

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

MECANISMO Y ECUACION CINETICA DE LA OXIDACION DE ACROLEINA
CON CATALIZADOR DE OXIDO DE COBRE

por

SAUL EDUARDO BERCOVICH

Presentada para optar al título de:

DOCTOR EN QUIMICA

AÑO 1970

Este trabajo fue realizado en el Laboratorio Central
de Química de la Universidad Técnica del Estado,
Santiago, Chile.

A mis padres.

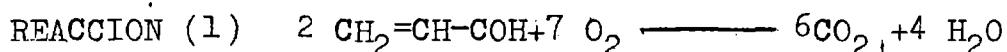
INDICE

I.-	PAGINA
Introducción.-.....	1
Antecedentes Bibliográficos.....	2
Termodinámica de la reacción.....	4
II.-	
Equipo: Alimentación, Control y Análisis.Drogas.....	6
Catalizador y Lecho Catalítico.....	8
III.-	
Resultados, Métodos de Análisis y Discusión.....	12
Conclusiones.....	16
- - - - -000- - - - -	
APENDICE 1: Cálculos y Fórmulas Empleadas.....	18
APENDICE 2: Equipos, Fotografías y Dibujos.....	27
APENDICE 3: Consideraciones sobre Reactores Diferenciales, Ca- tálizador Usado.-.....	28
APENDICE 4: Métodos y Alcances para el Análisis de patos.....	33
APENDICE 5: Criterio para la Elección de una ecuación de Corre- lación y un Modelo Cinético.-.....	39
APENDICE 6: Tablas, Gráficos y Corridas.....	43
APENDICE 7: Bibliografía.....	52

I

INTRODUCCION

Este trabajo de investigación tiene por objeto determinar los parámetros cinéticos y termodinámicos que influyen en la velocidad de la reacción.



El catalizador usado es óxido cúprico sobre carburo de silicio (CSi, 1,26% p/p de Ocu); durante la reacción se encuentra en diferentes estados de oxidación (Ocu-Ocu₂-Cu⁰).

Este estudio interesa fundamentalmente para aportar información cinética a la reacción de oxidación de propileno a acroleína (con el mismo catalizador) de gran importancia industrial ya que la reacción (1) ocurre en serie con la formación de acroleína según la reacción (2):



No se contó para este trabajo con antecedentes bibliográficos, ya que los existentes se refieren al estudio de la reacción (2) y/o a los efectos de la composición del catalizador sobre la especificidad, selectividad y también las propiedades de otros catalizadores.

Se siguieron criterios de trabajos recientes (1) y (2) para estimar y eliminar posibles errores en la medida de la velocidad de reacción debido a gradientes de concentración y temperaturas en el lecho catalítico.

Como instrumento de análisis se usó un cromatógrafo de gases, para verificar su precisión y reproductibilidad se analizaron muestras paralelamente mediante un equipo de infrarrojo.

para el procesamiento de los datos se diseñó un programa de computación que analizara en forma exhaustiva, desde el punto de vista estadístico, el grado de influencia de c/u de las variables que influyen en la velocidad de reacción, como así también el grado de correlación y la incertidumbre de los valores obtenidos (linealidad, correlación simple y múltiple, desviaciones, varianzas, test "t" y test "F") para los modelos cinéticos postulados.

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

No existen hasta el momento trabajos específicos donde se estudie la reacción, como así tampoco el comportamiento del catalizador en la misma. Los trabajos consultados se refieren a la oxidación del propileno. Es importante destacar algunas analogías observadas experimentalmente en lo que se refiere al efecto del propileno y al de la acroleína, sobre el catalizador.

O.V. Isaev, Margolis y Roginskii (3), usando métodos con trazadores llegaron a las conclusiones que: 1) el acetaldehído no es el principal intermediario para la formación de CO_2 en la oxidación del propileno a acroleína, 2) la acroleína se oxida sobre un catalizador de óxido de cobre, dependiendo del % de catalizador, 3) se postula la hipótesis de un mecanismo de oxidación de propileno del tipo sucesivo-paralelo.

Popova y Vermel (4) observaron que la estabilidad y actividad de un catalizador de óxido de cobre durante la oxidación del propileno depende fuertemente de la composición de la aliment. la mayor actividad se observó en catalizadores con 1 a 1,5% de óxido de cobre.

Kernos y Moldavskii (5), determinan que el catalizador tiene una elevada selectividad para la oxidación de propileno a acroleína y que el equilibrio dinámico $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{++}$ se establece en el catalizador dependiendo de la composición de la mezcla y de las condiciones de operación. La literatura indica que la selectividad y especificidad del catalizador depende del equilibrio de estos tres estados; el óxido cúprico cataliza la oxidación total a CO_2 , mientras que el cobre metálico es inactivo.

Callahan y Grasselli (6) postulan una hipótesis con dos postulados esenciales; 1) Los átomos de oxígeno deben estar distribuidos en la superficie del catalizador selectivo de tal manera que provea una limitación del número de átomos de oxígeno en varios grupos aislados, 2) la energía de unión metal-oxígeno de los átomos

//..

de oxígeno activos debe ser de tal magnitud que permita una rápida remoción (oxidación de hidrocarburos) y adición (regeneración por oxígeno) facilitada.

Otros trabajos que han aportado aunque en forma limitada a los anteriores son:

Moldavskii y colaboradores (7), condiciones de selectividad y rendimiento de oxidación de propileno con catalizadores diversos.

Popova y colaboradores, influencia de la relación propileno: oxígeno y % de O₂ en diferentes soportes inertes.

Isaev y Kushnerev (8), estudio mediante rayos-X de la estructura y composición del catalizador en la reacción de oxidación de prop.

Popova y colaboradores (9), determinan que la alúmina no sirve como soporte del O₂ pues promueve la oxidación total del propileno.

Belousov y colaboradores (10) ratifican lo postulado por Isaev, Margolis y Roginskii (3), existencia de un mecanismo sucesivo y paralelo de oxidación de propileno.

Los demás trabajos consultados no aportan nada nuevo respecto a los mencionados.

TERMODINÁMICA DE LA REACCIÓN

cálculo de la constante de equilibrio para la reacción de oxidación total de acroleína.

Los parámetros termodinámicos: entalpía, entropía y energía libre, además de las constantes para calcular la capacidad calorífica a distintas temperaturas fueron obtenidos de tablas; excepto para la acroleína que debieron calcularse por el método de "contribución de grupos", desarrollado por Andersen, Beyer y Watson (11), con modificaciones posteriores de Brown.

Este método, según sus autores, permite calcular valores que difieren en general del mejor valor experimental en menos de 4.0 kcal/mol para el calor de formación y 2.0 cal/mol-°K para la entropía. La diferencia con las capacidades caloríficas está dentro del 5%.

De acuerdo a las consideraciones anteriores no podríamos usar, con mayor razón, valores de constantes de equilibrio obtenidas por este método, en ecuaciones o cálculos cinéticos que requieran cierta precisión.

Pero es aceptable, en la mayoría de los casos, que el valor de una constante de equilibrio estimada por contribución de grupos se utilice para predecir el grado de reversibilidad de una reacción.

Este es nuestro caso, en que podemos afirmar que la reacción analizada es irreversible ya que los cálculos indican (ver APENDICE N° 1):

TABLA I.

	150°C ΔH_f (cal/mol)	350°C ΔS_f (cal/°K mol)
Acroleína(g)	-16.313	84,23
Oxígeno	2.162	54,53
Anh. carbon.	91.663	56,21
Agua(g)	-55.273	55,62

//..

//..

TABLA II

Temperatura (°C)	$\Delta H_{\text{reacción}}$ (cal/mol)	$\Delta S_{\text{reacción}}$ (cal/°K mol)	Constante de Equilibrio
25,0	-377.252	4,11	10^{279} (°) 10^{277} (°°)
350,0	-376.789	7,90	10^{135} (°)

(°) .- calculada a partir de valores de entalpía y entropía.

(°°) .- calculada a partir de valores de energía libre standard de tablas.

II

EQUIPO: ALIMENTACION CONTROL Y ANALISIS

El equipo utilizado se divide en tres partes fundamentales: (ver APENDICE N° 2).

A-Dosificación, control y medición de la alimentación de reactivos.

B-Horno y reactor.

C-Equipo de análisis y registro.

A.-

A₁.- Reactivos gaseosos:

(FIGURA 2, A)

Se emplearon oxígeno, nitrógeno y anhídrido carbónico, este último se usó solamente para determinar el efecto de los productos sobre la velocidad de reacción.

Todos los productos químicos utilizados tenían una pureza superior al 99%, comprobada por cromatografía.

El sistema de alimentación (cilindros), purificación (carbón activado), secado (sílica-gel), y medida de flujo (caudalímetros de burbuja) es similar para todos los reactivos gaseosos.

La descripción detallada del equipo referente a los reactivos gaseosos está en el APENDICE N° 2.

A₂.- Reactivos Líquidos:

(FIGURA 2, y 3)

Los reactivos líquidos fueron acroleína y agua, esta última eventualmente para ver el efecto de los productos sobre la velocidad de reacción.

De acuerdo a la bibliografía (13), se montó un equipo para inyección de reactivos líquidos (ver APENDICE N° 2).

Constaba de un motor que hacía girar un eje a una velocidad de 1 r.p.m. Al eje se adaptó un sistema de tornillo con un paso de rosca tal que desplazara un émbolo a una velocidad de 6 cm/hr. Este émbolo desplazaba a su vez el émbolo de una jeringa de 1 cc. (para insulina), que contenía acroleína.

//

//..

Mediante una aguja se introducía la acroleína a un evaporador y pulmón donde se producía la mezcla de reactivos que iría al reactor.

Se adaptó al inyector un sistema de reducción que permitía variar el caudal de líquido (1:0.6:0.4 y 0,2 cc./hr).

Se comprobó constancia de la inyección mediante cromatografía.

Este sistema no dio la utilidad esperada porque para las condiciones de trabajo el caudal de 0,2 cc/hr (relación molar oxígeno/acroleína aproximadamente 60:1) desactivaba el catalizador (ver discusión de Resultados).

Se debió pensar en otro sistema que permitiera inyectar caudales más bajos de acroleína.

Finalmente se construyó un aparato que constaba de un bulbo de gran sección unido perpendicularmente a la corriente gaseosa de tal manera que los vapores de acroleína (p.eb. 52,5°C) difundieran en forma constante hacia la corriente de gases a través de un conducto estrecho. Variando la longitud y/o el diámetro de este conducto, se variaba el caudal de difusión.

El bulbo que contenía la acroleína estaba rodeado por una pieza metálica de suficiente espesor para mantener una temperatura constante dentro del bulbo, debido a la inercia térmica del bloque metálico.

A pesar de las condiciones tan críticas de operación (flujos del orden de 10^{-3} moles de acroleína por hora) se obtuvieron muy buenos resultados, comprobando la constancia del flujo de acroleína durante tres horas aproximadamente (la duración de cada corrida era de 2 a 2,5 hs aprox.) (Ver APENDICE N° 2). (FIGURA 3).-

B.-

B₁.- HORNO

(FIGURAS 4,5 y 6)

El horno constaba de dos bloques rectangulares simétricos

//..

//.

y superpuestos de aluminio; entre las dos caras de contacto, tres canales de distintos diámetros atravesaban longitudinalmente el horno. (ver APENDICE N° 2). El canal central contenía el reactor y los laterales la termocupla fija (Chromel-Alumel) y la móvil (Fe-Constantan) respectivamente.

En la cara mayor externa (paralela a los canales) de cada bloque había dos resistencias de "plancha", fuertemente adheridas al bloque mediante una plancha de hierro cuya finalidad era evitar que las resistencias se quemaran por una deficiente disipación de calor.

Los bloques estaban aislados externamente por una capa de lana de vidrio mantenida mediante una carcasa de cinc galvanizado.

Los contactos de cada resistencia eran independientes, lo cual permitía hacer cualquier combinación posible para regular la velocidad de calentamiento del horno.

