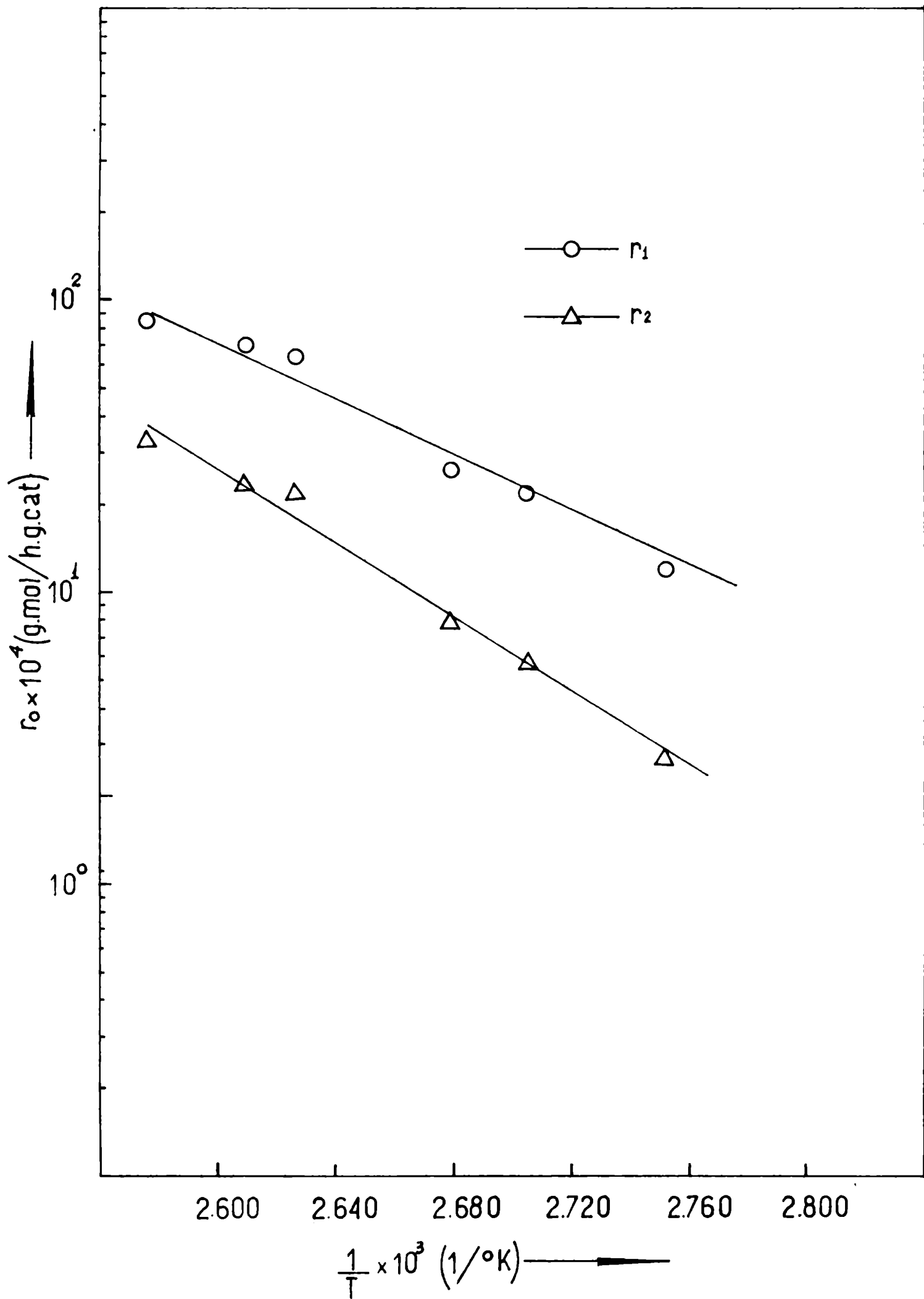


FIGURA N°17

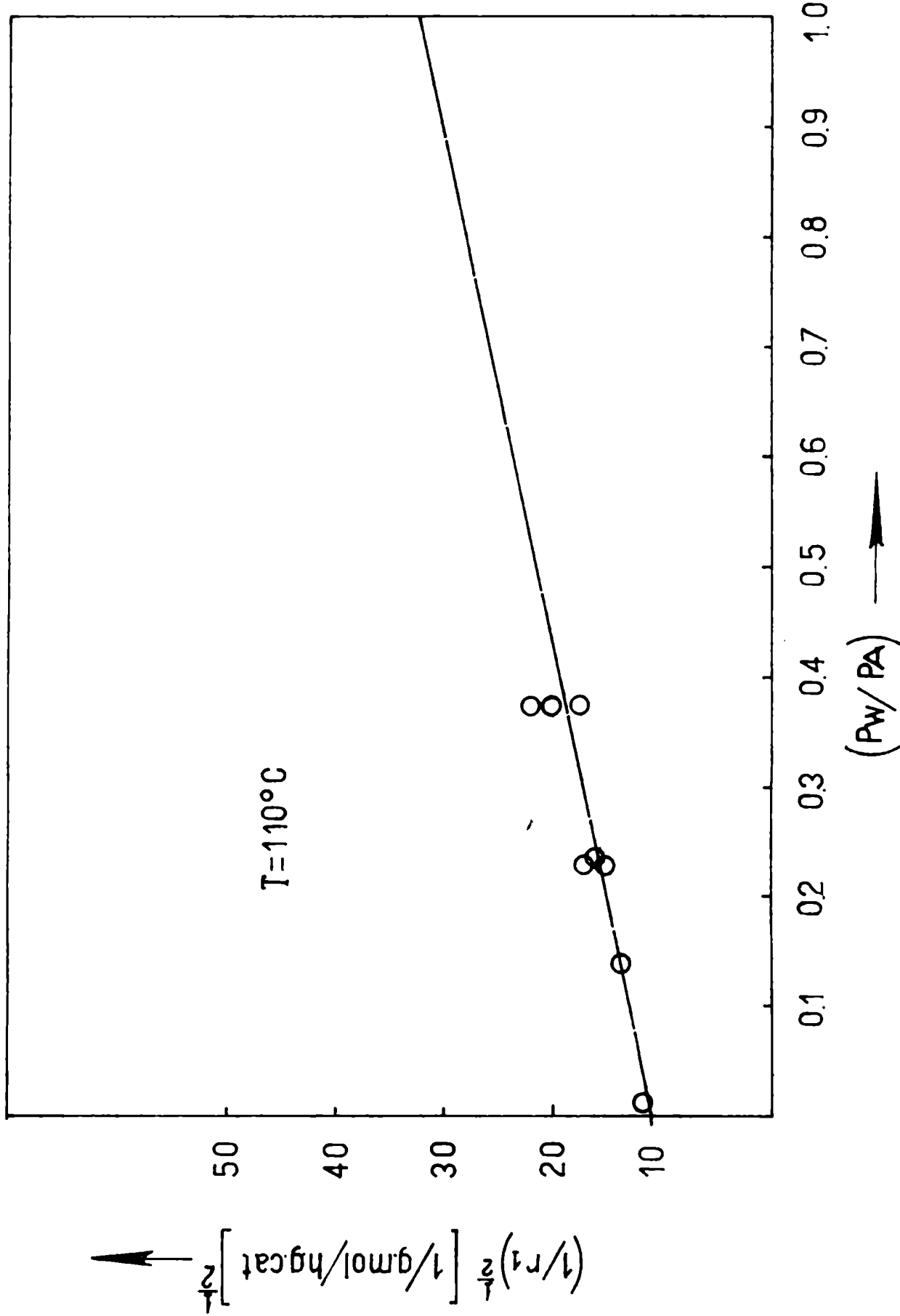


FIGURA N°18

