

## Tesis de Posgrado

# Estudio cinético de la obtención de óxido de mesitilo a partir de diacetonalcohol catalizada por resinas de intercambio iónico

Lemcoff, Norberto Oscar

1970

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:**

Lemcoff, Norberto Oscar. (1970). Estudio cinético de la obtención de óxido de mesitilo a partir de diacetonalcohol 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\\_1361\\_Lemcoff.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1361_Lemcoff.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Lemcoff, Norberto Oscar. "Estudio cinético de la obtención de óxido de mesitilo a partir de diacetonalcohol catalizada por resinas de intercambio iónico". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1970.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1361\\_Lemcoff.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1361_Lemcoff.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

---



**Estudio cinético de la obtención de óxido de mesitilo  
a partir de diacetonalcohol catalizada por resinas de  
intercambio iónico**

**Norberto Oscar Lemcoff**

Tesis presentada para optar al título de  
"DOCTOR EN QUIMICA"  
(Orientación Química Industrial)

1970

Agradezco al Dr. Roberto E. Cunningham la dirección del presente trabajo y al Dr. Jorge J. Ronco el haberme permitido realizarlo en el Departamento a su cargo.

Asimismo agradezco al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas el otorgamiento de una beca que hizo posible el trabajo.

A mis padres

## I N D I C E

I.	INTRODUCCION GENERAL . . . . .	1
I.1	Introducción . . . . .	1
I.2	Antecedentes bibliográficos . . . . .	2
I.3	Resinas de intercambio iónico . . . . .	5
I.4	Catálisis de reacciones . . . . .	9
II.	PARTE EXPERIMENTAL . . . . .	11
II.1	Reactivos y catalizador usados. . . . .	11
II.2	Equipo experimental . . . . .	12
II.3	Técnica operativa . . . . .	16
II.3.1	Preparación del catalizador . . . . .	16
II.3.2	Operación del reactor . . . . .	17
II.3.3	Comportamiento del catalizador . . . . .	18
II.3.4	Ensayos previos realizados. . . . .	19
II.3.4.1	Carridas en blanco . . . . .	19
II.3.4.2	Carridas exploratorias . . . . .	20
II.3.5	Análisis cromatográfico . . . . .	21
II.4	Cálculos . . . . .	24
III.	ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS. . . . .	26
III.1	Secuencia de reacciones postuladas . . . . .	26
III.2	Resultados obtenidos . . . . .	28
III.3	Expresión de los resultados. . . . .	30
III.4	Efectos difusionales y térmicos. . . . .	32
III.4.1	Control difusional externo . . . . .	32
III.4.2	Control difusional interno . . . . .	33
III.4.3	Efectos térmicos . . . . .	34
III.4.4	Condiciones de flujo en el reactor . . . . .	34
III.5	Análisis estadístico de los resultados . . . . .	36
III.5.1	Velocidad de formación de agua . . . . .	36
III.5.2	Velocidad de formación de acetona . . . . .	40
IV.	CONCLUSIONES . . . . .	43
	Apéndice I . . . . .	47
A.I.1	Reactores diferencial e integral . . . . .	47
A.I.2	Efectos difusionales . . . . .	49
A.I.3	Efectos térmicos . . . . .	52
A.I.4	Modelo de flujo pistón con dispersión axial. . . . .	54

Apéndice II . . . . .	55
A.II.1 Modelo de Langmuir-Hinshelwood . . . . .	55
Apéndice III . . . . .	64
A.III.1 Introducción a la estimación de parámetros. . . . .	64
A.III.2 Estimación lineal . . . . .	67
A.III.3 Estimación no lineal. . . . .	68
A.III.4 Interpretación de los estimadores de los parámetros . . . . .	70
Nomenclatura . . . . .	72
Bibliografía . . . . .	76
Tablas . . . . .	80

# I. INTRODUCCION GENERAL

## I.1 INTRODUCCION

El objetivo de esta investigación es determinar las velocidades de formación de óxido de mesitilo y de acetona (producto secundario) a partir de diacetonalcohol, cuando se usa como catalizador una resina de intercambio iónico en forma ácida.

Se eligió esta reacción debido a la importancia del óxido de mesitilo como disolvente de plásticos vinílicos y celulósicos y como materia prima en la producción de sustancias de uso industrial.

Así, por hidrogenación del mismo se obtiene metilisobutilcetona, solvente de gran utilidad. En la industria nacional, se realiza esta hidrogenación en el mismo reactor en el que se obtiene el óxido de mesitilo, pues se parte de acetona y se catalizan las reacciones sucesivas con mezcla de resina de intercambio iónico ácida y paladio.

El óxido de mesitilo se obtiene industrialmente a partir de acetona, y lo más efectivo es transformarla en diacetonalcohol con un catalizador básico y luego en óxido de mesitilo con un ácido (1).

Hasta el presente, en el único estudio cinético realizado sobre su formación (2) se parte de acetona usando como catalizador la resina Dowex 50 en forma ácida, pero de acuerdo a lo indicado más arriba es más importante conocer la cinética partiendo de diacetonalcohol.

## I.2 ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Existe un gran número de trabajos en los que se estudia la condensación aldólica de la acetona, o bien su reacción inversa, catalizada por álcalis en solución acuosa diluida. Ya en 1900 Koelichen (3) demostró la reversibilidad de la reacción de descomposición, encontrando al mismo tiempo que la velocidad es proporcional a las concentraciones de la base y de diacetonalcohol. El estudio cinético de dicha transformación con distintos catalizadores en fase homogénea continuó con Akerlöf (4), La Mer y Miller (5), Westheimer y Cohen (6), Bell y Prue (7), Craven (8), Rao y otros (9). Frost y Pearson (10) realizaron un estudio del mecanismo de la reacción de acuerdo a estos resultados cinéticos.

Los primeros trabajos sobre la condensación aldólica usando como catalizador resinas de intercambio iónico básicas (fuertes: IR-400 y 410 y débiles: IR-4B y IR-45 de Rohm y Haas fueron realizados por Schmidle y Mansfield (11). Usaron tres tipos de reactores para estudiar distintas cinéticas: a) discontinuo, para reacciones lentas, b) continuo, para reacciones rápidas y c) tipo Soxhlet, usado para la formación de diacetonalcohol.

Astle y Zaslowsky (12) realizaron un estudio similar con las mismas y otras resinas básicas indicando que a bajas temperaturas el aldol es el principal producto de reacción, pero que a altas temperaturas se puede deshidratar y dar lugar a la formación de óxido de mesitilo. Esto mismo fue observado por Mathyschok y Ropuszynski (13) con resinas básicas, que mantuvieron su actividad por 100 horas.

Basinski y Marebska (14-16) publicaron una serie de trabajos en los que realizan un análisis general sobre la condensación aldólica con resinas. Proponiendo una ecuación cinética del tipo de las reacciones homogéneas, estudian la catálisis en un sistema discontinuo, la reversibilidad de la reacción y el efecto de varios tipos de resinas básicas. Al igual que en los trabajos mencionados anteriormente se encuentra que las resinas con grupos básicos débiles son inactivas en la catálisis de esta reacción.

En lo que respecta a la catálisis ácida de la condensación de acetona existen pocos estudios efectuados, ninguno de los cuales realiza un análisis cinético. En principio se debe que la



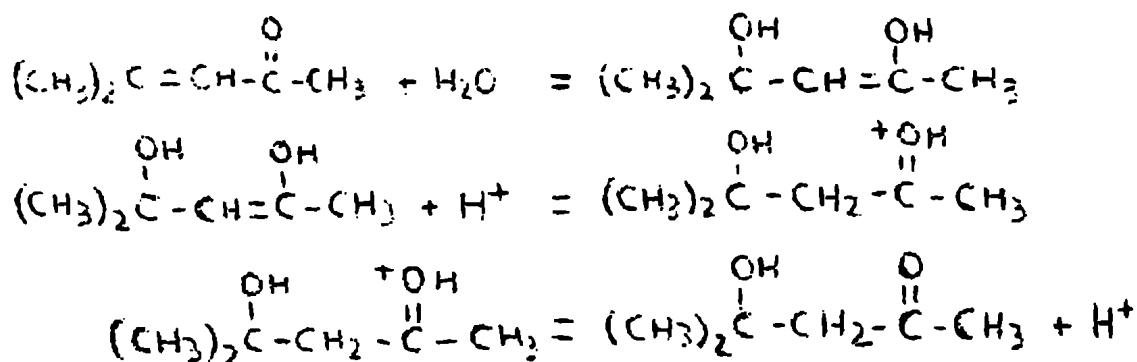
alcohol aparece en este caso como producto secundario de la reacción, ya que ésta continúa reaccionando para dar productos de condensación superiores y de deshidratación de la acetona (2).

La determinación de la constante de equilibrio de esta reacción fue realizada por Koelichen (3) quien, extrapolando sus datos a contenido nulo de agua, obtuvo un porcentaje en masa de acetona en el equilibrio de 88,2 a 25 °C, siendo el cambio de entalpia de reacción de -7800 cal/gmol D. Esto fue confirmado por Davis y Burrows (17), quienes obtuvieron un valor de la constante en unidades de fracción molar de 0,0714 y un cambio de entalpia de reacción de -8190 cal/gmol D.

Son pocos los estudios cinéticos realizados sobre la deshidratación de la diacetonalcohol, si bien existen una gran cantidad de trabajos y patentes que indican las condiciones para una buena conversión a óxido de mesitilo. Se debe a que con la catálisis ácida la reacción prosigue generando forona y otros compuestos (2, 18-22).

Pressman, Brewer y Lucas (23) realizaron un estudio sobre el oxonio del óxido de mesitilo que tomaría parte en las reacciones directa e inversa. Usaron como catalizadores los ácidos nítrico y perclórico, agregando además electrolitos al medio. Obtienen los valores del coeficiente de actividad para distintos valores de fuerza iónica y además determinan el valor de la energía de activación correspondiente a la deshidratación (20,4 kcal/gmol D) y el cambio de entalpia de reacción (+7,5 kcal/gmol D).

Bell y otros (24) estudiaron la hidratación del óxido de mesitilo a 25 °C por espectrofotometría y dilatometría. Relacionan el coeficiente de velocidad de reacción con la concentración del ácido catalizador, concluyendo asimismo que el mecanismo válido para esta reacción es el propuesto por Foyce y Reed (25)



Sin embargo, para la deshidratación de la diacetonalcohol, Alexander (26) ha propuesto un mecanismo en el que la protonación se produce sobre el grupo oxhidrilo y no sobre el cetónico.

Klein (2) realizó el estudio de la formación de óxido de mesitilo a partir de acetona con resina Dowex-50  $H^+$ , utilizando un reactor integral. Indica la formación de productos secundarios como diacetonalcohol y forona y que a partir de corridas realizadas alimentando diacetonalcohol obtiene óxido de mesitilo, sin formación de acetona. Obtiene una ecuación cinética en la cual ha considerado como etapas más lentas la formación de diacetonalcohol y la desorción de óxido de mesitilo, pero a raíz de las diferencias encontradas con los resultados experimentales, la modifica introduciendo un término de inhibición. Se calculan asimismo difusividades en fase resina, estudiando el hinchamiento ("swelling") de la misma.

En esta revisión se observa que no está perfectamente determinado el mecanismo de reacción correspondiente a la formación de óxido de mesitilo, por lo que en el presente trabajo se encara la determinación del que, resultante de aplicar el modelo de Langmuir-Hinshelwood, represente mejor los resultados experimentales.

### I.3 RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

El amplio campo tecnológico que actualmente abarcan las resinas de intercambio iónico se ha ido desarrollando en los últimos 20 años.

La resina de intercambio iónico (27) es un material sintético que, esencialmente, se trata de un lienar formado por un polímero entrecruzado, con grupos funcionales que le pueden dar carácter ácido o básico.

Son distintos los métodos que utiliza cada firma productora, pero muchas de las resinas comerciales se obtienen por copolimerización de estireno y divinilbenzeno. Este último es el que produce el entrecruzamiento de las cadenas del polímero que determina que sea insoluble en los solventes habituales, al mismo tiempo que le otorga una elasticidad que se observa cuando se hincha al someterlos. Esta estructura interna de hidrocarburos se denomina matriz. Los espacios intersticiales de la matriz, que son espacios vacíos irregulares dejados por las uniones de hidrocarburos con anillos bencénicos, constituyen los poros de la resina. Tenemos más adelante que se han desarrollado resinas con verdadera estructura porosa.

Los grupos funcionales que más comúnmente se hallan unidos a la matriz en las resinas comerciales son:  $-SO_3^-$  (ácido fuerte),  $-CO_2^-$  (ácido débil) como principales en las resinas catiónicas y  $-NH_3^+$  (base fuerte),  $=NH_2^+$  (base débil) como más utilizados en las aniónicas. Estos grupos, debido a su carga neta, determinan la existencia de iones de carga opuesta, llamados contraiones, dentro de la resina. Estos están libres y pueden ser reemplazados por otros de igual carga. Son los contraiones los que determinan la capacidad de intercambio iónico de la resina. Cuando existen suficientes contraiones de los necesarios para compensar la carga de la matriz, aparecen los coiones, de carga igual a la de la matriz, en una cantidad equivalente a la carga en exceso.

La sorción de solventes por las resinas depende principalmente de los grupos hidrófilos de la resina, de su estructura física y química y de los intercambiadores iónicos como así también del tipo de solvente favorecido. Pueden representarse este fenóme-

ticamente se ha desarrollado una serie de modelos. El primero que reflejó las propiedades particulares de las resinas fue el de Gregor en 1951. Considera a la matriz como un entrecruzamiento de resortes de tal modo que, cuando la resina se hincha, los resortes se estiran y se llega a un equilibrio entre las fuerzas elásticas de la matriz y la tendencia a la disolución. Pero este modelo no considera las interacciones entre los grupos iónicos fijos y los contraiones. Así, en 1956 Lazare y Gregor desarrollaron un modelo más complejo en el cual incorporan las fuerzas electrostáticas. Estos modelos (27) pueden ser llamados macroscópicos. También se han desarrollado otros que se basan en consideraciones dentro de una escala molecular. De este modo se puede decir que si bien todos representan en cierto grado el hinchamiento de la resina, las ecuaciones sólo reflejarán los efectos de las propiedades que se han considerado al postular el modelo.

Aunque el hecho que las sustancias intercambiadoras de iones poseen actividad catalítica se ha conocido hace más de 50 años y si bien sustancias como silicatos se han usado mucho en la industria del petróleo, la amplia utilización de las resinas de intercambio iónico como catalizadores ha tenido un desarrollo muy lento hasta hace poco.

El primer estudio sistemático de la acción catalítica de las resinas fue realizado en 1946 por Sussman (28). Se puede considerar que una resina catiónica ( $-\text{SO}_3^-$ ) de intercambio iónico en forma  $\text{H}^+$  (con éste como contraión) es un ácido insoluble altamente disociado, siendo el anión la estructura polimérica. De este modo una resina sulfónica va a catalizar reacciones que normalmente son catalizadas por ácidos. Lo mismo se puede decir de las resinas aniónicas fuertes en forma  $\text{OH}^-$  respecto de la catálisis básica.

El desarrollo que ha tenido la catálisis heterogénea con resinas en los últimos años, reemplazando a la catálisis homogénea convencional con ácidos o bases inorgánicos se debe a varias causas:

- a) Actividad de las resinas: presentan una alta concentración de ión por unidad de masa de catalizador (aproximadamente 4 a 5 N);
- b) Estabilidad de las resinas: para determinar esta característica se deben analizar los siguientes factores, (1) ruptura en

partículas más pequeñas, (2) ruptura del entrecruzamiento o hinchamiento consiguiente, (3) pérdida de la capacidad de intercambio, (4) pérdida de la acidez o basicidad de los grupos funcionales, (5) envenenamiento del grupo funcional - adsorción irreversible y (6) taponamiento debido a la precipitación de materia extraña en o sobre la superficie de las partículas.

En condiciones normales las resinas aniónicas pueden degradarse por oxidación y perder gradualmente su capacidad. Las catiónicas fuertes son más estables y pueden degradarse por ruptura del entrecruzamiento de la matriz debido a un ataque oxidante. En lo que respecta al efecto de la temperatura, las resinas catiónicas pueden trabajar hasta 120 °C, si bien existen casos en que se han usado temperaturas mayores sin mayor pérdida de la actividad catalítica (29, 30). Las aniónicas, menos estables, tienen la temperatura de 60 °C como límite de trabajo.

**e)** Selectividad de las resinas: aunque la mayoría de las reacciones químicas están acompañadas en mayor o menor grado por reacciones laterales, las resinas de intercambio iónico pueden comportarse de un modo distinto al de un electrolito disuelto. Se puede decir que la resina, al distinguir entre moléculas grandes y pequeñas, es mucho más selectiva.

Las resinas presentan asimismo ciertas ventajas sobre un catalizador en fase homogénea, pues los reactivos y productos no son contaminados por el catalizador y se pueden separar simplemente por decantación o filtración, es decir no se debe neutralizar posteriormente la mezcla de reacción. Como es un sólido se puede usar un lecho de resina para realizar en él procesos continuos, requiriendo a lo sumo una regeneración periódica.

Por otro lado, existen casos en los que, para la obtención de un producto, es conveniente la utilización de dos etapas: una con catalizador básico y la siguiente con uno ácido (1), lo que determina, con un catalizador en fase homogénea, el uso de dos reactores. Con la resina se puede instalar un lecho mixto en un único reactor.

El avance indicado en el uso de las resinas como catalizadores recibió un impulso mayor al desarrollarse las resinas macroporosas de intercambio iónico. Poseen éstas una superficie

específica y una estructura porosa similar a la de los adsorbentes y catalizadores inorgánicos. Este nuevo tipo de resinas es resistente a agentes físicos y químicos más severos como ser sustancias de alto potencial de oxidación ( $\text{Cl}_2$ , ácidos crómico y nítrico), al desgaste en lechos móviles, etc.

Asimismo, y especialmente en solventes no polares y con moléculas estéricamente grandes, posee una velocidad de sorción mucho mayor que las resinas microporosas, lo que hace considerar que el medio no polar es el campo de las resinas macroporosas.

Diversas publicaciones comparan las propiedades de ambos tipos de resinas, la IR-120 por un lado y la IR-15 por el otro (31,32). La resina macroporosa usada en este trabajo es la IR-200 sobre la cual no existen estudios en la literatura, pero cuyas propiedades son similares a la IR-15. (Todas estas resinas son de la firma Rohm y Haas).

Se han publicado varios resúmenes de los trabajos realizados con resinas de intercambio iónico como catalizadores ácidos o básicos.

Uno de los primeros y más importantes es debido a Helfferich (33). En el mismo se especifican las condiciones de trabajo para cada reacción con la bibliografía correspondiente. Existen otros resúmenes similares entre los que podemos mencionar los realizados por Glenat (34), donde se detallan los distintos tipos de resinas comerciales existentes en ese momento y sus características, Naumann (35), Kressman (36), que resume los distintos tipos de reacciones catalizadas, como así también el análisis de distintos trabajos con resinas que realiza Gottifredi (37).

Asimismo, anualmente aparecen resúmenes sobre el uso de resinas que incluyen su aplicación como catalizadores. Entre otros se pueden mencionar los que realiza Kunin (38,39) en los que enumera los trabajos que se han publicado en el año precedente.

#### I.4 CATALISIS DE REACCIONES

La catálisis de reacciones en fase líquida por una resina de intercambio iónico se puede considerar como constituida por una serie de etapas:

- 1) Difusión de los reactivos desde el seno del líquido hacia la superficie de la resina.
- 2) Difusión de los reactivos desde la superficie de la resina hacia los centros activos de la misma.
- 3) Etapa de reacción química en los centros activos.
- 4) y 5) Difusión de los productos hacia el seno del líquido, equivalente a 2) y 1) respectivamente.

Como cada una de estas etapas posee una velocidad propia resulta que la cinética de todo el proceso está sujeta a un conjunto de variables, por lo que, si se desea determinar la velocidad de la reacción química, se deben eliminar las etapas de difusión (ver Apéndice I).

Dado que los reactivos antes de reaccionar deben sorberse sobre los sitios activos de la resina, la etapa 3) se considera a su vez constituida por tres etapas en serie:

- a) adsorción de reactivos
- b) reacción superficial
- c) desorción de productos.

Resulta así que el conocimiento de la reacción química implica conocer antes cómo se sorben las distintas sustancias, es decir sus isoterms de sorción. Para ello se han planteado hasta el presente varias expresiones de la velocidad de sorción. La primera fue la expresión empírica debida a Freundlich

$$r = a c^{q'} \quad -1-$$

donde  $a$  y  $q'$  ( $0 < q' < 1$ ) son constantes características y  $c$  la concentración de la sustancia que se adsorbe.

Posteriormente Langmuir, mediante consideraciones cinéticas, llega a la expresión

$$r = \frac{k_r b c}{1 + b c} \quad -2-$$

donde  $k_r$  representa un coeficiente cinético y  $b$  uno de adsorción. Para llegar a esta expresión se supone actividad uniforme de la

superficie con una única capa de moléculas que son adsorbidas según un mismo mecanismo y que no interactúan entre sí.

Brunauer, Emmett y Teller generalizaron este modelo para el caso de varias o infinitas capas adsorbidas tales que el mecanismo de sorción varía entre ellas (el cambio de entalpía de sorción de la primer capa es distinto al de todas las demás, que son a su vez iguales entre sí).

Posteriormente se han ido modificando los modelos respecto de las suposiciones realizadas. Boudart (40) y Temkin (41) han desarrollado separadamente dos modelos en los que, fundamentalmente, se considera que el cambio de entalpía de sorción disminuye a medida que la superficie se cubre con moléculas pues suponen que la actividad de los sitios activos es distinta.

Es de hacer notar que en la mayoría de los trabajos de catálisis con resinas se acepta la isoterma de adsorción de Langmuir ya que se postula el modelo de Langmuir-Hinshelwood (ver Apéndice II). En principio en una resina de intercambio iónico los sitios activos están perfectamente identificados por lo que podemos suponer uniformidad de la actividad. Asimismo, en el caso de adsorción de líquidos se acepta el hecho que la adsorción ocurre en monocapa. Debido a estas consideraciones y a que los modelos que se desarrollaron posteriormente incluyen un número elevado de parámetros, con la consiguiente dificultad en estimarlos, adoptamos el ya mencionado en este trabajo.



## II. P A R T E E X P E R I M E N T A L

### II.1 R E A C T I V O S Y C A T A L I Z A D O R U S A D O S

Las propiedades físicas de los reactivos utilizados para llevar a cabo el trabajo se encuentran detalladas en la Tabla I.

La diacetonalcohol utilizada fue marca Sintorgan para "uso técnico". Como cromatográficamente se determinó que poseía acetona, óxido de mesitilo y forona como impurezas, se debió purificarla. Para ello se realizó una doble rectificación al vacío, la segunda inmediatamente antes de las determinaciones experimentales, pues se puede deshidratar lentamente durante el almacenamiento.

La acetona que se comenzó a usar en las experiencias era producto de la destilación de acetona obtenida por fermentación. Se observaron con ésta anomalías en los resultados de velocidad de reacción, por lo que se decidió utilizar un producto de Sintorgan rotulado "puro". Por la misma vía que para la sustancia anterior se verificó que el nivel de impurezas era menor del 1 %.

El óxido de mesitilo que se usó era de Matheson, Coleman & Bell. Existen varios informes que indican que el producto comercial está formado por una mezcla de dos isómeros: 4-metil-3-penten-2-ona y 4-metil-4-penten-2-ona (isoóxido de mesitilo). Este último varía su proporción en la mezcla del 1 al 10 % (42-43). El producto que se usó poseía el isómero en un porcentaje inferior al 1 %. No se observaba su formación en las corridas experimentales.

El agua destilada se obtenía por deionización de agua corriente y analizada por cromatografía no acusaba presencia de materia orgánica.

El catalizador usado fue la resina Amberlite IR-200 y fue provisto por su fabricante, la compañía Rohm y Haas. Esta resina de intercambio iónico es un copolímero sulfonado de estireno y divinilbenceno (20 %). Es de tipo ácido fuerte y posee una estructura macrorreticular con un diámetro de poro promedio de 200 Å, que la diferencia de las resinas más convencionales, llamadas microporosas o de tipo gel.

## II.2 EQUIPO EXPERIMENTAL

El estudio cinético se realizó fundamentalmente en un reactor diferencial continuo. Este tipo de reactor posee las ventajas del reactor diferencial para correlacionar los resultados (ver Apéndice I) y las del continuo, pues eliminan la variable agitación presente en el sistema discontinuo, permitiendo además detectar cualquier desactivación del catalizador, como ocurre en el presente caso. Asimismo se hicieron algunas determinaciones con un reactor integral.

Un diagrama de flujo esquemático del equipo utilizado, construido totalmente en vidrio, se ve en la Fig. 1. Se puede considerar que el equipo está formado por varias partes que se describen separadamente:

a) Sistema de alimentación de reactivos: La alimentación se realiza desde el frasco (A) de 9 l de capacidad, que constituye un frasco de Mariotte y que se encuentra a 1,50 m por encima del nivel en que el líquido entra al reactor.

El tubo de entrada de aire tiene un ensanchamiento para contener  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  anhidro (B) y evitar la entrada de agua al sistema por humedad del ambiente.

En la línea de bajada se colocó una llave de dos vías (C) que actúa como control general del equipo.

b) Sistema de regulación y medición de caudal: La regulación del caudal de líquido se realizó con un dispositivo similar al de una válvula aguja (Fig. 2). El mismo consiste en un tubo capilar de aproximadamente 30 cm de longitud dentro del cual se mueve un alambre de acero inoxidable de diámetro ligeramente inferior al del capilar. De este modo al variar la longitud del alambre introducido en el tubo, varía la longitud del espacio anular formado y por consiguiente la pérdida de carga en el mismo. Al ser la caída de presión en el regulador mayor que en cualquier otra parte del sistema, era esta válvula la que fijaba el caudal de líquido deseado.

Como el caudal no es función únicamente de la relación entre el diámetro del capilar y el del alambre y de la longitud del espacio anular, sino que también lo es del valor del

diámetro, se trabajó con dos reguladores intercambiables para poder cubrir en forma eficiente el rango requerido de caudales. Así, uno de los capilares poseía un diámetro interno de 1,5 mm y el otro de 1,0 mm.

De este modo se obtenía un caudal de líquido prácticamente invariante con el tiempo. Debía verificarse previamente que se tenía una columna continua de líquido sobre el regulador.

La medición del caudal se realizaba mediante un manómetro invertido para líquido (Fig.2). Este se veía forzado a circular a través de un capilar, de tal modo que la caída de presión resultante se medía en el manómetro. Dicho capilar, que estaba arrollado y era intercambiable, se hallaba sumergido en un baño de hielo y agua con el fin de mantener constantes las propiedades físicas del líquido que circulaba por él. En las determinaciones se usaron dos capilares, uno de 25 cm y otro de 100 cm de longitud, ambos de 2 mm de diámetro, que se elegían de modo de obtener una caída de presión equivalente a 3 cm de líquido como mínimo. De este modo se aseguraba que el error de lectura fuera menor del 5 %.

La calibración del manómetro se realizó por pesada. Si bien los valores que se obtuvieron del mismo no se usaron para calcular las velocidades de reacción, se lo utilizó para fijar de antemano el caudal deseado de líquido y verificar su constancia durante la experiencia.

c) Sistema precalentador-reactor: Para llevar la temperatura de la alimentación a la de la reacción o sea calentarla a la temperatura del baño, se usó en primer lugar únicamente un serpentín de 2 m de longitud y 7 mm de diámetro interno (Fig.3), pero como en las corridas en blanco no se alcanzaba la temperatura deseada, se debió intercalar entre éste y el reactor un lecho de 15 cm de altura de bolitas de vidrio de 3 mm de diámetro.

El reactor (Fig.3) se puede considerar constituido por un tubo de 10 mm de diámetro conteniendo el lecho de resina de tamaño uniforme (malla 80-100 Tyler) colocado sobre una capa de lana de vidrio que es sostenida por unas hendiduras practicadas en el tubo.

El lecho de catalizador fue diluido por mezclado con bolitas de vidrio de igual tamaño que el de la resina, colocándose por encima del mismo una capa de dichas bolitas y otra de lana de vidrio. El líquido circulaba en forma descendente de tal modo que no se produjera fluidización del lecho.

Para medir la temperatura a la entrada y dentro del lecho de catalizador se utilizó una termocupla de cobre-constantan, forrada con sendos capilares de vidrio, que se podía deslizar a lo largo del reactor. La misma estaba conectada a un potenciómetro Leeds & Northrup 8690, con el otro polo sumergido en el baño termostático.

Para poder armar el lecho con la termocupla incluida, se introducía ésta por la boca superior a, mientras que la carga de la resina se realizaba por la entrada lateral b. Asimismo, para facilitar el armado y desarmado del lecho de catalizador, se construyeron separadamente el reactor y el precalentador, que se acoplaban mediante unión esmerilada. Esto además permitía transformar el reactor diferencial en integral, pues bastaba intercalar uno o más lechos para tener a éste formado por dos o más secciones.

d) Sistema de toma de muestra: La mezcla de reacción que, emergía del reactor fluía a través del tubo de salida. Una vez alcanzado el estado estacionario se tomaba una muestra de la misma recogiendo el líquido durante un tiempo determinado en un frasco de Erlenmeyer que se hallaba sumergido en un baño a 0°C. De este modo se aseguraba la imposibilidad de evaporación de alguno de los componentes de la mezcla (especialmente acetona).

No se observaron diferencias por posible condensación de agua debido a la humedad ambiente. Esto se pudo comprobar en las corridas en blanco realizadas.

e) Sistema de control de temperatura: El sistema precalentador-reactor se hallaba sumergido en un baño termostático construido con un recipiente de aluminio de 30 l de capacidad que fue aislado térmicamente con lana de vidrio y envuelto con paño de lana. Como líquido de calentamiento se usó vaselina líquida.

El sistema de regulación de la temperatura del baño consistía en un termorregulador de tolueno-mercurio que, reemplazado hacia la mitad de las experiencias por un termómetro de contacto, actuaba sobre un sistema de "relay" (Fig. 4).

Para calentar el baño se utilizaron dos resistencias de 1000 watts. Como las mismas se podían conectar en paralelo, una sola, o bien en serie, se tenían tres velocidades de calentamiento. La primera, más rápida, se utilizaba para llevar la temperatura hasta  $1^{\circ}\text{C}$  por debajo de la de trabajo, ocurrido lo cual se utilizaba la tercera más lenta. De este modo en aproximadamente 15 min se llevaba la temperatura del baño a  $50^{\circ}\text{C}$ .

Como podía existir la necesidad de enfriar el baño, se disponía de un serpentín de cobre que se podía sumergir en el mismo y a través del cual hacer circular agua fría.

La temperatura se mantenía uniforme en el baño mediante un agitador con motor de  $1/5$  HP y 3500 RPM conectado a un autotransformador variable.

Cuando se usó el termorregulador de tolueno-mercurio se tuvo el problema de la formación de chispas y por consiguiente el corte no era suave. En estas circunstancias la superficie de mercurio se oxidaba y el contacto era menos efectivo. Se logró solucionar esto haciendo las conexiones con el mercurio con alambre de platino y disminuyendo la vibración que producía el motor del agitador.

La temperatura del baño se controlaba con un termómetro de mercurio graduado a  $0,1^{\circ}\text{C}$  y, teniendo la precaución de usar el calentamiento mínimo cuando el termorregulador trabajaba, se lograba una regulación de la temperatura en  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$  a  $50^{\circ}\text{C}$ .

## II.3 TECNICA OPERATIVA

### II.3.1 Preparación del catalizador

La resina Amberlite IR-200 fue provista en forma sódica y debía ser convertida a la forma hidrogeniónica para usarla como catalizador. Para lograr esto se colocó la resina en una bureta ancha soportada por una capa de lana de vidrio. Se lavó en primer lugar con agua destilada, que pasaba en forma continua a través del lecho. La alimentación de la misma, como la de las demás soluciones utilizadas, se hacía desde una ampolla de decantación unida a la bureta, de tal modo que la resina se hallara siempre sumergida en el líquido.

Finalizado el lavado, se trató el lecho con una solución de 6 al 10 % de ácido clorhídrico con un caudal de aproximadamente  $6 \text{ cm}^3/\text{min}$ . De este modo los iones  $\text{H}^+$  reemplazan a los iones  $\text{Na}^+$  de la resina y el proceso de conversión finaliza cuando la concentración de HCl en el líquido de lavado iguala a la concentración original. Esto se verificó titulando periódicamente una alícuota de la solución de lavado con solución de HONa y comparando con el valor obtenido al titular la solución inicial de HCl.

La duración de este proceso fue de unas 15 horas para convertir una masa original de resina de 40 g habiendo sido necesario hacer pasar 6 l de solución del ácido.

A continuación se debió lavar la resina para eliminar el HCl que hubiera podido quedar ocluido entre las partículas de catalizador. Se hizo pasar entonces agua destilada hasta que el líquido de lavado diera reacción negativa de cloruros con  $\text{NO}_3\text{Ag}$ . Se comparaba con la reacción que daba el agua destilada (ensayo en blanco).

Realizada la conversión de la resina se dejó a la misma secar en un desecador, removiéndola periódicamente. Luego se la dejó dos o tres días al ambiente para que se estableciera el equilibrio con la humedad del laboratorio. De este modo se puede proceder al tamizado de la resina. En caso de no realizar la etapa anterior se observa que las partículas aumentan

de tamaño al sorber agua del ambiente y quedan retenidas en la malla del tamiz, siendo bastante difícil su limpieza.

Con la precaución indicada se separó el tamaño de resina que interesaba para las determinaciones cinéticas y que estaba formado por la fracción de malla 80-100 Tyler (0,149-0,177 mm).