Se comprobó que longitudinalmente en los 30 cm de la zona central el gradiente de temperatura era menor a 1°C ; el gradiente entre canales era despreciable.

La medida de los gradientes se efectuó a una temperatura de 380°C .

B₂.- Medida de Temperatura del Horno.

(FIGURA 2,B)

La temperatura del horno se midió con termocuplas de Chromel-Alumel y Fe-Constantan referida a 0°C (termo con hielo y agua) y registradas en un potenciómetro Leeds and Northrup que aseguraba la centésima de milivoltio.

La corrección de temperatura se hacía manualmente mediante un sistema de dos autotransformadores; se observó una buena inercia térmica del sistema. (ver APENDICE N° 2).

B₃.- REACTOR

(FIGURA 2B y 3)

El reactor (ver APENDICE N° 2) era un tubo de vidrio de 0,5 cm de diámetro y 50 cm de longitud. En la parte central (a 20 cm de la entrada) tenía un relleno de vidrio pyrex molido y tamizado

//.

//..

(malla 25-30 ASTM; 0,707-0,595 mm) de 4,3 cm de longitud, que actuaba como precalentador; a continuación se hallaba el lecho catalítico compuesto de catalizador diluido, en vidrio pyrex molido para evitar gradientes de temperatura y consecuentemente de velocidad de reacción. La longitud del lecho era de 4,2 cm.

Los 20 cm anteriores al precalentador y los 20 cm posteriores al lecho catalítico tenían una varilla de 0,39 cm de diámetro y 20 cm de longitud.

El objeto de estas varillas es aumentar la velocidad lineal del gas y disminuir así el tiempo de residencia de la zona donde no se desea que haya reacción (reacción homogénea) aunque durante el trabajo se comprobó que solo había reacción en el lecho catalítico (ver APENDICE N° 2). Además la presencia de la varilla hace que el gas fluya entre la pared interna del reactor y la varilla lo cual favorece el precalentamiento de la mezcla reaccionante.

B₄.- CATALIZADOR

El catalizador usado fué óxido cúprico depositado sobre carburo de silicio malla 35-45 ASTM (0,50-0,35). (ver APENDICE N°2).

Se hizo un batch de catalizador que observado al microscopio presentaba un aspecto homogéneo.

Se tomaron distintas muestras y se comprobó igual efecto en una corrida patrón.

Todas las corridas se efectuaron con una sola muestra de catalizador cuya constancia de actividad se comprobó periódicamente, con una corrida patrón.

La constancia de actividad se logró con un pretratamiento que consistía en pasar una mezcla de oxígeno y nitrógeno (2,5:1 v/v), para oxidar posibles depósitos de acroleína o compuestos carbónicos en el lecho catalítico, a una temperatura de 400°C, luego se hacía pasar una corriente de hidrógeno porque en los ensayos previos se comprobó que así se llegaba más rápidamente al estado estacionario durante la corrida. (Ver APENDICE 3).-

//..

//..

Se hicieron algunas corridas con propileno, oxígeno y nitrógeno con el objeto de sacar información del comportamiento del catalizador.

C.-

C₁.- CROMATOGRAFO.

(FIGURA 2,C)

El análisis de la mezcla reaccionante y productos de reacción se hizo mediante un cromatógrafo de gases construido en el laboratorio.

En los ensayos preliminares se analizó una misma muestra paralelamente en el cromatógrafo y en un equipo de infrarrojo (UVISPEC, perkin-Elmer) comprobándose en el cromatógrafo sensibilidad, exactitud y reproductibilidad.

Se usaron columnas de sílica gel para analizar anh. carbónico a 70°C y de carbó wax 1.500 (fase líquida) sobre teflon N° 66 (fase sólida), para analizar acroleína y agua.

Como gas "carrier" se usó hidrógeno a un caudal de 25 cc/min. determinado como óptimo mediante el cálculo de platos teóricos y comprobado experimentalmente.

Se usó como celda de conductividad un catarómetro Gow-Mac de una respuesta de 6 segundos.

La señal del catarómetro es amplificada y registrada en un potenciómetro registrador "Cambridge" que tenía rango fijo 0-1 milivoltio.

Para posibilitar la ampliación de registro se adaptó un atenuador que permitía reducir la señal (2,27: 1; 6,286:1 y 21,649:1) para que entrara el "pico cromatográfico" en la escala del papel.

RESULTADOS, METODOS DE ANALISIS Y DISCUSION

REGRESION LINEAL MULTIPLE PARA DETERMINAR EL PROBABLE MECANISMO QUE
INTERPRETE LA REACCION

Mediante esta regresión (ver APENDICE N° 4) se analiza el efecto de las variables independientes sobre una variable elegida como dependiente.

Las variables independientes son las presiones parciales medias de reactivos y productos expresadas como concentraciones (°) y la temperatura de reacción; como variable dependiente se tomó la velocidad de reacción o una función de la misma (°°).

Se postularon veintidós mecanismos del tipo Hougen y Watson (14) y una correlación de potencias del tipo: $v_r = k \exp(-EA/RT) C_A^a C_B^b C_C^c C_D^d C_E^e C_F^f C_G^g C_H^h C_I^i C_J^j C_K^k C_L^l C_M^m C_N^n C_O^o C_P^p C_Q^q C_R^r C_S^s$

No se consideró la reacción homogénea porque experimentalmente, en los ensayos previos, se comprobó que sin catalizador no ocurría.

El cálculo se efectuó mediante un programa de computación diseñado especialmente para este trabajo (ver APENDICE N° 4)

Este programa consta de un programa o subprograma principal que elabora, en base a los datos alimentados, las variables independientes y la dependiente que se desean correlacionar en cada uno de los mecanismos.

Además este sub-programa principal comanda cuatro subrutinas que son las encargadas de calcular todos los estadígrafos necesarios para evaluar el grado de ajuste de la función calculada, el grado de linealidad y el grado de incertidumbre de los coeficientes o constantes calculadas (error standard, coeficiente de correlación lineal simple y múltiple, coeficiente de las variables independientes, test "t" de student para los coeficientes de las variables independientes y análisis de la variancia para la regresión mediante el test "F"),

//..

//.

(°).- se prefirió tomar las concentraciones para simplificar el cálculo de la energía de activación.

(°°).- para efectuar una correlación lineal, obviamente se debe linealizar las ecuaciones de Hougen y Watson, como consecuencia de esto se transforman en ecuaciones de la siguiente forma:

ec. (III) $C_B/v_r = k (1 + K_R \cdot C_R + K_S \cdot C_S)$ v_r : veloc. de reacc.
 donde se observa que $C_B/v_r = f(v_r)$; por C_i : concentraciones
 lo tanto se está correlacionando una fun- k : constante
 ción de la veloc. de reacción que se toma K_i : constantes de Ads.
 como variable dependientes con las concen-
 traciones de R y S tomadas como variables
 independientes.

Originalmente la ec. (III) tenía la forma:

$$v_r = (1/k) C_B / (1 + K_R \cdot C_R + K_S \cdot C_S)$$

no lineal.

SELECCIÓN DEL MECANISMO

Se procesaron funciones del tipo $vr=f(C_A, C_B, C_S)$ no se incluyó C_R porque experimentalmente se demostró que no tenía ninguna influencia.

No se incluyeron datos de corridas donde se analizaba la influencia de agua, por lo tanto las concentraciones de C_S corresponden al agua generada por la reacción y son del orden de 10^{-5} mol/lit. (conversión $< 5\%$).

Los datos de concentración de oxígeno corresponden a todo el rango en donde se analizó su influencia.

Ninguno de los mecanismos dió a todas las constantes de la correlación valores positivos, es decir que físicamente ninguno ajusta. (ver resultados del programa (TABLA V y V Bis).-

Es importante destacar que de acuerdo a lo dicho anteriormente respecto de la variable C_S , el término constante que la acompaña, o mejor dicho el producto de este término por C_S es de un valor despreciable comparados frente a los productos de las variables C_A y C_B por sus respectivas constantes ($r=a+b_A C_A + b_B C_B + b_S C_S$, por ej.).

Teniendo en cuenta estas acotaciones resultarían factibles los siguientes mecanismos:

mecanismo

$$\begin{aligned}
 2 \quad & C_B/vr = 1,48 \cdot 10^4 + 2,54 \cdot 10^7 C_A + (-9,93) \cdot 10^8 C_S \\
 6 \quad & (C_A C_B/vr) = 0,58 + 5,09 \cdot 10^3 C_A + 1,49 \cdot 10^2 C_B + (-5,94) \cdot 10^4 C_S \\
 7 \quad & (C_B/vr)^{\frac{1}{2}} = 69,49 + 4,37 \cdot 10^5 C_A + 7,41 \cdot 10^4 (C_R C_S / C_A)^{\frac{1}{2}} + (1,24) \cdot 10^7 C_S \\
 11 \quad & (C_A C_B / v_R)^{\frac{1}{3}} = 0,79 + 3.354 C_A + 21.319 C_B^{\frac{1}{2}} + (-3,68) \cdot 10^4 C_S^{\frac{1}{2}}
 \end{aligned}$$

De estos tres mecanismos el que presenta mejor ajuste según los estadígrafos calculados es el N° 11 (ver APENDICE N° 5).

Basado en las consideraciones anteriores respecto a C_S , se procesaron funciones del tipo $vr=f(C_A, C_B)$ y se obtuvieron los resultados previstos en forma satisfactoria, es decir un ajuste aceptable física y estadísticamente.

Se incluyeron las corridas en donde la influencia del

//e

oxígeno sobre la velocidad de reacción es más marcada. (Rango de mayor variación), ver APENDICE 6, Fig.9).-

mecanismo

2	$C_B/V_r = 3,448 + 2,03 \cdot 10^7 C_A$
3	$C_A/V_r = 296 + 1,62 \cdot 10^5 C_B$
11	$(C_A C_B / V_r)^{1/3} = 0,0206 + 3,399 C_A + 76,522 C_B^{1/2}$
23	$(C_A C_B / V_r)^{1/2} = 0,281 + 2,122 C_A$

El mejor ajuste de los tres corresponde al mecanismo N° 11 lo que ratificaría que el mecanismo que mejor correlaciona en cualquier rango es el correspondiente al control por reacción superficial estando la acroleína adsorbida y el oxígeno atómicamente adsorbido, (ver TABLA V, APENDICE 6).-

pareciera por los buenos grados de ajustes, que indican los test t y F y los bajos errores típicos de los coeficientes y de la variable independiente, que no se justifica un análisis mediante regresión no lineal.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Del Catalizador:

La actividad del catalizador depende fuertemente de la relación oxígeno:acroleína.

para una elevada relación predomina el catalizador con un elevado % de Ocu, como consecuencia la velocidad de reacción es máxima; para relaciones intermedias predominan los estados inferiores de oxidación del cobre (Cu⁺ y Cu⁰), siendo la velocidad de reacción menor que en el caso anterior; finalmente para relaciones bajas (3:1) predomina el Cu⁰ y la reacción no se pudo detectar experimentalmente. (Esto último confirma que la reacción homogénea no existe).

Estas conclusiones concuerdan con las publicadas por Popova y Vermel (4) en lo que se refiere a la influencia de la alimentación en la actividad del catalizador, posteriormente Kernos y Moldavskii (5) ratifican y amplían el trabajo antes mencionado.

De la Reacción:

se comprobó experimentalmente que no existía reacción en fase gaseosa (reacción homogénea).

se comprobó que no existía control difusional en las condiciones de trabajo; y que no existían gradientes significativos de temperatura en el lecho ni entre el lecho y la mezcla gaseosa de alimentación.

Se postularon 22 mecanismos del tipo Houghen y Watson, en los cuales se establecían relaciones del tipo: $v_r = k_{350} f(C_A, C_B, C_S)$ ya que experimentalmente se demostró que no había influencia de la presión parcial del anhídrido carbónico.

$$v_r = \frac{C_A C_B}{(0,79 + 3,350 C_A + 21,300 C_B^{\frac{1}{2}} + (-36,800) C_S)^3}$$

CONTROL REACCION
SUPERFICIAL
(En todo el rango de C_B)

A: acroleína adsorbida.