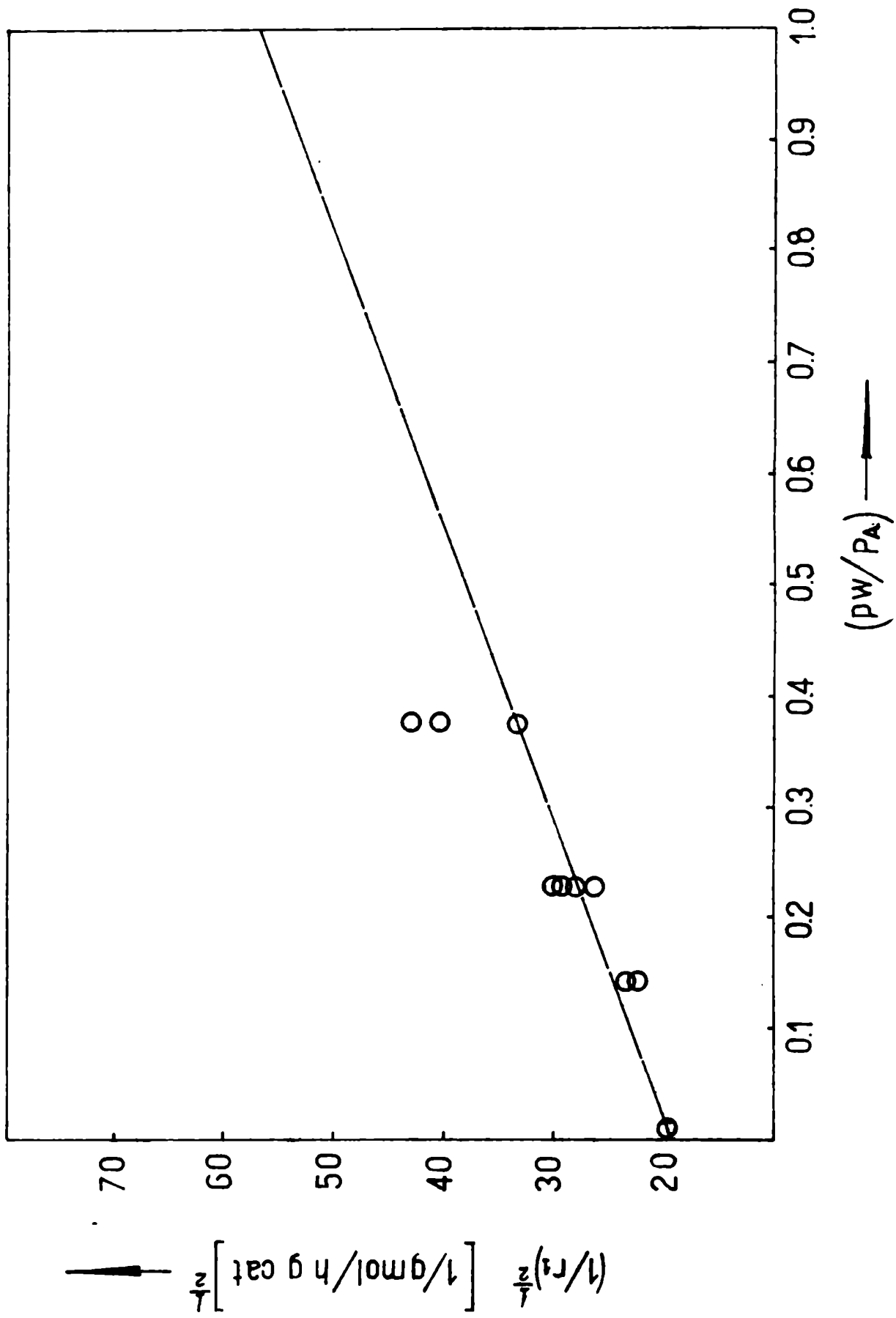


FIGURA Nº19

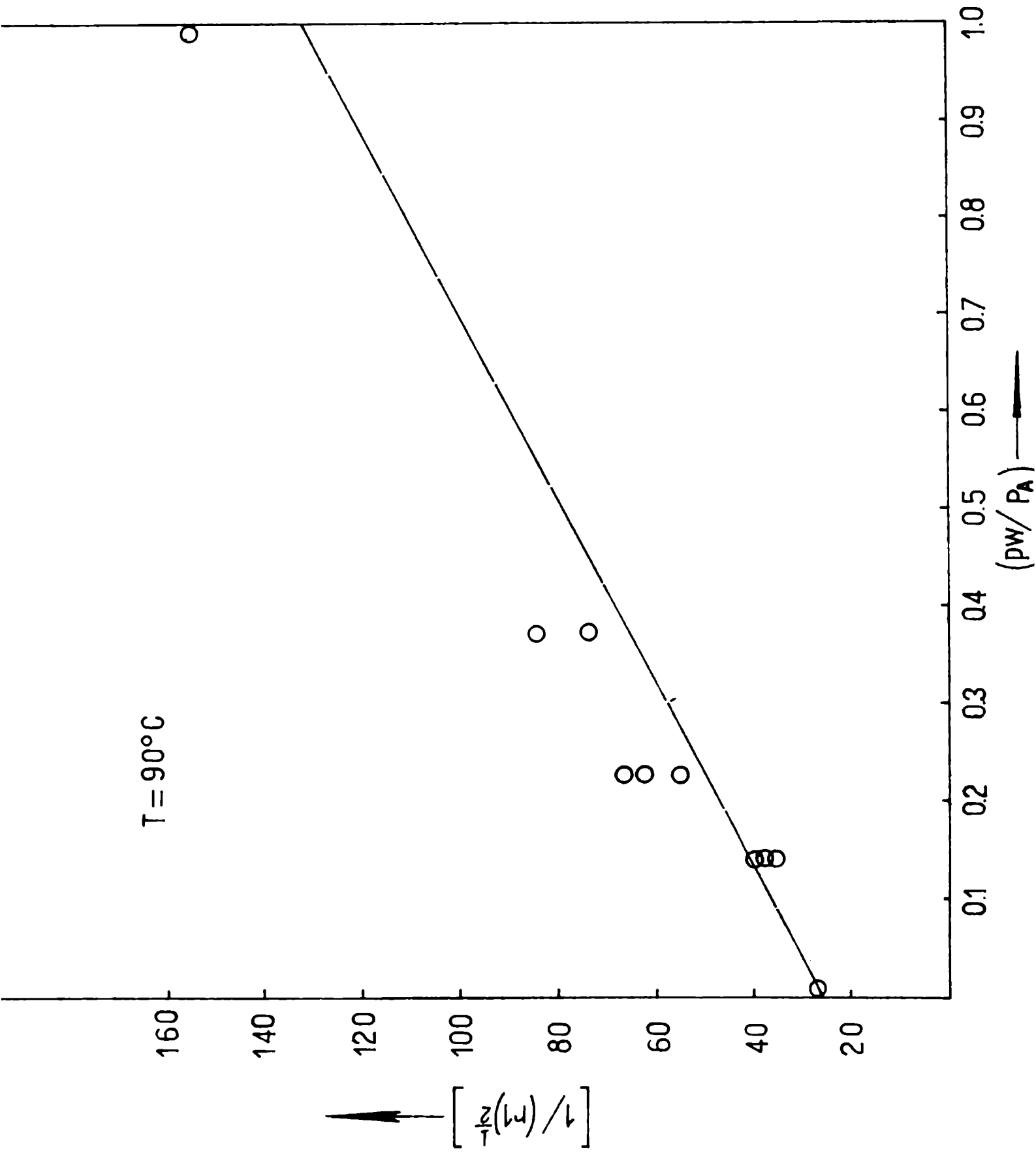


FIGURA N°20

## Tesis de Posgrado

### Página no digitalizada

Tipo de material: Lámina

Alto: 33

Ancho: 31

Descripción:

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires



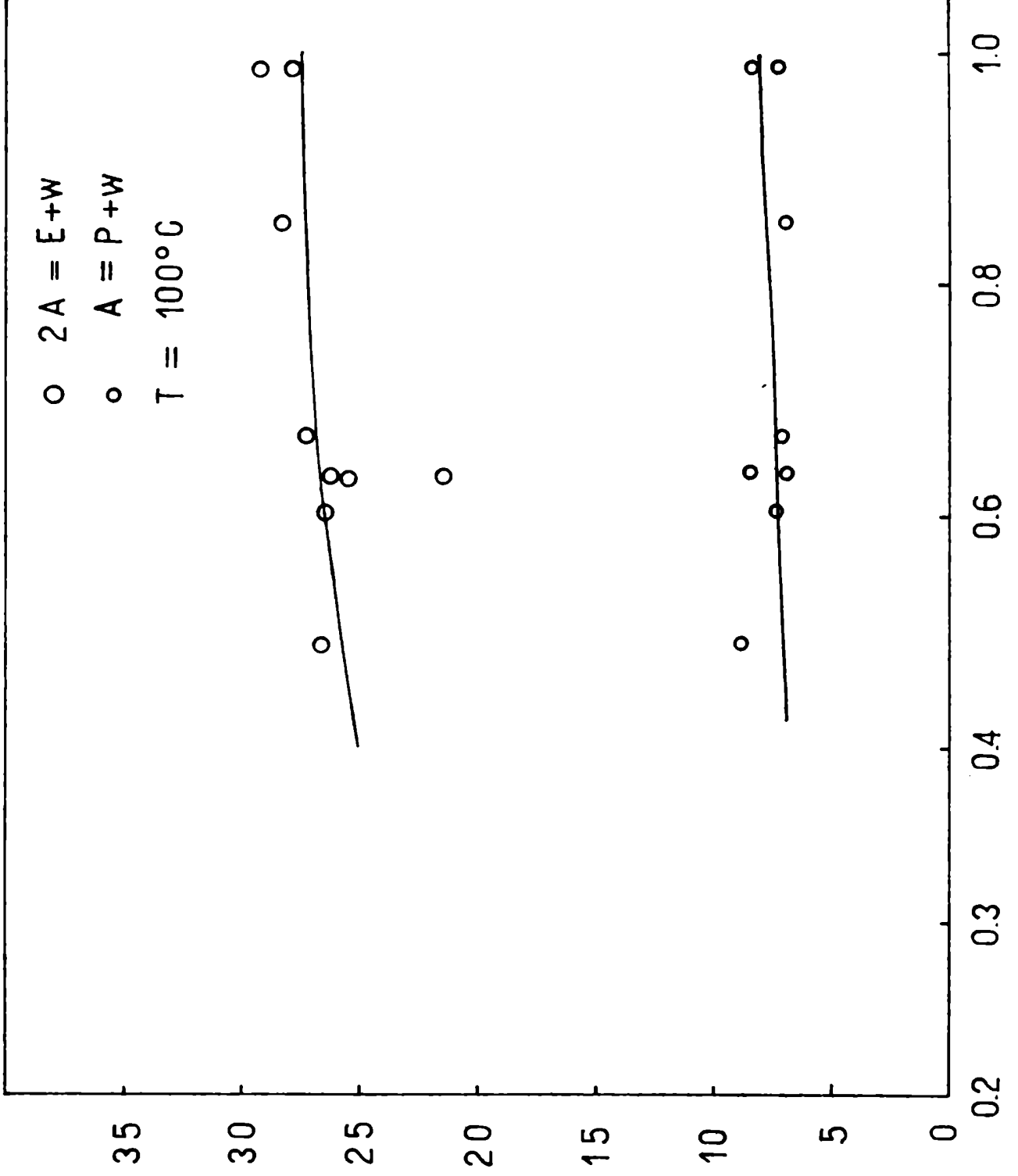