Asimismo se debía medir la capacidad de intercambio de la resina. Para ello se colocaron aproximadamente 2 g de resina en una bureta y se hizo pasar solución al 8 % de  $\text{ClNa}$  para desplazar al ión  $\text{H}^+$ . Se dió por concluido el proceso cuando una gota de la solución de lavado no daba reacción ácida al papel indicador universal de pH.

Se midió el volumen total de la misma y, tomando una alícuota de dicha solución, se tituló con solución valorada de  $\text{HONa}$  usando como indicador fenolftaleína. Se determinó así el número de equivalentes de la resina Amberlite IR-200 húmeda. Para tener una medida más correcta de la capacidad se la debe referir a la masa de resina seca. Por ello, en forma paralela, se tomó otra muestra de resina pesada que, en un pesafiltros, se llevó a estufa donde fue mantenida a una temperatura de 110-120 °C hasta que se tuviera constancia de peso. Se determinó que esto se conseguía a las 2  $\frac{1}{2}$  horas de secado.

De este modo se determinó la humedad de la resina y por lo tanto se tenía la capacidad de la misma referida a su masa seca. Se obtuvo así un valor de 4.3 meq/g resina Amberlite IR-200 seca.

Toda vez que se cargaba el reactor era necesario conocer el grado de humedad de la resina usada; entonces, cuando se realizaba dicha operación se determinaba sobre una parte de la misma el porcentaje de agua contenida de acuerdo al método arriba descrito. Podíamos referir, por lo tanto, la velocidad de la reacción a la masa, o a los equivalentes ácidos de resina seca.

### II.3.2 Operación del reactor

El reactor se cargaba con una mezcla de bolitas de vidrio y una cantidad pesada de resina. La masa de resina seca varia-

ba de acuerdo al valor estimado de velocidad de reacción promedio que se mediría, oscilando en 0,8 g. Se colocaba sobre el lecho una capa de bolitas de vidrio y lana de vidrio de acuerdo a lo indicado anteriormente. Se unía el reactor al precalentador, se colocaban en el baño termostático y se unían al resto del equipo.

Inmediatamente se ponía en funcionamiento el sistema eléctrico para llevar el baño termostático a la temperatura de trabajo deseada. Mientras se calentaba el baño se cargaba el frasco de alimentación con una mezcla pesada de reactivos (o el reactivo puro) y se abría la llave general de alimentación, regulando el valor del caudal de líquido al valor deseado mediante la válvula aguja.

Se controlaba la temperatura del baño, permitiendo que el reactor llegara al estado estacionario de acuerdo a lo establecido en las corridas exploratorias (ver II.3.4.2).

Verificadas estas condiciones se recogían aproximadamente 5 g de muestra en un frasco de Erlenmeyer, previamente tarado, sumergido en un baño de hielo y agua. Se repetía la toma de muestra en otro recipiente en iguales condiciones.

Para determinar la conversión obtenida, se agregaba al frasco de Erlenmeyer con muestra una sustancia patrón en cantidad similar a la que se formaba de productos (ver II.3.5). Dicha mezcla se inyectaba al cromatógrafo y del cromatograma resultante se obtenía el número de moles de producto en la muestra.

### II.3.3 Comportamiento del catalizador

Al realizarse las primeras corridas en el reactor se observó que al cabo de dos semanas de usar la misma carga de resina, se obtenían valores de velocidad de reacción menores que los determinados con una carga nueva de catalizador. Así es que, en las experiencias realizadas alimentando diacetonalcohol, se detectó una desactivación del 15-20 % después del tiempo indicado. Al desarmar el reactor se observó que la resina había cambiado su color marrón por negro en un porcentaje



del lecho similar al indicado para la desactivación.

Para determinar hasta qué punto se produce esta desactivación se dejó en un recipiente óxido de nio en contacto con resina. Se produce así una reacción de condensación, obteniéndose después de unas semanas un líquido resinoso de color negro. La resina toma también dicho color. Se separó a ésta del líquido, se la lavó con éter etílico hasta que éste no se coloreara más, posteriormente con alcohol etílico y finalmente con agua.

Se determinó entonces la capacidad que poseía esta resina observándose que la misma no era nula, sino que el valor difería poco del inicial. El color, sin embargo, se mantenía negro.

Cuando se colocaba la resina separada del líquido, sin tratamiento posterior, en contacto con una cantidad nueva de líquido, disminuía la acción catalítica respecto de la resina nueva.

Esto fue observado parcialmente antes (2) y se puede establecer que se debe a que los productos de condensación superior de la acetona no difunden de la resina, por polimerización le confieren ese color.

Debido a esto, cuando se interrumpían las corridas y se desarmaba el reactor, se eliminaba el líquido de reacción que impregnaba a la resina, lavándola con etanol y posteriormente con éter etílico. Se la dejaba en contacto con este solvente hasta armar nuevamente el reactor. De todos modos cada dos semanas de uso continuo se cambiaba el lecho de resina.

#### II.3.4 Ensayos previos realizados

##### II.3.4.1 Corridas en blanco:

Estas experiencias, que se realizaron sin catalizador, tenían por objeto determinar si el líquido de alimentación alcanzaba la temperatura del baño antes de entrar a la zona del reactor, y si se producía catálisis debida al equipo en sí.

Haciendo las corridas a 80 °C, con la termocupla colocada en el lugar del reactor, se observaba en el potenciómetro

una diferencia de potencial debida a una diferencia de temperatura entre el baño termostático y el interior del reactor, cuando el caudal era intermedio. Se debe esto a que hay dos efectos contrarios, el tiempo de residencia y la turbulencia, pero como es más importante este último se decidió colocar previo a la zona del reactor un lecho de bolitas de vidrio de 3 mm de diámetro. Ello determinaba una mayor transferencia de calor por aumentar el área efectiva de dicha transferencia debido a un aumento de la velocidad de circulación.

Se puede observar en la Tabla II cómo varía la diferencia de temperaturas en función de la altura del lecho relleno y de acuerdo a ello se decidió que el lecho tuviera una altura de 15 cm.

Asimismo debemos dejar constancia que no se observó conversión al pasar el líquido a través de dicho lecho a una temperatura de 80 °C.

#### II.3.4.2 Corridas exploratorias:

Se realizaron determinaciones con el fin de analizar en primer lugar cuál era el efecto de la endotermia de las reacciones que se producían sobre la temperatura del reactor. Elevando a cabo estas corridas a 80 °C y con una conversión del 10 % se observó dentro del reactor una temperatura 2 °C menor que la del baño termostático. Si bien en las corridas definitivas se trabajaría en condiciones menos extremas (conversión menor del 10 % y temperatura máxima de 50 °C) se tomó en cuenta este hecho y se diluyó el lecho de resina con bolitas de vidrio de igual tamaño con el fin de aumentar el área de transferencia de calor en la zona del reactor pues, a igual masa de resina, resultaba una altura mayor del lecho. Así se llegó a que en el reactor no se tenía una diferencia, en toda su longitud, mayor de 0,5 °C respecto de la temperatura externa. El error resultante en la velocidad de reacción es menor del 4 %.

También se debía establecer, antes de comenzar con las mediciones definitivas, el tiempo necesario para obtener el estado estacionario. Para ello se tomaban muestras del líquido

efluente cada 10 min y se analizaban. Se concluyó que dicho tiempo era función del caudal de líquido. Se estableció como criterio que antes de tomar una muestra debía pasar un tiempo igual a tres veces el necesario para que el líquido recorriera la distancia entre la entrada del reactor y la toma de muestra, con un mínimo de  $\frac{1}{2}$  hora.

Antes de realizar las corridas con el reactor integral se verificaron las condiciones anteriores en las dos secciones en que se dividió el mismo.

Con estas corridas se pudo determinar asimismo cuáles eran las cantidades de resina necesarias para obtener conversiones menores del 5-10 %.

### II.3.5 Análisis cromatográfico

Para analizar las muestras de reacción se decidió usar el método cromatográfico por constituir uno de los más precisos y rápidos para el análisis de una gran serie de muestras.

Se dispuso en primer instancia de un cromatógrafo construido en el Departamento de Tecnología Química con detector a termistores. Posteriormente de un cromatógrafo Carlo Erba Fractovap GV, que posee además dos detectores de ionización a llama, mucho más sensibles pero que no detectan la presencia de agua.

Para el sistema en estudio debíamos analizar óxido de mesitilo, agua, acetona y diacetonalcohol. Como para realizar el análisis se agregaba una sustancia patrón (metiletilcetona, tolueno o benceno) se debían buscar las condiciones óptimas para obtener picos con forma Gaussiana o sea con poca cola, tanto para las sustancias a determinar como para la sustancia patrón. Con mezclas pesadas de éstas se hacía la calibración del detector, según la relación

$$K_1^p = \frac{A_{c_p} \cdot n_i}{n_p \cdot A_{c_i}}$$

-3-

donde  $A_c$  y  $n$  son el área del cromatograma y el número de moles respectivamente, de la sustancia patrón (p) y a analizar (i).

Dada entonces la constante y conocida la cantidad de sustancia patrón agregada se puede obtener, con la información suministrada por el cromatograma, el número de moles formados de la sustancia a determinar.

Escogidas las condiciones de trabajo en el cromatógrafo, se pasaba al análisis de las muestras correspondientes.

Para las corridas en que se alimentó diacetonalcohol y su mezcla con acetona al reactor, se usó el primero de los cromatógrafos mencionados con una columna de cobre de 1/4" y 2 m de longitud rellena con Carbowax 400 sobre Chromosorb W silanizado. Se inyectaban de 3 a 8  $\mu$ l de muestra a una temperatura de 60 °C con la columna operando a 105 °C, siendo el caudal de hidrógeno, gas portador, de 40  $\text{cm}^3/\text{min}$  y la corriente del catarómetro de 5,5 mA. Los tiempos de residencia resultantes eran: acetona, 1 min. acetilestona, 2 min, óxido de mesitilo, 6 min.

Cuando se analizó la influencia del agua y la reversibilidad de la reacción de deshidratación de la diacetonalcohol, se usó el detector a ionización de llama del cromatógrafo Carlo Erba para determinar la formación de acetona, óxido de mesitilo y diacetonalcohol. Como columna se usó una de acero inoxidable de 4 mm de diámetro y 2 m de longitud rellena con Carbowax 1500 sobre Teflon al 3 %. Se operó a 70 °C con una temperatura del detector de 120 °C y un caudal de nitrógeno de 30  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Se inyectaban 0,05-0,1  $\mu$ l de la muestra. El tiempo de retención observado para la diacetonalcohol fue de 15 min.

Para el caso en que se debía analizar agua, o sea en las corridas con mezclas de diacetonalcohol y óxido de mesitilo se usó el detector a termistores del cromatógrafo Carlo Erba. Para elegir las condiciones de trabajo se presentó el problema que con la columna de Teflón indicada anteriormente no se lograba separar los picos de agua y óxido de mesitilo cuando se usaba hidrógeno como portador. Al usar nitrógeno se conseguía la separación deseada pero la sensibilidad de los detectores disminuía notoriamente, con lo que se desechó la columna mencionada para este análisis. Después de varios ensayos se obtu-

vieron muy buenas condiciones para detectar agua con una columna de acero inoxidable de 1/8" de diámetro y 1 m de longitud rellena con Porapak Q. Trabajando a 120 °C con un caudal de hidrógeno de 40 cm<sup>3</sup>/min e inyectando 0,5-2 µl de muestra se tenía un tiempo de retención, para el agua, de 1 min y para la acetona, de 5 min.

Es de hacer notar que el límite de temperatura de trabajo en el cromatógrafo ha sido de 120 °C. Esto se debe a que la diacetonalcohol tiene tendencia a descomponerse por encima de dicha temperatura (44,45).

## II.4 CALCULOS

Se hará ahora una discusión de los errores cometidos en la determinación de la velocidad de reacción, supuesto válido el modelo del reactor diferencial y despreciando los efectos difusionales y térmicos (ver Apéndice I).

Del análisis cromatográfico se obtiene el número de moles de la sustancia a determinar en función de los moles de sustancia patrón y de las áreas resultantes del cromatograma

$$n_i = K_i^p \frac{A_{ci}}{A_{cp}} n_p \quad -4-$$

Conocido el porcentaje en masa de producto  $p_{i0}$  existente en el líquido de alimentación (menor de 0,1% para la sustancia a analizar), resulta el número de moles formado

$$\Delta n_i = n_i - \frac{p_{i0}}{100} \frac{m_m}{M_i} \quad -5-$$

donde  $m_m$  es la masa de muestra y  $M$  el peso molecular. Con esto resulta que la conversión está dada por

$$x_i = \frac{\Delta n_i}{m_m} \frac{100}{\sum (p_{i0}/M_i)} \quad -6-$$

La velocidad de formación se obtiene entonces, según

$$r_i = \frac{F x_i}{m_c} = \frac{m_m}{100} \frac{\sum (p_{i0}/M_i) \cdot x_i}{\Delta t m_c} = \frac{\Delta n_i}{\Delta t m_c} \quad -7-$$

con  $F$ , caudal molar de reactivos,  $m_c$ , equivalentes gramos de resina y  $\Delta t$ , tiempo de toma de muestra.

Se ve entonces, que el valor resultante está afectado de un error determinado fundamentalmente por el error de análisis, pues las demás cantidades están determinadas con un error del 0,5% (errores en pesadas y medidas de tiempo).

El error aceptado que se comete en cromatografía es menor del 5 %; es así que los resultados de distintos análisis de una misma muestra no diferían en más de ese valor. Como se debía determinar la cantidad inicial de producto en el líquido de alimentación, resulta que el error en la velocidad de reac-

ción es menor del 6 %.

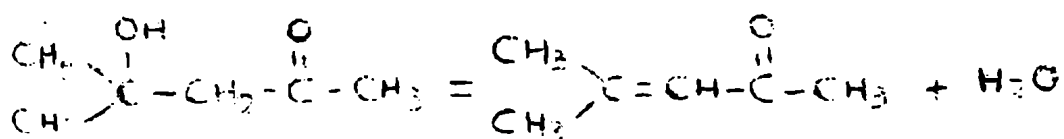
En las determinaciones en las que se usó el reactor integral, se calculaba la conversión de acuerdo a la ec. 6, y aceptando el modelo de flujo pistón (ver Apéndice I). El error cometido es menor del 10 %, y la velocidad de reacción puede estar afectada de un error mayor, dependiendo esto de como se haga la diferenciación de los resultados para llevarlos a la forma diferencial (ver A.I.1).

### III. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

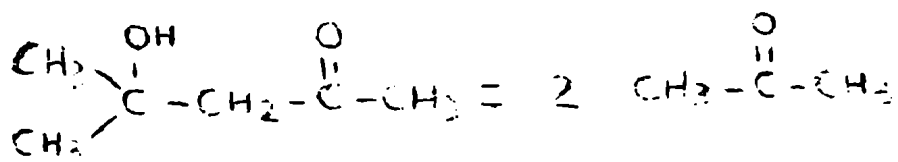
#### III.1 SECUENCIA DE REACCIONES PROPUESTAS

Para poder establecer un esquema de reacción es necesario analizar las curvas de x en función de  $m_0/T$ , correspondientes a las corridas en que se alimentó diacetonalcohol pura al reactor integral (Fig. 5).

Se observa que las conversiones de agua y óxido de mesitilo difieren muy poco, conduciendo a suponer que ambos se producen en la misma reacción



En la misma figura, por otro lado, podemos ver que la acetona se produce a una velocidad menor que la correspondiente al óxido de mesitilo o agua, y que se puede establecer se forma por descomposición de la diacetonalcohol

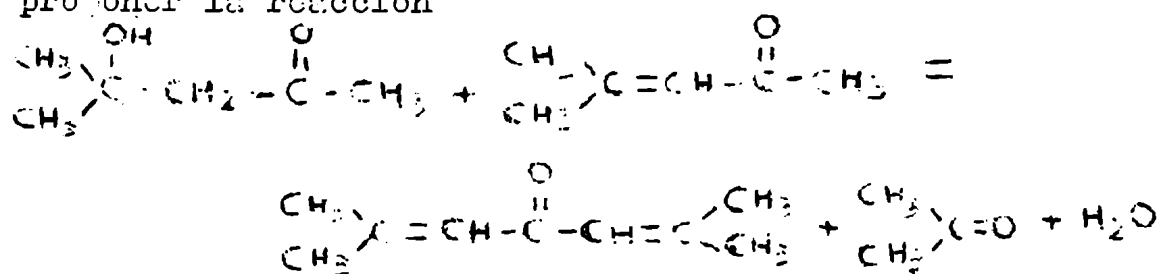


Existe, sin embargo una tendencia de los resultados a dar valores de conversión de óxido de mesitilo ligeramente menores que los de agua. Esto se puede interpretar como otra reacción mucho más lenta que la primera, que involucraría al óxido de mesitilo como reactivo y no al agua.

Para verificar la posible existencia de una tercera reacción, se deben analizar los resultados obtenidos del reactor diferencial cuando se alimentó con mezclas de diacetonalcohol y óxido de mesitilo a diferentes composiciones y temperaturas. El hecho de detectar la formación de forona llevó a



proponer la reacción



Sin embargo el óxido de mesitilo puede continuar condensándose, y entonces se debe considerar a esta reacción como una que involucra la posibilidad de formación de polímeros superiores.

Hasta aquí, y con los resultados del reactor integral hemos postulado un esquema de reacción. Asimismo, resultados del reactor diferencial nos han indicado ciertos aspectos sobre la secuencia de las reacciones.

A continuación se obtendrá una interpretación cuantitativa de los resultados del reactor diferencial por medio de expresiones cinéticas basadas en algún modelo de mecanismo de reacción. Siempre que estas expresiones sean correctas ellas predecirán los resultados observados en el reactor integral.

### III.2 RESULTADOS OBTENIDOS

Se realizaron corridas a cinco temperaturas, 30, 35, 40, 45, y 50°C con una cantidad de resina Amberlite IR-200 y un caudal de reactantes adecuados como para obtener una conversión del orden de 0,05.

Fundamentalmente se usó el reactor diferencial para las determinaciones de velocidad de reacción, midiendo: 1) la conversión a óxido de mesitilo (agua) en las corridas en que se alimentó al reactor diacetonalcohol pura, diacetonalcohol-acetona y diacetonalcohol-agua, 2) la conversión a agua en las corridas con mezclas de diacetonalcohol y óxido de mesitilo, 3) la conversión a acetona en las determinaciones en que se alimentó al reactor diacetonalcohol pura, diacetonalcohol-agua y diacetonalcohol-óxido de mesitilo, 4) la conversión a diacetonalcohol en las corridas en que se alimentó el reactor con mezclas de óxido de mesitilo-agua. En esta última, debido a la poca solubilidad del óxido de mesitilo en agua, no se pudo variar la composición de la mezcla.

En las corridas en que se midió óxido de mesitilo, puede verse que la reacción 3 es despreciable, por lo que su conversión puede igualarse a la de agua.

El reactor integral se usó en una serie de corridas en las que se alimentó diacetonalcohol pura, midiendo la conversión a acetona. Esto se realizó pues ésta no se podía medir cuando se usaba como alimentación una mezcla de diacetonalcohol-acetona debido al menor valor de  $r_2$  respecto de  $r_1$  y a la exactitud de los métodos analíticos usuales, que es del 5 %.

Dicho reactor integral se construyó colocando dos lechos de resina, uno a continuación del otro, separados por un lecho relleno de esferas de vidrio para homogeneizar la mezcla en reacción.

Un cierto número de determinaciones fue rechazada pues los resultados obtenidos carecían de sentido físico. Las cau-

sas que llevaban a tomar tal decisión eran:

- 1) los análisis cromatográficos no se replicaban correctamente,
- 2) la cantidad de sustancia patrón agregada a la muestra era escasa o excesiva,
- 3) la alimentación no tenía una pureza adecuada (ver II.1).

### III.3 EXPRESION DE LOS RESULTADOS

Los valores de conversión obtenidos en las corridas en que se usó el reactor diferencial se expresaron en forma de velocidad de formación y se asignaron a la concentración media aritmética del sistema, entre la entrada y salida del reactor (ver A.I.1).

Por otro lado los datos de conversión resultantes del reactor integral, debían ser llevados a una forma conveniente para agregarlos a los anteriores y hacer el análisis total de los resultados. Para ello era necesario diferenciar la conversión integral obtenida con respecto a la relación  $m_c/F$ . Esto se realizó ajustando los valores de conversión a un polinomio del tipo

$$x = a_1 t_c^{0,5} + a_2 t_c^{0,2} \quad -9-$$

donde  $t_c = m_c/F$ . Este constituye un método más exacto que realizar una diferenciación gráfica (ver A.I.1).

Obtenidos los valores de los parámetros  $a_1$  y  $a_2$  a partir de una regresión lineal, la velocidad de reacción resultó de aquí

$$\frac{dx}{dt_c} = 0,5 a_1 t_c^{-0,5} + 0,2 a_2 t_c^{-0,8} \quad -10-$$

Los valores de  $a_1$  y  $a_2$  se indican en la tabla III.

Con esta expresión se calculó la velocidad de formación de acetona para distintos tiempos (composiciones), obteniéndose así los datos en forma diferencial (Tablas IV y V).

Representando los valores de velocidad de reacción en un gráfico semilogarítmico en función de  $1/T$ , para valores de fracción molar de diacetonalcohol mayores de 0,97, resultan las representaciones que se muestran en la figura 6. De dicho gráfico se obtuvieron las energías de activación aparentes correspondientes a la formación de óxido de mesitilo (agua) y acetona, siendo, respectivamente, iguales a 17,3 Kcal/gmolD y 20,3 Kcal/gmolD.

No existen sobre estas reacciones catalizadas por re-

sinas otros datos de energía de activación. Se puede mencionar el valor indicado por Klein (2) para la formación de óxido de mesitilo a partir de acetona y que es de 11,5 Kcal/gmol, valor bajo en comparación con otros valores que se encuentran en la literatura para reacciones similares catalizadas por resinas (37).

### III.4 EFECTOS DIFUSIONALES Y TERMICOS

Antes de empezar con el análisis estadístico de los resultados se deben verificar las condiciones que nos permiten estudiar la cinética química. Por lo tanto se analizarán los factores que llevan a no considerar los problemas derivados de la difusión externa e interna de calor y masa en las determinaciones experimentales, como así también a verificar el cumplimiento del modelo de flujo pistón en el reactor integral.

Las ecuaciones que se utilizarán para realizar las estimaciones correspondientes se han desarrollado en el Apéndice I.

#### III.4.1 Control difusional externo

Tomando los valores de una de las corridas experimentales (13,04) para la temperatura de 50°C resulta

$$\begin{aligned} r &= 0,06 \text{ gmol/min. eqH}^+ \\ r_p &= 0,8 \text{ g/cm}^3 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ eqH}^+/\text{cm}^3 \\ d_p &= 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \\ c_0 &= 5 \cdot 10^{-3} \text{ gmol/cm}^3 \\ D_D &= 7,4 \cdot 10^{-10} T \frac{(X M_s)^{1/2}}{\mu V_b^{0,6}} \end{aligned}$$

donde  $D_D$  [ $\text{cm}^2/\text{seg}$ ] se obtiene (46) como función de la temperatura  $T$  [ $^{\circ}\text{K}$ ],  $X$ , parámetro de asociación del solvente (46),  $M_s$ , peso molecular del solvente,  $\mu$  [poise], viscosidad,  $V_b$  [ $\text{cm}^3/\text{gmol}$ ], volumen molar del soluto que difunde (calculable a partir de la ley de Kopp (46)). Así resulta para

$$\begin{aligned} T &= 323^{\circ}\text{K} \\ X &= 1,5 \\ M_s &= 90 \text{ g/gmol} \\ \mu &= 0,01 \text{ poise (determinada con viscosímetro Ubelhode)} \\ V_b &= 148 \text{ cm}^3/\text{gmol} \end{aligned}$$

que

$$D_D = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

valor que, por otro lado, coincide con los datos por Klein (2) y Arnold (47).

Reemplazando estos valores en la ec. I-11 se obtiene

$$y_0 - y_L = 0,001$$

y como la fracción molar de diacetonalcohol se varió entre 1,0 y 0,2 resulta que la caída de concentración es del orden del 1% y por lo tanto menor que otros errores experimentales.

### III.4.2 Control difusional interno

Considerando que se puede relacionar la difusividad efectiva con la molecular de acuerdo a (46)

$$D_D = D_D' \frac{\epsilon}{\tau} \quad -11-$$

donde  $\epsilon$  es la porosidad y  $\tau$  la tortuosidad de la resina, para  $\epsilon = 0,3$  y  $\tau = 2,0$  se obtiene

$$D_D = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

valor que confirma las medidas realizadas por Klein (2).

Calculando para una corrida el valor del parámetro

$$K' = \frac{K_D - D_D \sum (K_i \nu_i / D_i)}{1 + \sum K_i [c_i + c_D \nu_i D_D / D_i]} \quad -12-$$

donde los  $K_i$  son las constantes de adsorción,  $D_i$  las difusividades efectivas,  $\nu_i$  los coeficientes estequiométricos,  $c_i$  las concentraciones, y el subíndice D identifica a la diacetonalcohol, resulta

$$K' = -122$$

y entonces  $K' \cdot c_D = -0,6$ .

Analizando los gráficos del factor de efectividad (48, 49) resulta que para el límite indicado en A.I.2 ( $\phi_L = 0,01$ ) tenemos  $\eta = 0,99$ .

Calculando ahora el valor de  $\phi_L$  definido en la ec. I-13, para la misma corrida, se obtiene

$$\phi_L = 0,0032$$

y entonces se puede afirmar que, para el sistema en consideración, en el que se produce adsorción apreciable de produc-

tos, el factor de efectividad era igual a 1,00 con un error menor del 1%.

De acuerdo a esto y a los valores obtenidos de la energía de activación es posible despreciar el efecto difusional interno.

### III.4.3 Efectos térmicos

Ya se ha visto que no existían gradientes de temperatura dentro del lecho (ver II.3.4.2), pues las diferencias de temperatura entre cualquier parte del mismo y el baño termostático eran menores de 0,5 °C.

En lo que respecta a los gradientes intraparticulares, aplicando el criterio de Anderson (ec. I-17) y teniendo en cuenta que

$$\Delta H_1 = 8000 \text{ cal/gmol (23)}$$

$$\Delta H_2 = 8000 \text{ cal/gmol (17)}$$

$$E = 19000 \text{ cal/gmol}$$

$$k_{ef} = 10^{-4} \text{ cal/cm seg } ^\circ\text{C (estimado)}$$

se obtiene

$$\frac{3}{4} \frac{R_g T}{E} = 1,35 \cdot 10^{-2}$$

y

$$\frac{(r_1 \Delta H_1 + r_2 \Delta H_2)}{60 k_{ef} T} \rho_s \frac{\pi}{6} (d_p)^2 = 4,6 \cdot 10^{-4}$$

o sea se cumple que

$$Da_{IV} \ll \frac{3}{4} \frac{R_g T}{E}$$

es decir que es mayor el término de disipación que el de generación de calor. Podemos entonces afirmar que había isotermita con un 0,5 % de error en la velocidad de reacción media respecto del valor en la superficie del catalizador.

### III.4.4 Condiciones de flujo en el reactor

Estableceremos ahora el grado de desviación del flujo



en el reactor integral respecto del modelo de flujo pistón.

En base a resultados de una determinación experimental tenemos que

$$d_p = 0,015 \text{ cm}$$

$$u \rho = \frac{F_m}{\epsilon_{LA}} = \frac{0,016 \text{ g/seg}}{0,3 \cdot 0,79 \text{ cm}^2} = 0,067 \text{ g/cm}^2 \text{ seg}$$

$$\mu = 0,01 \text{ poise}$$

o sea

$$Re = 0,10$$

De acuerdo a lo indicado en A.I.4 resulta  $\frac{D_L \epsilon_L}{u d_p} = 2$   
o sea, para  $\epsilon_L = 0,3$

$$N' = \frac{u L}{2 D_L} = \frac{1}{2} \frac{L \epsilon}{2 d_p} = 0,075 \frac{L}{d_p} \quad -13-$$

Siendo la altura del lecho de 5 cm, tenemos

$$N' = 25$$

Considerando un valor de conversión máxima de 0,40 resulta que se cumplen las condiciones impuestas para obtener la ec. I-23 pues  $k' \bar{t} = \ln \frac{c_{D0}}{c_{DL}} = 0,50$  y entonces viendo que

$$\frac{\ln^2 (c_{D0}/c_{DL})}{0,02} = \frac{(0,50)^2}{0,02} = 12,5$$

comprobamos que se cumple la condición I-24 que nos indica que el flujo en el reactor sigue el modelo de flujo pistón con un error menor del 1% en la concentración de salida.

### III.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS

El propósito final es obtener la ecuación cinética que ajuste mejor los resultados experimentales y los valores de los parámetros correspondientes, supuesto válido el modelo de Langmuir-Hinshelwood (para las reacciones 1 y 2) y una ecuación de tipo fenomenológico o potencial (para la 3).

Para ello se realizó una regresión no lineal sobre los resultados de velocidad de formación de agua y de acetona, pero de acuerdo a lo establecido en A.III.1, era necesario realizar previamente una regresión lineal para determinar un valor inicial de los parámetros con los cuales comenzar el análisis no lineal.

#### III.5.1 Velocidad de formación de agua

La misma está dada por

$$r_w = \frac{dx_w}{dt_c} = r_1 + r_3 = r_1 + k_3' Y_D Y_H \quad -14-$$

En el apéndice II se indican las ecuaciones de los mecanismos propuestos para la reacción 1. Para poder realizar la regresión lineal y estimar los coeficientes se debieron efectuar algunas modificaciones en las ecuaciones. En primer lugar, se eligieron las corridas experimentales en las que se podía desprestigiar la reversibilidad de la reacción y la reacción 3, o sea no se consideraron las correspondientes a las series 11,12,14 y 15. Así pues, se modificaron las formas de las ecuaciones de acuerdo a lo que se indica en el mismo Apéndice. Se aplicó la regresión múltiple lineal a cada temperatura a los 16 casos planteados y se descartaron los mecanismos de acuerdo a dos criterios:

a) dispersión de los resultados, que se medía sobre la suma de cuadrados de residuos de la velocidad de reacción comparándola con el cuadrado del valor medio de la velocidad de reacción.

b) valor negativo significativo de los coeficientes, hecho que indicaba que el modelo propuesto carecía de signifi-

cado físico. Se debía estar seguro que el intervalo de confianza del parámetro negativo no incluía valores positivos. Esto se verificó en cada caso aplicando la prueba t, es decir considerando que el valor del parámetro estaba acotado por  $\theta_j - t_{95\% \text{ est. } \sigma_j}$  y  $\theta_j + t_{95\% \text{ est. } \sigma_j}$ , donde  $\theta_j$  es el valor obtenido de la regresión y  $\text{est. } \sigma_j$  es el valor estimado para el error "standard" de los parámetros

$$\text{est. } \sigma_j = \left[ \frac{1}{N - p} \left( \sum (r_{\text{calc}} - r_{\text{obs}})^2 \right) a_{jj} \right]^{\frac{1}{2}} \quad -15-$$

donde N y p son, respectivamente, los números de experiencias y parámetros a determinar,  $r_{\text{calc}}$ , los valores de velocidad de reacción resultantes de la regresión,  $r_{\text{obs}}$ , los experimentales y  $a_{jj}$ , el j-ésimo elemento diagonal de la matriz  $(Z'Z)^{-1}$ , siendo Z la matriz de las variables independientes y Z' su traspuesta.

Los valores determinados de los parámetros se reemplazaron en cada modelo y se determinó la constante de equilibrio realizando una nueva regresión lineal con los resultados de las series 14 y 15 sobre la ecuación de la reacción 1 en la forma (p. ej. en el caso 8)

$$G = r_2 \left( 1 + \sum K_i y_i \right)^2 - k_s K_D y_D = -\frac{k_s}{K} K_D y_D y_W \quad -16-$$

El valor obtenido de la constante de equilibrio para cada modelo se reemplazó en la ecuación de partida y se realizó una última regresión con el fin de determinar el parámetro  $k_3'$ . Se aplicó cuadrados mínimos a

$$G = r_W - r_1 = k_3' y_D y_M \quad -17-$$

usando los resultados de las corridas 11 y 12.

Los resultados correspondientes a las regresiones lineales pueden verse en la tabla VI, donde se indican los valores estimados de los parámetros y la suma de residuos correspondiente a cada estimación.

En esta tabla se pudo ver que son descartables, por el factor a, los casos 3, 9 y 25, que corresponden a los mecanismos planteados con la desorción de agua como etapa controladora.

Por el hecho de dar coeficientes negativos, aún considerando el intervalo de confianza, se deben descartar los casos 1,2,4,5,6,7,18,21,23 y 26.

Podemos analizar ahora las figuras 7,8 y 9, donde se trató de representar la influencia de la acetona, el agua y el óxido de mesitilo sobre la velocidad de formación de agua. En realidad debería hacerse el gráfico en cuatro dimensiones, por ser tres las variables independientes (el cuarto componente está fijado por los restantes). Sin embargo, de las mismas se puede inferir que la acetona no influye mucho sobre la velocidad de reacción, mientras que, tanto el agua como el óxido de mesitilo, producen una disminución apreciable de la velocidad, indicando una competición con la diacetonalcohol por los centros activos de la resina.

De acuerdo a esto se confirma que los mecanismos 5 y 21, y 2 y 18 son descartables pues consideran que el agua y el óxido de mesitilo, respectivamente no se adsorben; los casos 1,4,7 y 23, pues suponen la adsorción de diacetonalcohol como etapa controlante, y los indicados por los números 3,9 y 25, y 6 y 26, pues plantean la desorción de agua y óxido de mesitilo, respectivamente, como etapa controlante.