B: oxígeno atómicamente adsorbido.

//..

//..

Físicamente no es posible que la constante que acompaña a C_s sea menor que cero; en nuestro caso no tiene mayor peso ya que las C_s procesadas son del orden de 10^{-5} .

Al procesar una función del tipo $v_r = f(C_A, C_B)$; se obtuvo el mismo tipo de control:

$$v_r = \frac{C_A C_B}{(0.0206 + 3.390 C_A + 76.500 C_B^{\frac{3}{2}})^3}$$

CONTROL REACCION SUPERFICIAL
(En el rango de máxima variación de la velocidad de reacción con C_B).

De acuerdo a la bibliografía consultada (18) (19) los modelos linealizados de Houghen y Watson no son lo suficientemente serenos para la elección del mecanismo controlante de una reacción.

En nuestro caso particular la reacción ocurre estequíometricamente entre dos moléculas de acroleína y siete de oxígeno, por lo que la interpretación correcta se complica y el mecanismo elegido correspondería al control de alguna de las siguientes etapas:

1	$\Lambda \dots \dots \dots \Lambda_{ad}$	Λ : acroleína
2	$O_2 \dots \dots \dots 2 O_{ad}$	
<hr/>		
3	$2\Lambda_{ad} + 7O_{Cu} \dots \dots \dots Cu^o + 3CO_2 + 3H_2O^o$	
4	$Cu^o + O_{ad} \dots \dots \dots O_{Cu}$	
<hr/>		
5	$CO_2 \dots \dots \dots CO_2$	
6	$H_2O^o \dots \dots \dots H_2O$	

- 1 y 2: Adsorción de reactivos.
- 3: Oxidación de la acroleína (en etapas sucesivas).
- 4: Regeneración del catalizador.
- 5 y 6: Desorción de productos.

CONCLUSION

El control por reacción superficial se produciría porque la etapa 4 es más lenta que 3, es decir que la reducción de O_{Cu} es más rápida que su oxidación; esto concuerda con lo observado experimentalmente ya que para relaciones bajas de oxígeno: acroleína no

//..

//..

había reacción química, debido a que el catalizador se reducía totalmente a Cu^0 .

Se procesaron corridas a distintas temperaturas, pero no se pudo establecer una correlación físicamente aceptable, lo que era de esperarse debido a los cambios de actividad del catalizador. Correspondería como continuación el estudio por métodos que indiquen con mayor precisión los estados del catalizador a distintas temperaturas y concentraciones, para lo cual se sugiere métodos usando Rayos-X y trazadores radioactivos.

APENDICE N° I

Ejemplo del cálculo de presiones parciales, conversión y velocidad de reacción.

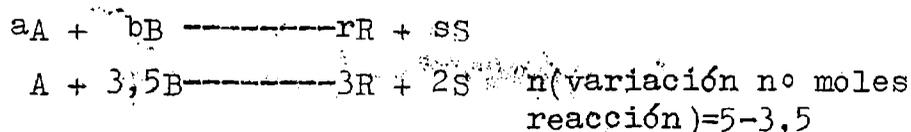
NOMENCLATURA

A:acroleina	QEB: caudal volumétrico de B(real)
B:oxígeno	QIE: " " " I()
R:anh.carbón,	QEB: " " " B(medido)
S:agua	QIE: " " " I(")
I:nitrógeno	QIE: " " total entrada
FAB:flujo molar de A entrada	QTS: " " total salida
FBE: " " " B "	PAT: presión atmosférica
FRE: " " " R "	PT: " entrada del reactor
FSE: " " " S "	T1: temperatura caudal,entrada
FIE: " " " I "	T2: " " salida
FAS: " " " A salida	Tr: " reacción
FBS: " " " B "	y: fracción molar.
FRS: " " " R "	x _A : conversión relativa de A
FSS: " " " S "	Δn: variación del N° de moles
FIS: " " " I "	a,b,r,s:coef. estequiométricos
FTE: " " total entrada	ppm: presión parcial media
FTS: " " " salida	-r _A : velocidad de reacción

EJEMPLO SIMPLIFICADO DEL CALCULO

siguiendo el esquema simplificado de la figura N° 1. se interpretará la secuencia de medidas y posterior cálculo de los parámetros necesarios para la evaluación cinética de la reacción.

Estequiometría para un mol de acroleína reaccionado:



secuencia del cálculo:

(alimentando A, B e I)

VALORES CALCULADOS	DATOS EXPERIMENTALES (ver figura N° 1)
1) Flujo molar total salida reactor: $F_{TS} = Q_{TS} \times P_{AT} / R_{T2}$	Q_{TS}, P_{AT}, T_2
2) Fracción molar anh. carbónico salida $y=f$ (altura pico)	cromatograma
3) Flujo molar A salida $F_{AS} = F_{AE} - a/r \cdot y_R \cdot F_{TS}$	F_{AE}
4) Conversión respecto A $x_A = (F_{AE} - F_{AS}) / F_{AE}$	
5) Flujo molar total entrada $F_{TE} = F_{TS} - (F_{AE} \cdot x_A \cdot \Delta n)$	
6) Flujo I+B entrada $F_{BE} + F_{IE} = F_{TE} - F_{AE}$	
7) Flujo B entrada $F_{BE} = (F_{BE} + F_{IE}) \cdot Q_{BE}' / (Q_{BE}' + Q_{IE}')$ similar para FIE	$Q_{BE}', Q_{IE}' a T_1$
8) presión parcial media A $ppm_A = ((F_{AE} / F_{TE}) \cdot P_{TS} + (F_{AS} / F_{TS}) \cdot P_{AT})^{1/2}$ similar para B, I, R y S	P_{AT}, P_T
9) <u>velocidad reacción respecto A</u> $-r_A = (F_{AE} - F_{AS}) / \text{masa catalizador}$	masa catalizador

//..

//..

Los valores siguiendo un esquema similar; se calcularon mediante un programa de computación. Los resultados se presentan en el APENDICE N° 5.-

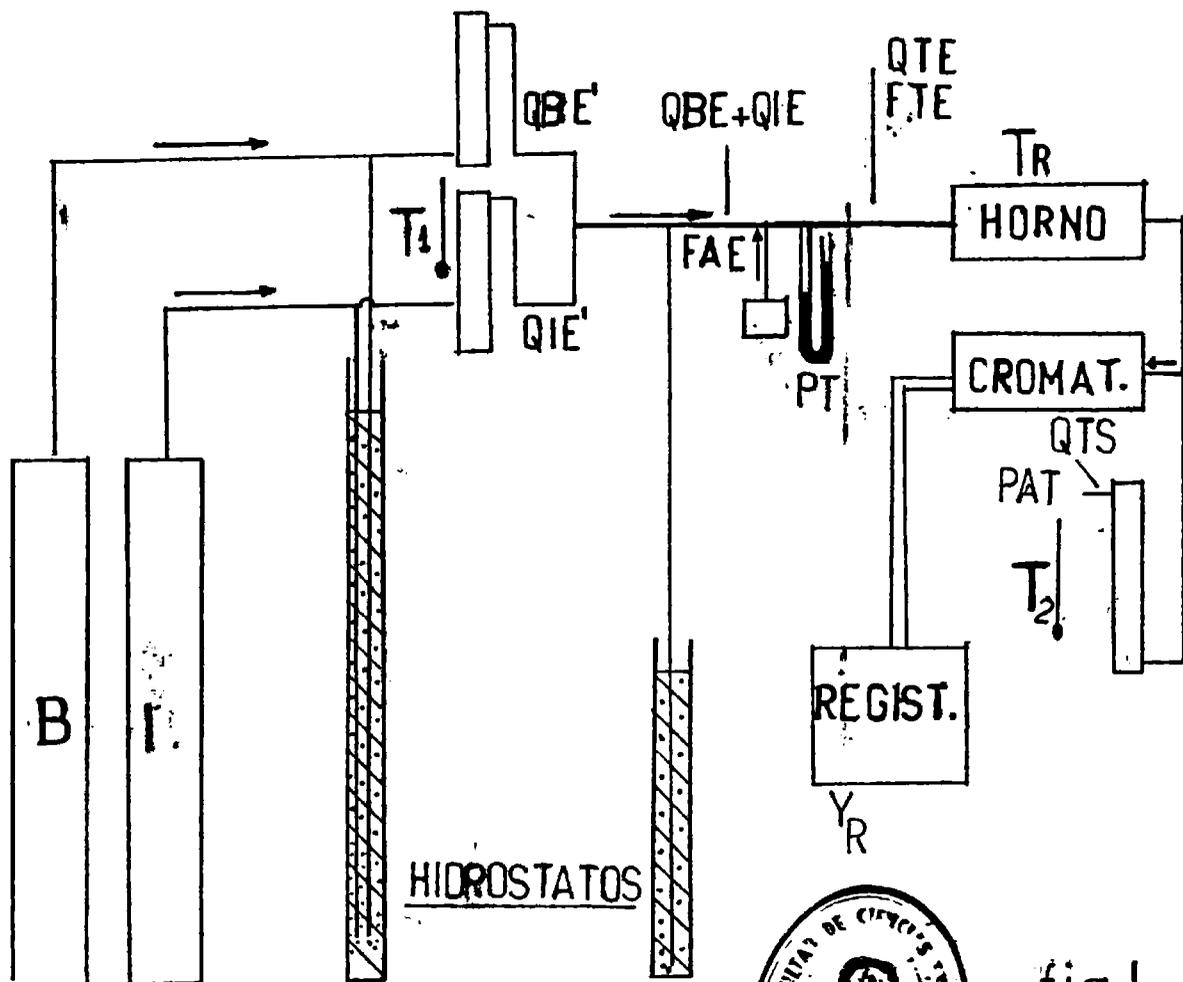


fig.1

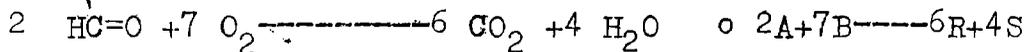


Reacción:



(reactivos y productos en estado gaseoso)

A:acroleína
B:oxígeno
R:anh. carbon.
S:agua



$$K_T = 10^{(-\Delta F_{\text{reacc}}/2,3RT)}$$

$$R \ln K_T = -\Delta F_{\text{reacc}}^T/T = (\Delta H_{\text{reacc}}^T/T) - \Delta S_{\text{reacc}}$$

$$\Delta H_{\text{reacc}}^T = \sum_p n_{\text{productos}} \Delta H_{\text{productos}}^T - \sum_r n_{\text{reactivos}} \Delta H_{\text{reactivos}}^T$$

$$\Delta H_i^T = \Delta (H_f^\circ)_i + \int_{T_0}^T (C_p)_i dT = \Delta (H_f^\circ)_i + \int_{T_0}^T (a+bT+cT^2+dT^3) dT$$

$$= \Delta (H_f^\circ)_i + a \frac{(T-T_0)}{1} + b \frac{(T-T_0)^2}{2} + c \frac{(T-T_0)^3}{3} + d \frac{(T-T_0)^4}{4}$$

i:reactivo o producto

$$S_i^T = (S_f^\circ)_i + \Delta S = (S_f^\circ)_i + \int_{T_0}^T (C_p)_i/T dT = (S_f^\circ)_i + \int_{T_0}^T ((a/T)+b+cT+dT^2) dT$$

$$= (S_f^\circ)_i + a \ln(T/T_0) + b(T-T_0) + (c/2)(T-T_0)^2 + (d/3)(T-T_0)^3$$

Cálculo de la constante de equilibrio a 25°C.