FIGURA N°21

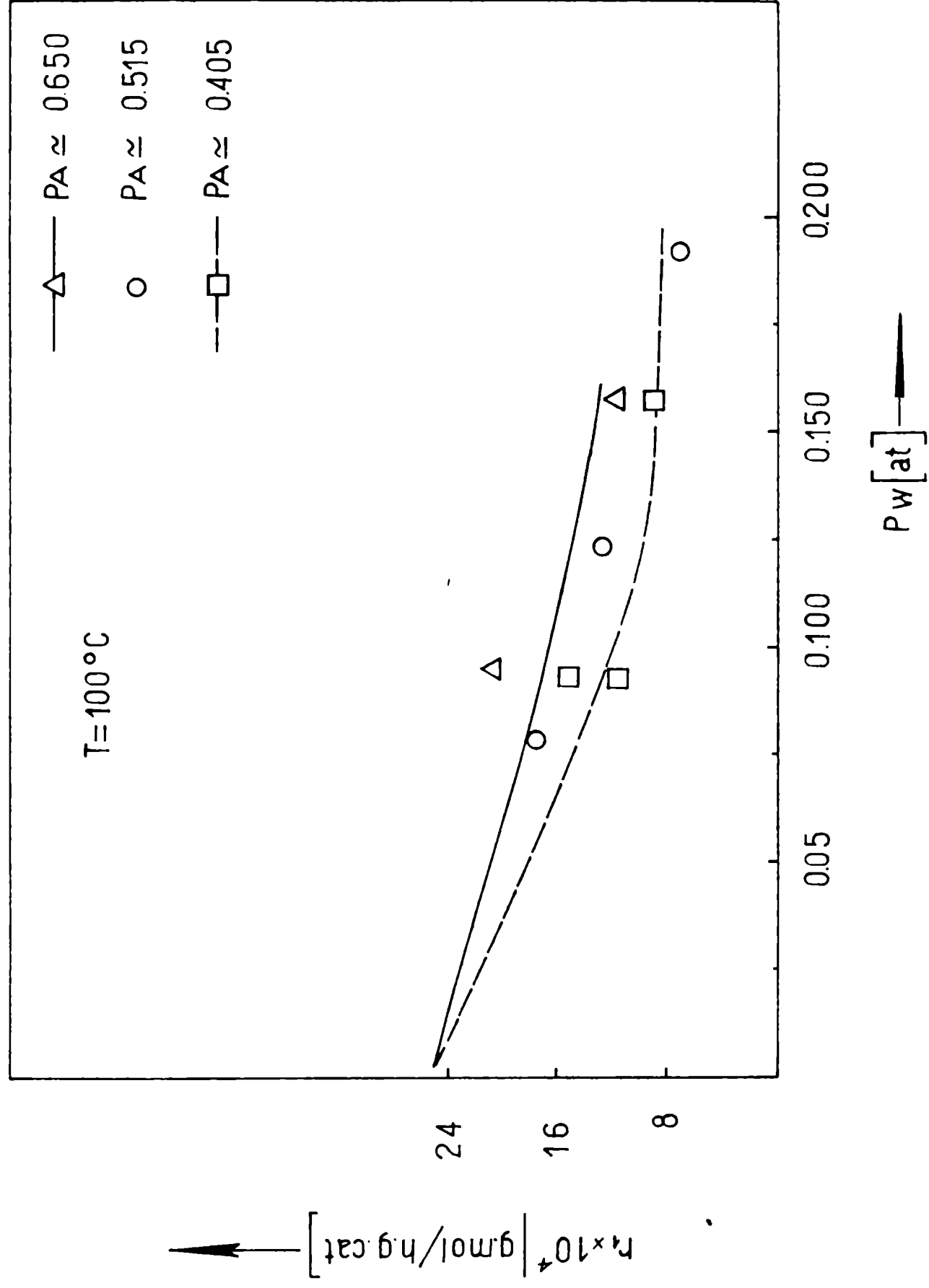
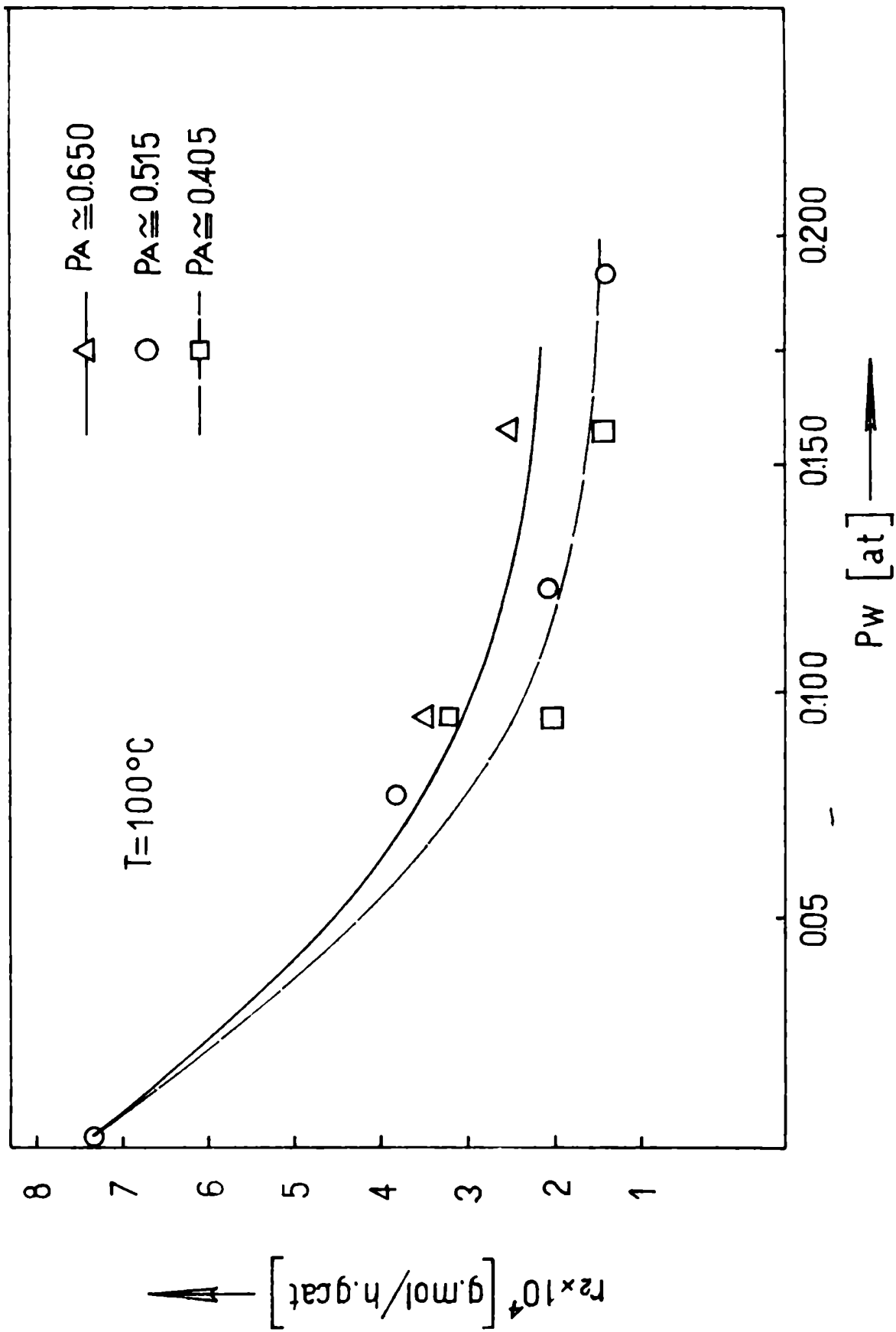