Entonces la regresión no lineal se planteó para los mecanismos 8 (control por reacción superficial en sitio doble), 10 (control por desorción de óxido de mesitilo con la reacción superficial anterior) y 24 (control por reacción superficial con descomposición del reactivo).

En los primeros resultados se observó que el valor de la constante de adsorción de acetona oscilaba alrededor de un valor muy pequeño ( $10^4$  veces menor) en comparación con las constantes de adsorción de los otros componentes del sistema. Ello determinaba que no se obtuviera convergencia en la regresión, por lo que se asignó a  $K_A$  el valor cero (50) y se hicieron nuevamente las regresiones no lineales. En el caso 10 se hizo además  $K_W = K_D = 0$ . Los resultados de las mismas se pueden observar en la tabla VII. Analizándola se infiere que el mecanismo más probable es el 8, a pe-

sar que los valores estimados de los coeficientes no siguen una ley normal de crecimiento. Se debe sin embargo, tener en cuenta que considerando el intervalo de confianza de los parámetros se corrigen dichas anomalías.

Es de subrayar que, como el término de reversibilidad de la reacción 1 no influye mayormente cuando se estudia la reacción directa y además, las medidas correspondientes a la reacción inversa sólo se pudieron realizar en un rango extremadamente limitado de composición, por ser el óxido de mesitilo muy poco soluble en agua, los valores correspondientes a la reversibilidad están afectados de un error que se manifiesta en un intervalo de confianza muy grande para la constante de equilibrio. Asimismo el valor estimado de dicho parámetro no corresponde realmente al equilibrio de la reacción.

Se realizó entonces nuevamente la regresión no lineal de la velocidad de formación de agua, pero asignando a dicha constante el valor  $1,70 \cdot 10^4 \cdot \exp(-3247/T)$ . Dicho valor puede confirmarse en la bibliografía (2), y los resultados de esta regresión se indican en la tabla VIII. Se ve que los parámetros obtenidos no difieren mayormente en sus valores de los indicados en la tabla VII, como así tampoco la suma de cuadrados de residuos. Se puede inferir de aquella nuevamente que el caso 3 es el más probable.

Se tiene así, la ecuación que nos da la velocidad de formación de agua

$$\frac{dx_W}{dt_c} = \frac{k_3 K_D (y_D - y_{M'}^2/K)}{(1 + K_D y_D + K_M y_{II} + K_W y_W)^2} + k_3' y_D y_{II} \quad -18-$$

En la figura 10, en la que se representó, en escala doble logarítmica, los valores calculados (de la velocidad de formación de agua) frente a los observados para todas las temperaturas, se ve que el ajuste resultante de la regresión es muy bueno.

Finalmente, en la figura 11, se han representado los valores obtenidos de los parámetros en función de la inversa de la temperatura, en un gráfico semilogarítmico.

### III.5.2 Velocidad de formación de acetona

La misma está dada por

$$r_A = \frac{dx_A}{dt_c} = 2 r_2 + r_3 = 2 r_2 + k'_3 y_D y_M \quad -19-$$

Para la reacción 2, que se consideró irreversible, se plantearon 14 mecanismos distintos, según el modelo de Langmuir-Hinshelwood, que se encuentran detallados en el Apéndice II. Con el fin de realizar la regresión lineal y determinar los parámetros correspondientes a las ecuaciones postuladas, se eligieron las series de experiencias en las que se podía considerar despreciable la reacción 3, es decir que no se incluyeron en este primer análisis las series 12, 13, 16 y 17. Se linealizaron entonces las ecuaciones planteadas (ver A.II.1.2) y se procedió a la estimación de los parámetros para cada temperatura y decidir, de acuerdo a lo ya indicado para la formación de agua, que mecanismos eran descartables.

Los valores obtenidos para los parámetros se reemplazaron en las ecuaciones originales respectivas y se realizó una nueva regresión para obtener el valor del coeficiente de velocidad de la reacción 3, para lo cual se analizó la ecuación.

$$G = r_A - 2 r_2 = k'_3 y_D y_M \quad -20-$$

usando los resultados experimentales de las series 12, 13, 16 y 17 (la serie 16 es la que corresponde a los resultados obtenidos de las corridas con el reactor integral).

Los resultados de estas regresiones se indican en la tabla IX, y se pueden analizar allí los valores estimados para los parámetros y las sumas de cuadrados de residuos correspondientes.

Los mecanismos 36 y 42 que corresponden a mecanismos con control por desorción de acetona son descartables por los valores elevados de la suma de cuadrados de residuos, mientras que los indicados con los números 31, 40, 41, 43, 44, 45, 46 y 48 lo son por asignar valores negativos a los parámetros.

En las figuras 12 y 13 se ve la influencia del agua y del óxido de mositilo sobre la velocidad de formación de acetona; valen en este caso las aclaraciones formuladas al respecto para la formación de agua.

Así se confirma que los mecanismos 40, 41 y 42, y 43, 44 y 45 son descartables pues consideran que el óxido de mositilo y el agua, respectivamente, no se adsorben, los casos 31 y 46, pues plantean la adsorción de diacetonalcohol como etapa controlante y los mecanismos 36 y 48, que suponen control por desorción de acetona de dos sitios activos.

De este modo la regresión no lineal se realizó con 4 mecanismos: 32 y 33 (ambos con reacción sobre un solo sitio activo, en el primero control por reacción superficial y en el segundo, por desorción de acetona), 35 (control por reacción superficial en sitio doble) y 47 (control por reacción superficial con descomposición de la diacetonalcohol). Confirmando la posibilidad de estos mecanismos, los valores de la constante de adsorción de acetona dió un valor muy pequeño, por lo que, en los casos con control por reacción superficial, se tomó el valor de dicha constante igual a cero.

Los resultados de las regresiones no lineales se pueden observar en la tabla X. No se puede inferir de ellos cuál es el mecanismo más probable, pues son varios los que determinan un buen ajuste de los resultados experimentales. Se puede establecer, sin embargo, por analogía con los resultados obtenidos para la reacción 1, que el mecanismo buscado es el 35, o sea

$$\frac{dx_A}{dt_c} = 2 \frac{k_s K_D y_D}{(1 + K_D y_D + K_T y_M + K_W y_W)^2} + k_3' y_D y_M \quad -21-$$

Representando en un gráfico logarítmico (por razones de escala) los valores calculados de velocidad de formación de acetona en función de los observados, se observa (ver fig. 14) que para valores bajos de velocidad de reacción existe bastante dispersión. Debemos tener en cuenta que lo que se ha minimizado en la regresión no lineal es la suma

de cuadrados de residuos, y por lo tanto la diferencia para dichos valores influye poco en la suma mencionada. Se puede afirmar entonces que el ajuste es bastante bueno.

Finalmente, en la figura 15 se han representado, en un gráfico semilogarítmico, los valores de los parámetros correspondientes al caso 35 en función de la inversa de la temperatura absoluta. Se puede observar una anomalía para la constante de adsorción  $K_{II}$  pues los valores de la misma aumentan con la temperatura; debe, sin embargo, tenerse en cuenta que los mismos están afectados por un error elevado.

Obtenidas las expresiones que nos dan las velocidades de formación de agua y acetona, es necesario verificar el comportamiento del sistema cuando se trabaja en un reactor integral. Para ello se realiza la integración numérica del sistema de ecuaciones diferenciales

$$\frac{dx_1}{dt_c} = \frac{k_s K_D (y_D - y_M y_W / K)}{(1 + K_D y_D + K_M y_M + K_W y_W)^2} \quad -22-$$

$$\frac{dx_2}{dt_c} = \frac{k_s K_D y_D}{(1 + K_D y_D + K_M y_M + K_W y_W)^2} \quad -23-$$

$$\frac{dx_3}{dt_c} = k_3' y_D y_M \quad -24-$$

con un intervalo de 0,02.

Realizando la integración a 50°C con los siguientes valores de los parámetros:

reacción 1	reacción 2	reacción 3
$k_s = 1,77$	$k_s = 0,20$	$k_3' = 0,050$
$K_D = 1,08$	$K_D = 0,50$	
$K_M = 3,23$	$K_M = 3,72$	
$K_W = 6,41$	$K_W = 6,85$	
$K = 0,745$		

que están dentro del intervalo de confianza del 95 % de los indicados en las tablas VIII y X, se obtienen las curvas de la fig. 5. Se puede observar que las mismas ajustan bastante bien los resultados experimentales del reactor integral.



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

En este trabajo se han determinado los mecanismos más probables (dentro de los postulados según el modelo de Langmuir-Hinshelwood) que corresponden a la deshidratación y a la descomposición en fase líquida de la diacetonalcohol, catalizadas por la resina Amberlite IR-200 en forma ácida.

Sobre la validez de la isoterma de Langmuir, que se aplica en el desarrollo del modelo mencionado, ya nos hemos referido antes. Pero un aspecto criticable, independiente de éste, es que, debido al número de parámetros involucrados en el modelo planteado es posible que haya varias combinaciones de valores de los mismos que determinen un mínimo en la suma de cuadrados de residuos. Para evitar entonces una evaluación incorrecta de dichos parámetros se deben usar como valores estimados iniciales para la regresión no lineal, valores obtenidos por uno de los métodos indicados en el Apéndice III.

Esto mismo es causa de que haya, a veces, más de un mecanismo que ajuste bien los resultados experimentales. Puede ocurrir además, que dos de ellos difieran únicamente en el exponente de uno de los términos de adsorción, factor que no permite diferenciar sustancialmente a los mecanismos.

El modelo de Langmuir-Hinshelwood es, sin embargo, correcto para la determinación de una expresión cinética que represente en forma adecuada los resultados experimentales.

Un hecho que debe ser tenido en cuenta es que, al determinar un mecanismo mediante experiencias realizadas en un reactor diferencial (que presenta las ventajas ya mencionadas), debe verificarse la ecuación obtenida mediante la realización de corridas experimentales en un reactor integral, que es el que se utiliza industrialmente. Esto se ha realizado en el presente trabajo mediante la integración del sistema de ecuaciones diferenciales que definen al sistema y comparando los valores que se obtienen con los resultados del reactor integral. De este modo se han podido verificar los valores obtenidos para los coeficientes de velocidad de reacción y cons-

tantes de adsorción, como así también el valor de constante de equilibrio obtenido de la bibliografía (2).

En lo que respecta a la indeterminación de los parámetros de las ecuaciones cinéticas obtenidas, vemos que, para el caso de la reacción 2, los errores con que están determinados aquéllos son bastante grandes. A pesar de haber realizado una regresión no lineal sobre los resultados, que determina una mejor estimación que la lineal, queda visto que hay, en primer lugar un mayor error relativo en las mediciones, por ser magnitudes más pequeñas, y en segundo lugar, una alta covariancia entre los parámetros.

Esto último, causado por una falta de diseño de las experiencias, resulta en este caso difícil de corregir. Un diseño de experiencias con el fin de minimizar la covariancia de los parámetros a estimar, implica el conocimiento del mecanismo que finalmente va a ser el que mejor ajuste los resultados experimentales. Este conocimiento no existe antes de comenzar con la experiencia, por lo que en general se realizan ciclos iterativos de: 1) mediciones experimentales, 2) regresión para la determinación de los parámetros y sus covariancias, 3) determinación de las condiciones en las que se llevará a cabo las mediciones siguientes con el fin de disminuir la covariancia, en lo que se llama estimación sucesiva.

Pero el problema que se presentó en el trabajo es que para realizar este diseño se debía trabajar, por lo menos, con mezclas ternarias de los componentes. Ello presentaba el inconveniente que las mismas debían contener agua y/o óxido de mesitilo. Ya se vió que la formación de acetona no se podía medir cuando ésta estaba en la mezcla de alimentación. Para las mezclas ternarias se tenía la posibilidad de hacerlas con diacetonalcohol, acetona y un tercer componente.

La presencia de agua determina una gran disminución (constante de adsorción elevada) de la velocidad de reacción y por lo tanto resulta una disminución de la precisión de las mediciones. La inclusión de óxido de mesitilo en la mezcla provocaría una complicación mayor en el sistema de reacción debido a la posible reacción de éste con la acetona.

Considerando lo antedicho y que, si se realiza una mezcla de diacetonolcohol, agua y óxido de mesitilo, no se podría medir la velocidad de la reacción 1, y la de la 2 sería muy baja en esas condiciones, se concluye que poco podría ayudar a la mejor determinación de los parámetros la preparación de dichas mezclas. Tampoco la incorporación de un componente no perteneciente al sistema de reacción (caso de gas inerte en reacciones gaseosas) podría solucionarlo, pues para ser soluble debe ser polar, y entonces en presencia de la resina ácida podría reaccionar con algunas de las sustancias ya presentes.

Otra conclusión importante de este trabajo es la selectividad que presentan las resinas de intercambio iónico ante distintas reacciones posibles. Como se mencionó anteriormente, Klein (2) realizó algunas determinaciones experimentales de la formación de óxido de mesitilo a partir de diacetonolcohol en un rango de temperaturas similar al del presente trabajo. Klein utilizó como catalizador la resina Dowex 50 en forma ácida y no observó la formación de acetona, hecho que llevó a postular una determinada secuencia de reacciones, en la que dicha sustancia no se produce directamente a partir de diacetonolcohol, sino previa formación de óxido de mesitilo.

Como se vió en la fig. 5, usando como catalizador la resina Amberlite IR-200 en forma ácida sí se forma acetona a partir de diacetonolcohol. La primer resina mencionada es un copolímero sulfonado de estireno y divinilbenceno, donde este último se encuentra en un porcentaje del 8 %, valor que indica el grado de entrecruzamiento.

Por otro lado la resina Amberlite IR-200 es también un copolímero de estireno y divinilbenceno, pero con la diferencia que el porcentaje de éste es mayor del 20 %, o sea que es más entrecruzada y además presenta una estructura macrorreticular con poros de aproximadamente 200 Å de diámetro.

Tenemos entonces que las resinas que se están comparando difieren en dos aspectos: a) grado de entrecruzamiento, b) estructura porosa. Respecto del primero, es un hecho conocido (51, 52) que el grado de sorción será menor cuanto mayor

sea el porcentaje de divinilbenceno en la resina pero, la actividad catalítica de la misma aumenta con dicho porcentaje (53). A este efecto debemos sumar el hecho que la segunda resina posee una estructura porosa macrorreticular, similar a la de los catalizadores inorgánicos, lo que determina un notable efecto positivo sobre la catálisis de reacciones (32, 54).

Es entonces que el distinto comportamiento de las resinas puede deberse al efecto diferente que producen las características estructurales de las mismas sobre las reacciones en estudio.

Por último, debemos hacer notar el efecto de los productos de reacción sobre la resina. El ennegrecimiento, con la consiguiente desactivación, determina un inconveniente para llevar a cabo esta reacción en forma continua en la industria. Es necesario una regeneración periódica del catalizador que, de acuerdo a lo visto, llevada a cabo mediante extracciones con éter etílico, permite recuperar la actividad catalítica de la resina.

*R. Cunningham*

*[Signature]*

A P E N D I C E I

A.I.1 REACTORES DIFERENCIAL E INTEGRAL

Si en un reactor continuo se trabaja a muy bajas conversiones resultantes de un pequeño tiempo de residencia, las concentraciones de reactivos y productos a la salida son esencialmente iguales a los valores de entrada. Como consecuencia de ello la variación de temperatura en el reactor se podrá considerar nula por ser muy pequeños los efectos térmicos, y entonces se podrá tomar como temperatura del reactor el promedio entre la de entrada y la de salida.

Suponiendo, por otro lado, que estamos en ausencia de cualquier fenómeno difusional resulta que la velocidad de reacción en el reactor será función solamente de la composición de la alimentación y de la conversión en el punto que estamos considerando

$$r = r(y_0, x) \quad - I-1 -$$

donde  $y_0$  indica la fracción molar de los componentes a la entrada y  $x$  la conversión.

Como la ecuación de balance de cantidad de materia para el componente  $i$  viene expresada, para el caso de flujo pistón (ver III.2.4), por la ecuación diferencial

$$F dx_i = r_i dm_c \quad - I-2 -$$

donde  $F$  es el caudal molar total y  $m_c$ , la masa de catalizador, podemos expresar la ecuación integrada como

$$\frac{m_c}{F} = \int_{x_{i0}}^{x_i} \frac{dx_i}{r_i} \quad - I-3 -$$

y de acuerdo a la teoría del reactor diferencial, considerando que  $r_i$  se mantiene constante dentro de un rango de conversión determinado, resultará

$$r_i = \frac{F}{m_c} (x_i - x_{i0}) \quad - I-4 -$$

valor de velocidad de reacción que se asigna como debido a la media aritmética de las concentraciones en la entrada y la salida.

Este valor difiere, en realidad, del resultante de aplicar la ec. I-1 y entonces se introducirá un error sistemático al usar el método diferencial en un reactor operado a conversión finita (55).

El error es nulo para el caso de reacciones de orden cero pero, en general, éste ha sido evaluado para diversas expresiones de ecuaciones cinéticas. Mientras que para reacciones de primer, segundo y tercer orden no se comete un error mayor del 3% al realizar un tratamiento diferencial de los resultados, trabajando con conversiones de hasta el 20%, para el caso de expresiones resultantes del modelo de Langmuir-Hinshelwood (catálisis heterogénea) se puede afirmar lo mismo hasta para conversiones del 15% (55).

De este modo, resulta muy práctico trabajar con un reactor diferencial donde se obtiene directamente de cada corrida experimental un valor de velocidad de reacción.

Consideremos a continuación el caso de un reactor integral, donde sigue valiendo la ecuación de balance de materia planteada anteriormente. Si se mide la conversión en función del caudal de alimentación para una dada temperatura, composición de alimentación y masa de catalizador, resulta que al diferenciar los resultados experimentales se obtiene la velocidad de reacción de acuerdo a

$$r_i = \frac{dx_i}{d(m_c/F)} \quad - I-5 -$$

Una de las posibilidades es realizar la diferenciación gráfica, pero es difícil aplicarla debido a la dispersión de los puntos de las determinaciones cinéticas. Es mucho más conveniente ajustar los datos a un polinomio y luego realizar la diferenciación analítica del mismo. De este modo se puede obtener, para cada valor de conversión (o sea concentración de reactivos y productos), el valor de la velocidad de reacción (56).

Otro método aplicable al reactor integral es realizar la integración de la ecuación de reacción postulada (según la ec. I-3) y comparar los resultados con los experimentales. Es un método mucho menos sensible para el caso en que se quiera determinar el mecanismo correcto entre varios postulados (57).

### A.I.2 EFFECTOS DIFUSIONALES

Cuando expresamos la velocidad de reacción como función únicamente de la composición del sistema a la entrada del reactor y de la conversión en la ec. I-1, indicamos que habíamos supuesto despreciables los problemas difusionales. Estos se pueden deber a dos etapas distintas: una, la difusión a través de la película de líquido que rodea a la resina y la otra, la difusión dentro de la partícula de resina; las consideraremos a continuación separadamente.

La evaluación del gradiente de concentraciones en la película líquida la haremos siguiendo un razonamiento similar al de Gottifredi (37) para el caso de gases.

Como en estado estacionario la velocidad de reacción será igual a la velocidad de difusión (procesos en serie) podemos escribir

$$r = -D' S_e \frac{dc}{dR} \quad - I-6 -$$

donde  $D'$  es la difusividad de la especie que difunde en una distancia  $L$  comprendida entre el seno del líquido y la superficie del catalizador, que es donde se produce la caída de concentración. La superficie externa por unidad de masa de catalizador está indicada por  $S_e$ .

Expresando la concentración en función de la fracción molar e integrando la ecuación diferencial en el espesor  $L$  resulta

$$r L = -D' S_e c_0 (y_L - y_0) \quad - I-7 -$$

o sea

$$y_0 - y_L = \frac{r}{S_e} \frac{L}{D' c_0} \quad - I-8 -$$

y para partículas esféricas de diámetro  $d_p$  se puede calcular la superficie por unidad de masa como

$$S_e = \frac{\pi d_p^2}{\rho_s \pi d_p^3 / 6} = \frac{6}{\rho_s d_p} \quad - I-9 -$$

donde  $\rho_s$  es la densidad aparente del sólido y entonces tendremos

$$y_0 - y_L = \frac{r}{6} \frac{\rho_s d_p L}{D' c_0} \quad - I-10 -$$

Como  $L$  no puede ser mayor que el radio de una partícula, podemos tomar como límite superior de confianza la mitad del diámetro de partícula, o sea que

$$y_0 - y_L = \frac{r}{12} \frac{\rho_s}{D'} \frac{d_p^2}{c_0} \quad - I-11 -$$

Con esta ecuación podemos calcular la caída de concentración alrededor de una partícula esférica de sólido.

La segunda etapa de difusión corresponde a un proceso intraparticular y se puede determinar su importancia calculando el factor de efectividad correspondiente. Si éste es mayor de 0,95 se puede asegurar, que la difusión interna no afecta en más de un 5% la determinación de la velocidad de reacción.

Satterfield y Sherwood (46) realizan un análisis sobre el factor de efectividad para catalizadores en el caso de reacciones de orden entero. Weisz y Prater (58) consideran que si se cumple

$$\phi = \frac{d_p^2}{4 D} \frac{1}{c_D} r'_{\text{s}} \leq C \quad - I-12 -$$

se puede establecer que no habrá aporte significativo de la difusión en la fase interna. Para reacciones de primer orden  $C = 1,0$  y para segundo orden resulta  $C = 0,3$ .

Posteriormente Roberts y Satterfield (48,49) desarrollaron un método generalizado para predecir el factor de efectividad correspondiente a expresiones cinéticas del tipo Langmuir-Hinshelwood en el caso de un único reactivo, con adsorción de reactivo y productos y para varias geometrías. Introducen un parámetro  $K'$ , que indica el grado de adsorción de reactivos y productos. Así, para el caso de un reactivo fuertemente adsorbido, su valor tiende a infinito y el sistema se comporta como si la reacción fuese de orden cero. Si los valores de las constantes de adsorción son muy pequeños, la reacción se aproxima a orden uno, mientras que si los productos se adsorben más que el reactivo,  $K'$  es negativo e indica una inhibición de la reacción debida a aquéllos. Si bien los gráficos presentados corresponden a un sistema gaseoso, puede hacerse un razonamiento similar consi-



derando concentraciones en lugar de presiones, y tomando el caso extremo de  $K' c_D = - 0,90$ , se cumple que el factor de efectividad es mayor que 0,95 para  $\phi_L = 0,010$ , donde

$$\phi_L = \frac{R_s^2}{9 D_D c_D} \bar{r} \quad - I-13 -$$

Otra vía de determinar la existencia de un control difusional sería analizar el valor de la energía de activación en un rango suficientemente grande de temperatura, pues en caso de existir, se observaría una disminución de la misma para temperaturas altas. Asimismo se podría comparar el valor obtenido con el de otras experiencias. Pero estos criterios son difíciles de considerar pues, por un lado, no siempre se puede trabajar en un rango amplio de temperaturas y, por el otro, no se puede asegurar que el valor de energía de activación sea el mismo con catalizadores distintos.

### A.I.3 ELECTOS TÈRMICOS

Al plantear la ec. I-1 hemos supuesto que el sistema es isotérmico. Esto no es estrictamente cierto en la mayoría de los sistemas, pero se puede establecer un límite en la diferencia de temperaturas en el reactor, dentro del cual se lo considere isotérmico.

Se han fijado varios criterios al respecto. Anderson (59) compara la velocidad de reacción media en la pastilla con la velocidad en la superficie de la misma, obteniendo

$$\frac{\bar{r}}{r_c} = 1 \pm \frac{2}{5} \frac{\chi E}{R_g T_c^2} \quad - \text{I-14} -$$

donde

$$\chi = \frac{\Delta H \bar{r} R_c^2}{6 k_{ef}} \quad - \text{I-15} -$$

siendo  $k_{ef}$  la conductividad térmica efectiva del catalizador,  $R_c$ , su radio,  $E$ , la energía de activación de la reacción y  $\Delta H$ , su calor de reacción.

De este modo, aceptando hasta una diferencia de 5% en la velocidad de reacción tenemos

$$\frac{2}{5} \frac{\Delta H \bar{r} R_c^2}{6 k_{ef}} \frac{E}{R_g T_c^2} \leq 0,05 \quad - \text{I-16} -$$

o sea

$$Da_{IV} = \frac{\bar{r} \Delta H R_c^2}{T_c k_{ef}} \leq \frac{3}{4} \frac{R_g T_c}{E} \quad - \text{I-17} -$$

Por su parte Weisz y Hicks (60) desarrollaron un criterio general de ausencia de efectos difusionales y térmicos basándose en la ecuación de cambio para sistemas no isotérmicos

$$\frac{d^2 c^*}{dR^{*2}} + \frac{2}{R^*} \frac{dc^*}{dR^*} = h^2 c^* \exp \left[ Ar \Lambda \frac{1 - c^*}{1 + \Lambda (1 - c^*)} \right] \quad - \text{I-18} -$$

donde  $c^* = c/c_c$ ,  $R^* = R/R_c$ , es decir magnitudes referidas a los valores en la superficie,  $Ar = E/R_g T_c$ ,  $\Lambda = D (-\Delta H)c_c/k_{ef} T_c$  y  $h = R_c(k/D)^{\frac{1}{2}}$  donde  $k$  es el coeficiente de velocidad de reacción.

En la ec. I-12 quedó establecido que, para reacciones de primer orden, al ser  $\phi \leq 1$  es  $\eta = 1$ , o sea que, para que no haya gradientes de concentración debe ser  $h^2 = \phi/\eta \leq 1$ . Comparando entonces la ec. I-18 con la ecuación de cambio para el sistema isotérmico (en la que  $\Lambda = 0$ ) y tomando el caso extremo de  $c^* = 1$ , se debe cumplir

$$h^2 \exp \left[ \frac{\text{Ar } \Lambda}{1 + \Lambda} \right] \leq 1 \quad - \text{I-19-}$$

es decir

$$h \leq \exp \left[ - \frac{1}{2} \frac{\text{Ar } \Lambda}{1 + \Lambda} \right] \quad - \text{I-20-}$$

o bien

$$\phi \leq \exp \left[ - \frac{\text{Ar } \Lambda}{1 + \Lambda} \right] \quad - \text{I-21-}$$

para que se pueda considerar que ni la difusión de materia ni la de calor afectan la determinación de la velocidad de reacción.

#### A.I.4 MODELO DE FLUJO PISTON CON DISPERSION AXIAL

En la deducción de la ec. I-5 se ha supuesto válido el modelo de flujo pistón. En un lecho relleno se puede describir satisfactoriamente el tipo de flujo considerando el modelo de flujo pistón con dispersión axial. Este consiste en la superposición del modelo de flujo pistón con un cierto grado de mezclado axial. La intensidad de la dispersión está medida por el parámetro  $D_L \epsilon_L / u d_p$ , donde  $D_L$  es el coeficiente de dispersión axial,  $u$ , la velocidad y  $d_p$ , el diámetro de partícula de relleno. El valor de dicho parámetro se puede obtener en función del  $Re = d_p u \rho / \mu$  en base a resultados experimentales anteriores (61, 62).

Se observa que para flujo de líquidos en el rango de  $Re$  de 0,10 a 40 se tiene  $D_L \epsilon_L / u d_p = 2$ . Entonces, conocido el valor del coeficiente de dispersión axial, puede hallarse la relación entre la concentración de salida  $c_{D1}$  y la de entrada al lecho relleno  $c_{D0}$ , por resolución de la ecuación de cambio para una reacción de primer orden

$$\frac{c_{D1}}{c_{D0}} = \frac{4 q}{(1+q)^2 \exp[-N'(1-q)] - (1-q)^2 \exp[-N'(1+q)]} \quad \text{-I-22-}$$

donde  $q = (1+2 k \bar{t}/N')^{\frac{1}{2}}$  y  $N' = u L/2 D_L$  siendo  $\bar{t}$  el tiempo de residencia medio en el reactor. Para el caso que  $N' \gg 1$  y  $\gg k \bar{t}$ , resulta

$$\frac{c_{D1}}{c_{D0}} = \left[ 1 + \frac{(k\bar{t})^2}{2 N'} \right] \exp(-k\bar{t}) \quad \text{-I-23-}$$

Se puede así calcular la desviación relativa en la concentración de salida respecto del valor obtenido para flujo pistón. Para que dicha desviación sea menor del 1% se debe cumplir que (63)

$$N' \gg \frac{\ln^2 (c_{D1}/c_{D0})}{0,02} \quad \text{-I-24-}$$

o sea que cuanto mayor es la conversión en el reactor tubular (menor valor de  $c_{D1}/c_{D0}$ ) mayor debe ser el valor de  $N'$ .

A P E N D I C E I I

A.II.1 MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD

Dada una reacción es factible plantear para la misma los distintos mecanismos posibles supuesto válido el modelo de Langmuir-Hinshelwood. Este parte de la suposición de que todas las sustancias que componen el sistema tengan una isoterma de adsorción del tipo Langmuir sobre el catalizador usado, y ha sido ampliamente discutido en la bibliografía (ver I.4).

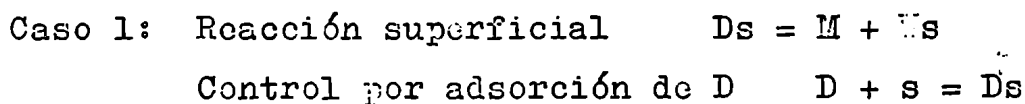
Hougen y Watson (64,65) formularon las ecuaciones cinéticas para reacciones gaseosas catalizadas por sólidos, para varios mecanismos, involucrando etapas controlantes como adsorción (con disociación y sin ella), desorción y reacción superficial. Estas ecuaciones combinaron por primera vez los principios de adsorción de Langmuir (66), la termodinámica de la reacción y de la adsorción activada y los principios de disociación sobre sitios activos (67).

A continuación indicamos las ecuaciones correspondientes a los distintos casos para las reacciones



como así también las expresiones resultantes de la linealización de las mismas (se desprecia la reversibilidad).