Por las razones expuestas en la sección I se usarán preferentemente datos de tablas en lugar de los obtenidos por contribución de grupos.

$$\Delta H^\circ = -20.500 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_A^\circ = 0.0 \quad "$$

$$\Delta H_B^\circ = -94.052 \quad " \quad \Delta H_{\text{reacc}}^\circ = (6x(-94.052) + 4x(-57.798) - (2x(-20.500)))$$

$$\Delta H_R^\circ = -57.798 \quad " \quad \underline{\underline{= -377.252 \text{ cal/mol}}}$$

$$S_A^\circ = 67,700 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}$$

$$S_B^\circ = 49,003 \quad "$$

$$S_R^\circ = 51,061 \quad " \quad \Delta S_{\text{reacc}}^\circ = (6x51,061 + 4x45,106) - (2x67,770 + 7x49,003)$$

$$S_S^\circ = 45,106 \quad " \quad \underline{\underline{= 4,1145 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}}}$$

$$\text{Finalmente: } R \ln K_{25} = (-\Delta H_{\text{reacc}}^\circ/T) + \Delta S_{\text{reacc}}^\circ = 377.252/298,16 + 4,1145 = 1.269,38 \text{ cal/}^\circ\text{K mol.}$$

//..

$$K_{25} = \exp(1.269,38/1,98) = 10^{(1.269,38/1,98 \times 2,3)}$$

$$K_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = 10^{279}$$

Cálculo de la constante de equilibrio a 25°C, a partir de valores de energía libre extraídos de Perry "Handbook".

$$\Delta F^{\circ}_{\text{reacc}} = \sum n_{\text{productos}} \Delta F^{\circ}_{\text{productos}} - \sum n_{\text{reactivos}} \Delta F^{\circ}_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta F^{\circ}_{\text{reacc}} = 6x(-94.260) + 4x(-54.635) - 2x(-15.570) = -76.480 \text{ cal/mol}$$

$$R \ln K_{25} = -\Delta F^{\circ}/T = -(-76.480)/298,16 = 1.262,6 \text{ cal/}^{\circ}\text{K mol}$$

$$K_{25} = \exp(1.262,6/1,98) = 10^{(1.262,6/1,98 \times 2,3)}$$

$$K_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = 10^{277}$$

cálculo de la constante de equilibrio a 350°C

$$H_{\text{reacción}}^{350^\circ\text{C}} = \sum n_{\text{productos}} \Delta H_{\text{productos}}^{350^\circ\text{C}} - \sum n_{\text{reactivos}} \Delta H_{\text{reactivos}}^{350^\circ\text{C}}$$

$$\Delta H_I^{350^\circ\text{C}} = \Delta H_I^0 + a(T-T^0) + \frac{b}{2}(T-T^0)^2 + \frac{c}{3}(T-T^0)^3 + \frac{d}{4}(T-T^0)^4 \quad (^\circ)$$

$(\Delta T) = 325.0$
 $(\Delta T^2/2)10^{-3} = 52.81$
 $(\Delta T^3/3)10^{-6} = 11.44$
 $(\Delta T^4/4)10^{-9} = 2.79$

$$\Delta H_A^{350^\circ\text{C}} = -20.500 + 7.46 \times 325 + 35.91 \times 52.81 + (-11.72) \times 11.44 = \underline{-16.313 \text{ cal/mol}}$$

$$\Delta H_B^{350^\circ\text{C}} = 0.0 + 6.085 \times 325 + 3.631 \times 52.81 + (-1.71) \times 11.44 + 0.3133 \times 2.79 = \underline{2.162 \text{ cal/mol}}$$

$$\Delta H_R^{350^\circ\text{C}} = -94.052 + 5.316 \times 325 + 14.285 \times 52.81 + (-8.362) \times 11.44 + 1.784 \times 2.79 = \underline{91.663 \text{ cal/mol}}$$

$$\Delta H_S^{350^\circ\text{C}} = -57.798 + 7.7 \times 325 + 14.46 \times 52.81 + 2.52 \times 11.44 + (-0.859) \times 2.79 = \underline{55.273 \text{ cal/mol}}$$

$$\Delta H_{\text{reacc}}^{350^\circ\text{C}} = 6 \times (-91.663) + 4 \times (-55.273) - (2 \times (-16.313) + 7 \times 2.162) = \underline{-376.789 \text{ cal/mol}}$$

$$S_{\text{reacc}}^{350^\circ\text{C}} = \sum n_{\text{productos}} S_{\text{productos}}^{350^\circ\text{C}} - \sum n_{\text{reactivos}} S_{\text{reactivos}}^{350^\circ\text{C}}$$

$$S_I^{350^\circ\text{C}} = S_I^0 + a \ln(T/T^0) + b(T-T^0) + \frac{c}{2}(T-T^0)^2 + \frac{d}{3}(T-T^0)^3 \quad (^\circ)$$

$(\Delta T) = 325.0$
 $\ln(T/T^0) = 0.736$
 $(\Delta T^2/2)10^{-2} = 0.0528$
 $(\Delta T^3/3)10^{-9} = 0.11$

$$S_A^{350^\circ\text{C}} = 67.770 + 7.46 \times 0.736 + 35.91 \times 0.325 + (11.72) \times 0.0528 = \underline{84.23 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}}$$

$$S_B^{350^\circ\text{C}} = 49.003 + 6.085 \times 0.736 + 3.631 \times 0.325 + (-1.71) \times 0.0528 + 0.3133 \times 0.1144 = \underline{54.53 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}}$$

$$S_R^{350^\circ\text{C}} = 51.061 + 5.316 \times 0.736 + 3.631 \times 0.325 + (-8.362) \times 0.0528 + 1.784 \times 0.1144 = \underline{56.21 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}}$$

$$S_S^{350^\circ\text{C}} = 45.106 + 7.70 \times 0.736 + 14.285 \times 0.325 + 2.52 \times 0.0528 + (-0.859) \times 0.1144 = \underline{55.62 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}}$$

$$\Delta S_{\text{reacc}}^{350^\circ\text{C}} = (6 \times 56.21 + 4 \times 55.62) - (2 \times 84.23 + 7 \times 54.53) = \underline{7.90 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}}$$

//..

//.

$$R \ln K_{350^{\circ}\text{C}} = \left(- \frac{\Delta H_{\text{reacc}}^{350^{\circ}\text{C}}}{T} \right) + \Delta S_{\text{reacc}}^{350^{\circ}\text{C}} = 376.789/623,16 + 9,58 = 614,227 \text{ cal/}^{\circ}\text{K mol}$$

$$K_{350^{\circ}\text{C}} = \exp(614,227/1,98) = 10^{(614,227/1,98 \times 2,3)}$$

$$\underline{\underline{K_{350^{\circ}\text{C}} = 10^{135}}}$$

(°) para calcular $\Delta H_A^{350^{\circ}\text{C}}$ y $S_A^{350^{\circ}\text{C}}$ se usó la fórmula de tres coefic (a, b y c).

TABLA III.

valores a 25° C	ΔH_f°	ΔF_f°	ΔG_f°	a	b.10 ³	c.10 ⁶	d.10 ⁹
	(cal/mol)	(cal/mol)	(cal/°Kmol)	(mol °K)	(mol °K ²)	(mol °K ³)	(mol °K ⁴)
Acroleína(g)	-20.500 (°)	-15.570 (°)	67,770 (+)	7,46 (+)	35,91 (+)	-11,72 (+)	-----
Oxígeno	0.0	0.0	49,003	6,085	3,631	-1,71	0,3133
Anh. Carbon.	-94.052 (°)	-94.260 (°)	51,061	5,316	14,285	-3,362	1,784
Agua (g)	-57,798 (°)	-54.635 (°)	45,106	7,700	0,46	2,52	0,859

(+).- Calculados a partir de contribución de grupos.-

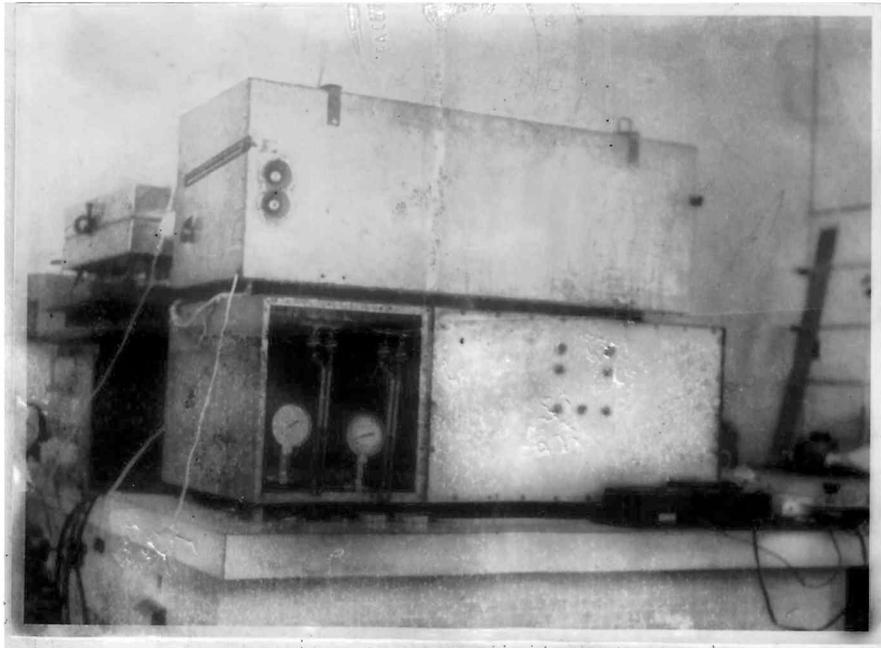
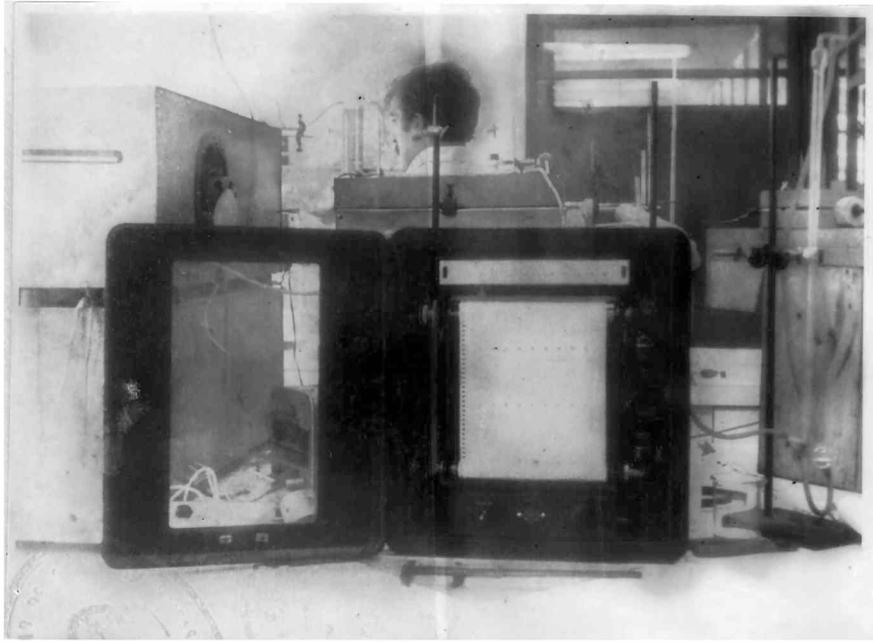
(°).- Datos extraídos de Perry, "Handbook, 4a. Edición" (12).