FIGURA N°22



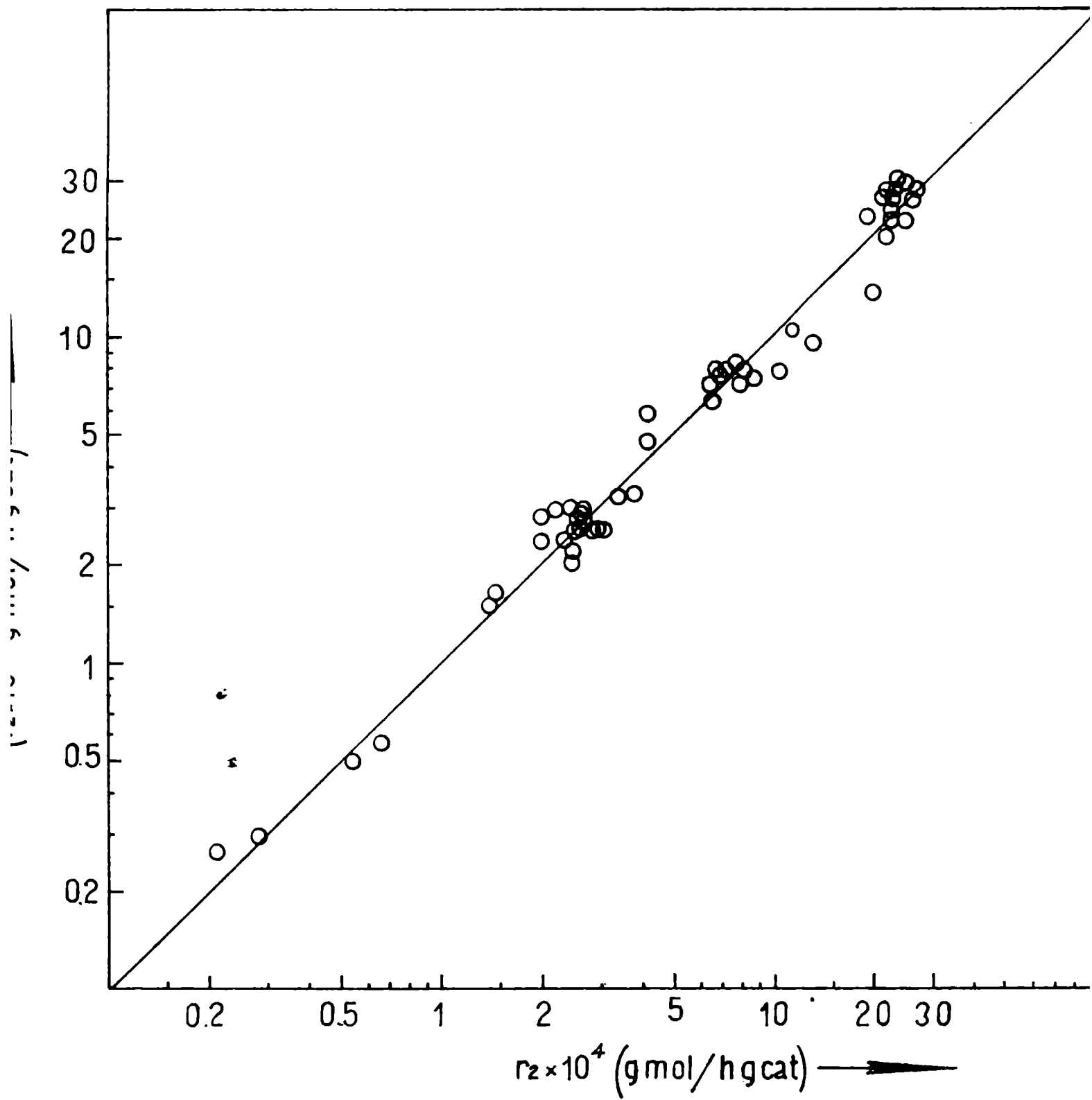