A.II.1.1 Reacción 1



$$r_1 = \frac{k_D (y_D - \frac{y_M y_W}{K})}{(1 + K_W y_W + K_A y_A + (K_D/K) y_M y_W)}$$

$$y_D/r_1 = \frac{1}{k_D} + \frac{K_W}{k_D} y_W + \frac{K_A}{k_D} y_A + \frac{K_D}{k_D K} y_M y_W$$

Caso 2: Reacción superficial  $D_s = M + W_s$

Control por reacción superficial

$$r_1 = \frac{k_s K_D (y_D - y_M y_W / K)}{(1 + K_D y_D + K_A y_A + K_W y_W)}$$

$$y_D / r_1 = \frac{1}{k_s K_D} + \frac{1}{k_s} y_D + \frac{K_A}{k_s K_D} y_A + \frac{K_W}{k_s K_D} y_W$$

Caso 3: Reacción superficial  $D_s = M + W_s$

Control por desorción de W  $W_s = W + s$

$$r_1 = \frac{k_W K (y_D / y_M - y_W / K)}{(1 + K_D y_D + K_A y_A + K K_W y_D / y_M)}$$

$$y_D / y_M r_1 = \frac{1}{k_W K} + \frac{K_D}{k_W K} y_D + \frac{K_A}{k_W K} y_A + \frac{K_W}{k_W} y_D / y_M$$

Caso 4: Reacción superficial  $D_s = M_s + W$

Control por adsorción de D  $D + s = D_s$

$$r_1 = \frac{k_D (y_D - y_M y_W / K)}{(1 + K_A y_A + K_M y_M + (K_D / K) y_M y_W)}$$

$$y_D / r_1 = \frac{1}{k_D} + \frac{K_A}{k_D} y_A + \frac{K_M}{k_D} y_M + \frac{K_D}{k_D K} y_M y_W$$

Caso 5: Reacción superficial  $D_s = M_s + W$

Control por reacción superficial

$$r_1 = \frac{k_s K_D (y_D - y_M y_W / K)}{(1 + K_D y_D + K_A y_A + K_M y_M)}$$

$$y_D / r_1 = \frac{1}{k_s K_D} + \frac{1}{k_s} y_D + \frac{K_A}{k_s K_D} y_A + \frac{K_M}{k_s K_D} y_M$$

Caso 7: Reacción superficial

$D_s + s = M_s + W_s$

Control por adsorción de D

$D + s = D_s$

$$r_1 = \frac{k_D (y_D - y_M y_W / K)}{(1 + K_A y_A + K_W y_W + K_M y_M + (K_D / K) y_M y_W)}$$

$$y_D/r_1 = \frac{1}{k_D} + \frac{K_A}{k_D} y_A + \frac{K_W}{k_D} y_W + \frac{K_M}{k_D} y_M + \frac{K_\Gamma}{k_D K} y_M y_W$$

Caso 8: Reacción superficial  $Ds + s = Ms + Ws$

Control por reacción superficial

$$r_1 = \frac{k_s K_D (y_D - y_M y_W / K)}{(1 + K_D y_D + K_W y_W + K_A y_A + K_M y_M)^2}$$

$$(y_D/r_1)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_s^{\frac{1}{2}} K_D^{\frac{1}{2}}} + \frac{K_D^{\frac{1}{2}}}{k_s^{\frac{1}{2}}} y_D + \frac{K_W}{k_s^{\frac{1}{2}} K_D^{\frac{1}{2}}} y_W + \frac{K_A}{k_s^{\frac{1}{2}} K_D^{\frac{1}{2}}} y_A + \frac{K_M}{k_s^{\frac{1}{2}} K_D^{\frac{1}{2}}} y_M$$

Caso 9: Reacción superficial  $Ds + s = Ms + Ws$

Control por desorción de W  $Ws = W + s$

$$r_1 = \frac{k_\gamma K (y_D/y_M - y_W/K)}{(1 + K_D y_D + K_A y_A + K_M y_M + K K_\gamma y_D/y_M)}$$

$$y_D/y_M r_1 = \frac{1}{k_\gamma K} + \frac{K_D}{k_\gamma K} y_D + \frac{K_A}{k_W K} y_A + \frac{K_M}{k_W K} y_M + \frac{K_\gamma}{k_W} y_D/y_M$$

Caso 10: Reacción superficial  $Ds + s = Ms + Ws$

Control por desorción de M  $Ms = M + s$

$$r_1 = \frac{k_M K (y_D/y_W - y_M/K)}{(1 + K_D y_D + K_W y_W + K_A y_A + K K_M y_D/y_W)}$$

$$y_D/y_W r_1 = \frac{1}{k_M K} + \frac{K_\Gamma}{k_M K} y_D + \frac{K_W}{k_M K} y_W + \frac{K_A}{k_M K} y_A + \frac{K_\Gamma}{k_M} y_D/y_W$$

Caso 18: Reacción superficial  $Ds + s = M + Ws + s$

Control por reacción superficial

$$r_1 = \frac{k_s K_D (y_D - y_M y_W / K)}{(1 + K_D y_D + K_W y_W + K_A y_A)^2}$$

$$(y_D/r_1)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{(k_s K_D)^{\frac{1}{2}}} + \frac{K_W}{(k_s K_D)^{\frac{1}{2}}} y_W + \frac{K_D^{\frac{1}{2}}}{k_s^{\frac{1}{2}}} y_D + \frac{K_A}{(k_s K_D)^{\frac{1}{2}}} y_A$$

Caso 21: Reacción superficial  $Ds + s = Ms + W + s$   
Control por reacción superficial

$$r_1 = \frac{k_s K_D (y_D - y_M y_W / K)}{(1 + K_M y_M + K_D y_D + K_A y_A)^2}$$

$$(y_D/r_1)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{(k_s K_D)^{\frac{1}{2}}} + \frac{K_M}{(k_s K_D)^{\frac{1}{2}}} y_M + \frac{K_D^{\frac{1}{2}}}{k_s^{\frac{1}{2}}} y_D + \frac{K_A}{(k_s K_D)^{\frac{1}{2}}} y_A$$

Caso 23: Reacción superficial  $2(D/2)s = Ms + Ws$   
Control por adsorción de D  $D + s_2 = Ds_2$   
 $Ds_2 + 2s = 2(D/2)s + s_2$

$$r_1 = \frac{k_D (y_D - y_M y_W / K)}{(1 + ((K_D/K) y_M y_W)^{\frac{1}{2}} + K_M y_M + K_W y_W + K_A y_A)^2}$$

$$(y_D/r_1)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_D^{\frac{1}{2}}} + \frac{K_D^{\frac{1}{2}}}{(k_D K)^{\frac{1}{2}}} (y_M y_W)^{\frac{1}{2}} + \frac{K_M}{k_D^{\frac{1}{2}}} y_M + \frac{K_W}{k_D^{\frac{1}{2}}} y_W + \frac{K_A}{k_D^{\frac{1}{2}}} y_A$$

Caso 24: Reacción superficial  $2(D/2)s = Ms + Ws$   
Control por reacción superficial

$$r_1 = \frac{k_s K_D (y_D - y_M y_W / K)}{(1 + (K_D y_D)^{\frac{1}{2}} + K_M y_M + K_W y_W + K_A y_A)^2}$$

$$(y_D/r_1)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{(k_s K_D)^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{k_s^{\frac{1}{2}}} y_D^{\frac{1}{2}} + \frac{K_M}{(k_s K_D)^{\frac{1}{2}}} y_M + \frac{K_W}{(k_s K_D)^{\frac{1}{2}}} y_W +$$

$$+ \frac{K_A}{(k_s K_D)^{\frac{1}{2}}} y_A$$



**Caso 25:** Reacción superficial  $2(D/2)s = Ms + Ws$

Control por desorción de W  $Ws = W + s$

$$r_1 = \frac{k_W K (y_D/y_M - y_W/K)}{(1 + (K_D y_D)^{\frac{1}{2}} + K_M y_M + \frac{K_W y_D}{y_M} + K_A y_A)}$$

$$y_D/y_M r_1 = \frac{1}{k_W K} + \frac{K_D^{\frac{1}{2}}}{k_W K} y_D^{\frac{1}{2}} + \frac{K_M}{k_W K} y_M + \frac{K_W}{k_W} y_D/y_M + \frac{K_A}{k_W K} y_A$$

**Caso 26:** Reacción superficial  $2(D/2)s = Ms + Ws$

Control por desorción de M  $Ms = M + s$

$$r_1 = \frac{k_M K (y_D/y_W - y_M/K)}{(1 + (K_D y_D)^{\frac{1}{2}} + \frac{K_M y_D}{y_W} + K_W y_W + K_A y_A)}$$

$$\therefore y_D/y_W r_1 = \frac{1}{k_M K} + \frac{K_D^{\frac{1}{2}}}{k_M K} y_D^{\frac{1}{2}} + \frac{K_M}{k_M} y_D/y_W + \frac{K_W}{k_M K} y_W + \frac{K_A}{k_M K} y_A$$

Los casos 11, 12 y 13 corresponden, respectivamente, al control por adsorción, reacción superficial y desorción para

Reacción superficial  $Ds_2 = Ms_2 + W$

y las ecuaciones resultantes son las mismas que las de los casos 1, 2 y 3.

Los casos 14, 15 y 16 corresponden al control por adsorción de D, reacción superficial y desorción de W, respectivamente, cuando

Reacción superficial  $Ds_2 = Ws_2 + M$

y las ecuaciones resultantes son las mismas que las de los casos 4, 5 y 6.

Los casos 17 y 19 corresponden a los controles por adsorción y desorción para la reacción superficial del caso 18, y las ecuaciones son iguales a las de los casos 1 y 3, respectivamente.

Los casos 20 y 22 corresponden al control por adsorción y desorción, respectivamente, para la reacción superficial del caso 21, y la expresión de las ecuaciones coincide con la de

los casos 4 y 6.

### Á.II.1.2 Reacción 2

Caso 31: Reacción superficial  $Ds = As + A$   
Control por adsorción de D  $D + s = Ds$

$$r_2 = \frac{k_D (y_D - y_A^2/K)}{(1 + K_W y_W + K_M y_M + K_A y_A + (K_D/K) y_A^2)}$$

$$y_D/r_2 = \frac{1}{k_D} + \frac{K_W}{k_D} y_W + \frac{K_M}{k_D} y_M + \frac{K_A}{k_D} y_A + \frac{K_D}{k_D K} y_A^2$$

Caso 32: Reacción superficial  $Ds = As + A$   
Control por reacción superficial

$$r_2 = \frac{k_s K_D (y_D - y_A^2/K)}{(1 + K_A y_A + K_D y_D + K_M y_M + K_W y_W)}$$

$$y_D/r_2 = \frac{1}{k_s K_D} + \frac{K_A}{k_s K_D} y_A + \frac{1}{k_s} y_D + \frac{K_M}{k_s K_D} y_M + \frac{K_W}{k_s K_D} y_W$$

Caso 33: Reacción superficial  $Ds = As + A$   
Control por desorción de A  $As = A + s$

$$r_2 = \frac{k_A K (y_D/y_A - y_A/K)}{(1 + K_D y_D + K_M y_M + K_W y_W + K K_A y_D/y_A)}$$

$$y_D/y_A r_2 = \frac{1}{k_A K} + \frac{K_D}{k_A K} y_D + \frac{K_M}{k_A K} y_M + \frac{K_W}{k_A K} y_W + \frac{K_A}{k_A} y_D/y_A$$

Caso 35: Reacción superficial  $Ds + s = 2 As$   
Control por reacción superficial

$$r_2 = \frac{k_s K_D (y_D - y_A^2/K)}{(1 + K_D y_D + K_W y_W + K_A y_A + K_M y_M)^2}$$

$$(y_D/r_2)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{(k_S K_D)^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{k_S^{\frac{1}{2}}} y_D + \frac{K_W}{(k_S K_D)^{\frac{1}{2}}} y_W + \frac{K_A}{(k_S K_D)^{\frac{1}{2}}} y_A + \frac{K_M}{(k_S K_D)^{\frac{1}{2}}} y_M$$

Caso 36: Reacción superficial  $Ds + s = 2As$   
Control por desorción de A  $As = A + s$

$$r_2 = \frac{k_A K^{\frac{1}{2}} (y_D^{\frac{1}{2}} - y_A/K^{\frac{1}{2}})}{(1 + K_D y_D + K_I y_M + K_W y_W + K^{\frac{1}{2}} K_A y_D^{\frac{1}{2}})}$$

$$y_D^{\frac{1}{2}}/r_2 = \frac{1}{k_A K^{\frac{1}{2}}} + \frac{K_D}{k_A K^{\frac{1}{2}}} y_D + \frac{K_M}{k_A K^{\frac{1}{2}}} y_M + \frac{K_W}{k_A K^{\frac{1}{2}}} y_W + \frac{K_A}{k_A} y_D^{\frac{1}{2}}$$

Caso 40: Reacción superficial  $Ds_2 = As_2 + A$   
Control por adsorción de D  $D + s_2 = Ds_2$

$$r_2 = \frac{k_D (y_D - y_A^2/K)}{(1 + K_W y_W + K_A y_A + (K_D/K) y_A^2)}$$

$$y_D/r_2 = \frac{1}{k_D} + \frac{K_W}{k_D} y_W + \frac{K_A}{k_D} y_A + \frac{K_D}{k_D K} y_A^2$$

Caso 41: Reacción superficial  $Ds_2 = As_2 + A$   
Control por reacción superficial

$$r_2 = \frac{k_S K_D (y_D - y_A^2/K)}{(1 + K_A y_A + K_D y_D + K_W y_W)}$$

$$y_D/r_2 = \frac{1}{k_S K_D} + \frac{K_A}{k_S K_D} y_A + \frac{1}{k_S} y_D + \frac{K_W}{k_S K_D} y_W$$

Caso 42: Reacción superficial  $Ds_2 = As_2 + A$   
Control por desorción de A  $As_2 = A + s_2$

$$r_2 = \frac{k_A K (y_D/y_A - y_A/K)}{(1 + K_D y_D + K_W y_W + K K_A y_D/y_A)}$$

$$y_D/y_A r_2 = \frac{1}{k_A K} + \frac{K_D}{k_A K} y_D + \frac{K_W}{k_A K} y_W + \frac{K_A}{k_A} y_D/y_A$$

Caso 43: Reacción superficial  $Ds_2 = As_2 + A$   
 Control por adsorción de D  $D + s_2 = Ds_2$

$$r_2 = \frac{k_D (y_D - y_A^2/K)}{(1 + K_A y_A + K_M y_M + (K_D/K) y_A^2)}$$

$$y_D/r_2 = \frac{1}{k_D} + \frac{K_A}{k_D} y_A + \frac{K_M}{k_D} y_M + \frac{K_D}{k_D K} y_A^2$$

Caso 44: Reacción superficial  $Ds_2 = As_2 + A$   
 Control por reacción superficial

$$r_2 = \frac{k_s K_D (y_D - y_A^2/K)}{(1 + K_A y_A + K_D y_D + K_M y_M)}$$

$$y_D/r_2 = \frac{1}{k_s K_D} + \frac{K_A}{k_s K_D} y_A + \frac{1}{k_s} y_D + \frac{K_M}{k_s K_D} y_M$$

Caso 45: Reacción superficial  $Ds_2 = As_2 + A$   
 Control por desorción de A  $As_2 = A + s_2$

$$r_2 = \frac{k_A K (y_D/y_A - y_A/K)}{(1 + K_D y_D + K_M y_M + K_A y_D/y_A)}$$

$$y_D/y_A r_2 = \frac{1}{k_A K} + \frac{K_D}{k_A K} y_D + \frac{K_M}{k_A K} y_M + \frac{K_A}{k_A} y_D/y_A$$

Caso 46: Reacción superficial  $2(D/2)s = 2As$   
 Control por adsorción de D  $D + s_2 = Ds_2$   
 $Ds_2 + 2s = 2(D/2)s + s_2$

$$r_2 = \frac{k_D (y_D - y_A^2/K)}{(1 + (K_D/K)^{1/2} y_A + K_M y_M + K_W y_W + K_A y_A)^2}$$

$$(y_D/r_2)^{1/2} = \frac{1}{k_D^{1/2}} + \frac{K_M}{k_D^{1/2}} y_M + \frac{K_W}{k_D^{1/2}} y_W + \frac{K_A + K_D^{1/2}/K^{1/2}}{k_D^{1/2}} y_A$$

Caso 47: Reacción superficial  $2(D/2)s = 2 As$   
Control por reacción superficial

$$r_2 = \frac{k_s K_D (y_D - y_A^2/K)}{(1 + (K_D y_D)^{1/2} + K_M y_M + K_W y_W + K_A y_A)^2}$$

$$(y_D/r_2)^{1/2} = \frac{1}{(k_s K_D)^{1/2}} + \frac{1}{k_s^{1/2}} y_D^{1/2} + \frac{K_M}{(k_s K_D)^{1/2}} y_M + \frac{K_W}{(k_s K_D)^{1/2}} y_W + \frac{K_A}{(k_s K_D)^{1/2}} y_A$$

Caso 48: Reacción superficial  $2(D/2)s = 2 As$   
Control por adsorción de A  $As = A + s$

$$r_2 = \frac{k_A K^{1/2} (y_D^{1/2} - y_A/K^{1/2})}{(1 + (K_D y_D)^{1/2} + K_M y_M + K_W y_W + K^{1/2} K_A y_D^{1/2})}$$

$$y_D^{1/2}/r_2 = \frac{1}{k_A K^{1/2}} + \frac{K_D^{1/2} + K^{1/2} K_A}{k_A K^{1/2}} y_D^{1/2} + \frac{K_M}{k_A K^{1/2}} y_M + \frac{K_W}{k_A K^{1/2}} y_W$$

El caso 34 corresponde al control por adsorción de D para la reacción superficial del caso 35, y la ecuación resultante coincide con la del caso 31.

Los casos 37, 38 y 39 corresponden al control por adsorción de D, reacción superficial y desorción de A, y las expresiones que se obtienen son iguales a las de los casos 31, 35, y 33, respectivamente.

## A P E N D I C E I I I

### A.III.1 INTRODUCCION A LA ESTIMACION DE PARAMETROS

Durante el desarrollo de un trabajo de investigación experimental, muy a menudo se llega a un punto en el cual es necesario representar al sistema en estudio por medio de un modelo o mecanismo, es decir poder establecer una relación entre las variables medidas. La función que lo hace, generalmente involucra parámetros en forma no lineal.

Así, para el caso de una reacción química catalizada en fase heterogénea, se suele aceptar el modelo de Langmuir-Hinshelwood, y entonces, siguiendo el método de Hougen y Watson, se establecen una serie de mecanismos que conducen a una serie de ecuaciones no lineales en los parámetros, que ligan a las variables medidas con las independientes (ver A.II.1).

De este modo el problema consiste en determinar cuál de los mecanismos planteados es el que mejor representa los resultados experimentales. Dicho de otra forma, el objetivo final es encontrar los parámetros de las distintas ecuaciones que den el mejor ajuste posible de los resultados. A continuación se hará un resumen sobre la aplicación de la regresión no lineal en general, tema desarrollado en varios trabajos (68,69).

La medida del ajuste de los resultados depende de los residuos, es decir de la diferencia entre los valores observados de la variable y los predichos por las ecuaciones. Entonces la suma de los cuadrados de los residuos, o suma de residuos, será la función a minimizar para obtener la mejor representación de los resultados.

Existen otros criterios más generales para obtener los parámetros de las ecuaciones.

a) método de la probabilidad máxima ("maximum likelihood"), en el cual se debe suponer explícitamente una forma de la distribución de probabilidad de errores. Es muy útil cuando se miden simultáneamente varias variables, pues se trabaja con los pesos relativos de cada una de ellas.

b) método de la estimación Bayesiana, en el que se multiplica a la función de probabilidad ("likelihood function") por una distribución "a priori", dada por información anterior. Una aplicación práctica es la reestimación de parámetros como resultado de experiencias adicionales, es decir la estimación sucesiva ("sequential estimation").

Uno de los problemas más importantes en la aplicación del análisis no lineal es que se deben suministrar valores estimados de los parámetros desconocidos para poder comenzar con dicha regresión. Desgraciadamente, la convergencia en sí, los valores de los parámetros y la suma de residuos en el punto de convergencia es dependiente de estos valores iniciales. Veremos entonces, en primer lugar, cuáles son los principales métodos para obtener esta estimación inicial (70).

A) Uso de información anterior. Puede provenir simplemente de un rango de valores aceptado dentro del cual es igualmente probable que se encuentre el valor final, o bien puede ser una estimación más definida de los valores por medidas físicas o químicas anteriormente realizadas.

B) Estimación cíclica de parámetros. Se propone que si dentro de una serie de parámetros existen algunos mejor conocidos, se pueden mantener éstos constantes y por una estimación no lineal obtener una primera aproximación de los otros. Luego se mantienen estos últimos constantes y se estiman los primeros. Puede ocurrir que no se progrese en la dirección deseada.

C) Búsqueda en grilla. Se divide el espacio de parámetros según una grilla y se calcula en cada punto la suma de cuadrados de residuos. Se busca el mínimo de ésta y se puede afinar con grillas más chicas la zona del mínimo. Para el caso de muchos parámetros es un procedimiento muy engorroso.

D) Simulación analógica. Dado un modelo se pueden asignar valores a los parámetros y comparar la curva que se obtiene con la experimental. Luego se van ajustando los valores de los parámetros hasta reproducir lo más perfectamente posible la curva mencionada.

E) Linealización. A veces es posible que ecuaciones no lineales se transformen en lineales. Así en el caso que nos ocupa, modelo de Langmuir-Hinshelwood, esto se logra, pero a costa de ciertos inconvenientes. En primer lugar, la variable dependiente transformada toma la forma  $y_x/r$ , con lo que los errores no se encontrarán distribuidos como en la expresión original y no se minimizará la suma de cuadrados de residuos. Por otro lado, aparecen las fracciones molares en ambos miembros de la ecuación linealizada y entonces actúan como variables independiente y dependiente a la vez, lo que puede determinar una estimación incorrecta de los parámetros. En ciertos casos es posible, mediante una transformación de la variable dependiente, obtener una distribución normal de errores con variancia constante, según los requerimientos del método de cuadrados mínimos (71,72).



### A.III.2 ESTIMACION LINEAL

Los mejores estimadores lineales de los parámetros son los que surgen de los cuadrados mínimos lineales o regresión múltiple lineal (73). Cuando se tiene un modelo que es lineal en los parámetros  $G = G(z, \theta)$ , donde  $G$  es la variable que interesa medir,  $z$ , el conjunto de las variables independientes  $z_i$  y  $\theta$ , los parámetros  $\theta_i$  de la ecuación, resultará que al hacer  $N$  experiencias se podrá expresar la variable observada  $G_e$  como

$$G_{e_j} = G(z_j, \theta) + \varepsilon_j \quad j=1, 2, \dots, N \quad - \text{III-1} -$$

donde  $\varepsilon_j$  es el error experimental de la medición, que posee una distribución  $\varepsilon_j(0, \sigma^2)$ .

Así los estimadores surgirán de los valores de  $\theta$  que minimicen la suma

$$S(\theta) = \sum_{j=1}^N (G_{e_j} - G(z_j, \theta))^2 \quad - \text{III-2} -$$

es decir, los que resultan de resolver las  $p$  ecuaciones con los  $p$  parámetros desconocidos  $\theta_i$  que surgen de derivar la ecuación anterior respecto de  $\theta_i$  e igualar cada una a cero.

Se puede obtener entonces en forma matricial

$$\hat{\theta} = (Z' Z)^{-1} Z' H \quad - \text{III-3} -$$

donde  $\hat{\theta}$  es la matriz de los estimadores de los parámetros de la ecuación lineal,  $Z$ , la de las variables independientes,  $Z'$ , su traspuesta y  $H$ , la de la variable observada. Asimismo se puede obtener la expresión que nos da el valor estimado para el error "standard" de los parámetros est.  $\sigma(\hat{\theta})$ , según

$$\text{est. } \sigma(\hat{\theta}) = [(Z' Z)^{-1} s^2]^{\frac{1}{2}} \quad - \text{III-4} -$$

con  $s^2 = S(\hat{\theta}) / (N-p)$ .

### A.III.3 ESTIMACION NO LINEAL

Nos hemos referido anteriormente a los tres criterios que se pueden usar para obtener la mejor estimación de los parámetros de una ecuación no lineal. A continuación se mencionarán los métodos que se han desarrollado para encontrar el mínimo o máximo de una función, y que son usados por los criterios indicados. En particular se verá cómo se puede obtener el mínimo de  $S(\theta)$ .

Físicamente se puede considerar esta función como una serie de montañas, donde se busca el valle más profundo entre ellas. Para llegar al mismo se trabaja en forma iterativa partiendo de los valores estimados iniciales  $\theta_0$  y buscando un nuevo valor según

$$\theta_0 = \theta_1 - \lambda B g \quad - \text{III-5} -$$

tal que  $S(\theta_1) < S(\theta_0)$ , y donde  $g$  es el vector gradiente de  $S$ , es decir  $g_i = \partial S / \partial \theta_i$ ,  $B$ , una matriz que modifica la dirección del vector  $g$  y determina aquella en la cual se encontrará al valor siguiente. Por otro lado, el escalar  $\lambda$  da la longitud de paso correspondiente.

Los distintos métodos de minimización surgen de acuerdo a la elección de la dirección y de la longitud de paso.

a) Elección de la dirección. Para el caso en que  $B = I$ , resulta el método del gradiente, pero éste converge muy lentamente. Cuando  $B = Q^{-1}$ , con  $Q_{ij} = (\partial^2 S / \partial \theta_i \partial \theta_j)$ , surge el método de Newton-Raphson, cuya convergencia es buena cerca del mínimo. Para corregir el inconveniente de solo poder utilizar el método en dicha zona, Greendstadt demostró (74,75) que si se define

$$B_{ij} = \sum_{k=1}^p \frac{1}{w_k} v_{ki} v_{kj} \quad - \text{III-6} -$$

donde los  $w_i$  son los autovalores de  $Q$  y  $v_i$  los autovectores correspondientes, la convergencia es mucho mejor.

Otra alternativa es definir  $B$  como lo hizo Marquardt (76),  $B = (Q + \delta I)^{-1}$  donde  $\delta$  es un escalar que varía con el fin de que  $S(\theta_1)$  sea menor que  $S(\theta_0)$ .

Asimismo se han realizado varias aproximaciones para

evitar el cálculo de las derivadas segundas de la matriz. De acuerdo al método de Gauss-Newton se puede considerar  $B = (Q')^{-1}$  donde

$$Q' = 2 \sum_{k=1}^N \frac{\partial G_k}{\partial \theta_i} \frac{\partial G_k}{\partial \theta_j} \quad - \text{III-7} -$$

Esto se puede interpretar como un desarrollo en serie de Taylor donde se retiene únicamente el término lineal, convirtiéndose así en un problema de regresión lineal.

b) Elección de la longitud de paso. En el método de Marquardt se toma  $\lambda=1$ , al igual que en el de Gauss-Newton, pero con la diferencia que en este último si  $S(\theta_1) \geq S(\theta_0)$  se elige un valor de  $\lambda$  más chico de tal modo que la suma de cuadrados de residuos disminuya, mientras que en el primero se aumenta el valor de  $\delta$ .

Estos métodos iterativos continúan hasta que se satisfaga algún criterio de terminación. Marquardt sugirió que se concluya el proceso cuando

$$|\theta_1 - \theta_0| \leq 10^{-4} (10^{-3} + |\theta_0|) \quad - \text{III-8} -$$

para todos los elementos de  $\theta$ . Si bien esto no garantiza que se haya alcanzado un mínimo, parece que en la práctica da un resultado aceptable.

Existen casos de determinación de parámetros en los que los mismos están sujetos a una serie de restricciones  $f_i(\theta) \geq 0$ ,  $i=1,2,\dots$ . Se puede modificar entonces la función a minimizar, introduciendo un término que las contenga

$$S'(\theta) = S(\theta) + \sum_i \frac{\alpha_i}{f_i(\theta)} \quad - \text{III-9} -$$

donde  $\alpha_i$  es un valor positivo pequeño.

De este modo los valores de los parámetros quedan delimitados en la región deseada. Se puede afinar más la determinación, disminuyendo el valor de  $\alpha_i$ .

#### A.III.4 INTERPRETACION DE LOS ESTIMADORES DE LOS PARAMETROS

Además del valor obtenido de los parámetros es importante conocer los valores de los errores con que están determinados, información que se puede obtener de la matriz de la covariancia. Así, los elementos que no están en la diagonal dan la interdependencia de los estimadores. Es conveniente eliminar esta dependencia buscando parámetros que sean linealmente independientes.

Analizando la matriz de la covariancia de los estimadores, se puede determinar si los parámetros no están correctamente determinados.

Cuando el modelo propuesto para ajustar a los datos es incorrecto, da como resultado residuos o desviaciones sistemáticos elevados. Por otro lado, si la precisión de las mediciones es baja (77), se obtienen residuos elevados pero distribuidos al azar. El problema de la disminución del error es que para aumentar, en 10 veces la precisión se debe aumentar en 100 veces el número de experiencias.

Suele ocurrir a veces que, debido a un diseño no apropiado de las experiencias, se obtienen los parámetros con un valor elevado de la variancia aunque los residuos sean pequeños. Esto se debe a que no se conoce "a priori" cuál es el modelo que finalmente ajustará mejor a los resultados (catálisis heterogénea con modelo de Langmuir-Hinshelwood) (78).

Se han desarrollado varios criterios (79-81) para realizar diseños de experiencias con el fin de obtener valores mínimos de covariancia y así tener los parámetros del modelo que se estudia con la mayor precisión.

Para resolver el problema de la estimación de parámetros en ecuaciones no lineales, existen una serie de programas de computación que involucran uno o varios de los métodos mencionados.

En el presente trabajo se ha utilizado un programa de regresión múltiple lineal para obtener los estimadores iniciales de los parámetros. Posteriormente, para la estimación no lineal, se usó un programa realizado por Marquardt (82) que utiliza su método para la obtención de los valores de los parámetros.

que mejor ajustan la ecuación postulada a los resultados experimentales.

N O M E N C L A T U R A

A	sección del reactor	(cm <sup>2</sup> )
A <sub>c</sub>	área del cromatograma	(cm <sup>2</sup> )
a	constante introducida en la ec. 1	
a <sub>jj</sub>	elemento de la diagonal de la matriz (Z'Z) <sup>-1</sup>	
Ar	adimensional introducido en la ec. I-18, Ar = E/R <sub>g</sub> T <sub>c</sub>	
B	matriz modificadora de la dirección del vector gradiente	
b	coeficiente de adsorción introducido en la ec. 2	
C	factor introducido en la ec. I-12	
c	concentración molar	(gmol/cm <sup>3</sup> )
D	difusividad efectiva	(cm <sup>2</sup> /seg)
D'	difusividad molecular	(cm <sup>2</sup> /seg)
D <sub>L</sub>	coeficiente de dispersión axial	(cm <sup>2</sup> /seg)
Da <sub>IV</sub>	adimensional definido en la ec. I-17, Da <sub>IV</sub> = $\frac{r\Delta H R_c^2}{T_c k_{ef}}$	
d <sub>p</sub>	diámetro de partícula	(cm)
E	energía de activación	(Kcal/gmol)
e <sub>j</sub>	error experimental	
F	caudal molar	(gmol/min)
F <sub>m</sub>	caudal másico	(g/min)
f	restricción impuesta a los parámetros	
G	variable dependiente	
g	vector gradiente	
H	matriz de las variables dependientes	
ΔH	cambio de entalpía de reacción	(Kcal/gmol)
h	adimensional introducido en la ec. I-18, h = R <sub>c</sub> (k/D) <sup>1/2</sup>	
I	matriz unidad	
K <sub>i</sub>	constante de adsorción	
K'	parámetro de adsorción, definido en la ec. 10	
K <sub>i</sub> <sup>P</sup>	constante de calibración del detector del cromatógrafo, definida en la ec. 3	
k	coeficiente de velocidad de adsorción, reacción superficial c desorción	(gmol/min.eq.gH <sup>+</sup> )
k <sub>r</sub>	coeficiente cinético introducido en la ec. 2	

$k_{cf}$	conductividad térmica efectiva	(cal/°C.seg.cm)
$k'$	coeficiente de velocidad de reacción por unidad de equivalente ácido	(gmol/min.eqgH <sup>+</sup> )
$L$	espesor de la película de líquido a través de la que se produce la difusión	(cm)
$M$	peso molecular	(g/gmol)
$m_c$	masa de catalizador	(eq gH <sup>+</sup> )
$m_m$	masa de muestra	(g)
$N$	número de experiencias	
$N'$	adimensional introducido en la ec. I-22, $N' = \frac{u_L}{2D_D}$	
$n_i$	número de moles	(gmol)
$\Delta n_i$	número de moles formados	(gmol)
$P_i$	porcentaje en masa	
$p$	número de parámetros	
$Q$	matriz definida en A-III-3	
$Q'$	matriz definida en la ec. III-7	
$q$	parámetro introducido en la ec. I-22	
$q'$	constante introducida en la ec. 1	
$R$	radio	(cm)
$R_c$	radio de partícula	(cm)
$R_g$	constante de los gases	(cm <sup>3</sup> .at/°K.gmol) (cal/°K.gmol)
$Re$	número de Reynolds, $Re = d_p u \rho / \mu$	
$r$	velocidad de reacción	(gmol/min.eqgH <sup>+</sup> )
$S$	suma de cuadrados de residuos	
$S_e$	superficie específica externa del catalizador	(cm <sup>2</sup> /g)
$s^2$	valor estimado para la variancia de la regresión	
$T$	temperatura	(°C) (°K)
$t$	tiempo	(min)
$t_c$	relación entre masa de catalizador y caudal molar	(min.eqgH <sup>+</sup> /gmol)
$t$	tiempo de residencia medio	(min)
$t_{95\%}$	valor del parámetro de Student para un nivel de confianza del 95%	
$u$	velocidad	(cm/seg)
$V_b$	volumen molar del soluto	(cm <sup>3</sup> /gmol)
$v$	autovector	

w	autovalor	
X	parámetro de asociación del solvente	
x	conversión	
y	fracción molar	
Z	matriz de las variables independientes	
z	variable independiente	
$\alpha$	factor introducido en la ec. III-9	
$\delta$	adimensional definido en la ec. I-15, $\delta = \frac{\Delta H r R_c^2}{6 k_{ef}}$	
$\delta$	escalar introducido en A-III-3	
$\epsilon$	porosidad de la resina	
$\epsilon_L$	porosidad del lecho	
$\eta$	factor de efectividad	
e	parámetro de la ecuación lineal o no lineal	
$\hat{e}$	matriz de los parámetros	
$\lambda$	adimensional introducido en la ec. I-18	
$\lambda$	longitud de paso	(g/cm.seg)
$\mu$	viscosidad	
$\nu$	coeficiente estequiométrico	
$\rho_s$	densidad del sólido	(g/cm <sup>3</sup> )
est $\delta$	valor estimado para el error "standard"	
$\sigma^2$	variancia	
$\tau$	tortuosidad	
$\phi$	adimensional definido en la ec. I-12. $\phi = \frac{d_p^2}{4 D_D c_D} \cdot r \rho_s$	
$\phi_L$	adimensional definido en la ec. I-13. $\phi_L = \frac{R_c^2}{4 D_D c_D} \cdot \bar{r}$	

## subíndices

A	referido a la acetona
c	valor en la superficie del sólido
calc	valor calculado
D	referido a la diacetonalcohol
e	valor experimental
L	valor para la distancia L
M	referido al óxido de mesitilo
o	inicial
obs	valor observado
p	componente patrón



- s      referido a la reacción superficial  
W      referido al agua  
1      referido a la reacción 1  
2      referido a la reacción 2  
3      referido a la reacción 3

#### Supraíndices

- \*      valor adimensional

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Verkhovskaya, Z.N., Klimenko, N.A., Zalesskaya, E.M.,  
Bychkova, I.N. - Khim. Prom. 43 (7), 500 (1967).
- 2.- Klein, F.G. - Ph.D. Thesis, Univ. of Michigan, Ann Arbor,  
Mich. (1955).
- 3.- Koclichen, K. - Z. Physik. Chem. 33, 129 (1900).
- 4.- Akerlöf, G. - J. Am. Chem. Soc. 48, 3046 (1926), 49, 2955  
(1927), 50, 733 (1928).
- 5.- La Mer, V.K., Miller, M.L. - J. Am. Chem. Soc. 57, 2674 (1935).
- 6.- Westheimer, F.H., Cohen, H. - J. Am. Chem. Soc. 60, 90 (1938).
- 7.- Bell, R.P., Prue, J.E. - J. Chem. Soc. 362 (1949).
- 8.- Craven, E.C. - J. Appl. Chem. (London) 13, 71 (1963).
- 9.- Rao, G.B., Ibrahim, S.H., Kuloor, N.R. - Indian J. Technol.  
5 (4), 119 (1967).
- 10.- Frost, A.A., Pearson, R.C. - "Kinetics and Mechanism", Ch. 12;  
John Wiley and Sons, N.Y. (1963).
- 11.- Schmidle, C.J., Mansfield, R.C. - Ind. and Eng. Chem. 44 (6),  
1388 (1952).
- 12.- Astle, M.J., Zaslowsky, J.A. - Ind. and Eng. Chem. 44 (12),  
2867 (1952).
- 13.- Matyschok, H., Ropuszynski, S. - Chem. Stosow., Ser. A 12 (2),  
283 (1968).
- 14.- Basinski, A., Narebska, A. - Roczniki Chemii 35, 1673 (1961).
- 15.- Narebska, A., Basinski, A. - Roczniki Chemii 35, 1685 (1961).
- 16.- Narebska, A. - Roczniki Chemii 37, 663 (1963).
- 17.- Davis, G.L., Burrows, G.H. - J. Am. Chem. Soc. 58, 311 (1936).
- 18.- Surmin, P.P. - J. Gen. Chem. (USSR) 5, 1639 (1935).
- 19.- Lorette, N.B. - J. Org. Chem. 22, 346 (1957).
- 20.- Craven, E.C., Ward, W.R. - J. Appl. Chem. (London) 10, 18 (1960)
- 21.- Wiemann, J., Furth, B., Dana, G. - Compt. rend. 250, 3674 (1960)
- 22.- Chiodi, F.A., Virasoro, E. - Rev. Fac. Ing. Qca., Univ. Nac.  
Litoral, Santa Fe, Arg. 29, 121 (1960).
- 23.- Pressman, D., Brewer, L. Lucas, H.J. - J. Am. Chem. Soc. 64,  
1117 (1942), 64 1122 (1942).
- 24.- Bell, R.P., Preston, J., Whitney, R.B. - J. Chem. Soc. 1166  
(1962).
- 25.- Noyce, D.S., Reed, W.L. - J. Am. Chem. Soc. 80, 5539 (1958).