El resto de los valores se extrajeron de Hougén, Watson y Ragatz, "Chemical Process Principles".-

TABLA IV

Cálculo de parámetros termodinámicos, por contribución de grupos, para la molécula de acroleína:

	ΔH_f° kcal/mol	ΔS_f° cal/mol $^\circ$ K	a cal/ $^\circ$ Kmol	$b \cdot 10^3$ cal mol $^\circ$ K ²	$c \cdot 10^6$ cal mol $^\circ$ K ³
CH ₄	-17,89	44,50	3,79	16,62	-3,24
GRUPO BASE					
CH ₃ - CH ₃	- 2,50	10,35	-2,00	23,20	-5,12
SUST. PRIMARIA					
CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	- 4,75	10,00	0,49	22,04	-8,96
SUST. SECUNDARIA					
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	- 4,92	9,18	1,09	17,79	-6,47
SUST. SECUNDARIA					
CH ₃					
CH ₃ -CH ₂ -CH-CH ₃	- 6,33	7,15	-0,64	23,28	-9,97
SUST. SECUNDARIA					
CH ₂ =CH-CH-CH ₃	30,00	-0,21	1,12	-11,40	3,32
UNION 1=2					
CH ₂ =CH-COH	-12,90	-12,30	3,61	55,72	22,72
SUST. ALDEHIDICA					
CH ₂ =CH-COH	-19,29	68,67	7,46	35,91	-11,72
ACROLEINA					



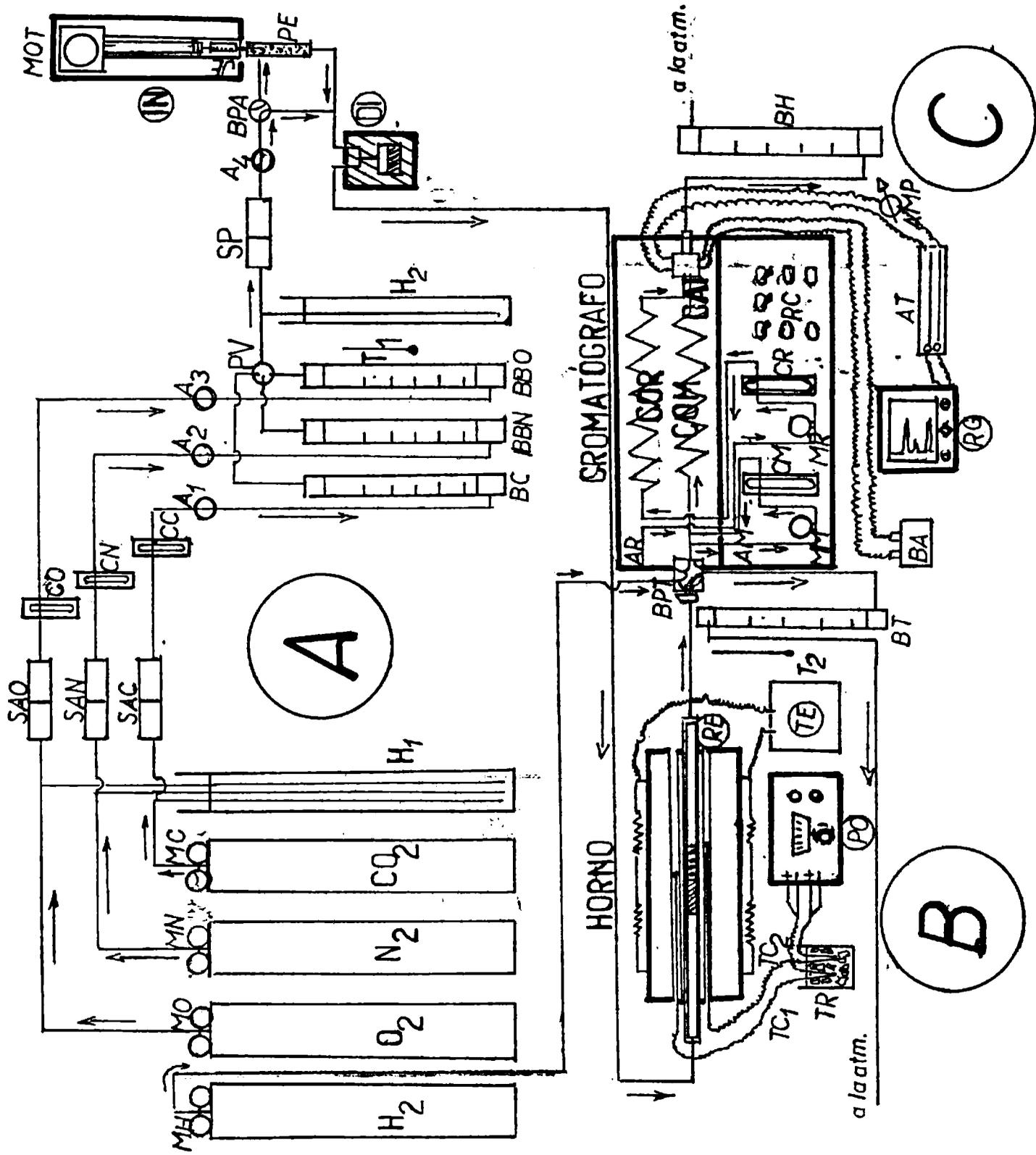


fig.2

APENDICE 2NOMENCLATURA

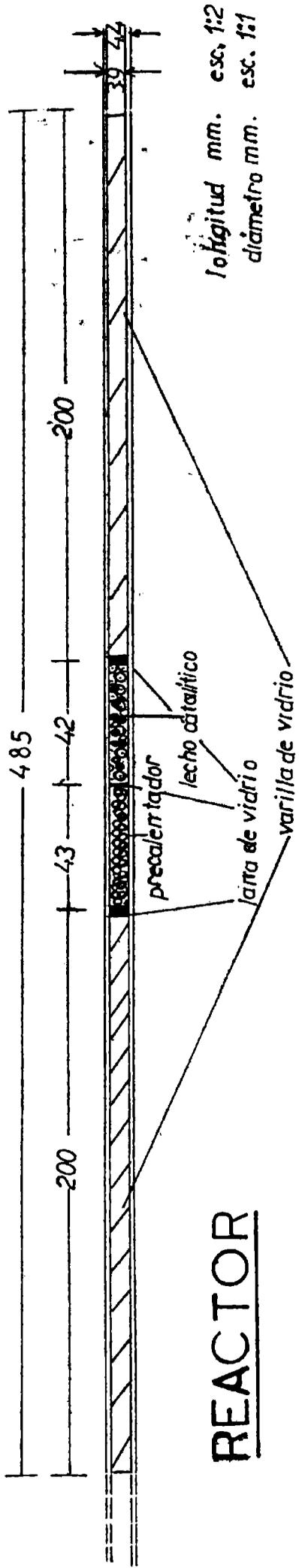
(FIG. 2)

A.- Alimentación de reactivos.

B.- Reacción.

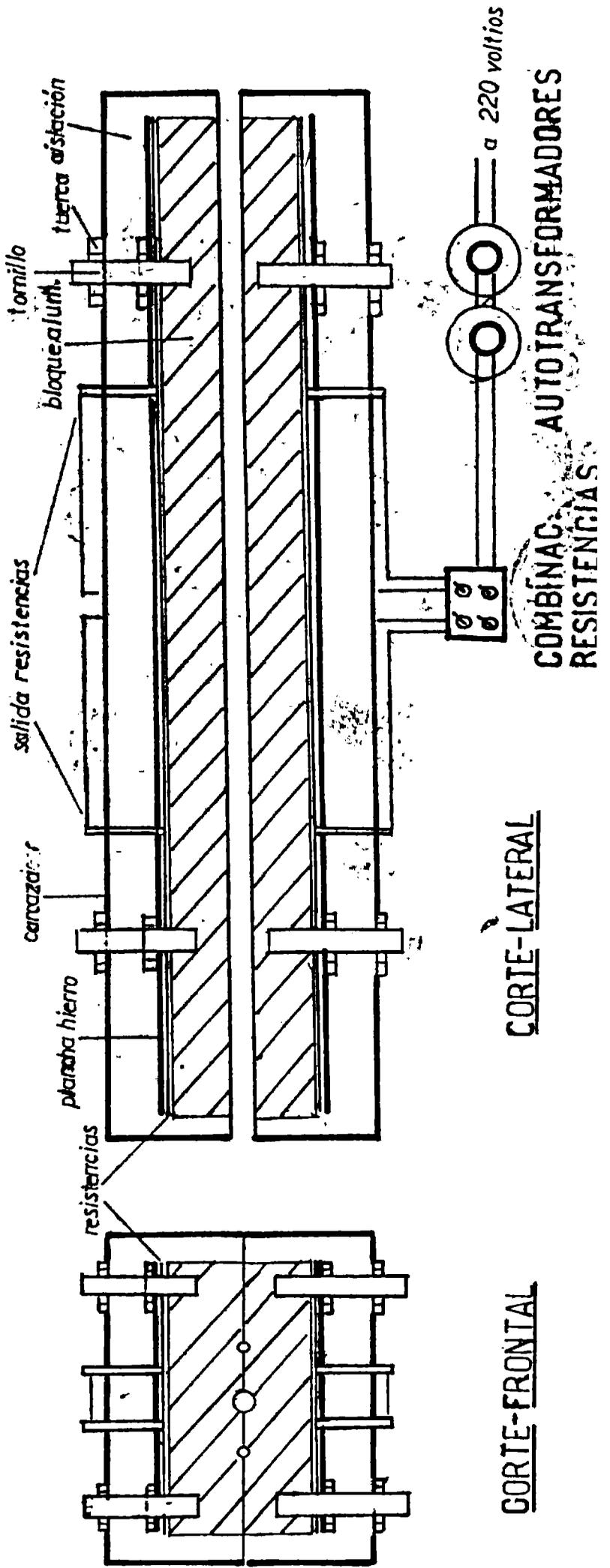
C.- Análisis de reactivos y productos.

A ₁ , A ₂ , A ₃ , A ₄ : Llaves de aguja	JE: jeringa
AM: llave columna muestra	MC: mano reductor CO ₂
AR: " " referencia	MH: " " H ₂
AT: atenuador señal del cat.	MM: manóm. col. muestra
BA: batería de 12 voltios.	MN: mano reductor N ₂
BC: caudal. burbuja CO ₂	MO: " " O ₂
BH: " " H ₂	MOT: motor 1 r.p.m.
BN: " " N ₂	MR: manóm. col. muestra
BO: " " O ₂	PE: pulmón y evaporador
BPA: by-pass (acroleína)	PO: potenciómetro
BPT: " " (toma-muestras)	PU: pulmón
BT: caudal. burbuja flujo total	RE: REACTOR
CAT: Caterómetro	RC: control resist. cromat.
CM: caudal. doble rama CO ₂	RG: REGISTRADOR POTENCIOM.
CM: " " " col. muestra	SAC: secador adsorbedor CO ₂
CN: " " " N ₂	SAN: " " N ₂
CO: " " " O ₂	SAO: " " O ₂
COM: columna muestra	SP: secador-pulmón
COR: " referencia	T ₁ , T ₂ : termómetros (0-40°C)
CR: caud. " "	TC ₁ , TC ₂ : termocuplas
DI: DIFUSOR	TE: tablero electrico
H ₁ : hidrostato	TR: temp. refer. (agua-hielo).
H ₂ : hidrostato	
IN: INYECTOR	