FIGURA N° 25

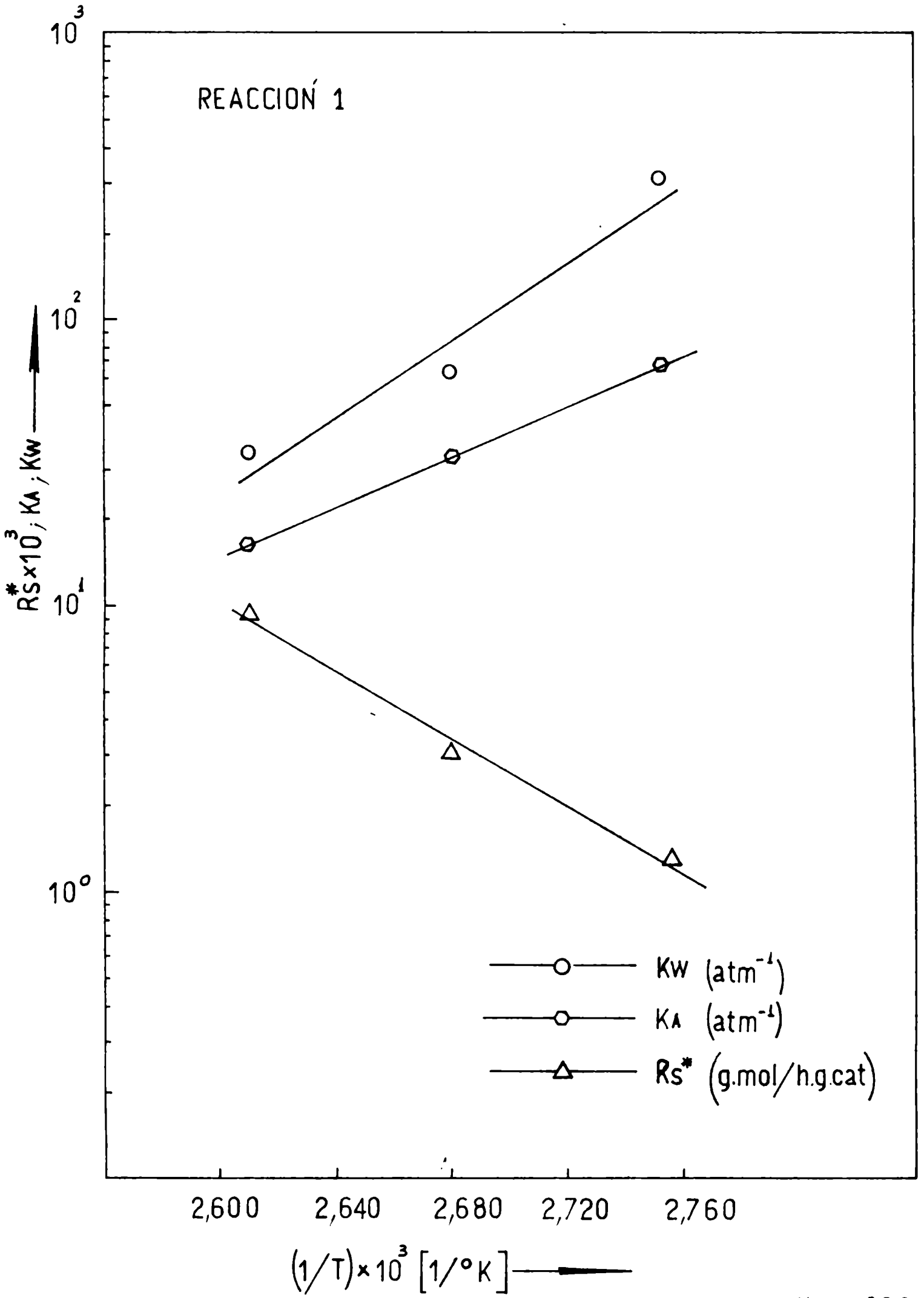


FIGURA N°26