- 26.- Alexander, E.R. - "Principles of ionic organic reactions", Ch. 9; John Wiley and Sons, N.Y. (1950).
- 27.- Helfferich, F. - "Ion Exchange", Ch. 1/5,11; Mc. Graw Hill, N.Y. (1962).
- 28.- Sussman, S. - Ind. Eng. Chem. 38, 1228 (1946).
- 29.- Rheinpressen, A. - Brit. 994137 (1965).
- 30.- Woellner, J., Neier, W. - Ger. 1260454 (1968).
- 31.- Kun, K.A., Kunin, R. - J. Polym. Sci. C, N° 16, 1457 (1967).
- 32.- Kunin, R., Meitzner, E.F., Bortnick, N.M. - J. Am. Chem. Soc. 84, 305 (1962).
- 33.- Helfferich, F. - Angewandte Chemie 66 (9), 241 (1954).
- 34.- Glenat, R. - Chemie et Industrie, 75 (2), 292 (1956).
- 35.- Naumann, G. - Chem. Tech. (Berlin) 11, 19 (1959).
- 36.- Kressman, T.R.E. - The Industrial Chemist 3 (1960).
- 37.- Gottifredi, J.C. - Tesis, F.C. Exactas y Naturales, Univ. Buenos Aires (1966).
- 38.- Kunin, R. - Ind. and Eng. Chem. 57 (11), 109 (1965), 58 (11), 104 (1966).
- 39.- Kunin, R., Gustafson, R.L. - Ind. and Eng. Chem. 59 (11), 95 (1967), 60 (11), 57 (1968).
- 40.- Boudart, H. - "Kinetics of Chemical Processes", Ch. 9; Prentice Hall, New Jersey (1968).
- 41.- Tomkin, M.I. - Kinetika i Kataliz 8 (5), 1005 (1967).
- 42.- Doeuivre, J. - Bull. Soc. Chim. 39, 1594 (1926).
- 43.- Hashimoto, K. et al. - J. Chem. Eng. of Japan 2(2),158 (1969).
- 44.- Fuge, E.G., Bowden, S.T., Jones, W.F. - J. Phys. Chem. 56, 1013 (1952).
- 45.- Smith, G.G., Yates, B.L. - J. Org. Chem. 30 2067 (1965).
- 46.- Satterfield, C.N., Sherwood, T.K. - "The role of diffusion in catalysis". Ch. 1,3; Addison-Wexley, Mass. (1963).
- 47.- Arnold, J.H. - J. Am. Chem. Soc. 52, 3937 (1930).
- 48.- Roberts, G.W., Satterfield, C.N. - I&EC Fund. 4, 288 (1965).
- 49.- Knudsen, C.W., Roberts, G.W., Satterfield, C.N. - I&EC Fund. 5, 325 (1966).
- 50.- Peterson, T.I., Lapidus, L. - Chem. Eng. Sci. 21, 655 (1966).
- 51.- Pepper, K.W. - J. Appl. Chem. 1, 124 (1951).
- 52.- Sundheim, B.R., Waxman, M.H., Gregor, H.P. - J. Phys. Chem. 57, 974 (1953).

- 53.- Frilette, V.J., Mower, E.B., Rubin, M.K. - J. of Cat. 3, 25 (1964).
- 54.- Kunin, R. - Int. Conf. on Ion Exchange in the Proc. Ind., London (1969).
- 55.- Massaldi, H.A., Maynó, J.A. - Journal of Catalysis 14, 61 (1969).
- 56.- Perry, J.H. - "Chemical Engineers' Handbook", Sect. 4, 4th edition; Mc Graw Hill, N.Y. (1963).
- 57.- Smith, J.M. - "Chemical Engineering Kinetics", Ch. 6,9; Mc Graw Hill, N.Y. (1956).
- 58.- Weisz, P.B., Prater, C.D. - "Advances in Catalysis", Vol. 6, p. 143; Academic Press, N.Y. (1954).
- 59.- Anderson, J.B. - Chem. Eng. Sci. 18, 147 (1963).
- 60.- Weisz, P.B., Hicks, J.S. - Chem. Eng. Sci. 17, 265 (1962).
- 61.- Levenspiel, O., Bischoff, K.B. - "Advances in Chemical Engineering" vol. 4, p. 95; Academic Press, N.Y. (1963).
- 62.- Levenspiel, O. - "Chemical Reaction Engineering", Ch. 5,9; John Wiley and Sons, N.Y. (1966).
- 63.- Kramers, H., Westerterp, K.R. - "Elements of Chemical Reaction Design and Operation", Ch. III; Academic Press, N.Y. (1963).
- 64.- Hougen, O.A., Watson, K.M. - Ind. Eng. Chem. 35, 529 (1943).
- 65.- Johanson, L.N., Watson, K.M. - Petroleum Processing, Aug. and Sept. 1946, Tech. Section, National Petroleum News, Aug. and Sept. 1946.
- 66.- Langmuir, I. - J. Am. Chem. Soc. 38, 2221 (1916), 40, 1361 y 1403 (1918).
- 67.- Hougen, O.A., Watson, K.M. - "Chemical Process Principles", Part III "Kinetics and Catalysis", Ch. XIX; John Wiley and Sons, N.Y. (1947).
- 68.- Bard, Y., Lapidus, L. - Catalysis Reviews 2 (1), 67 (1968).
- 69.- Behnken, D.W. - J. of Polymer Sci.; Part A, 2, 645 (1964).
- 70.- Kittrell, J.R., Mezaki, R., Watson, C.C. - Ind. and Eng. Chem. 57, 18 (1965).
- 71.- Box, G.E.P., Cox, D.R. - J. Royal Stat. Soc. Series B 26 (2), 211 (1964).
- 72.- Kittrell, R., Mezaki, R., Watson, C.C. - Ind. and Eng. Chem. 58, 51 (1966).

- 73.- Draper, N.R., Smith, H. - "Applied Regression Analysis".  
Ch. 1-4, 10; John Wiley and Sons, N.Y. (1968).
- 74.- Eisenpress, H., Greenstadt, J. - *Econometrica* 34, 851 (1966).
- 75.- Greenstadt, J. - *Math. Computation* 21, 360 (1967).
- 76.- Marquardt, D.W. - *J. Soc. Indust. Appl. Math.* 11 (5), 891  
(1965).
- 77.- Lapidus, L., Peterson, T.I. - *AIChE Journal* 11 (5), 891(1965).
- 78.- Kittrell, J.R., Hunter, W.G., Watson, C.C. - *AIChE Journal*  
11 (6), 1051 (1965), 12 (1), 5 (1966).
- 79.- Box, G.E.P., Lucas, H.L. - *Biometrika* 46, 77 (1959).
- 80.- Box, G.E.P., Hill, W.J. - *Technometrics* 9, 517 (1967).
- 81.- Froment, G.F., Mezaki, R. - *Chem. Eng. Sci.* 25, 293 (1970).
- 82.- Marquardt, D.W. - Share program N° 3094 (1963).

TABLE I

PROPIEDADES FISICAS DE REACTIVOS Y PRODUCTOS

	Diacetona alcohol	Oxido de mesitilo	Agua	Acetona	Forona
Peso molecular (g/gmol)	116,16	98,14	18,02	58,08	138,20
Densidad a $\frac{20}{20}$ (g/cm <sup>3</sup> )	0,9406	0,8569	1,00	0,792	0,835
Punto de fusión del sólido (°C)	-42,8	-46,4	0,0	-94,6	28
Temperatura de ebullición (°C)					
a 10mm Hg	56	22			
50 "	89	54			
100 "	108	72			
400 "		110			
760 "	d.	128,0	100,0	56,5	197,2

TABLA II

DISTRIBUCION DE TEMPERATURA EN EL REACTOR

Para un caudal de diacetonalcohol de  $7 \text{ cm}^3/\text{min}$ , con un lecho de altura  $h$  de bolitas de vidrio de diámetro  $3 \text{ mm}$  y una temperatura en el baño de  $81,0^\circ\text{C}$ .

$h$ (cm)	temperatura de entrada al reactor ( $^\circ\text{C}$ )
0,0	76,3
2,0	77,7
5,0	80,0
8,0	80,5
12,0	80,9

TABLA III

CORRELACION DE LOS VALORES DE CONVERSION OBTENIDOS  
EN EL REACTOR INTEGRAL

t (°C)	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>
30	0,822	0,203
35	-0,230	2,200
40	1,054	1,520
45	3,702	-1,050
50	1,178	2,800

El ajuste de los valores de conversión está realizado con un error menor del 5%.



TABLA IV

RESULTADOS EXPERIENCIALES

N°	T °C	m <sub>c</sub> meq H <sup>+</sup>	F <u>mgmol</u> min	y <sub>D</sub>	y <sub>A</sub>	x <sub>A</sub> ·10 <sup>2</sup> <u>gmolA</u> gmolT	x <sub>M</sub> ·10 <sup>2</sup> <u>gmolM</u> gmolT	x <sub>W</sub> ·10 <sup>2</sup> <u>gmolW</u> gmolT
.01	50	0,8326	25,00	0,999	-	0,513	1,511	-
.02	50	0,8326	14,10	0,999	-	0,707	2,549	-
.03	50	0,8326	18,14	0,999	-	0,647	1,761	-
.04	50	0,8326	18,20	0,999	-	0,616	2,097	-
.05	50	0,8326	19,50	0,999	-	0,587	1,812	-
.06	50	0,8326	19,24	0,999	-	0,607	1,837	-
.07	50	0,8326	38,04	0,999	-	0,321	0,868	-
.08	40	0,9208	18,46	0,999	-	0,213	0,959	-
.09	40	0,9208	15,13	0,999	-	0,271	1,138	-
.10	40	0,9208	12,20	0,999	-	-	1,430	-
.11	40	0,9390	11,48	0,999	-	0,414	1,550	-
.12	45	0,9390	11,87	0,999	-	0,672	2,510	-
.13	45	0,9390	13,71	0,999	-	0,543	1,993	-
.14	45	0,9390	14,32	0,999	-	0,572	2,065	-
.15	35	1,1510	5,04	0,999	-	0,512	2,278	-
.16	40	1,1510	8,33	0,999	-	0,828	2,708	-
.17	35	1,151	6,03	0,999	-	0,701	2,300	-
.18	40	1,151	9,78	0,999	-	0,682	2,539	-
.19	40	1,151	9,87	0,999	-	0,570	2,467	-
.20	35	1,151	6,05	0,999	-	0,544	2,337	-
.21	35	1,151	6,09	0,999	-	0,516	2,592	-
.22	50	0,8326	18,14	0,999	-	0,644	-	-
.23	40	0,9208	8,76	0,999	-	0,460	-	-
.24	35	0,9390	8,50	0,999	-	0,390	-	-
.01	40	1,830	23,78	0,389	0,610	-	1,165	-
.02	40	1,830	23,45	0,339	0,610	-	1,279	-
.03	45	1,830	27,32	0,389	0,610	-	1,423	-
.04	45	1,830	22,48	0,389	0,610	-	1,539	-
.05	50	1,830	34,87	0,389	0,610	-	1,757	-
.06	50	1,830	32,54	0,389	0,610	-	2,043	-

No	T °C	m <sub>c</sub> meq li+	F <u>mg/l</u> min	y <sub>D</sub>	y <sub>A</sub>	x <sub>A</sub> · 10 <sup>2</sup> <u>gmolA</u> gmolT	x <sub>M</sub> · 10 <sup>2</sup> <u>gmolM</u> gmolT	x <sub>W</sub> · 10 <sup>2</sup> <u>gmolW</u> gmolT
.07	40	1,822	19,93	0,389	0,610	-	1,261	-
.08	50	1,822	30,06	0,389	0,610	-	1,951	-
.09	30	1,822	16,07	0,389	0,610	-	0,585	-
.10	30	1,822	15,75	0,389	0,610	-	0,680	-
.11	35	1,822	10,63	0,389	0,610	-	1,243	-
.12	35	1,822	10,49	0,389	0,610	-	1,341	-
.01	30	1,822	9,05	0,449	0,550	-	1,196	-
.02	30	1,822	8,04	0,449	0,550	-	1,245	-
.03	35	1,822	16,19	0,449	0,550	-	0,977	-
.04	40	1,822	23,87	0,449	0,550	-	1,243	-
.05	45	1,822	33,53	0,449	0,550	-	1,435	-
.06	50	1,822	41,38	0,449	0,550	-	1,633	-
.01	30	1,822	7,35	0,524	0,475	-	1,295	-
.02	30	1,822	7,26	0,524	0,475	-	1,321	-
.03	35	1,822	19,17	0,524	0,475	-	0,887	-
.04	40	1,822	18,54	0,524	0,475	-	1,739	-
.05	45	1,822	28,98	0,524	0,475	-	1,739	-
.06	50	1,822	33,54	0,524	0,475	-	2,100	-
.01	30	1,822	4,12	0,749	0,250	-	2,226	-
.02	30	1,822	4,07	0,749	0,250	-	2,408	-
.03	35	1,822	9,14	0,749	0,250	-	2,189	-
.04	35	1,822	9,36	0,749	0,250	-	1,718	-
.05	40	1,822	13,77	0,749	0,250	-	2,435	-
.06	40	1,822	14,05	0,749	0,250	-	2,180	-
.07	40	1,822	14,88	0,749	0,250	-	2,187	-
.08	45	1,822	16,73	0,749	0,250	-	2,974	-
.09	45	1,822	16,59	0,749	0,250	-	2,729	-
.10	50	1,822	20,39	0,749	0,250	-	3,174	-
.11	50	1,822	23,91	0,749	0,250	-	3,217	-
.12	50	1,822	23,00	0,749	0,250	-	2,806	-
.01	40	1,822	16,02	0,199	0,800	-	1,133	-
.02	40	1,822	16,18	0,199	0,800	-	1,040	-
.03	45	1,822	26,89	0,199	0,800	-	0,923	-
.04	45	1,822	26,00	0,199	0,800	-	1,053	-

°	T °C	m <sub>c</sub> meq H <sup>+</sup>	F <u>mgmol</u> <u>min</u>	y <sub>D</sub>	y <sub>A</sub>	x <sub>A</sub> · 10 <sup>2</sup>	x <sub>M</sub> · 10 <sup>2</sup>	x <sub>W</sub> · 10 <sup>2</sup>
						<u>gmolA</u> <u>gmolT</u>	<u>gmolM</u> <u>gmolT</u>	<u>gmolW</u> <u>gmolT</u>
05	30	1,822	14,34	0,199	0,800	-	0,502	-
06	30	1,822	13,30	0,199	0,800	-	0,483	-
07	35	1,822	15,19	0,199	0,800	-	0,653	-
08	35	1,822	13,74	0,199	0,800	-	0,712	-
09	50	1,822	43,10	0,199	0,800	-	0,850	-
10	50	1,822	49,19	0,199	0,800	-	0,886	-
11	40	2,257	18,62	0,199	0,800	-	1,252	-
12	40	2,257	18,68	0,199	0,800	-	1,201	-
				y <sub>D</sub>	y <sub>W</sub>			
01	40	2,257	25,72	0,774	0,225	0,0660	0,432	-
02	40	2,257	7,63	0,774	0,225	0,205	1,411	-
03	50	2,257	25,17	0,774	0,225	0,224	1,088	-
04	50	2,257	10,38	0,774	0,225	0,468	2,753	-
05	30	2,257	5,36	0,774	0,225	-	0,685	-
06	30	2,257	5,32	0,774	0,225	-	0,699	-
07	35	2,257	7,77	0,774	0,225	0,124	0,876	-
08	35	2,257	7,86	0,774	0,225	0,160	0,891	-
09	45	2,257	13,07	0,774	0,225	0,280	1,304	-
10	45	2,257	12,96	0,774	0,225	0,198	1,469	-
01	35	2,257	9,88	0,499	0,500	-	0,189	-
02	45	2,257	18,95	0,499	0,500	-	0,268	-
03	45	2,257	18,76	0,499	0,500	0,0565	0,302	-
04	40	2,257	14,81	0,499	0,500	0,0338	0,259	-
05	50	2,257	17,74	0,499	0,500	0,0601	0,458	-
01	30	2,257	10,12	0,923	0,076	0,150	0,787	-
02	30	2,257	10,37	0,923	0,076	0,127	0,739	-
03	35	2,257	14,29	0,923	0,076	0,136	1,063	-
04	35	2,257	14,34	0,923	0,076	0,162	0,974	-
05	40	2,257	20,84	0,923	0,076	0,227	1,289	-
06	40	2,257	20,90	0,923	0,076	0,216	1,227	-
07	45	2,257	29,97	0,923	0,076	-	1,366	-
08	45	2,257	29,91	0,923	0,076	0,313	1,434	-
09	50	2,257	41,63	0,923	0,076	0,383	1,535	-
10	50	2,257	41,72	0,923	0,076	0,345	1,494	-

Nº	T °C	m <sub>C</sub> meq H <sup>+</sup>	F <u>mgmol</u> min	y <sub>D</sub>	y <sub>M</sub>	x <sub>A</sub> · 10 <sup>2</sup> <u>gmolA</u> gmolT	x <sub>M</sub> · 10 <sup>2</sup> <u>gmolM</u> gmolT	x <sub>W</sub> · 10 <sup>2</sup> <u>gmolW</u> gmolT
10.01	40	4,174	8,09	0,920	0,079	2,090	7,175	-
10.02	40	4,174	8,15	0,920	0,079	1,802	6,633	-
10.03	45	4,174	8,53	0,920	0,079	2,260	8,432	-
10.04	45	4,174	8,66	0,920	0,079	2,056	7,983	-
10.05	50	4,174	8,89	0,920	0,079	3,235	11,32	-
10.06	50	4,174	8,90	0,920	0,079	2,946	11,61	-
10.07	30	4,174	3,48	0,920	0,079	1,311	-	-
10.08	30	4,174	3,51	0,920	0,079	1,202	-	-
10.09	35	4,174	3,37	0,920	0,079	1,671	7,099	-
10.10	35	4,174	3,42	0,920	0,079	1,596	7,541	-
10.11	30	4,174	7,00	0,920	0,079	0,799	2,032	-
10.12	30	4,174	7,10	0,920	0,079	0,920	2,532	-
10.13	40	4,174	9,52	0,920	0,079	1,438	4,856	-
1.01	30	4,180	2,45	0,611	0,388	-	-	3,946
1.02	30	4,180	2,47	0,611	0,388	-	-	3,441
1.03	35	4,180	1,03	0,611	0,388	-	-	7,703
1.04	35	4,180	1,02	0,611	0,388	-	-	7,781
1.05	40	4,180	9,37	0,611	0,388	-	-	3,005
1.06	40	4,180	9,37	0,611	0,388	-	-	3,002
1.07	45	4,180	16,32	0,611	0,388	-	-	2,857
1.08	45	4,180	16,41	0,611	0,388	-	-	2,345
1.09	50	4,180	17,18	0,611	0,388	-	-	3,517
1.10	50	4,180	17,55	0,611	0,388	-	-	3,842
2.01	35	4,180	13,26	0,315	0,684	0,172	-	1,068
2.02	40	4,180	17,93	0,315	0,684	0,206	-	0,875
2.03	40	4,180	18,09	0,315	0,684	-	-	0,966
2.04	45	4,180	20,75	0,315	0,684	0,354	-	1,207
2.05	45	4,180	20,77	0,315	0,684	0,397	-	1,251
2.06	50	4,180	29,41	0,315	0,684	0,600	-	1,179
2.07	50	4,180	29,44	0,315	0,684	0,469	-	1,119
2.08	30	4,180	5,73	0,135	0,684	0,112	-	0,862
2.09	30	4,180	5,72	0,315	0,684	-	-	0,741
3.01	40	4,019	7,15	0,590	0,409	1,113	-	-

No	T °C	$n_c$ meq H <sup>+</sup>	F <u>mgol</u> min	$y_D$	$y_H$	$x_{II} \cdot 10^2$	$x_{II} \cdot 10^2$	$x_{II} \cdot 10^2$
						<u>gmolL</u> gmolL	<u>gmolL</u> gmolL	<u>gmolL</u> gmolL
13.02	45	4,019	16,01	0,590	0,409	1,021	-	-
13.03	45	4,019	16,51	0,590	0,409	0,969	-	-
13.04	50	4,019	18,40	0,590	0,409	1,279	-	-
13.05	50	4,019	18,49	0,590	0,409	1,175	-	-
13.06	30	4,019	5,76	0,590	0,409	0,607	-	-
13.07	30	4,019	5,82	0,590	0,409	0,611	-	-
13.08	35	4,019	5,95	0,590	0,409	1,034	-	-
13.09	35	4,019	6,03	0,590	0,409	0,349	-	-
				$y_D$	$y_H$			
14.01	45	3,352	32,81	0,996	0,0034	-	-0,0087	-
14.02	45	3,352	32,64	0,996	0,0034	-	-0,0144	-
14.03	50	3,352	31,90	0,966	0,0034	-	-0,0202	-
14.04	50	3,352	32,03	0,996	0,0034	-	-0,0192	-
15.01	45	7,526	15,07	0,995	0,0045	-	-0,115	-
15.02	45	7,526	14,27	0,995	0,0045	-	-0,101	-
15.03	40	7,526	16,91	0,995	0,0045	-	-0,0610	-
15.04	40	7,526	16,72	0,995	0,0045	-	-0,0635	-
15.05	50	7,526	76,60	0,995	0,0045	-	-0,0236	-
15.06	50	7,526	76,72	0,995	0,0045	-	-0,0233	-
15.07	50	7,526	52,33	0,995	0,0045	-	-0,0320	-
15.08	50	7,526	50,54	0,995	0,0045	-	-0,0319	-
15.09	35	7,526	13,60	0,995	0,0045	-	-0,0479	-
15.10	35	7,526	12,57	0,995	0,0045	-	-0,0649	-
15.11	30	7,526	5,32	0,995	0,0045	-	-0,104	-
15.12	30	7,526	5,38	0,995	0,0045	-	-0,109	-
15.13	45	7,526	13,61	0,995	0,0045	-	-0,0921	-
15.14	45	7,526	16,69	0,995	0,0045	-	-0,0818	-
				$y_D$	$y_H$			
16.01	30	10,437	4,92	0,999	-	1,481	8,286	-
16.02	30	10,437	4,99	0,999	-	1,424	8,190	-
16.03	30	10,437	3,69	0,999	-	1,131	5,653	-
16.04	30	10,437	7,85	0,999	-	1,147	6,660	-
16.05	30	10,437	7,59	0,999	-	1,193	7,188	-

№	T °C	m <sub>c</sub> meq H <sup>+</sup>	F <u>mmol</u> min	γ <sub>D</sub>	γ <sub>II</sub>	x <sub>A</sub> · 10 <sup>2</sup>	x <sub>II</sub> · 10 <sup>2</sup>	x <sub>III</sub> · 10 <sup>2</sup>
						<u>mmol</u> mmolT	<u>mmol</u> mmolT	<u>mmol</u> mmolT
6.06	30	10,437	7,76	0,999	-	1,119	6,119	-
6.07	35	10,437	6,05	0,999	-	2,080	11,72	-
6.08	35	10,437	6,08	0,999	-	2,312	12,33	-
6.09	35	10,437	7,05	0,999	-	1,917	9,556	-
6.10	35	10,437	6,74	0,999	-	2,208	9,280	-
6.11	40	10,437	5,98	0,999	-	3,278	13,99	-
6.12	40	10,437	5,78	0,999	-	3,203	11,66	-
6.13	40	10,437	6,97	0,999	-	2,819	13,32	-
6.14	40	10,437	7,00	0,999	-	2,784	11,70	-
6.15	45	10,437	5,79	0,999	-	3,510	17,61	-
6.16	45	10,437	5,81	0,999	-	3,825	20,10	-
6.17	45	10,437	7,56	0,999	-	3,339	16,41	-
6.18	45	10,437	7,54	0,999	-	3,279	17,19	-
6.19	50	10,437	7,76	0,999	-	4,046	18,51	21,35
6.20	50	10,437	7,73	0,999	-	4,418	21,95	22,22
6.21	50	10,437	5,75	0,999	-	4,744	22,81	25,48
6.22	50	10,437	5,78	0,999	-	4,917	25,16	24,82
6.23	30	10,437	2,16	0,999	-	2,220	15,31	-
6.24	30	10,437	2,17	0,999	-	1,935	14,26	-
6.25	35	10,437	2,68	0,999	-	2,449	12,35	-
6.26	35	10,437	2,70	0,999	-	2,394	12,97	-
6.27	50	10,437	2,89	0,999	-	5,638	33,73	36,45
6.28	50	10,437	2,91	0,999	-	6,018	34,33	35,59
6.29	50	10,437	14,81	0,999	-	3,334	14,99	16,03
6.30	50	10,437	14,86	0,999	-	3,885	17,07	16,16
6.31	40	10,437	2,57	0,999	-	3,530	24,56	-
6.32	40	10,437	2,66	0,999	-	4,682	25,77	-
6.33	45	10,437	3,91	0,999	-	4,659	25,05	-
6.34	45	10,437	3,98	0,999	-	4,930	25,28	-
7.01	50	5,804	17,43	0,803	0,196	1,928	-	-
7.02	50	5,804	18,66	0,803	0,196	2,083	-	-
7.03	50	5,804	15,96	0,803	0,196	2,261	-	-

TABLA V

VELOCIDADES DE REACCION

T = 30°C

N	Y <sub>D</sub>	Y <sub>H</sub>	Y <sub>W</sub>	Y <sub>A</sub>	r <sub>A</sub>	r <sub>M</sub>	r <sub>W</sub>
					$\frac{\text{gmolA}}{\text{min. eqH}^+}$	$\frac{\text{gmolM}}{\text{min. eqH}^+}$	$\frac{\text{gmolW}}{\text{min. eqH}^+}$
2.09	0,383	0,0036	0,0029	0,611	-	0,0516	-
2.10	0,382	0,0040	0,0034	0,611	-	0,0588	-
3.01	0,437	0,0063	0,0060	0,551	-	0,0594	-
3.02	0,436	0,0065	0,0062	0,551	-	0,0549	-
4.01	0,510	0,0073	0,0065	0,476	-	0,0522	-
4.02	0,510	0,0075	0,0066	0,476	-	0,0526	-
5.01	0,725	0,0117	0,0111	0,252	-	0,0504	-
5.02	0,723	0,0126	0,0120	0,252	-	0,0538	-
6.05	0,195	0,0028	0,0025	0,800	-	0,0395	-
6.06	0,195	0,0027	0,0024	0,800	-	0,0352	-
7.05	0,765	0,0046	0,228	0,0023	-	0,0163	-
7.06	0,765	0,0047	0,223	0,0023	-	0,0165	-
9.01	0,911	0,0069	0,030	0,0019	0,00574	0,0353	-
9.02	0,911	0,0067	0,030	0,0017	0,00584	0,0340	-
10.07	0,903	0,064	0,0260	0,0066	0,0110	-	-
10.08	0,899	0,066	0,0283	0,0060	0,0101	-	-
10.11	0,941	0,048	0,0100	0,0041	0,0135	0,0344	-
10.12	0,934	0,050	0,0117	0,0047	0,0156	0,0431	-
11.01	0,568	0,403	0,0219	0,0020	-	-	0,0232
11.02	0,573	0,406	0,0190	0,0013	-	-	0,0204
12.08	0,304	0,688	0,0065	0,0016	0,00154	-	0,0118
12.09	0,306	0,687	0,0058	0,0014	-	-	0,0101
13.06	0,572	0,410	0,0150	0,0030	0,00870	-	-
13.07	0,572	0,410	0,0150	0,0030	0,00886	-	-
15.11	0,0005	0,0040	0,995	0,0002	-	0,00074	-
15.12	0,0005	0,0040	0,995	0,0002	-	0,00078	-
16.35	0,884	0,0542	0,0523	0,0098	0,00440	-	-
16.36	0,815	0,0856	0,0838	0,0155	0,00246	-	-

T = 35°C

N	y <sub>D</sub>	y <sub>H</sub>	y <sub>T</sub>	y <sub>A</sub>	r <sub>A</sub>	r <sub>H</sub>	r <sub>T</sub>
					$\frac{\text{gmolA}}{\text{min. eqH}^+}$	$\frac{\text{gmolH}}{\text{min. eqH}^+}$	$\frac{\text{gmolW}}{\text{min. eqH}^+}$
1.15	0,972	0,0139	0,0144	0,0025	0,0224	0,0997	-
1.17	0,971	0,0140	0,0115	0,0035	0,0368	0,121	-
1.20	0,972	0,0142	0,0116	0,0027	0,0286	0,123	-
1.21	0,969	0,0155	0,0130	0,0026	0,0274	0,137	-
1.24	0,978	0,0115	0,0089	0,0019	0,0354	-	-
2.11	0,376	0,0068	0,0062	0,611	-	0,0726	-
2.12	0,375	0,0073	0,0067	0,611	-	0,0772	-
3.03	0,439	0,0052	0,0049	0,551	-	0,0868	-
4.03	0,514	0,0053	0,0044	0,476	-	0,0932	-
5.03	0,726	0,0115	0,0109	0,252	-	0,110	-
5.04	0,730	0,0091	0,0086	0,252	-	0,0883	-
6.07	0,193	0,0035	0,0032	0,800	-	0,0544	-
6.08	0,193	0,0038	0,0036	0,800	-	0,0536	-
7.07	0,763	0,0056	0,229	0,0029	0,00428	0,0301	-
7.08	0,762	0,0056	0,229	0,0031	0,00558	0,0310	-
8.01	0,497	0,0017	0,501	0,0001	-	0,00829	-
9.03	0,908	0,0084	0,082	0,0018	0,00860	0,0673	-
9.04	0,909	0,0079	0,081	0,0019	0,0103	0,0619	-
10.09	0,837	0,071	0,0335	0,0083	0,0135	0,0573	-
10.10	0,883	0,073	0,0357	0,0080	0,0131	0,0619	-
11.03	0,533	0,423	0,0389	0,0051	-	-	0,0190
11.04	0,533	0,424	0,0392	0,0040	-	-	0,0190
12.01	0,302	0,689	0,0075	0,0019	0,00582	-	0,0339
13.08	0,558	0,411	0,0255	0,0051	0,0153	-	-
13.09	0,564	0,411	0,0210	0,0042	0,0127	-	-
15.09	0,0002	0,0043	0,995	0,0001	-	-0,00087	-
15.10	0,0003	0,0042	0,995	0,0001	-	-0,00108	-
16.37	0,856	0,0657	0,0639	0,0139	0,00478	-	-
16.38	0,800	0,0911	0,0893	0,0192	0,00195	-	-
16.39	0,767	0,112	0,111	0,0209	0,00099	-	-



N	$y_D$	$y_H$	$y_W$	$y_A$	$r_A$ $\frac{\text{molA}}{\text{min.eqH}^+}$	$r_H$ $\frac{\text{molH}}{\text{min.eqH}^+}$	$r_C$ $\frac{\text{molC}}{\text{min.eqH}^+}$
T = 42°C							
1.08	0,988	0,0061	0,0048	0,0012	0,0428	0,192	-
1.09	0,986	0,0070	0,0057	0,0015	0,0446	0,187	-
1.10	0,983	0,0035	0,0071	0,0015	-	0,190	-
1.11	0,980	0,0103	0,0077	0,0020	0,0506	0,190	-
1.16	0,966	0,0161	0,0135	0,0041	0,0600	0,196	-
1.18	0,970	0,0152	0,0127	0,0034	0,0530	0,216	-
1.19	0,970	0,0149	0,0123	0,0028	0,0450	0,212	-
1.23	0,980	0,0095	0,0081	0,0024	0,0433	-	-
2.01	0,377	0,0065	0,0058	0,611	-	0,151	-
2.02	0,376	0,0070	0,0064	0,611	-	0,164	-
2.07	0,376	0,0069	0,0063	0,611	-	0,138	-
3.04	0,436	0,0065	0,0062	0,551	-	0,163	-
4.04	0,506	0,0095	0,0087	0,476	-	0,177	-
5.05	0,723	0,0127	0,0122	0,252	-	0,184	-
5.06	0,726	0,0115	0,0109	0,252	-	0,168	-
5.07	0,726	0,0115	0,0109	0,252	-	0,179	-
6.01	0,187	0,0059	0,0057	0,301	-	0,0996	-
6.02	0,188	0,0055	0,0052	0,301	-	0,0923	-
6.11	0,186	0,0065	0,0063	0,301	-	0,103	-
6.12	0,187	0,0062	0,0060	0,301	-	0,0994	-
7.01	0,767	0,0033	0,227	0,0025	0,00746	0,0490	-
7.02	0,756	0,0083	0,232	0,0033	0,00692	0,0477	-
8.04	0,497	0,0020	0,501	0,0002	0,00222	0,0170	-
9.05	0,905	0,0096	0,083	0,0023	0,0210	0,119	-
9.06	0,907	0,0093	0,082	0,0022	0,0193	0,114	-
10.01	0,891	0,066	0,0339	0,0088	0,0333	0,116	-
10.02	0,890	0,070	0,0311	0,0090	0,0352	0,129	-
10.13	0,909	0,061	0,0233	0,0071	0,0328	0,111	-
11.05	0,577	0,403	0,0170	0,0033	-	-	0,0674
11.06	0,577	0,403	0,0170	0,0030	-	-	0,0670
12.02	0,303	0,688	0,0066	0,0020	0,00940	-	0,0376
12.03	0,302	0,689	0,0070	0,0017	-	-	0,0418