REACTOR

HORNO



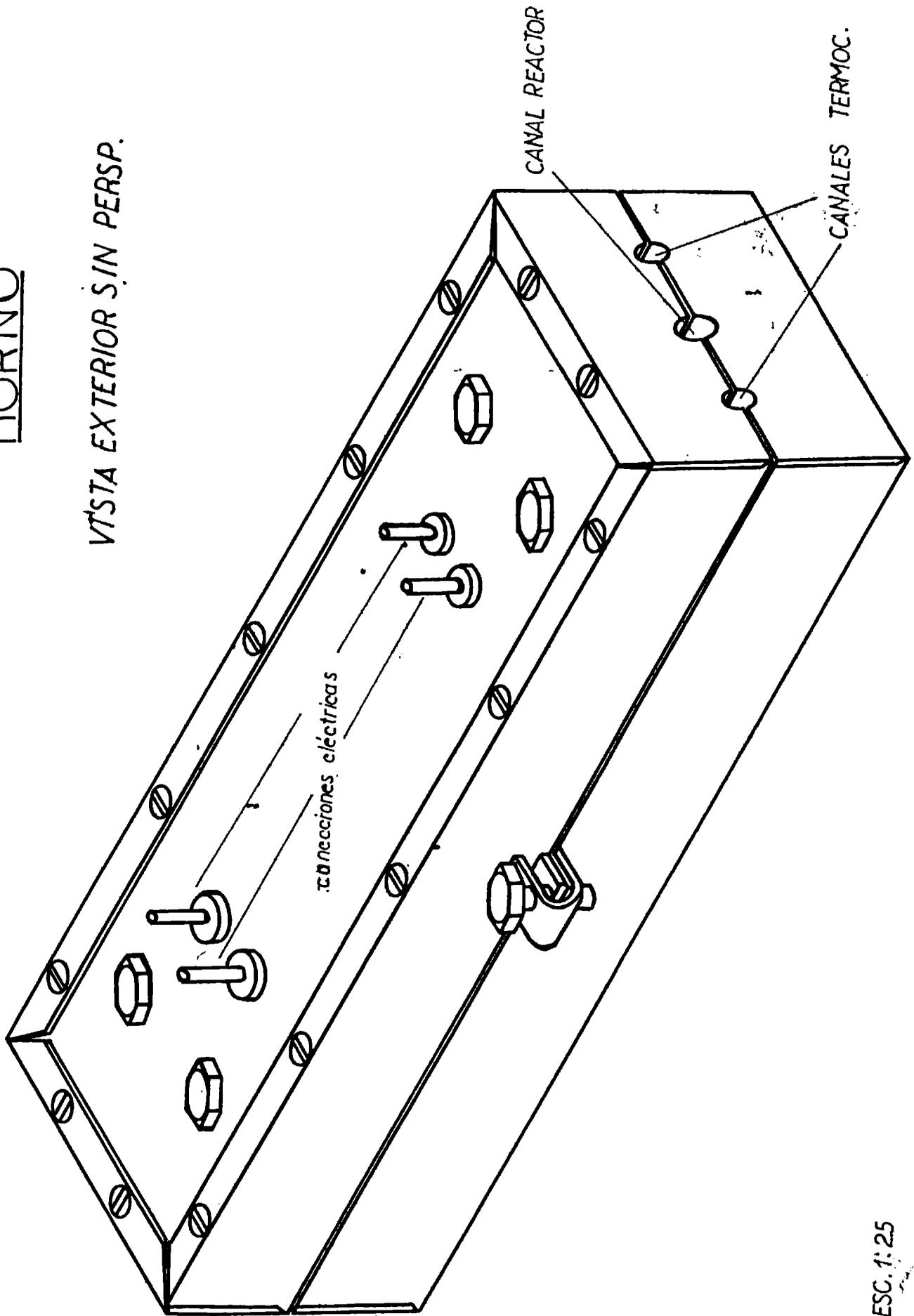
CORTE-FRONTAL

CORTE-LATERAL

fig.4

HORNO

VTSTA EXTERIOR SIN PERSP.

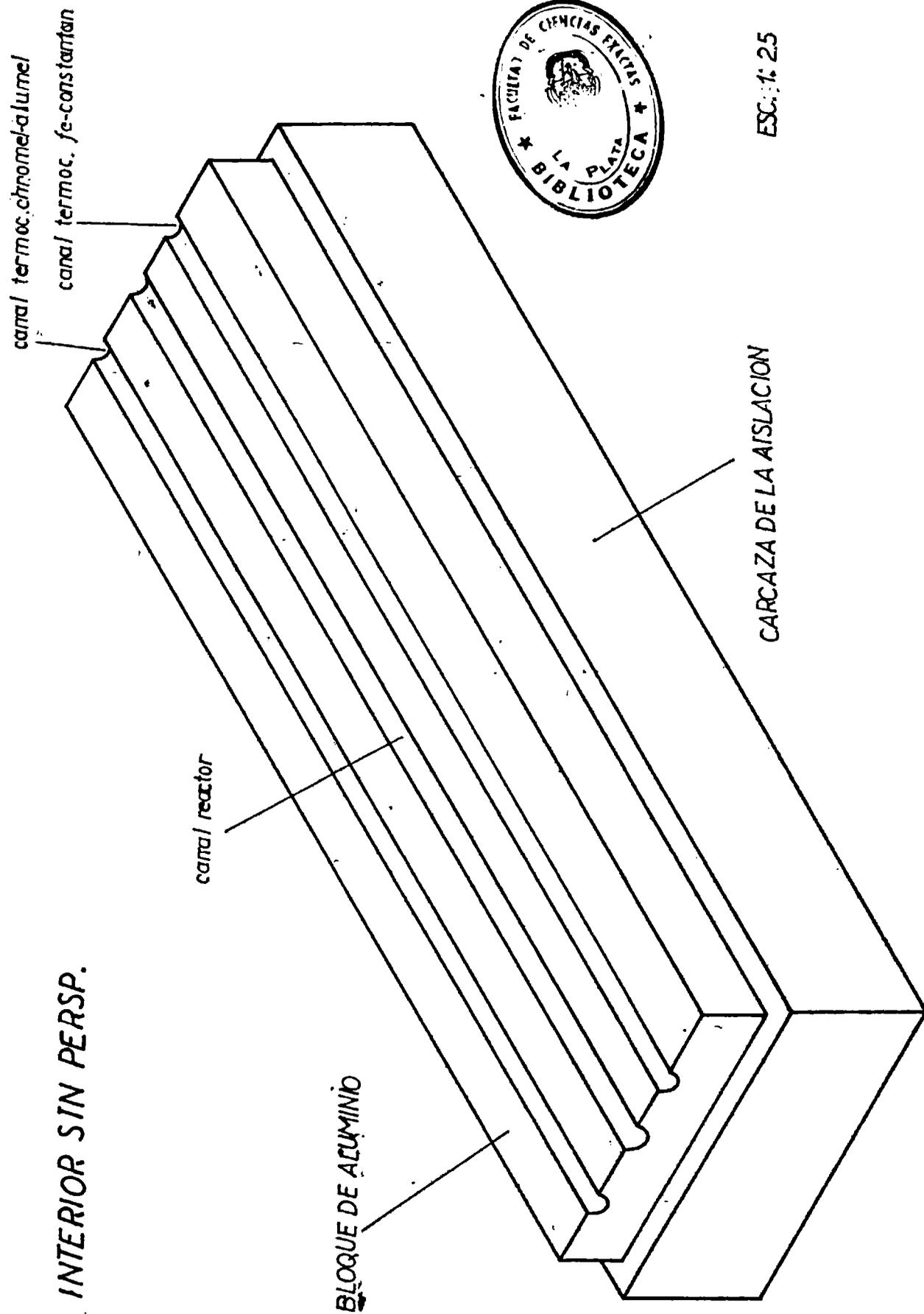


ESC. 1:25

fig. 5

HORNO

VISTA INTERIOR SIN PERSP.



ESC.: 1: 25

fig. 6

APENDICE 3

CONSIDERACIONES SOBRE REACTORES DIFERENCIALES

Como es habitual, previamente al diseño del reactor y las condiciones de operación del mismo se analizó el equipo más conveniente para las determinaciones cinéticas.

Se decidió por el uso de un reactor que operara en condiciones diferenciales para disminuir a un mínimo los errores en la determinación de la velocidad de reacción.

Los factores de mayor consideración son generalmente gradientes de concentración de reactivos, gradientes de temperatura y errores en el método de medida, especialmente este último cuando se trabaja a bajas conversiones.

El método de análisis y el equipo usado se detalla en la sección II.

gradientes de Concentración:

Se siguió las consideraciones desarrolladas por Gatterfield y Sherwood (16) y más adelante se expone el cálculo.

pero se hacía necesario un análisis específico del error introducido por el uso del método diferencial al manejar datos de velocidad de reacción obtenidos de reactores operados a conversión finita.

Se desarrolló (1) un método de evaluación del error aplicable a los modelos cinéticos. Se demuestra que aun para reacciones reversibles y para cinéticas del tipo Langmuir-Hinshelwood con elevados valores de constantes de adsorción de reactivos o productos el método diferencial puede usarse con elevadas conversiones, hasta un 15% para la mayoría de los casos.

gradientes de Temperatura:

La situación es similar al punto anterior y se expone a continuación el cálculo del gradiente de temperatura (2).

//..

//..

para tratar específicamente el error introducido al operar un reactor diferencial se desarrolló un método de evaluación del error sistemático porcentual debido fundamentalmente a gradientes radiales en el lecho.

De este modo se tuvo mayor certeza sobre el límite de conversión máxima que no introduciría errores.

Ambos trabajos demuestran que todas las corridas efectuadas en las experiencias no introducen errores considerables y el criterio de reactor diferencial fue correctamente aplicado.

Determinación de gradientes de temperatura y concentración en el lecho catalítico:

En los ensayos preliminares se hicieron corridas en condiciones extremas, para estimar el gradiente de concentración (baja presión parcial y conversión elevada de acroleína) bajo flujo de reactivos (Re).

Diámetro de partícula de catalizador(d_p)	:0,0425 cm
Superficie específica del (S _g)	:44,8 cm ² /gr
Masa del catalizador (m _c)	:0,133 gr
Radio del lecho catalítico(r)	:0,25 cm
Area transversal del lecho (ATL)	:0,20 cm ²
Porosidad del lecho(e)(estimada)	:0,40

Ensayo control difusional:

Flujo molar reactivos(FTE);	:0,172 mol/hr
Peso molecular medio de reactivos(\bar{M})	:30,7
Flujo másico de reactivos por unidad de área(G)	:7,33.10 ⁻³ gr/seg-cm ²
viscosidad media de los reactivos ($\bar{\mu}$)	:3,0.10 ⁻⁴ gr/cm-sec
Número de Reynolds(Re)	:1,04
Factor de transferencia de masa(J _d) (°)	:0,35
Difusividad (D _v) (°°)	:0,37 cm ² /seg
Densidad media de los reactivos(d)	:0,57 gr/lt
Número de Schmidt(Sc)	:1,42
Coefficiente de transf. de masa(k _g)	:1,783.10 ⁻⁴ mol/seg-cm ²
velocidad de reacción de la acroleína(-r _A) por unidad de area de catal.	:1,837.10 ⁻³ mol/cm ² -seg.
Gradiente relativo de presión de acroleína ($\Delta p/p$):	<u>2,37%</u>

Fórmulas usadas: $eJ_d = 0,357/Re^{0,359}$

$$Sc = \bar{\mu} / dD_v$$

$$J_d \cdot G$$

$$k_g = \frac{J_d \cdot G}{\rho_g \cdot M (Sc)^{2/3}}$$

//..

//..

Conclusión:

Del valor estimado del gradiente de acroleína (reactivo limitante) se infiere que si se mantienen condiciones de operación similares en la reacción estudiada no habrá control difusional.

(°) (17)

(°°) (16)

Determinación preliminar del gradiente de temperatura entre la partícula de catalizador y la corriente gaseosa,

En los ensayos preliminares se hicieron corridas para estimar el gradiente de temperatura en condiciones extremas (alta conversión y velocidad de reacción y bajo Re).

(Idénticas características de catalizador, lecho y flujo, que en la estimación de control difusional).

Temperatura de reacción (Tr)	: 646,0 °K
Conversión relativa de acroleína (x _A)	: 0,42
Conductividad térmica del gas (k) (°)	: 1,14 · 10 ⁻⁴ cal/seg-cm°K
Difusividad (D _V) (°°)	: 0,37 cm ² /seg
variación de entalpía de la reacción (ΔHr)	: -377,0 kcal/mol acrol.
Gradiente de conc. de acrol. (c)	: 1,23 · 10 ⁻⁶ mol/cc
" " temperatura (Δt);	: <u>1,54 °C</u>

Conclusión:

Se deduce de la estimación que para evitar errores en la medida de la temperatura real de la reacción, para condiciones fluidodinámicas similares a las usadas en este cálculo, se estima conveniente trabajar a menor conversión.