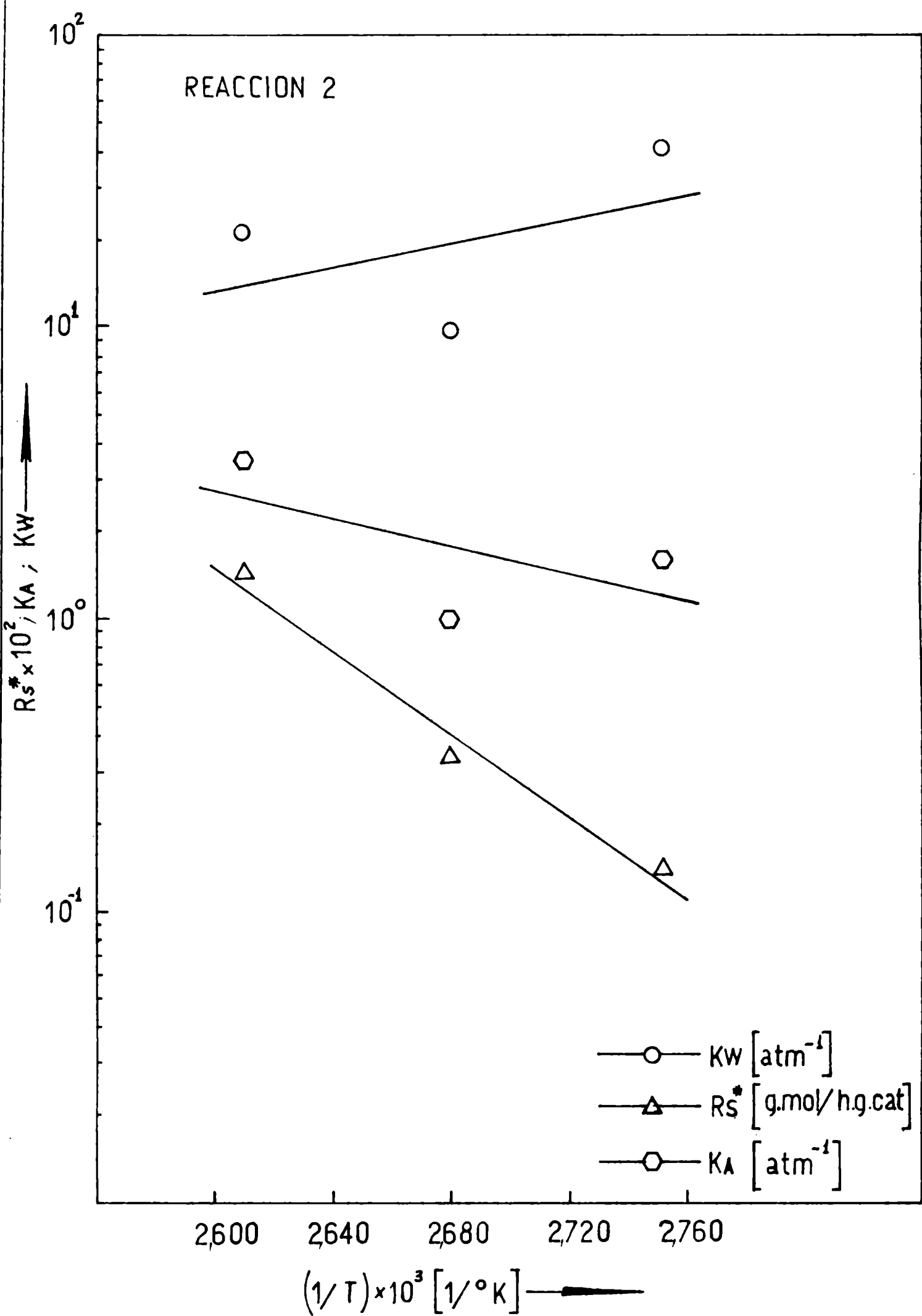


FIGURA N° 27