N	$y_D$	$y_{HI}$	$y_W$	$y_A$	$r_A$ $\frac{gNaClA}{min.eqH^+}$	$r_M$ $\frac{gmolM}{min.eqH^+}$	$r_N$ $\frac{gmolN}{min.eqH^+}$
13.01	0,557	0,411	0,0265	0,0055	0,0198	-	-
15.03	0,0003	0,0042	0,995	0,0001	-	-0,00137	-
15.04	0,0003	0,0042	0,995	0,0001	-	-0,00141	-
16.40	0,037	0,0741	0,0727	0,0165	0,0127	-	-
16.41	0,787	0,0959	0,0956	0,0204	0,00836	-	-

T = 45°C

1.12	0,969	0,0151	0,0125	0,0033	0,0350	0,318	-
1.13	0,975	0,0125	0,0100	0,0027	0,0792	0,291	-
1.14	0,974	0,0129	0,0103	0,0029	0,0374	0,315	-
2.03	0,374	0,0077	0,0071	0,611	-	0,212	-
2.04	0,373	0,0083	0,0077	0,611	-	0,189	-
3.05	0,434	0,0075	0,0072	0,551	-	0,264	-
4.05	0,506	0,0095	0,0087	0,476	-	0,277	-
5.08	0,717	0,0154	0,0143	0,253	-	0,273	-
5.09	0,719	0,0142	0,0136	0,253	-	0,249	-
6.03	0,190	0,0049	0,0046	0,800	-	0,136	-
6.04	0,188	0,0055	0,0052	0,801	-	0,150	-
7.09	0,757	0,0077	0,232	0,0037	0,0162	0,0755	-
7.10	0,756	0,0085	0,232	0,0033	0,0113	0,0344	-
8.02	0,497	0,0021	0,501	0,0001	-	0,0225	-
8.03	0,495	0,0025	0,502	0,0002	0,00304	0,0251	-
9.07	0,905	0,0100	0,033	0,0023	-	0,182	-
9.08	0,903	0,0103	0,034	0,0027	0,0416	0,191	-
10.03	0,871	0,078	0,0402	0,0111	0,0464	0,173	-
10.04	0,877	0,075	0,0380	0,0100	0,0426	0,166	-
11.07	0,579	0,402	0,0164	0,0028	-	-	0,112
11.08	0,585	0,399	0,0133	0,0023	-	-	0,0921
12.04	0,299	0,690	0,0082	0,0028	0,0187	-	0,0600
12.05	0,299	0,690	0,0084	0,0030	0,0210	-	0,0622
13.02	0,558	0,411	0,0255	0,0051	0,0406	-	-
13.03	0,560	0,411	0,0240	0,0048	0,0398	-	-

N	$y_D$	$y_{HI}$	$y_{HI}$	$y_A$	$r_A$ $\frac{g\text{mol}}{\text{min. eqH}^+}$	$r_M$ $\frac{g\text{mol}}{\text{min. eqH}^+}$	$r_W$ $\frac{g\text{mol}}{\text{min. eqH}^+}$
14.01	0,0001	0,0033	0,996	0,0001	-	-0,00085	-
14.02	0,0001	0,0033	0,996	0,0001	-	-0,00140	-
15.01	0,0006	0,0039	0,995	0,0002	-	-0,00230	-
15.02	0,0005	0,0040	0,995	0,0002	-	-0,00192	-
15.13	0,0005	0,0040	0,995	0,0002	-	-0,00228	-
15.14	0,0004	0,0041	0,995	0,0002	-	-0,00203	-
16.42	0,804	0,0893	0,0875	0,0189	0,0207	-	-
16.43	0,686	0,143	0,141	0,0298	0,0132	-	-

T = 50°C

1.01	0,981	0,0089	0,0076	0,0027	0,156	0,454	-
1.02	0,970	0,0141	0,0127	0,0037	0,120	0,432	-
1.03	0,978	0,0101	0,0088	0,0034	0,141	0,384	-
1.04	0,975	0,0118	0,0105	0,0032	0,135	0,458	-
1.05	0,978	0,0104	0,0090	0,0031	0,137	0,424	-
1.06	0,977	0,0105	0,0092	0,0032	0,140	0,425	-
1.07	0,988	0,0057	0,0043	0,0017	0,147	0,396	-
1.22	0,974	0,0121	0,0108	0,0033	0,140	-	-
2.05	0,370	0,0094	0,0089	0,612	-	0,335	-
2.06	0,367	0,0108	0,0102	0,612	-	0,363	-
2.08	0,368	0,0104	0,0097	0,612	-	0,322	-
3.06	0,432	0,0085	0,0081	0,551	-	0,371	-
4.06	0,501	0,0114	0,0105	0,477	-	0,387	-
5.10	0,715	0,0164	0,0158	0,253	-	0,355	-
5.11	0,714	0,0166	0,0160	0,253	-	0,422	-
5.12	0,717	0,0146	0,0140	0,253	-	0,354	-
6.09	0,191	0,0045	0,0042	0,800	-	0,201	-
6.10	0,191	0,0047	0,0044	0,800	-	0,239	-
7.03	0,760	0,0066	0,230	0,0034	0,0252	0,122	-
7.04	0,741	0,0150	0,239	0,0046	0,0214	0,126	-
8.05	0,495	0,0030	0,502	0,0003	0,00472	0,0360	-
9.09	0,902	0,0109	0,084	0,0031	0,0706	0,283	-
9.10	0,903	0,0107	0,084	0,0029	0,0638	0,276	-

N	$y_D$	$y_M$	$y_W$	$y_A$	$r_A$ $\frac{\mu\text{molA}}{\text{min. eqH}^+}$	$r_M$ $\frac{\mu\text{molM}}{\text{min. eqH}^+}$	$r_W$ $\frac{\mu\text{molW}}{\text{min. eqH}^+}$
10.05	0,840	0,091	0,0536	0,0160	0,0690	0,241	-
10.06	0,839	0,092	0,0550	0,0145	0,0628	0,248	-
11.09	0,572	0,406	0,0192	0,0035	-	-	0,144
11.10	0,569	0,407	0,0205	0,0040	-	-	0,161
12.06	0,298	0,690	0,0030	0,0040	0,0450	-	0,0829
12.07	0,300	0,689	0,0078	0,0034	0,0352	-	0,0788
13.04	0,550	0,412	0,0315	0,0063	0,0586	-	-
13.05	0,554	0,412	0,0280	0,0056	0,0540	-	-
14.03	0,0001	0,0033	0,996	0,0001	-	-0,00192	-
14.04	0,0001	0,0033	0,996	0,0001	-	-0,00183	-
15.05	0,0001	0,0044	0,995	0,0001	-	-0,00240	-
15.06	0,0001	0,0044	0,995	0,0001	-	-0,00238	-
15.07	0,0002	0,0043	0,995	0,0001	-	-0,00223	-
15.08	0,0002	0,0043	0,995	0,0001	-	-0,00215	-
16.44	0,800	0,0911	0,0893	0,0196	0,0335	-	-
16.45	0,680	0,145	0,144	0,0310	0,0137	-	-
17.01	0,739	0,224	0,0278	0,0090	0,0578	-	-
17.02	0,738	0,224	0,0280	0,0096	0,0670	-	-
17.03	0,732	0,227	0,0308	0,0103	0,0622	-	-

TABLE IX  
REGRESSION ANALYSIS

Case 1													
$\epsilon$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$1/\eta$	$\sigma_j$	$E_p/\eta$	$E_p/\eta$	$\sigma_j$	$E_p/\eta$	$E_p/\eta$	$\sigma_j$	$E_p/\eta$	$\sigma_j$			
30	20,5	1,9	180,4	-22,2	3,37	-3749	1662	2,1.10 <sup>-3</sup>	1,842	0,033			
35	6,14	1,01	96,1	-3,04	2,18	1390	886	2,9.10 <sup>-3</sup>	4,258	0,503			
40	4,56	0,22	47,0	-3,82	0,45	994	220	6,9.10 <sup>-3</sup>	3,91	0,056			
45	2,45	0,44	39,05	-1,59	0,87	171,3	259,9	1,1.10 <sup>-2</sup>	7,93	0,71			
50	1,96	0,35	21,75	-1,63	0,35	-30,7	70,1	3,6.10 <sup>-2</sup>	6,49	0,13			
											$k_j$	$\sigma_j$	$\epsilon$
											0,131	0,108	2,1.10 <sup>-2</sup>
											0,0567	0,017	8,3.10 <sup>-3</sup>
											0,0087	0,008	3,8.10 <sup>-3</sup>
											-0,147	0,081	1,0.10 <sup>-3</sup>
											-0,429	0,049	1,2.10 <sup>-3</sup>
Case 2													
$\epsilon$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$1/\eta$	$\sigma_j$	$1/\eta$	$E_p/\eta$	$\sigma_j$	$E_p/\eta$	$E_p/\eta$	$\sigma_j$	$E_p/\eta$	$\sigma_j$			
30	-10,5	93,8	29,14	20,1	52,8	148,6	46,7	1,1.10 <sup>-3</sup>	-2,507	0,066			
35	96,8	24,0	-98,0	-93,7	23,9	20,8	23,6	3,0.10 <sup>-3</sup>	0,256	0,031			
40	30,8	6,4	-86,9	-30,2	6,4	22,7	6,3	7,2.10 <sup>-3</sup>	0,978	0,0083			
45	29,8	9,1	-83,9	-29,0	9,1	12,7	8,9	1,6.10 <sup>-2</sup>	0,724	0,068			
50	9,98	4,1	-3,74	-5,2	4,1	18,0	4,1	4,0.10 <sup>-2</sup>	2,20	0,049			
											$k_j$	$\sigma_j$	$\epsilon$
											0,912	0,694	8,0.10 <sup>-3</sup>
											0,0667	0,0346	3,9.10 <sup>-4</sup>
											0,130	0,004	1,1.10 <sup>-3</sup>
											0,229	0,080	2,3.10 <sup>-4</sup>
											0,0368	0,0272	4,3.10 <sup>-4</sup>
Case 3													
$\epsilon$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$1/\eta$	$\sigma_j$	$1/\eta$	$E_p/\eta$	$\sigma_j$	$E_p/\eta$	$E_p/\eta$	$\sigma_j$	$E_p/\eta$	$\sigma_j$			
30	3030	2872	-3266	3012	2997	26,4	31,2	0,10	7,63.10 <sup>-4</sup>	0,20.10 <sup>-4</sup>			
35	3372	1339	-3781	10972	10088	97,4	20,8	0,41	9,80.10 <sup>-4</sup>	1,09.10 <sup>-4</sup>			
40	18048	2134	-8004	2099	2070	17,6	3,9	50	1,40.10 <sup>-3</sup>	0,02.10 <sup>-3</sup>			
45	7692	2688	-9991	2911	2403	87,0	6,6	28	1,80.10 <sup>-3</sup>	0,23.10 <sup>-3</sup>			
50	9307	614	-4336	627	618	30,4	1,8	209	2,16.10 <sup>-3</sup>	0,10.10 <sup>-3</sup>			
											$k_j$	$\sigma_j$	$\epsilon$
											0,079	0,012	8,0.10 <sup>-3</sup>
											0,307	0,089	1,9.10 <sup>-4</sup>
											0,249	0,028	4,7.10 <sup>-4</sup>
											0,374	0,044	1,1.10 <sup>-3</sup>
											0,238	0,077	3,4.10 <sup>-3</sup>
Case 4													
$\epsilon$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$1/\eta$	$\sigma_j$	$1/\eta$	$E_p/\eta$	$\sigma_j$	$E_p/\eta$	$E_p/\eta$	$\sigma_j$	$E_p/\eta$	$\sigma_j$			
30	31,3	3,9	-36,4	7,1	94,3	848	497	3,6.10 <sup>-2</sup>	0,208	0,009			
35	14,2	3,5	-10,4	7,8	179	1890	4837	9,3.10 <sup>-3</sup>	1,439	0,157			
40	7,68	1,17	-9,90	2,37	99	837	1964	3,1.10 <sup>-2</sup>	1,799	0,026			
45	6,34	1,89	-9,02	3,92	67,6	9419	1714	3,7.10 <sup>-2</sup>	1,960	0,234			
50	3,72	0,97	-8,72	1,38	30,7	2114	494	7,4.10 <sup>-2</sup>	1,70	0,047			
											$k_j$	$\sigma_j$	$\epsilon$
											0,0993	0,0364	1,6.10 <sup>-4</sup>
											0,0721	0,0439	9,6.10 <sup>-4</sup>
											0,289	0,043	1,1.10 <sup>-3</sup>
											0,409	0,094	1,7.10 <sup>-3</sup>
											0,598	0,096	9,3.10 <sup>-3</sup>
Case 5													
$\epsilon$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$1/\eta$	$\sigma_j$	$1/\eta$	$E_p/\eta$	$\sigma_j$	$E_p/\eta$	$E_p/\eta$	$\sigma_j$	$E_p/\eta$	$\sigma_j$			
30	130,8	19,0	-130,4	17,9	14,1	-139,7	47,9	1,3.10 <sup>-3</sup>	0,190	0,009			
35	107,6	3,6	-108,8	4,1	3,6	-11,2	23,7	3,0.10 <sup>-3</sup>	0,290	0,088			
40	93,9	1,0	-99,3	1,1	1,0	-22,7	6,3	7,1.10 <sup>-3</sup>	0,132	0,009			
45	38,6	1,1	-36,6	1,4	1,1	-12,6	8,9	1,6.10 <sup>-2</sup>	0,489	0,046			
50	23,6	0,8	-21,7	0,9	0,81	-17,8	4,1	4,0.10 <sup>-2</sup>	0,537	0,011			
											$k_j$	$\sigma_j$	$\epsilon$
											0,109	0,033	6,4.10 <sup>-4</sup>
											0,0666	0,0347	1,9.10 <sup>-4</sup>
											0,189	0,004	1,0.10 <sup>-3</sup>
											0,086	0,080	2,3.10 <sup>-4</sup>
											0,050	0,006	3,9.10 <sup>-4</sup>

Caso 6

$t$ (°C)	$\lambda/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_s/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_s/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_s/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_s/k_p$
30	944	1696	-1,23	1983	-1108	1873	22,1	3,7	1,1,10 <sup>-3</sup>	0,005	0,190	0,005	8,0,10 <sup>-10</sup>	0,027	0,055	0,027	1,6,10 <sup>-4</sup>
35	78,9	231,9	61,9	290,8	664	276	6,47	0,92	4,2,10 <sup>-3</sup>	0,027	0,229	0,027	2,7,10 <sup>-8</sup>	0,053	0,262	0,053	8,0,10 <sup>-4</sup>
40	99,6	307	-58,4	129,6	62,5	112,2	5,00	0,26	1,0,10 <sup>-2</sup>	0,005	0,331	0,005	8,0,10 <sup>-10</sup>	0,052	0,411	0,052	1,6,10 <sup>-3</sup>
45	36,3	47,8	1,57	64,17	122,6	57,0	2,71	0,29	1,5,10 <sup>-2</sup>	0,046	0,484	0,046	8,9,10 <sup>-7</sup>	0,082	0,832	0,082	3,9,10 <sup>-3</sup>
50	93,3	47,5	-1,5,6	57,9	-23,85	49,94	2,47	0,12	0,114	0,011	0,536	0,011	5,8,10 <sup>-8</sup>	0,077	0,647	0,077	3,4,10 <sup>-3</sup>

Caso 7

$t$ (°C)	$\lambda/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_s/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_s/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_s/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_s/k_p$
30	14,4	1,7	-14,7	2,6	192,9	14,0	57,0	-12023	1984	7,1,10 <sup>-4</sup>	2,117	0,056	8,0,10 <sup>-10</sup>	0,088	0,285	0,088	4,5,10 <sup>-5</sup>
35	4,01	0,58	-1,97	1,08	118,8	4,0	38,3	-5,201	1023	3,2,10 <sup>-3</sup>	5,794	0,708	2,8,10 <sup>-8</sup>	0,428	0,613	0,428	5,3,10 <sup>-4</sup>
40	4,19	0,22	-3,87	0,39	51,1	1,7	13,5	-5,29	390	7,4,10 <sup>-3</sup>	4,210	0,061	8,0,10 <sup>-10</sup>	0,005	0,151	0,005	1,6,10 <sup>-5</sup>
45	1,85	0,26	-1,48	0,48	40,8	1,3	12,5	-1,392	290	5,1,10 <sup>-3</sup>	9,915	0,897	8,2,10 <sup>-7</sup>	0,027	0,305	0,027	4,2,10 <sup>-4</sup>
50	1,54	0,11	-1,55	0,21	25,7	0,9	7,2	-707	121	6,4,10 <sup>-2</sup>	8,533	0,206	8,1,10 <sup>-8</sup>	0,419	0,419	0,419	1,1,10 <sup>-3</sup>

Caso 8

$t$ (°C)	$\lambda/(k_p \epsilon_p)$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/(k_p \epsilon_p)$	$\sigma_j$	$\epsilon_s/(k_p \epsilon_p)$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/(k_p \epsilon_p)$	$\sigma_j$	$\epsilon_s/(k_p \epsilon_p)$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_s/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_s/k_p$
30	-228,9	162,4	233,7	102,5	246,6	162,7	229,7	102,4	161,2	3,8,10 <sup>-3</sup>	1,20,10 <sup>-3</sup>	0,122,10 <sup>-3</sup>	8,0,10 <sup>-10</sup>	0,091	0,820	0,091	4,9,10 <sup>-5</sup>
35	14,2	768,5	-9,63	768,5	-0,25	768,8	-10,1	768,6	772,3	7,2,10 <sup>-2</sup>	0,223	0,027	2,7,10 <sup>-8</sup>	0,099	0,899	0,099	2,6,10 <sup>-4</sup>
40	7,11	32,7	-4,73	32,7	1,92	32,8	-5,95	32,7	32,9	2,1,10 <sup>-2</sup>	0,535	0,008	8,0,10 <sup>-10</sup>	0,163	0,163	0,163	3,2,10 <sup>-5</sup>
45	-5,29	131,4	7,24	131,4	14,3	131,4	6,35	131,4	131,4	6,2,10 <sup>-2</sup>	1,400	0,132	8,9,10 <sup>-7</sup>	0,024	0,201	0,024	3,1,10 <sup>-4</sup>
50	1,13	15,48	0,40	15,48	4,71	15,47	-1,21	15,48	15,43	8,0,10 <sup>-2</sup>	14,3	0,129	5,8,10 <sup>-8</sup>	0,222	0,222	0,222	1,8,10 <sup>-4</sup>

Caso 9

$t$ (°C)	$\lambda/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_s/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_s/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_s/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_s/k_p$
30	38898	2809	-38806	2488	-37330	2426	-49048	11955	5,5	0,368	7,60,10 <sup>-4</sup>	0,20,10 <sup>-4</sup>	8,0,10 <sup>-10</sup>	0,764	0,764	0,764	9,6,10 <sup>-5</sup>
35	-10374	18968	-4160	15968	3558	16684	179210	69417	39,9	1,36	9,07,10 <sup>-4</sup>	0,98,10 <sup>-4</sup>	2,2,10 <sup>-8</sup>	0,108	0,108	0,108	1,5,10 <sup>-4</sup>
40	17682	2918	-19836	2442	-17741	2797	3010	16438	6,6	1200	1,40,10 <sup>-3</sup>	0,08,10 <sup>-3</sup>	8,0,10 <sup>-10</sup>	0,245	0,245	0,245	4,7,10 <sup>-4</sup>
45	-4049	2213	-1284	1823	2342	1993	59597	8963	6,3	0,85	1,70,10 <sup>-3</sup>	0,22,10 <sup>-3</sup>	1,6,10 <sup>-6</sup>	0,375	0,375	0,375	1,1,10 <sup>-3</sup>
50	5195	780	-6269	670	-5209	759	1129	4682	2,9	55,5	2,16,10 <sup>-3</sup>	0,10,10 <sup>-3</sup>	2,8,10 <sup>-7</sup>	0,539	0,539	0,539	3,4,10 <sup>-3</sup>

Caso 10

$t$ (°C)	$\lambda/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_s/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_s/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_s/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/k_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_s/k_p$
30	3273	9078	-1248	6141	-2183	5253	9702	21,7	3,9	1,9,10 <sup>-3</sup>	0,0038	0,0017	8,0,10 <sup>-10</sup>	15,0,10 <sup>-3</sup>	7,10,10 <sup>-3</sup>	15,0,10 <sup>-3</sup>	1,3,10 <sup>-4</sup>
35	2794	1263	-2713	1318	-2577	1200	1283	7,01	0,85	2,7,10 <sup>-3</sup>	0,152	0,0018	2,7,10 <sup>-8</sup>	4,83,10 <sup>-2</sup>	4,83,10 <sup>-2</sup>	1,20,10 <sup>-2</sup>	4,2,10 <sup>-5</sup>
40	1517	609	-1532	636	-1361	613	613	5,27	0,26	9,6,10 <sup>-3</sup>	0,0351	0,0005	8,0,10 <sup>-10</sup>	6,76,10 <sup>-2</sup>	6,76,10 <sup>-2</sup>	2,37,10 <sup>-2</sup>	3,3,10 <sup>-4</sup>
45	667	328	-654	344	-604	312	332	2,88	0,28	7,4,10 <sup>-3</sup>	0,0473	0,0045	9,0,10 <sup>-7</sup>	-1,43,10 <sup>-3</sup>	-1,43,10 <sup>-3</sup>	33,88,10 <sup>-3</sup>	6,7,10 <sup>-4</sup>
50	379	233	-402	402	-282	225	235	2,53	0,13	0,24	0,138	0,003	5,7,10 <sup>-8</sup>	-1,16,10 <sup>-2</sup>	-1,16,10 <sup>-2</sup>	6,53,10 <sup>-2</sup>	2,5,10 <sup>-3</sup>

Caso 18

$t$ (°C)	$1/(k_p k_{sp})^{\dagger}$	$\sigma_j$	$k_p/(k_p k_{sp})^{\dagger}$	$\sigma_j$	$k_p/(k_p k_{sp})^{\dagger}$	$\sigma_j$	$k_p/k_{sp}$	$\sigma_j$	$s$	$k_p/k_{sp}$	$\sigma_j$	$k_j$	$s$	$\sigma_j$	$s$
30	-1,96	5,41	16,2	4,7	6,54	5,67	3,48	5,31	6,8,10 <sup>-4</sup>	9,98	0,26	-12,9	8,0,10 <sup>-10</sup>	20,7	232
35	14,8	2,3	-1,95	2,22	-12,2	2,3	-0,3,1	2,3	3,2,10 <sup>-3</sup>	0,174	0,021	0,079	2,7,10 <sup>-8</sup>	0,033	3,2,10 <sup>-4</sup>
40	7,49	1,39	1,46	1,38	-5,32	1,42	-6,43	1,39	5,7,10 <sup>-3</sup>	0,474	0,008	0,156	8,0,10 <sup>-10</sup>	0,006	1,9,10 <sup>-5</sup>
45	6,68	0,96	0,79	0,94	-5,01	0,99	-5,73	0,96	3,9,10 <sup>-3</sup>	0,67	0,097	0,293	8,9,10 <sup>-7</sup>	0,000	2,4,10 <sup>-4</sup>
50	3,29	0,53	2,57	0,54	-1,85	0,54	-2,56	0,53	1,8,10 <sup>-2</sup>	1,70	0,039	0,190	5,8,10 <sup>-8</sup>	0,000	2,0,10 <sup>-4</sup>

Caso 21

$t$ (°C)	$1/(k_p k_{sp})^{\dagger}$	$\sigma_j$	$k_p/(k_p k_{sp})^{\dagger}$	$\sigma_j$	$k_p/(k_p k_{sp})^{\dagger}$	$\sigma_j$	$k_p/k_{sp}$	$\sigma_j$	$s$	$k_p/k_{sp}$	$\sigma_j$	$k_j$	$s$	$\sigma_j$	$s$
30	14,3	1,5	-15,3	4,8	-9,77	1,76	-12,8	1,4	7,3,10 <sup>-4</sup>	0,189	0,005	-1,21	8,0,10 <sup>-10</sup>	0,58	0,197
35	12,9	0,34	1,96	2,23	-10,3	0,38	-11,2	0,34	3,2,10 <sup>-3</sup>	0,230	0,028	0,079	2,7,10 <sup>-8</sup>	0,033	3,2,10 <sup>-4</sup>
40	8,96	0,22	-1,46	1,38	-6,78	0,24	-7,89	0,23	5,7,10 <sup>-3</sup>	0,332	0,009	0,156	8,0,10 <sup>-10</sup>	0,006	2,0,10 <sup>-5</sup>
45	7,46	0,12	0,76	0,94	-5,80	0,14	-6,51	0,12	3,8,10 <sup>-3</sup>	0,485	0,046	0,264	8,9,10 <sup>-7</sup>	0,022	2,8,10 <sup>-1</sup>
50	5,86	0,10	-2,54	0,54	-4,41	0,11	-5,13	0,11	1,8,10 <sup>-2</sup>	0,536	0,011	0,199	5,8,10 <sup>-8</sup>	0,000	1,9,10 <sup>-4</sup>

Caso 21

$t$ (°C)	$1/k_p^{\dagger}$	$\sigma_j$	$k_p/k_{sp}^{\dagger}$	$\sigma_j$	$k_p/k_{sp}^{\dagger}$	$\sigma_j$	$k_p/k_{sp}$	$\sigma_j$	$s$	$k_p/k_{sp}$	$\sigma_j$	$k_j$	$s$	$\sigma_j$	$s$
30	5,17	0,22	-76,5	25,7	7,0	17,9	-1,78	0,33	4,0,10 <sup>-4</sup>	5,56	0,016	0,0718	8,0,10 <sup>-10</sup>	0,016	7,9,10 <sup>-5</sup>
35	2,93	0,11	8,03	8,02	4,65	9,79	-0,81	0,18	2,9,10 <sup>-3</sup>	5,93	0,071	0,0713	2,7,10 <sup>-8</sup>	0,034	3,2,10 <sup>-4</sup>
40	2,14	0,09	6,88	1,98	2,79	6,29	-1,07	0,09	6,1,10 <sup>-3</sup>	5,69	0,08	0,040	8,0,10 <sup>-10</sup>	0,009	1,2,10 <sup>-5</sup>
45	1,65	0,06	1,18	4,42	1,80	5,74	-0,69	0,09	3,8,10 <sup>-3</sup>	9,53	0,90	0,240	8,5,10 <sup>-7</sup>	0,020	2,4,10 <sup>-4</sup>
50	1,46	0,02	-3,54	4,22	1,20	4,75	-0,736	0,043	1,7,10 <sup>-2</sup>	10,43	0,280	0,404	5,2,10 <sup>-8</sup>	0,044	1,1,10 <sup>-3</sup>

Caso 24

$t$ (°C)	$1/(k_p k_{sp})^{\dagger}$	$\sigma_j$	$k_p/(k_p k_{sp})^{\dagger}$	$\sigma_j$	$k_p/(k_p k_{sp})^{\dagger}$	$\sigma_j$	$k_p/k_{sp}$	$\sigma_j$	$s$	$k_p/k_{sp}$	$\sigma_j$	$k_j$	$s$	$\sigma_j$	$s$
30	9,41	4,66	-4,67	-20,8	7,7	6,40	-6,31	3,18	5,9,10 <sup>-4</sup>	0,541	0,024	0,0259	8,0,10 <sup>-10</sup>	0,027	3,0,10 <sup>-4</sup>
35	-0,37	2,36	2,93	14,2	2,76	12,1	1,07	1,57	2,8,10 <sup>-3</sup>	229,6	27,2	0,039	2,7,10 <sup>-8</sup>	0,060	1,3,10 <sup>-3</sup>
40	2,32	1,30	-0,133	5,24	1,68	6,70	-1,19	0,88	5,8,10 <sup>-3</sup>	5,02	0,07	0,164	8,0,10 <sup>-10</sup>	0,008	3,6,10 <sup>-5</sup>
45	1,71	1,09	-0,055	5,01	1,24	5,77	-0,74	0,73	3,8,10 <sup>-3</sup>	9,31	0,88	0,298	8,9,10 <sup>-7</sup>	0,021	2,6,10 <sup>-4</sup>
50	2,14	0,72	-0,69	1,50	0,65	4,00	-1,18	0,47	1,7,10 <sup>-2</sup>	4,43	0,09	0,388	5,7,10 <sup>-8</sup>	0,049	1,4,10 <sup>-3</sup>

Caso 25

$t$ (°C)	$1/k_p^{\dagger}$	$\sigma_j$	$k_p/k_{sp}^{\dagger}$	$\sigma_j$	$k_p/k_{sp}^{\dagger}$	$\sigma_j$	$k_p/k_{sp}$	$\sigma_j$	$s$	$k_p/k_{sp}$	$\sigma_j$	$k_j$	$s$	$\sigma_j$	$s$
30	36246	9087	-35379	-39791	33483	24,0	-24426	9935	6,4,10 <sup>-3</sup>	7,77,10 <sup>-4</sup>	0,20,10 <sup>-4</sup>	0,0791	8,0,10 <sup>-10</sup>	0,123	8,9,10 <sup>-5</sup>
35	4495	20009	-17989	156390	94577	134,8	-4210	12474	0,24	1,21,10 <sup>-3</sup>	0,14,10 <sup>-3</sup>	0,108	2,9,10 <sup>-8</sup>	0,029	1,9,10 <sup>-4</sup>
40	29698	4940	-27903	11617	19157	23,7	-16824	3379	2,59	1,43,10 <sup>-3</sup>	0,02,10 <sup>-3</sup>	0,245	8,0,10 <sup>-10</sup>	0,028	4,8,10 <sup>-4</sup>
45	-3727	3019	-1629	6043	8981	83,5	2940	1937	0,86	1,71,10 <sup>-3</sup>	0,22,10 <sup>-3</sup>	0,379	1,6,10 <sup>-6</sup>	0,045	1,2,10 <sup>-3</sup>
50	9334	1459	-10069	-236	9952	8,92	-9815	990	2621	2,19,10 <sup>-3</sup>	0,10,10 <sup>-3</sup>	0,540	2,8,10 <sup>-7</sup>	0,070	3,5,10 <sup>-3</sup>

Caso 26

$t$ (°C)	$1/k_p^{\dagger}$	$\sigma_j$	$k_p/k_{sp}^{\dagger}$	$\sigma_j$	$k_p/k_{sp}^{\dagger}$	$\sigma_j$	$k_p/k_{sp}$	$\sigma_j$	$s$	$k_p/k_{sp}$	$\sigma_j$	$k_j$	$s$	$\sigma_j$	$s$
30	8939	2561	-9115	-39791	23,51	2,87	-9977	1684	1,9,10 <sup>-3</sup>	0,119	0,003	0,0640	8,0,10 <sup>-10</sup>	0,148	1,3,10 <sup>-4</sup>
35	2095	1150	-1940	156390	6,85	0,87	-688	749	3,1,10 <sup>-3</sup>	0,104	0,033	0,0789	2,9,10 <sup>-8</sup>	0,029	4,6,10 <sup>-5</sup>
40	1242	393	-1204	11617	5,06	0,21	-801	263	6,6,10 <sup>-3</sup>	0,163	0,002	0,166	8,0,10 <sup>-10</sup>	0,039	9,1,10 <sup>-4</sup>
45	963	100	-931	6043	2,86	0,18	-489	125	4,0,10 <sup>-3</sup>	0,226	0,022	0,273	1,6,10 <sup>-6</sup>	0,051	1,9,10 <sup>-3</sup>
50	736	182	-745	-10069	2,44	0,09	-607	119	9,4,10 <sup>-2</sup>	0,291	0,055	0,423	2,8,10 <sup>-7</sup>	0,094	5,2,10 <sup>-3</sup>

TABLA VII

REGRESION POR LINEAL

Mecanismo 8

	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
$k_s$	0,269	0,627	0,880	1,54	1,80
$\sigma_j$		0,074	0,042	0,138	0,063
$K_D$	1,32	0,521	0,958	0,734	1,06
$\sigma_j$		0,112	0,082	0,078	0,080
$K_{II}$	13,61	5,52	5,86	7,78	1,32
$\sigma_j$		1,60	3,23	4,20	2,54
$K_{II}$	9,30	6,30	7,34	7,18	5,91
$\sigma_j$		1,20	1,36	1,40	0,925
$k'_3$	0,064	0,175	0,198	0,291	0,188
$\sigma_j$		0,055	0,062	0,043	0,250
$K$	$3,0 \cdot 10^{30}$	0,0110	0,0250	0,204	0,0289
$\sigma_j$		0,0043	0,0420	2,90	0,0218
$S$	$1,42 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$4,08 \cdot 10^{-3}$	$4,09 \cdot 10^{-3}$	$1,42 \cdot 10^{-2}$

Mecanismo 10

	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
$K_{II}$	0,370	0,281	0,720	0,410	3,42
$\sigma_j$	0,430	0,467	0,301		1,48
$K_{II}$	7,08	2,66	3,42	1,20	8,30
$\sigma_j$	15,60	9,00	2,70		6,13
$k'_3$	$4,85 \cdot 10^{-8}$	0,0106	0,160	$1,30 \cdot 10^{-6}$	0,395
$\sigma_j$	0,123	0,361	0,218		0,480
$K$	0,0248	0,0380	0,0150	0,0260	0,0100
$\sigma_j$	0,0260	0,0645	0,0060		0,0061
$S$	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$7,84 \cdot 10^{-3}$	$1,63 \cdot 10^{-2}$	$4,85 \cdot 10^{-2}$	$6,40 \cdot 10^{-2}$

Mecanismo 24

	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
$k_s$	0,449	0,576	1,12	1,64	2,59
$\sigma_j$		0,170	0,140	0,325	0,262
$K_D$	2,86	1,37	7,08	3,03	11,49
$\sigma_j$		0,76	2,40	1,12	4,30
$K_{II}$	39,94	7,84	10,63	11,76	0,666



$\sigma_j$		2,22	5,90	6,42	3,78
$K_w$	24,60	9,00	13,47	11,29	12,04
$\sigma_j$		1,80	2,90	2,20	2,50
$k_3$	0,0557	0,174	0,202	0,291	$2,9 \cdot 10^{-7}$
$\sigma_j$		0,052	0,068	0,048	0,760
$K$	$1,0 \cdot 10^{35}$	0,0112	0,0228	0,0918	0,0282
$\sigma_j$		0,0040	0,036	0,600	0,024
$S$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-3}$	$4,83 \cdot 10^{-3}$	$5,01 \cdot 10^{-3}$	$1,95 \cdot 10^{-2}$

Nota: en esta tabla y en las siguientes, para aquellas temperaturas en las que no se indica el valor estimado de  $\sigma_j$ , se ha obtenido algún elemento  $a_{jj}$  negativo.