Experimentalmente se diluyó el catalizador con vidrio de igual tamaño para evitar gradientes de temperatura.

Fórmula usada para la estimación del Δt

(°) (12)
(°°) (16)

$$\frac{(t_s - t_g)}{c} = \frac{(-\Delta H_r) \cdot D_v \cdot \Delta C/k}{c}$$

CATALIZADOR

El catalizador usado estaba originariamente compuesto (antes de la reacción) de un depósito de OCu sobre carborundum.

Técnica de preparación:

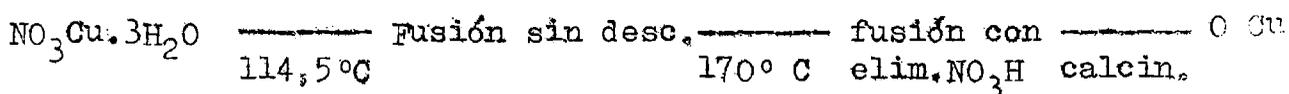
Se tamizó, seleccionando las partículas de C si de malla 32-42 Tyler (0,50-0,35 mm).

Se trató el carborundum con ácido clorhídrico aproximadamente 10N (24 horas) y se lavó tres veces con agua, el último lavado con agua destilada, comprobando ausencia de ácido en el agua de lavado.

A continuación se pesaron 71,21 gr de partículas y se agregaron 23,5 ml de una solución que contenía 137,9 gr de $NO_3Cu \cdot 3H_2O$ por litro de solución; equivalentes a 1,076 gr de OCu . Se estimó previamente el volumen de solución apropiado para cubrir totalmente el lecho sin que se produzcan depósitos sobre las paredes del recipiente.

Se evaporó lentamente en estufa con circulación moderada de aire a $110^\circ C$ (a $114,5^\circ C$ funde el $NO_3Cu \cdot 3H_2O$ sin descomposición) durante cuatro horas. Finalmente se calcinó a $500^\circ C$ durante cuatro horas.

Reacciones:



De esta manera se obtuvo un catalizador con 1,26% p/p, porcentaje aconsejado por la bibliografía (4).

El "batch" de catalizador fue cuarteado y se extrajo la masa estimada para el reactor.-
Masa catalizador para todas las corridas: 0,133 gr.-

APENDICE N° 4

A.- Objeto de la Regresión Lineal Múltiple.

B.- Programa de Computación.

C.- Ejemplo.

A.- Objeto de la Regresión Lineal Múltiple:

Luego de medirse la velocidad de reacción en distintos niveles de concentración de reactivos y productos y de temperatura es necesario establecer una correlación matemática que interprete, en los rangos elegidos, la influencia de las concentraciones (variables independientes) sobre la velocidad de reacción (variable dependiente) a una determinada temperatura.

Se postularon veintidos mecanismos probables (veintidos correlaciones) y se eligió de entre ellos la que introducía estadísticamente menor desviación o sea un mejor ajuste de los valores obtenidos experimentalmente a la función calculada mediante la regresión.

Las correlaciones eran del tipo: $y = k + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_nx_n$, en donde "y" es la variable dependiente, "k" es la intercepción u ordenada al origen cuando $a_1, \dots, a_2, \dots, y a_n$ valen cero, $x_1, x_2, \dots, y x_n$ son las variables independientes y $a_1, a_2, \dots, y a_n$ son términos constantes.

para efectuar el cálculo se debió linealizar las ecuaciones de los modelos de Houghen y Watson (14); ver sección C.+ de este apéndice.

B.- Programa de Computación:

El programa de computación utilizado para efectuar la regresión se diseñó especialmente para este trabajo.

Está dimensionado para trabajar hasta con $M \times N = 6.000$ (M; número de variables y N: número de observaciones), ej: 50 variables y 60 observaciones de cada variable. (Si la capacidad del computador es de 100 kbytes aprox. Univ. de Chile). En nuestro caso se tomaron cinco variables y veinte observaciones. //..

//..

DIAGRAMA DE FLUJO
PROGRAMA

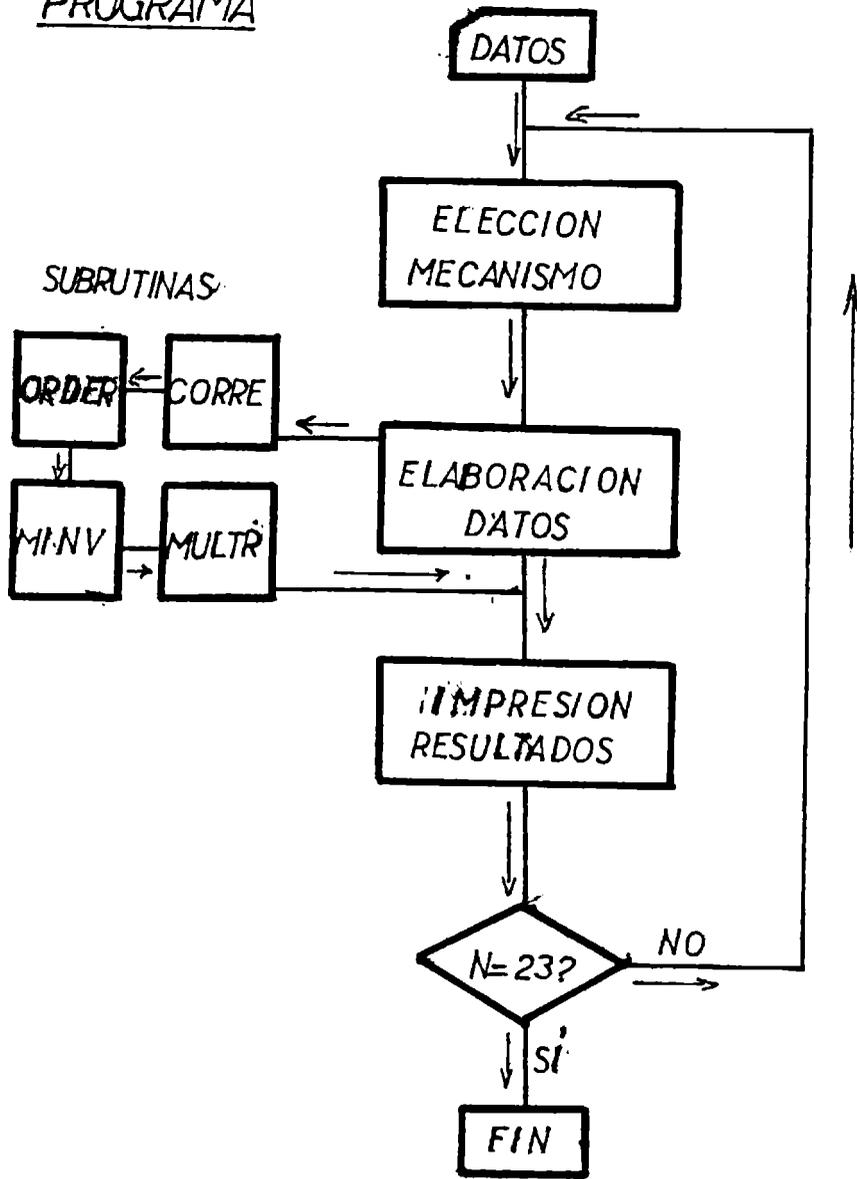


fig.7

El tiempo de procesamiento de los veintidos mecanismos fue de 51.55.70. Se trabajó con doble precisión lo cual asegura el doble de cifras significativas que los procesamientos en simple precisión de solo seis dígitos significativos.

B. PROGRAMA DE COMPUTACION

El proceso se compone de los siguientes elementos:

B1. Datos

B2. Subprograma principal

B3. Cuatro subrutinas del S.S.P.(Scientific subroutine package) de I.B.M., que se denominan CORRE, MINV, ORDER y MULTR. (15).

B₁.- Datos:

Los datos alimentados en tarjetas de ochenta columnas contenían los valores de concentraciones de reactivos y productos, de la velocidad de reacción y de la temperatura. Cada una de las veinte tarjetas contenía los datos de una experiencia (seis datos).

B₂.- Subprograma principal:

El subprograma principal fué diseñado con los siguientes propósitos:

- a) Leer las tarjetas de datos.
- b) Elegir un mecanismo, entregarle los datos necesarios y determinarle la variable dependiente y las independientes. Las variables las entrega en forma de matriz lineal siendo la última la variable dependiente. ($x_{1,1}, x_{1,2}, \dots, x_{1,20}, x_{2,1}, x_{2,2}, \dots, x_{2,20}, \dots, x_{6,1}, \dots, x_{5,2}, \dots, x_{5,20}, y_1, y_2, \dots, y_{20}$).
- c) Llamar a las subrutinas para que calculen los estadígrafos correspondientes a la correlación del mecanismo elegido.
- d) Imprimir los resultados.
- e) volver al punto b).

B₃.- subrutinas

El objetivo de las mismas es calcular en base a la matriz de datos generada en el punto b) del ítem B₂.- subprograma principal, los estadígrafos siguientes:

- a. variables independientes (x)
- a₁ Medias.
- a₂ Desviaciones staidar.

//..

//..

a₃ Correl. simple, x vs. y (linealidad).

a₄ Coeficientes de la regresión.

a₅ Error standard de los coeficientes de la regresión.

a₆ Valor de "t" (test de Student).

b. variable dependiente (y)

b₁ Media.

b₂ Desviación standard.

c. De la Regresión Múltiple

c₁ valor de la ordenada cuando las variables independientes valen .
cero (Intercepto).

c₂ Coeficiente de correlación múltiple.

c₃ Error standard de estimación del coeficiente de correlación múltiple.

c₄ Análisis de varianza para la regresión múltiple (test "F").

//..

C.- Ejemplo:

Tomemos por ejemplo el mecanismo n° 11 (ver APENDICE N° 4 y 5).

La ecuación que interpreta el control por reacción química, estando A (acroleína) adsorbida y B (oxígeno) atómicamente adsorbido según el modelo de Houghen y Watson:

$$ec.(I) \quad Vr = k \frac{C_A C_B}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)^{\frac{1}{2}}}$$

C: concentración
A: acroleína

Luego de linealizar la ec.(I) se transforma en:

B: oxígeno
K_i:cte, ads. de i

$$ec.(II) \quad Vr_{11} = (C_A C_B / Vr)^{1/3} = K' + b_A C_A + b_B C_B^{\frac{1}{2}}$$

en donde queda definida la nueva variable dependiente Vr₁₁.

En la ecuación (II) se desea calcular mediante una regresión lineal múltiple los valores de: K', b_A y b_B.

El cálculo se efectúa mediante el programa de computación y se obtienen los siguientes resultados:

$$K' = 0,0206$$

$$b_A = 3,390$$

$$b_B = 76,500$$

De estos valores se puede deducir que:

$$K_A = b_A / K' = 3.390 / 0,0206 = 164.500$$

$$K_B = b_B / K' = 76.500 / 0,0206 = 3,71 \cdot 10^6$$

$$K = 1 / K' = 1 / 0,0206 = 40,85$$

Es fundamental evaluar el significado estadístico de estos valores para lo cual se debe conocer:

A.- De las variables independientes:

Desviación típica de la media:

$$S_C = 0,496 \cdot 10^{-4}$$

$$S_C = 0,203 \cdot 10^{-5}$$

Correlación simple o linealidad:

$$r_{2,13} = 0,685$$

$$r_{1,23} = 0,622$$

1: C_A
2: C_B
3: Vr₁₁

//..

Error típico del coeficiente de regresión:

$$E_{b1} = 0,44 \cdot 10^3$$

$$E_{b2} = 0,108 \cdot 10^5$$

valor del test "t" o incertidumbre del coeficiente de regresión:

$$t_{b1} = 7,69$$

$$t_{b2} = 7,10$$

B.- De la variable dependiente:

Desviación típica de la media:

$$S_3 = 0,223$$

Correlación múltiple:

$$R = 0,978$$

C. De la regresión:

Efecto en la varianza de las variables consideradas:

$$\text{test } F = 49,87$$

La comparación de estos valores con los obtenidos en los demás mecanismos indicará el mecanismo estadísticamente más probable.