TABLA VIII

REGRESION NO LINEAL

En estas regresiones se ha tomado  $K = 1,70 \cdot 10^4 \cdot \exp(-3247/T)$

Mecanismo 8

	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
$k_s$	0,270	0,699	0,895	1,54	1,85
$\bar{\sigma}_j$	0,022	0,112	0,0307	0,075	0,046
$K_D$	1,32	0,467	0,953	0,733	1,08
$\bar{\sigma}_j$	9,24	0,121	0,0805	0,070	0,080
$K_M$	13,64	8,51	7,25	7,97	4,07
$\bar{\sigma}_j$	3,36	2,70	1,66	1,40	1,48
$K_V$	9,26	7,28	7,86	7,28	6,73
$\bar{\sigma}_j$	1,24	1,25	0,985	0,632	0,725
$k_3'$	0,0645	0,0859	0,175	0,290	0,228
$\bar{\sigma}_j$	0,0096	0,0296	0,036	0,038	0,129
S	$2,28 \cdot 10^{-4}$	$1,89 \cdot 10^{-3}$	$4,14 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-2}$

Mecanismo 10

	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
$k_M$	0,0486	0,0248	0,0234	0,0327	0,0870
$\bar{\sigma}_j$	0,0423	0,0136			
$K_M$	1,082	0,229	0,109	0,106	0,217
$\bar{\sigma}_j$	1,005	0,146			
$k_3'$	$6,70 \cdot 10^{-9}$	$9,80 \cdot 10^{-9}$	$1,59 \cdot 10^{-8}$	$8,65 \cdot 10^{-9}$	$1,30 \cdot 10^{-7}$
$\bar{\sigma}_j$	0,037	0,081			
S	$3,84 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$5,14 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-1}$	$2,56 \cdot 10^{-1}$

Mecanismo 24

	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
$k_s$	0,417	0,613	1,14	1,66	2,69
$\bar{\sigma}_j$	0,134	0,235	0,129	0,243	0,27
$K_D$	6,25	0,992	6,86	2,96	11,70
$\bar{\sigma}_j$	4,72	0,640	2,20	0,95	4,30
$K_M$	32,60	11,63	13,40	12,53	6,50

$\sigma_j$	6,85	3,54	3,56	2,52	4,18
$K_7$	18,92	9,92	14,59	11,49	14,06
$\sigma_j$	3,83	1,93	2,45	1,39	2,55
$k_3$	0,0692	0,0858	0,174	0,288	0,132
$\sigma_j$	0,0105	0,029	0,039	0,043	0,232
S	$3,05 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$4,91 \cdot 10^{-3}$	$5,01 \cdot 10^{-3}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$



Case 40	$t$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$1/\lambda_{\text{D}}$	$\sigma_j$	$k_{\text{D}}/k_{\text{D}0}$	$\sigma_j$	$k_{\text{D}}/k_{\text{D}0}$	$\sigma_j$	$k_{\text{D}}/k_{\text{D}0}$	$\sigma_j$	$k_j$	$\sigma_j$	$s$
	30	148,4	150,6	655	815	-37456	59030	3866100	6128300	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$3,16 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$
	35	91,3	31,3	599	56	-33089	16813	3370300	1618400	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$
	40	26,0	3,7	395	8	-4948	1837	418120	176590	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
	45	43,5	22,7	240	23	-16135	4806	1219900	357680	12,7	8,52	94,6
	50	22,8	5,7	198	11	-7384	2019	402470	115490	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$

Case 41	$t$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$1/\lambda_{\text{D}0}$	$\sigma_j$	$k_{\text{D}}/k_{\text{D}0}$	$\sigma_j$	$k_{\text{D}}/k_{\text{D}0}$	$\sigma_j$	$1/\lambda_{\text{D}0}$	$\sigma_j$	$k_j$	$\sigma_j$	$s$
	30	1094	1718	323	1433	-11968	20433	-3005	1723	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$
	35	1948	1065	-1227	996	-19904	11940	-3901	1094	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
	40	493	142	-68	141	-5193	1380	-469	141	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$
	45	1454	291	-1157	290	-12987	2676	-1434	287	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
	50	1124	300	-941	300	-8465	2232	-1109	297	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$

Case 42	$t$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$1/\lambda_{\text{D}0}$	$\sigma_j$	$k_{\text{D}}/k_{\text{D}0}$	$\sigma_j$	$k_{\text{D}}/k_{\text{D}0}$	$\sigma_j$	$k_{\text{D}}/k_{\text{D}0}$	$\sigma_j$	$k_j$	$\sigma_j$	$s$
	30	876030	206760	-835070	286630	333,9	47,2	-985090	227930	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
	35	269860	189920	-42400	18090	120,9	33,5	-309090	208020	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
	40	200000	501810	-1523800	584930	375,9	35,2	-2257700	560380	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
	45	979010	119580	-846030	184850	326,7	8,9	-1130680	124160	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$
	50	446380	127260	-331100	146920	183,9	16,4	-520460	132340	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$

Case 43	$t$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$1/\lambda_{\text{D}0}$	$\sigma_j$	$k_{\text{D}}/k_{\text{D}0}$	$\sigma_j$	$k_{\text{D}}/k_{\text{D}0}$	$\sigma_j$	$k_{\text{D}}/k_{\text{D}0}$	$\sigma_j$	$k_j$	$\sigma_j$	$s$
	30	372,6	45,7	2765	1141	-161870	33212	13883000	2439800	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
	35	224,5	93,4	-9795	2794	-58053	46024	15272000	6207300	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
	40	137,9	39,1	-3342	2793	-39571	22042	6161700	2895100	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
	45	199,7	29,9	-3152	2374	-47290	13062	9346400	1662900	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$
	50	74,4	19,9	368	1743	-21453	9024	1123400	976900	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$

Case 44	$t$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$1/\lambda_{\text{D}0}$	$\sigma_j$	$k_{\text{D}}/k_{\text{D}0}$	$\sigma_j$	$k_{\text{D}}/k_{\text{D}0}$	$\sigma_j$	$1/\lambda_{\text{D}0}$	$\sigma_j$	$k_j$	$\sigma_j$	$s$
	30	1412	414	-10	1272	-19072	17049	-1360	434	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$
	35	732,6	85,7	1305	989	-19937	10829	-682	80	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
	40	424,8	5,7	67	131	-3114	1191	-402	6	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$
	45	298,6	10,6	1224	299	-12387	2469	-276	13	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
	50	181,9	8,2	976	295	-7768	1912	167	9	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$

Case 45

$t$ (°C)	$1/\lambda_k$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/\lambda_k$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/\lambda_k$	$\epsilon_p/\lambda_k$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/\lambda_k$	$\sigma_j$	$\delta$	$k_j$	$\sigma_j$	$\delta$
30	128590	105970	79740	400250	300,2	-236220	90228	1,1,10 <sup>-4</sup>	0,0238	0,0144	2,6,10 <sup>-4</sup>		
35	227870	33273	48995	193990	121,2	-267190	45162	4,5,10 <sup>-3</sup>	0,0363	0,0090	1,0,10 <sup>-4</sup>		
40	527030	141450	166600	640210	373,2	-741430	138100	1,39	0,0628	0,0167	2,8,10 <sup>-4</sup>		
45	130320	39251	93590	141320	325,3	-268300	41074	9,4,10 <sup>-2</sup>	0,135	0,0019	4,8,10 <sup>-4</sup>		
50	117170	42494	373910	160440	193,0	-190420	40700	0,227	0,031	0,0031	3,0,10 <sup>-3</sup>		

Case 46

$t$ (°C)	$1/\lambda_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/\lambda_p$	$\sigma_j$	$\frac{\epsilon_p(\epsilon_p/\lambda_p)}{\lambda_p}$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/\lambda_p$	$\sigma_j$	$\delta$	$k_j$	$\sigma_j$	$\delta$
30	6,67	1,24	70,4	71,2	-851,9	726,1	76,1	2,3,10 <sup>-6</sup>	0,0131	0,0158	3,14,10 <sup>-4</sup>	
35	7,10	0,86	159,0	62,6	-1456	644	39,7	2,6,10 <sup>-4</sup>	-50,6	166	34573	
40	4,53	0,33	-8,3	22,1	50,5	195,4	22,1	8,5,10 <sup>-4</sup>	-1,15	0,32	0,1	
45	3,50	0,45	31,3	25,4	-224,6	211,6	18,6	2,7,10 <sup>-4</sup>	0,0860	0,0592	4,0,10 <sup>-3</sup>	
50	2,74	0,09	33,1	7,3	-196,0	48,0	14,7	7,3,10 <sup>-4</sup>	0,0189	0,054	9,1,10 <sup>-3</sup>	

Case 47

$t$ (°C)	$1/(\lambda_p \epsilon_p)$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/(\lambda_p \epsilon_p)$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/(\lambda_p \epsilon_p)$	$1/\lambda_p$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/(\lambda_p \epsilon_p)$	$\sigma_j$	$\delta$	$k_j$	$\sigma_j$	$\delta$
30	-55,1	1908	109,3	1088	99,6	1130	1901	-530,5	6551	1,9,10 <sup>-4</sup>	0,0225	0,0077	7,4,10 <sup>-5</sup>
35	-235,1	574,3	169,5	305,5	267,2	297,3	573,2	-1142	1693	3,6,10 <sup>-3</sup>	0,0432	0,0108	1,5,10 <sup>-4</sup>
40	-144,6	70,3	107,8	40,6	108,1	71,5	70,4	-406,8	349	2,1,10 <sup>-3</sup>	0,0638	0,0175	3,1,10 <sup>-4</sup>
45	-91,4	153,1	72,9	80,7	141,4	106,4	153,7	-695	870	8,8,10 <sup>-3</sup>	0,137	0,020	5,3,10 <sup>-4</sup>
50	26,8	26,7	0,79	15,3	5,2	35,0	26,8	-109,5	147,8	5,2,10 <sup>-3</sup>	0,251	0,032	3,3,10 <sup>-3</sup>

Case 48

$t$ (°C)	$1/\lambda_k$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/\lambda_k$	$\sigma_j$	$\frac{\epsilon_p \lambda_k \epsilon_p}{\lambda_k}$	$\sigma_j$	$\epsilon_p/\lambda_k$	$\sigma_j$	$\delta$	$k_j$	$\sigma_j$	$\delta$
30	-1941	30166	1292	18284	1942	30045	2419	17168	8,4,10 <sup>-4</sup>	-0,0326	0,0154	3,0,10 <sup>-4</sup>
35	-5115	8702	3207	4980	5166	8698	3457	4964	1,2,10 <sup>-3</sup>	0,0520	0,0157	3,1,10 <sup>-4</sup>
40	3021	628	-1759	377	-3010	627	-1169	362	4,9,10 <sup>-3</sup>	-0,0239	0,0205	4,2,10 <sup>-4</sup>
45	3895	685	-2209	428	-3888	682	-1046	399	8,5,10 <sup>-4</sup>	0,0751	0,0098	1,3,10 <sup>-4</sup>
50	3083	220	-1818	131	-3079	220	-1923	127	1,9,10 <sup>-2</sup>	0,072	0,0234	0,170

TABLE X

REGRESSION NO. LINEAL

Mecanismo 32

	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
$k_s$	0,0372	0,0930	0,624	1,28	1,23
$\sigma_j$		1,53			9,71
$K_D$	0,434	0,521	0,0484	0,0437	0,0784
$\sigma_j$		13,45			0,671
$K_{HI}$	1,25	2,72	0,692	0,350	9,42
$\sigma_j$		33,85			7,82
$K_{VI}$	53,14	141,6	19,40	24,40	22,0
$\sigma_j$		1270			14,9
$k_3'$	$7,95 \cdot 10^{-8}$	$6,45 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$3,12 \cdot 10^{-8}$	0,146
$\sigma_j$		0,032			0,0336
S	$2,92 \cdot 10^{-5}$	$2,14 \cdot 10^{-4}$	$7,26 \cdot 10^{-4}$	$3,45 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$

Mecanismo 33

	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
$k_A K$	0,254	0,139	1,04	2,19	0,752
$\sigma_j$	48,2	17,1	61,2	111	14,9
$K_D$	$2,69 \cdot 10^{-4}$	$7,89 \cdot 10^{-4}$	$7,40 \cdot 10^{-4}$	$6,26 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$
$\tau_j$	14200	1570	7020	24400	1040
$K_{HI}$	41600	10200	40300	99200	13900
$\sigma_j$	$7,38 \cdot 10^6$	$1,26 \cdot 10^6$	$2,40 \cdot 10^5$	$5,0 \cdot 10^6$	$2,78 \cdot 10^5$
$K_{VI}$	233300	39400	253000	491400	61500
$\sigma_j$	$4,42 \cdot 10^7$	$1,10 \cdot 10^7$	$1,49 \cdot 10^7$	$2,46 \cdot 10^7$	$1,22 \cdot 10^6$
$k_A K$	21,53	6,45	39,82	34,22	8,88
$\sigma_j$	4060	792	2340	1710	177
$k_3'$	0,0199	0,0310	0,0301	0,139	0,215
$\tau_j$	0,0671	0,0365	0,109	0,153	0,134
S	$7,93 \cdot 10^{-5}$	$3,02 \cdot 10^{-4}$	$2,26 \cdot 10^{-3}$	$2,87 \cdot 10^{-3}$	$6,49 \cdot 10^{-3}$

Mecanismo 35

	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
$k_s$	0,0408	0,146	0,115	1,22	3,89

$\sigma_j$	0,510	3,25	0,925	58,6	42,5
$K_D$	0,783	0,243	0,743	0,049	0,023
$\sigma_j$	78,5	9,02	40,1	2,62	0,261
$K_{HI}$	1,11	0,483	1,28	4,54	3,69
$\sigma_j$	90,5	10,7	52,5	14,3	1,63
$K_W$	21,62	24,01	13,25	7,64	6,80
$\sigma_j$	1010	181	352	21,7	2,19
$k'_3$	$1,59 \cdot 10^{-8}$	$2,43 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	0,111	0,173
$\sigma_j$	0,0540	0,335	0,030	0,020	0,028
S	$2,80 \cdot 10^{-5}$	$2,24 \cdot 10^{-4}$	$6,63 \cdot 10^{-4}$	$4,36 \cdot 10^{-4}$	$1,37 \cdot 10^{-3}$

Mecanismo 47

	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
$k_S$	0,0650	0,115	0,167	0,223	0,814
$\sigma_j$	1,24	2,50	12,0		15,80
$K_D$	16,64	0,778	0,275	1,64	0,018
$\sigma_j$	1650	3,27	6,50		0,399
$K_{HI}$	3,61	25,60	0,554	10,56	4,12
$\sigma_j$	173	252	11,55		6,20
$K_W$	61,93	31,47	9,26	17,22	7,56
$\sigma_j$	2490	307	965		10,55
$k'_3$	$7,95 \cdot 10^{-8}$	0,0445	$1,0 \cdot 10^{-9}$	0,110	0,173
$\sigma_j$	0,0430	0,0121	0,019		0,0281
S	$2,94 \cdot 10^{-5}$	$2,39 \cdot 10^{-4}$	$6,64 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$1,37 \cdot 10^{-3}$



### ESQUEMA GENERAL DEL EQUIPO

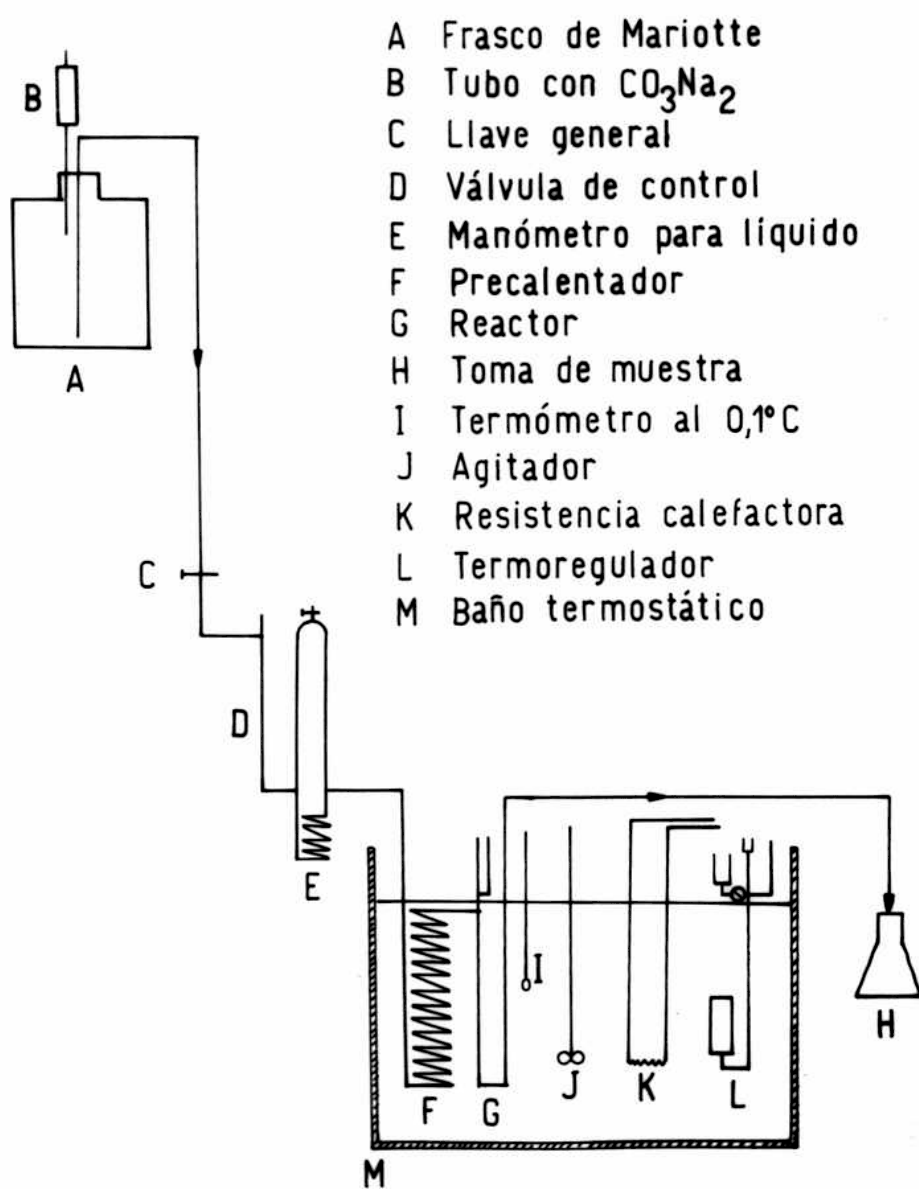
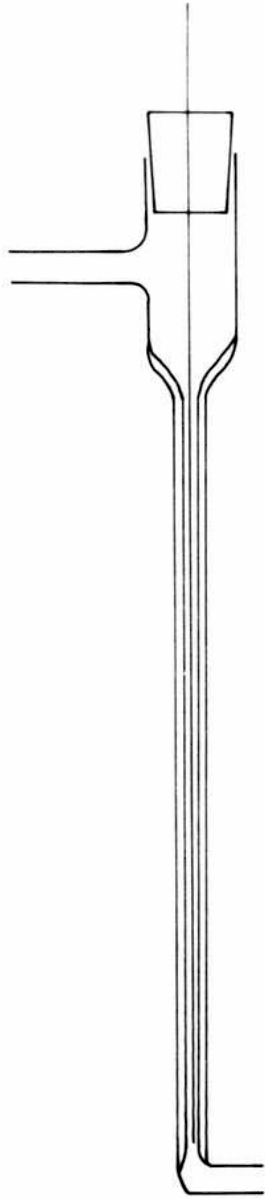


Figura 1

válvula de control



caudalímetro

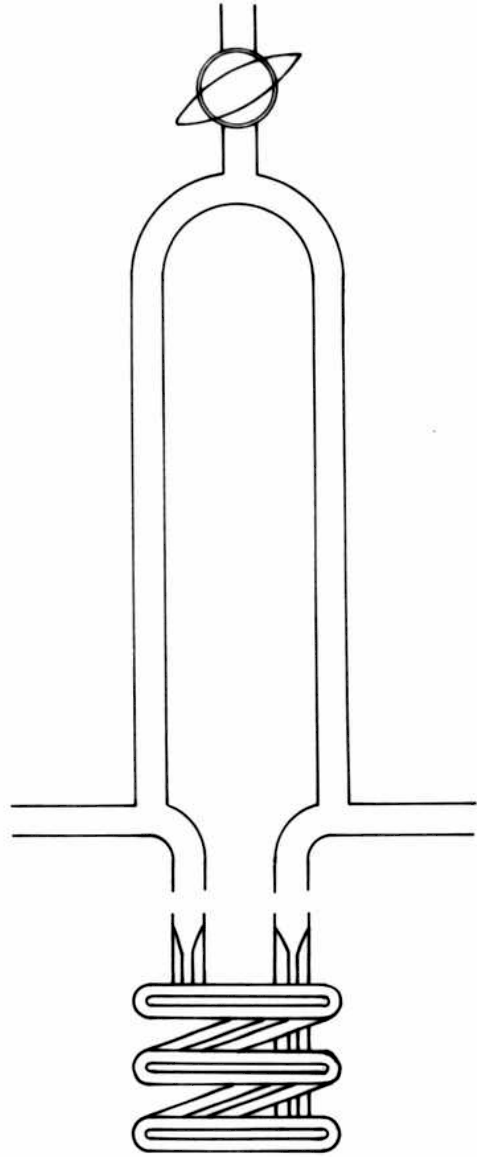


Figura 2

SISTEMA PRECALENTADOR-REACTOR

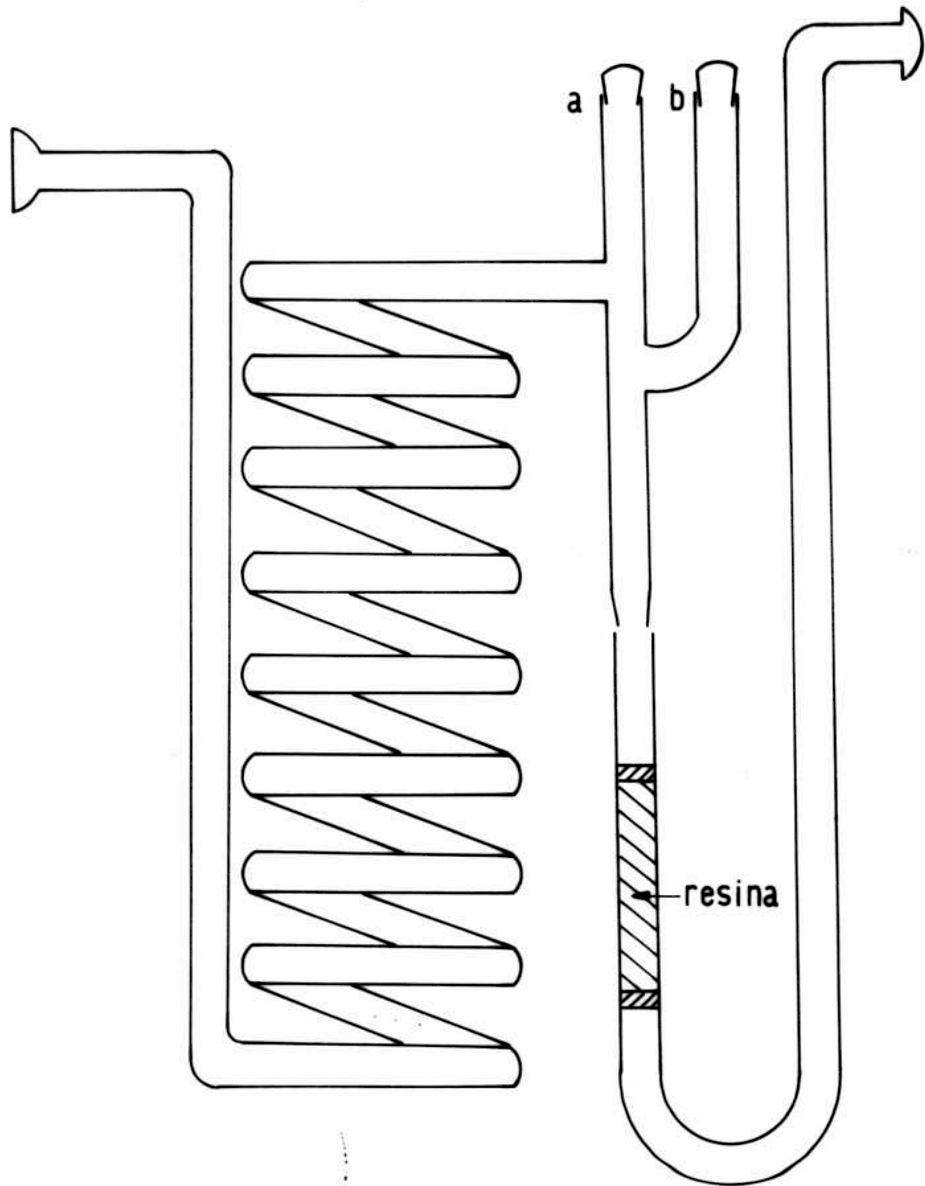


Figura 3

## ESQUEMA DEL RELAY

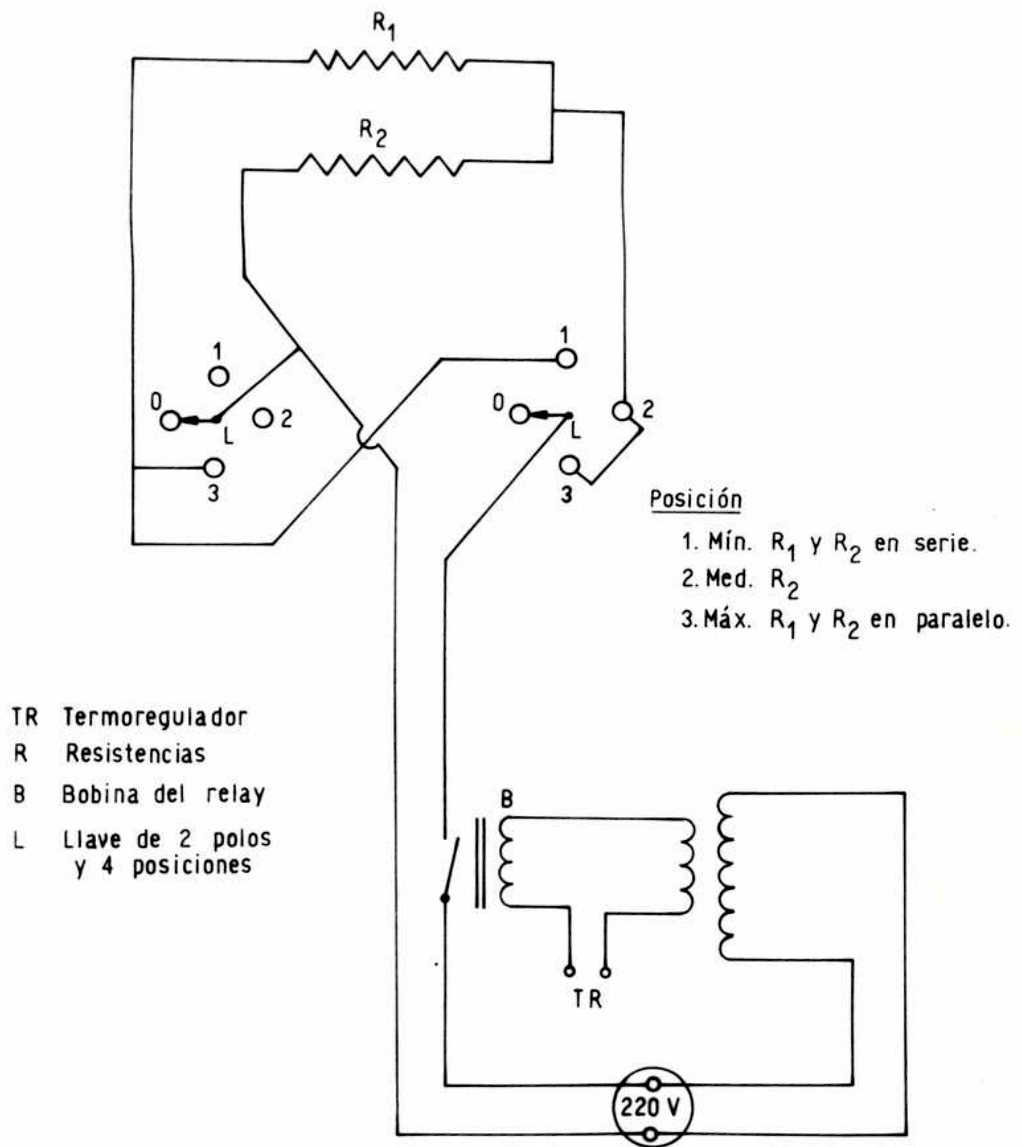
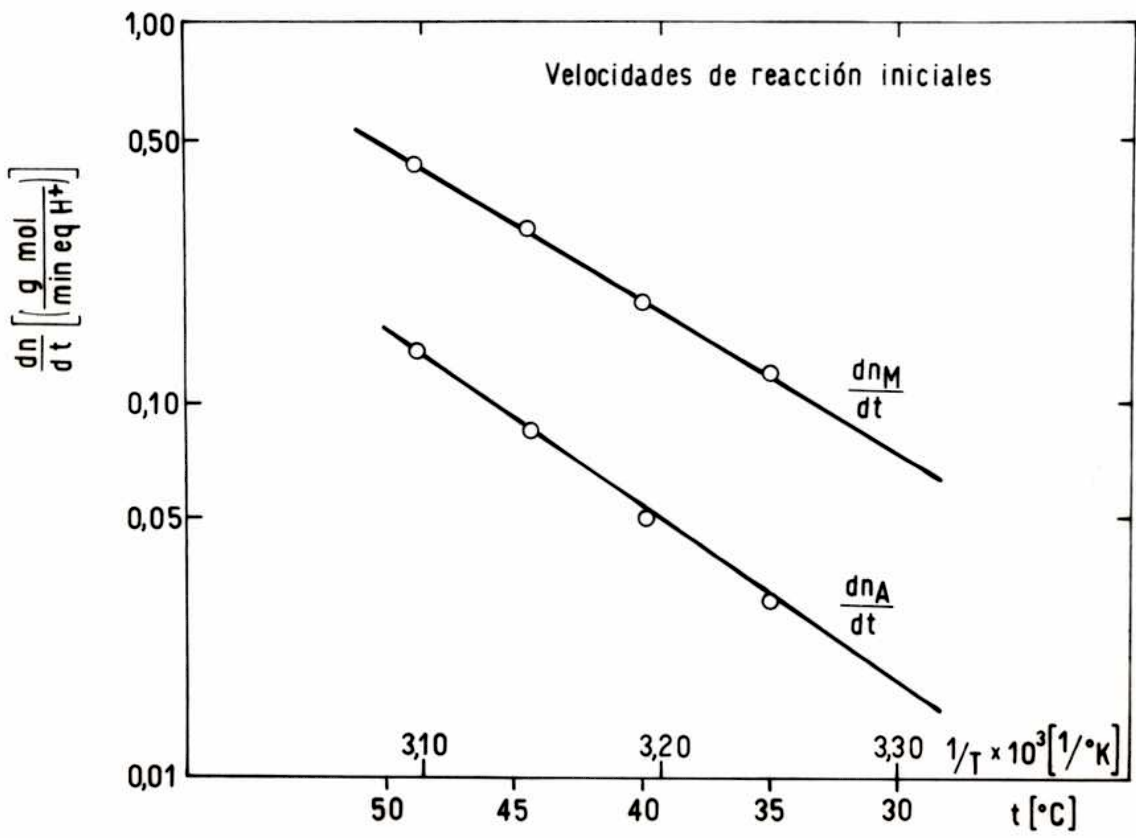
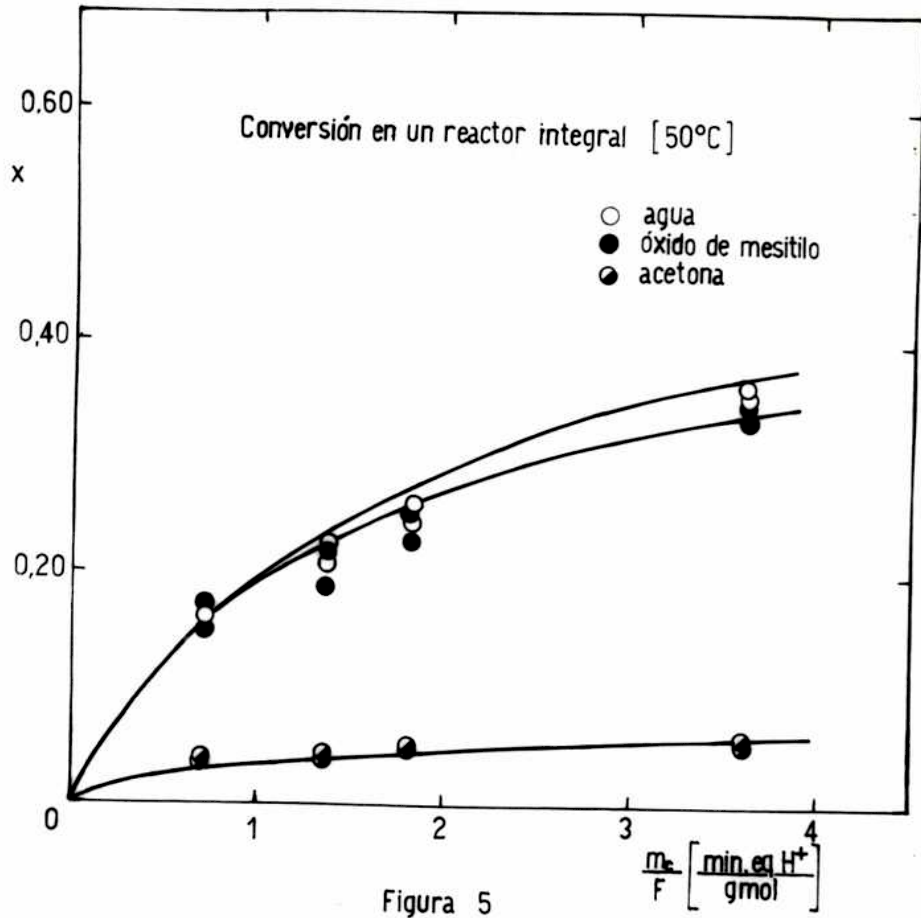


Figura 4



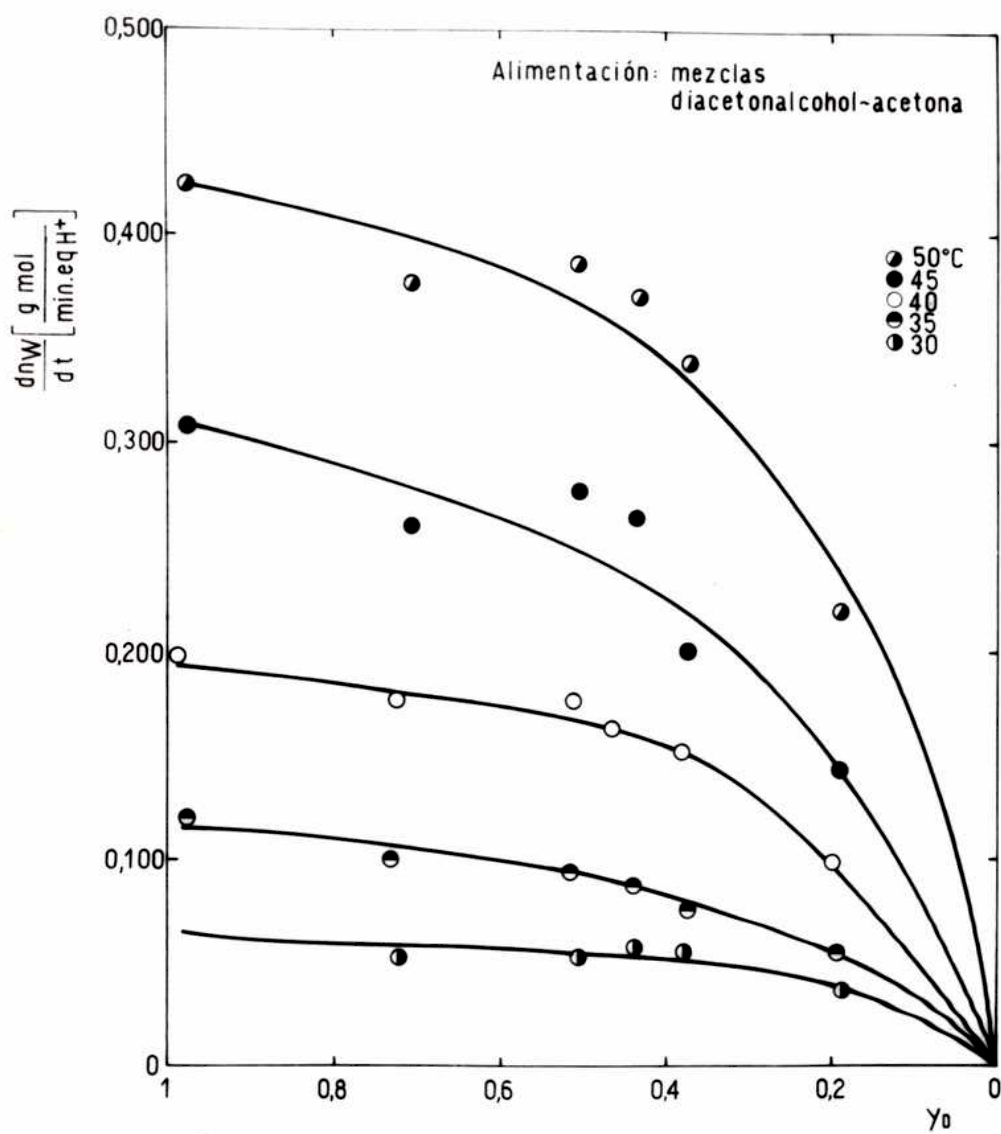


Figura 7

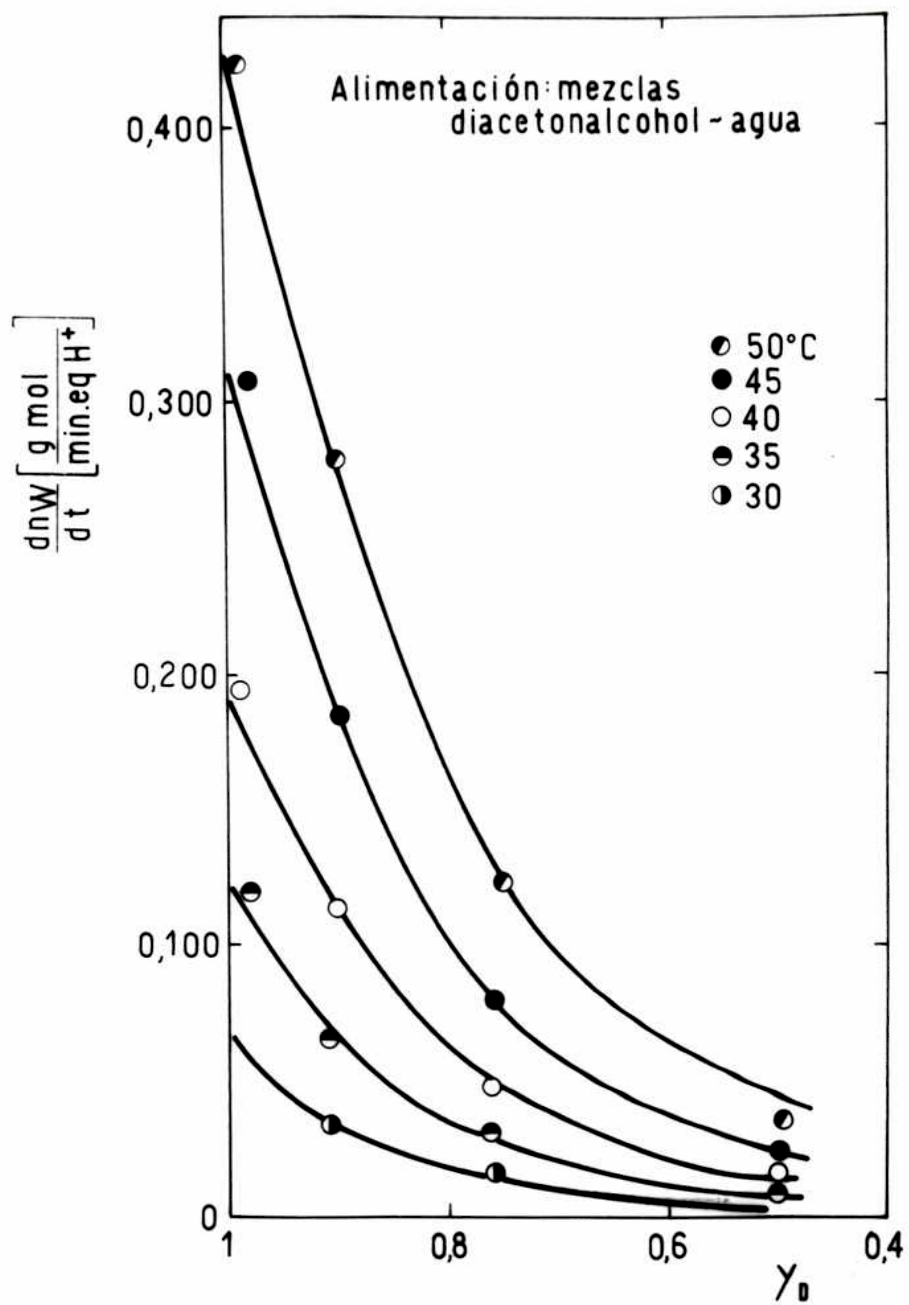


Figura 8

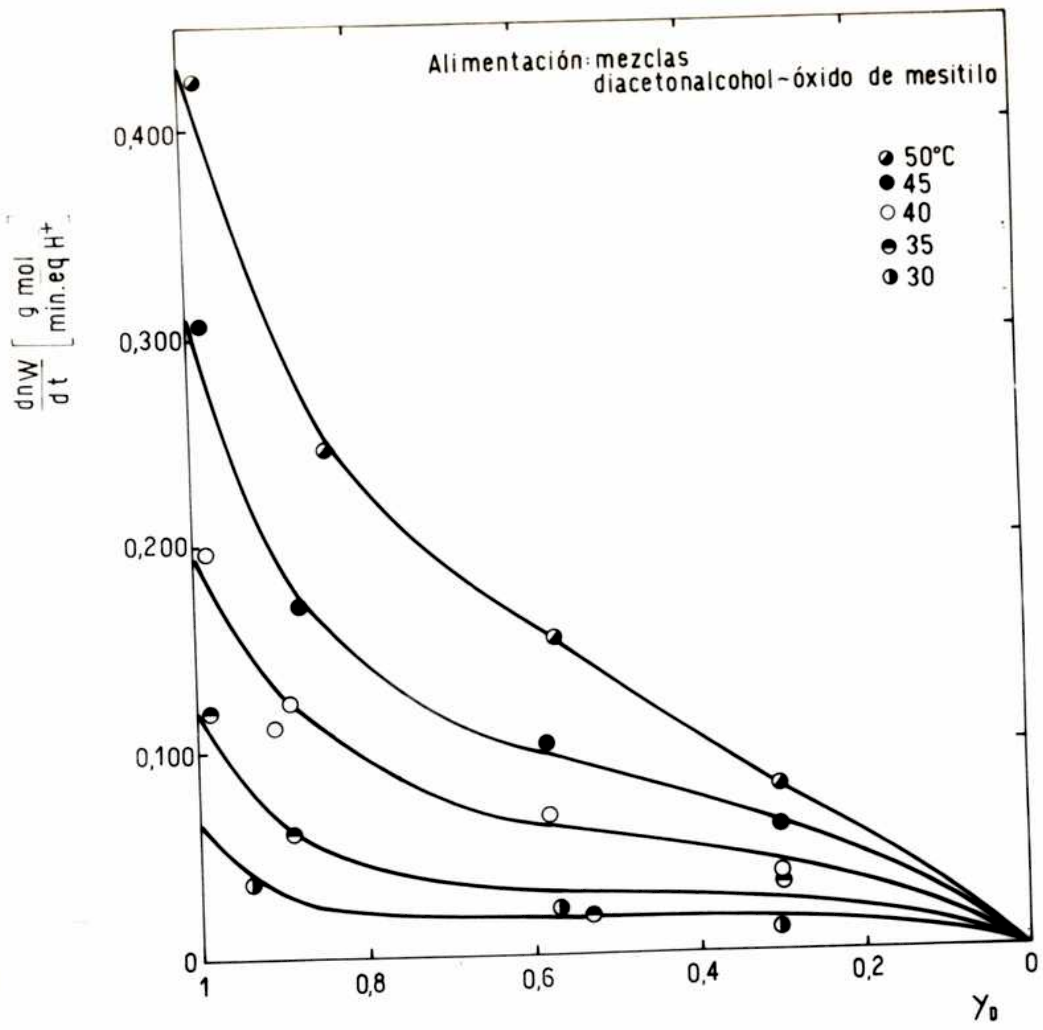


Figura 9

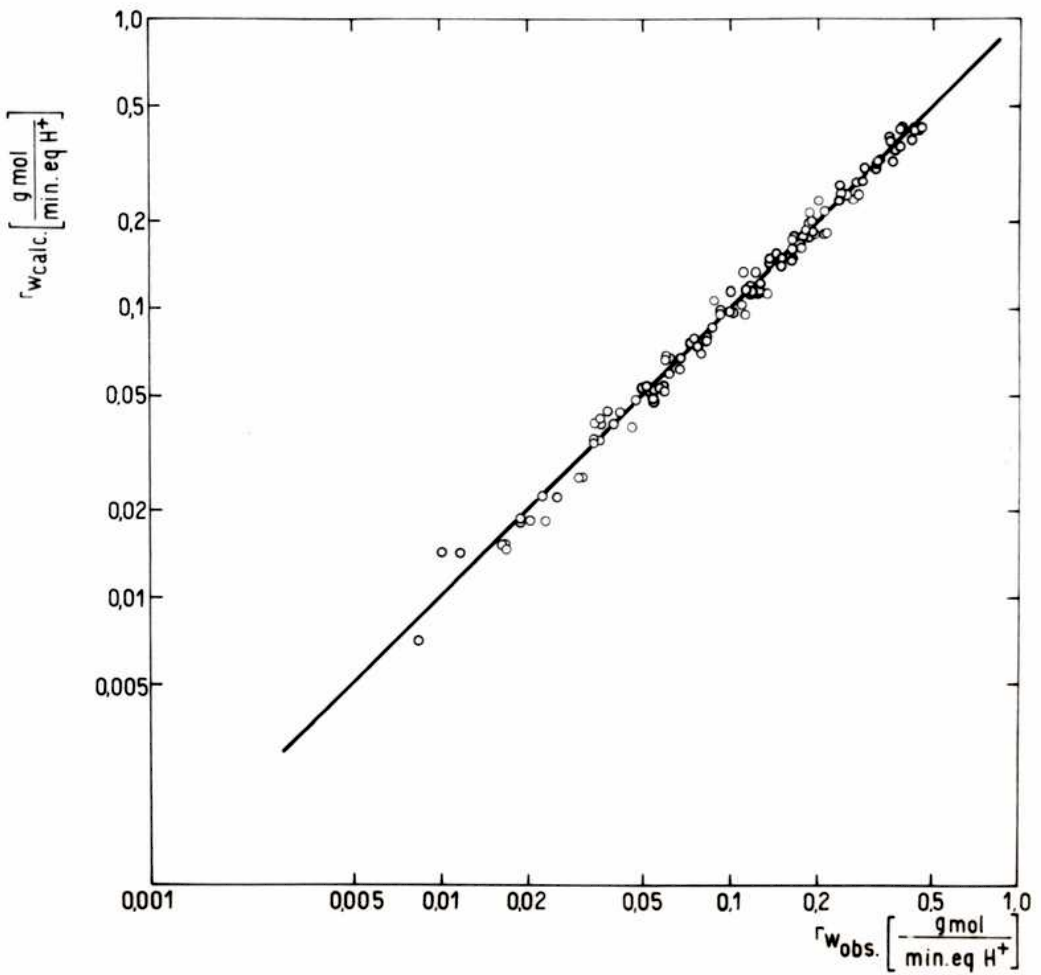


Figura 10



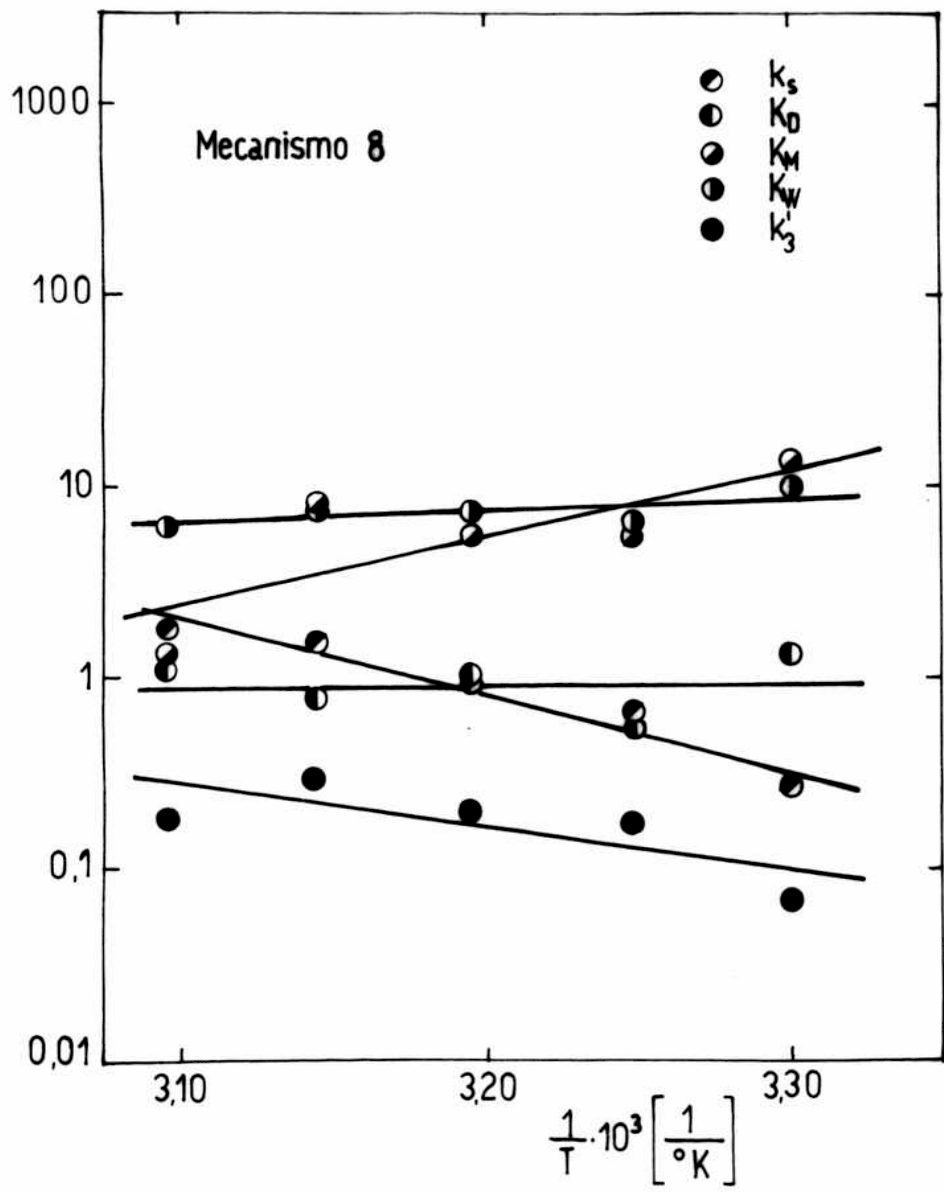


Figura 11

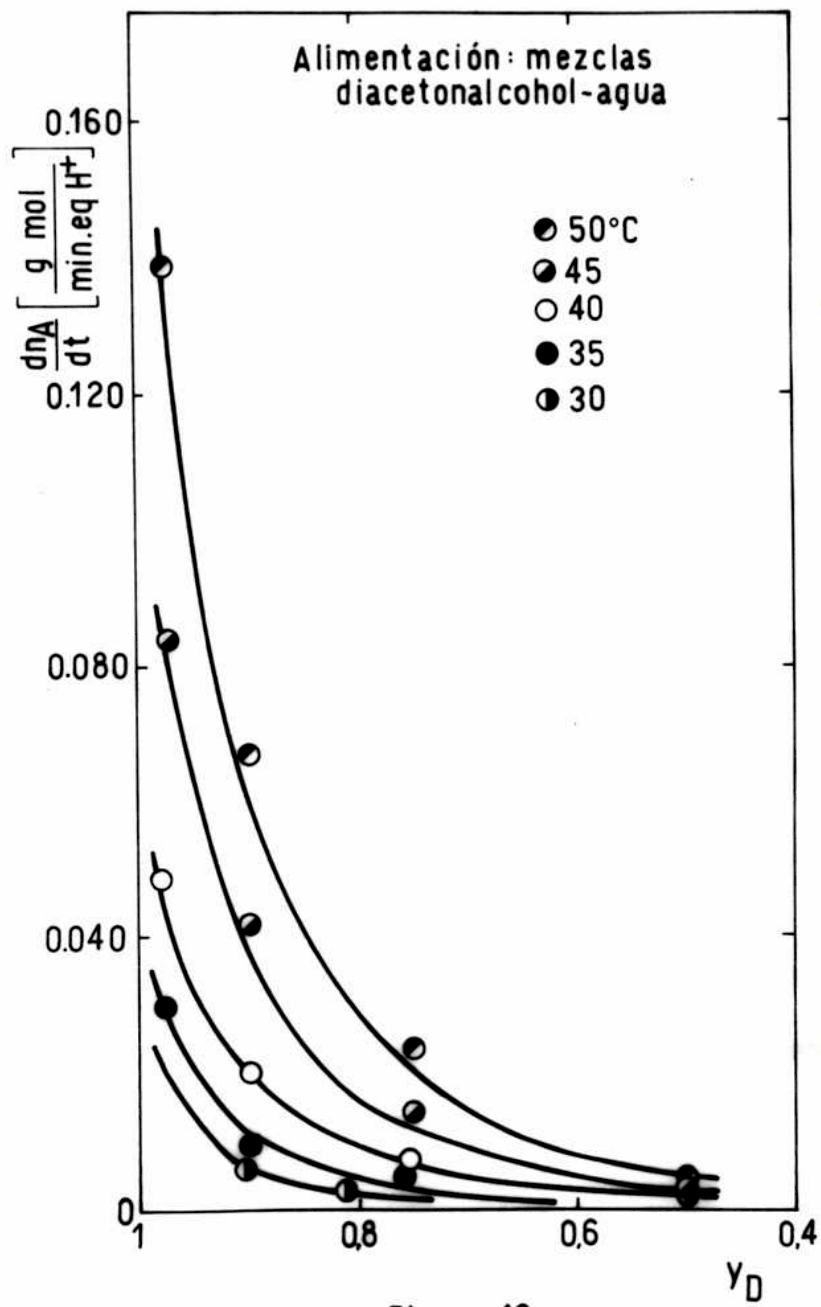


Figura 12

FE-UNA

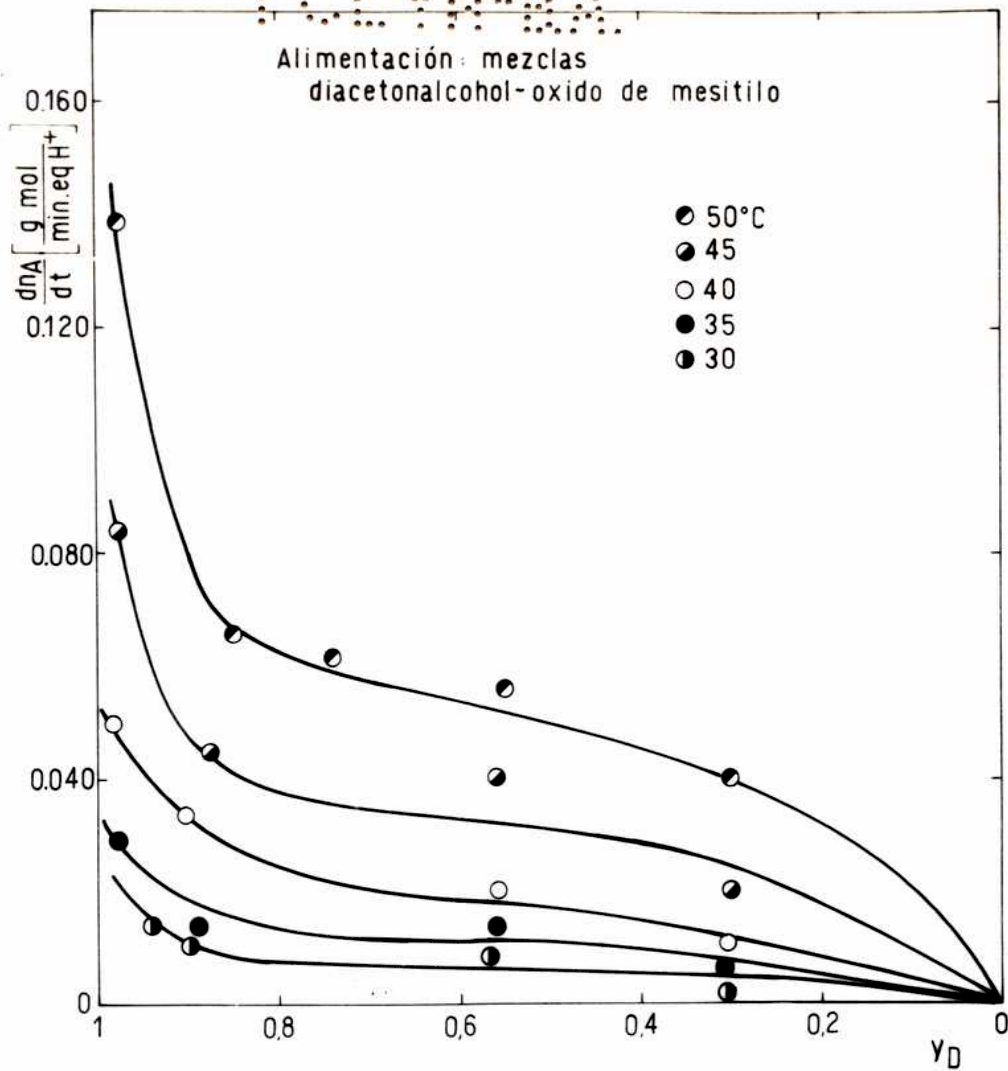


Figura 13

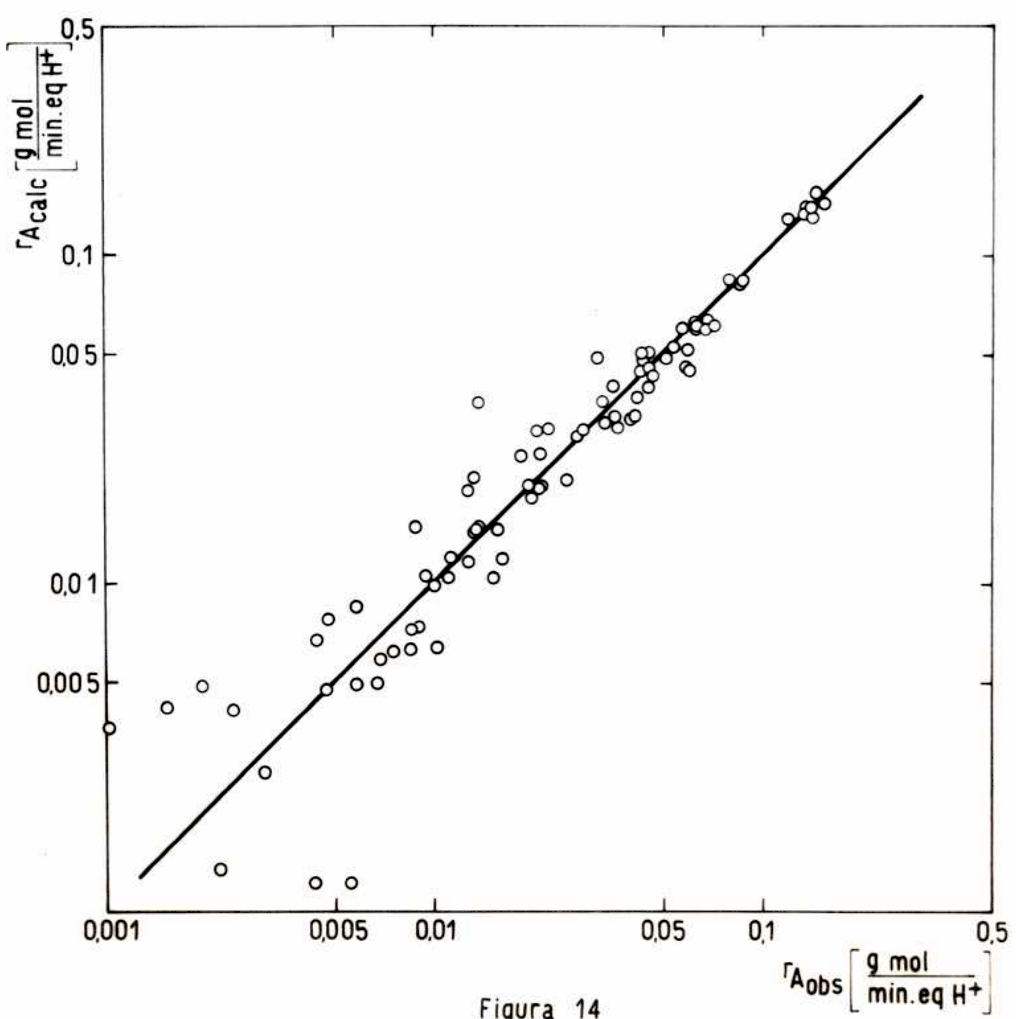


Figura 14

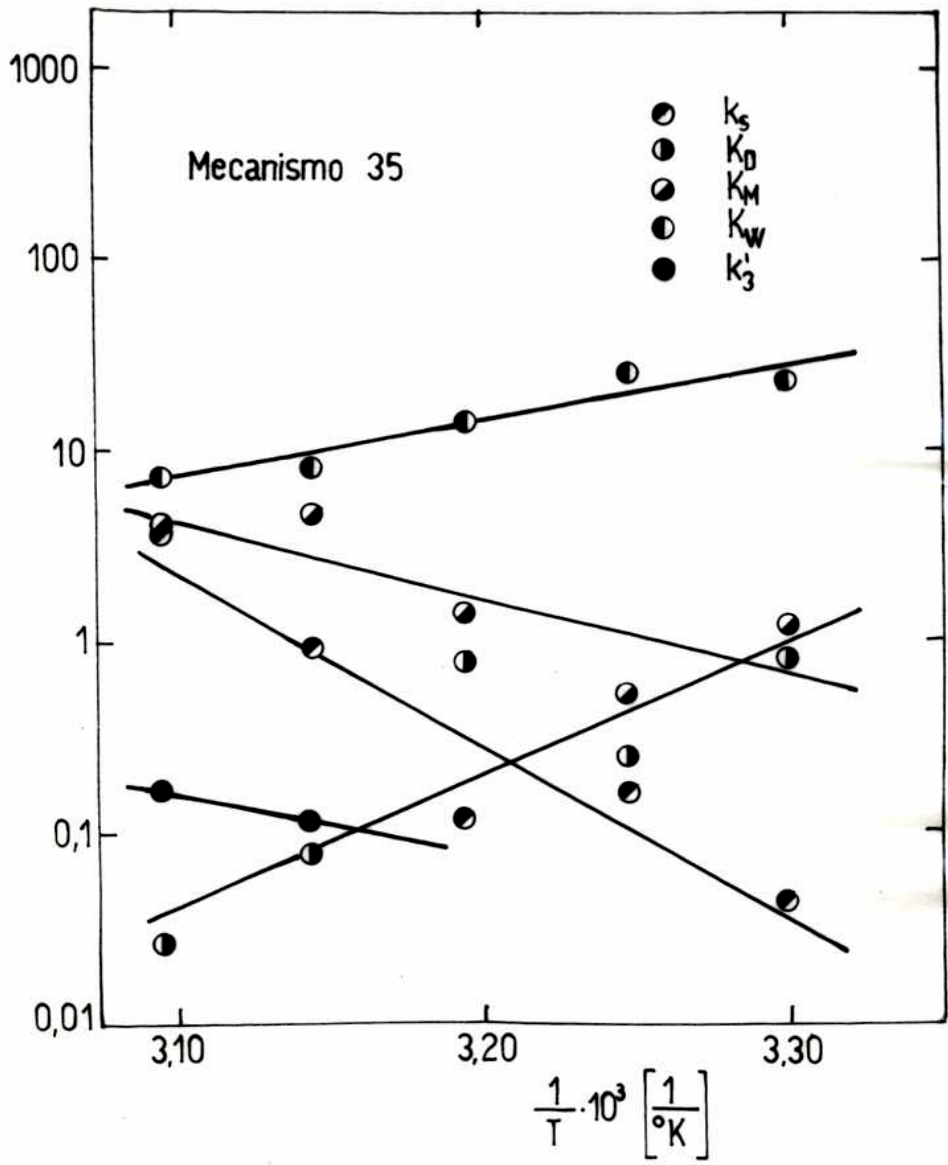


Figura 15