APENDICE N° 5

Selección del Mecanismo

Con los datos de la TABLA N° V se procesó el programa con funciones del tipo $v_r = f(C_A, C_B, C_S)$ no incluyendo C_R porque experimentalmente se comprobó que no tenía influencia.

Se observó en la determinación de la influencia de la concentración de oxígeno sobre la velocidad de reacción (ver FIGURA N° 9) que a partir de $C_B = 0,3$ $v_r \neq f'(C_B)$, por lo que se procesaron solo las corridas en donde C_B es menor de 0,3.

En la DISCUSION figuran los estadígrafos de cada uno de los mecanismos procesados. No están incluidos los mecanismos: 1, por ser una correlación de potencias para el cálculo posterior de la energía de activación; 4,9, 13,17 y 21 por tratarse de distintos casos de control por desorción de anhídrido carbónico, descartado experimentalmente.

Los mejores ajustes corresponden a los mecanismos 2,5,6, 7,8,10 y 11.

De ellos se aprecia, analizando los valores de R, S, t y F , que el mecanismo N° 11 da el mejor ajuste estadístico, aunque el coeficiente de regresión b_S es negativo lo que es físicamente imposible.

pero si se analiza el valor medio de C_S (ver TABLA N° VII) se observa que es del orden de 10^{-5} , por lo tanto el producto $b_S \cdot C_S$ se hace despreciable frente a los demás sumandos de la ecuación.

Considerando lo anterior se procesó una función del tipo $v_r = f(C_A, C_S)$ y los mejores ajustes estadísticos y físicamente reales lo dan los mecanismos: 2,3,11 y 23; siendo nuevamente el N° 11 el mejor (ver DISCUSION DE RESULTADOS).

por lo tanto se concluye que el control se produce por reacción superficial estando la acroleína adsorbida y el oxígeno atómicamente adsorbido.

//..

TABLA V

MEC.	ORDENADA ORIGEN K'	COEFIC. CORR.MUL. R.	ERROR TIP. VAR.DEP. 5%	TEST F
2	$1,5 \cdot 10^4$	0,999	19,45	1.927
3	$2,3 \cdot 10^3$	0,497	41,3	0,82
5	$7,7 \cdot 10^4$	0,999	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$-5,3 \cdot 10^6$
6	0,58	1,0	$1,97 \cdot 10^{-2}$	$-4,9 \cdot 10^6$
7	69	1,0	$2,93 \cdot 10^{-2}$	$-1,6 \cdot 10^6$
8	$-4,8 \cdot 10^4$	1,0	10^{-1}	$-3,8 \cdot 10^5$
10	$1,8 \cdot 10^5$	1,0	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$-4,4 \cdot 10^6$
11	0,79	1,0	$1,42 \cdot 10^{-3}$	$-4,5 \cdot 10^8$
12	$2,0 \cdot 10^4$	0,93	18,1	38,6
14	$-2,0 \cdot 10^3$	0,996	8,6	28,4
15	2,24	0,691	22,0	2,28
16	151,6	0,90	10,7	26,4
18	$4,95 \cdot 10^4$	0,996	8,5	291
19	2,54	0,69	24,3	2,3
20	1,106	0,43	39,2	1,4
22	$-3,8 \cdot 10^4$	0,99	11	165
23	1,17	0,996	3	311

TABLA V BIS

MEC.	COEFIC. REGR. b_A	t_{b_A}	COEFIC. REGR. b_B	t_{b_B}	COEFIC. REGR. b_S	$-t_{b_S}$
2	$2,54 \cdot 10^7$	22,66	$-9,9 \cdot 10^8$	-59,36	---	---
3	$-3,22 \cdot 10^5$	-0,62	$-7,3 \cdot 10^7$	-1,07	---	---
5	$-2,05 \cdot 10^8$	373,7	$-5,21 \cdot 10^7$	-488,9	$6,59 \cdot 10^6$	2.016
6	$5,1 \cdot 10^3$	2.766	$1,5 \cdot 10^2$	341	$-5,94 \cdot 10^4$	-1.001
7	$4,4 \cdot 10^5$	231	$7,4 \cdot 10^4$	142	$-1,24 \cdot 10^7$	-257
8	$8,8 \cdot 10^{10}$	922	$9,6 \cdot 10^5$	888	$-6,2 \cdot 10^8$	-1.013
10	$2,0 \cdot 10^8$	-337	$-4,6 \cdot 10^6$	-446	$6,5 \cdot 10^6$	1.934
11	$3,4 \cdot 10^3$	27.339	$2,13 \cdot 10^4$	2.845	$-3,7 \cdot 10^4$	-8.038
12	---	---	---	---	0,96	-622
14	---	---	$2,50 \cdot 10^7$	-1,92	$5,7 \cdot 10^6$	14,55
15	---	---	-35	-0,07	$-7,6 \cdot 10^3$	-1,04
16	---	---	---	---	$-5,3 \cdot 10^6$	-514
18	---	---	$-2,3 \cdot 10^6$	-1,96	$5,7 \cdot 10^6$	15,42
19	---	---	-6,8	-0,14	$-8,0 \cdot 10^4$	-1,17
20	---	---	---	---	$-3,5 \cdot 10^7$	-1,18
22	$-2,5 \cdot 10^7$	-0,28	---	---	$5,1 \cdot 10^6$	17,6
23	$5,0 \cdot 10^3$	17,99	---	---	-6,9	-18,6

//.

AJUSTE DE LOS COEFICIENTES para todo el rango de C_B .

Análisis para el mecanismo seleccionado N° 11:

$$(C_A C_B / V_r)^{1/3} = K + b_A C_A + b_B C_B + b_S C_S$$

COEFICIENTE	ERROR TIPICO	TEST "T"
$b_A = 3,35 \cdot 10^3$	0,123	27.339 (mayor 99,5%)
$b_B = 2,13 \cdot 10^4$	7,49	2.845 (" ")
$b_S = 63,7 \cdot 10^4$	4,58	-8.038 (" ")

$$t = (b-u)/s \cdot (n-k)^{1/2}$$

de donde:

$$u = b \pm st / (n-k)$$

b: valor promedio del coefic.

u: " real " "

s: error típico " "

n-k: grados de libertad

De la tabla del test student's (20), para n-k=3 corresponde para $t_{99,5\%}$ un valor de 5,84; por lo que se pueden asegurar los valores de los coeficientes con una certidumbre mayor de 99,5%.

Finalmente el rango de los valores calculados para cada coeficiente estarán dentro de las siguientes cotas.

$$\begin{aligned} b_A &= 3,35 \cdot 10^3 \pm 0,412 &= 3.350 \pm 0,4 \\ b_B &= 2,13 \cdot 10^4 \pm 25,5 &= 21.300 \pm 25,5 \\ b_S &= 3,68 \cdot 10^4 \pm 15,9 &= 36.800 \pm 15,9 \end{aligned}$$

APENDICE 6

CORRIDAS: 339 - 342

PRESION ATMOSFERICA (ATM)	0.94066
PERDIDA DE CARGA LECHO (ATM)	0.12026
PRESION TOTAL ENTRADA (ATM)	1.06092
FLUJO TOTAL SALIDA (MOL/HR)	0.16783
FLUJO TOTAL ENTRADA (MOL/HR)	0.16773
FLUJO ACROLEINA ENTRADA (MOL/HR)	0.00316
FLUJO ACROLEINA SALIDA (MOL/HR)	0.00294
FLUJO OXIGENO ENTRADA (MOL/HR)	0.16457
FLUJO OXIGENO SALIDA (MOL/HR)	0.16381
FLUJO NITROGENO ENTRADA (MOL/HR)	0.0
FLUJO NITROGENO SALIDA (MOL/HR)	0.0
FLUJO A. CARBON. ENTRADA (MOL/HR)	0.0
FLUJO A. CARBON. SALIDA (MOL/HR)	0.00065
FLUJO AGUA ENTRADA (MOL/HR)	0.0
FLUJO AGUA SALIDA (MOL/HR)	0.00044
FRACCION MOLAR A. CARBON SALIDA (%)	0.38954
TEMPERATURA DE REACCION (CELCIUS)	349.50
PRESION PARCIAL MEDIA DE ACROLEINA (ATM)	0.018221
PRESION PARCIAL MEDIA DE OXIGENO (ATM)	0.979514
PRESION PARCIAL MEDIA DE A. CARBON (ATM)	0.001832
PRESION PARCIAL MEDIA DE AGUA (ATM)	0.001221
PRESION PARCIAL MEDIA DE NITROGENO (ATM)	0.0
PRESION TOTAL MEDIA (ATM)	1.000789
CONVERSION RELATIVA ACROLEINA % (ADIM.)	6.902843
VELOCIDAD REACCION 1.000.000 (MOLES ACROLEINA/GR. CATAL. -SEG.)	0.454470

JORREDAS: 361 364

PRESION ATMOSFERICA (ATM)	0.94066
PERDIDA DE CARGA LECHO (ATM)	0.12737
PRESION TOTAL ENTRADA (ATM)	1.06803
FLUJO TOTAL SALIDA (MOL/HR)	0.24980
FLUJO TOTAL ENTRADA (MOL/HR)	0.24977
FLUJO ACROLEINA ENTRADA (MOL/HR)	: 0.00263
FLUJO ACROLEINA SALIDA (MOL/HR)	0.00257
FLUJO OXIGENO ENTRADA (MOL/HR)	0.24715
FLUJO OXIGENO SALIDA (MOL/HR)	: 0.24695
FLUJO NITROGENO ENTRADA (MOL/HR)	0.0
FLUJO NITROGENO SALIDA (MOL/HR)	0.0
FLUJO A. CARBON ENTRADA (MOL/HR)	0.0
FLUJO A. CARBON SALIDA (MOL/HR)	0.00017
FLUJO AGUA ENTRADA (MOL/HR)	0.0
FLUJO AGUA SALIDA (MOL/HR)	0.00011
FRACCION MOLAR A. CARBON SALIDA (%)	0.06801
TEMPERATURA DE REACCION (CELCIUS)	350.20
PRESION PARCIAL MEDIA DE ACROLEINA (ATM)	0.010450
PRESION PARCIAL MEDIA DE OXIGENO (ATM)	0.993358
PRESION PARCIAL MEDIA DE A. CARBON (ATM)	0.000320
PRESION PARCIAL MEDIA DE AGUA (ATM)	: 0.000213
PRESION PARCIAL MEDIA DE NITROGENO (ATM)	0.0
PRESION TOTAL MEDIA (ATM)	1.004341
CONVERSION RELATIVA ACROLEINA % (ADIM.)	2.156855
VELOCIDAD REACCION x 1.000.000 (MOLES ACROLEINA (GR. CATAL. - SEG))	0.118095

CORRIDAS: 374 - 377

PRESION ATMOSFERICA (ATM)	0.94105
PERDIDA DE CARGA LECHO (ATM)	0.12803
PRESION TOTAL ENTRADA (ATM)	1.06908
FLUJO TOTAL SALIDA (MOL/HR)	0.27179
FLUJO TOTAL ENTRADA (MOL/HR)	0.27173
FLUJO ACROLEINA ENTRADA (MOL/HR)	0.00275
FLUJO ACROLEINA SALIDA (MOL/HR)	0.00264
FLUJO OXIGENO ENTRADA (MOL/HR)	0.03907
FLUJO OXIGENO SALIDA (MOL/HR)	0.03869
FLUJO NITROGENO ENTRADA (MOL/HR)	0.22992
FLUJO NITROGENO SALIDA (MOL/HR)	0.22992
FLUJO A. CARBON ENTRADA (MOL/HR)	0.0
FLUJO A. CARBON SALIDA (MOL/HR)	0.00033
FLUJO AGUA ENTRADA (MOL/HR)	0.0
FLUJO AGUA SALIDA (MOL/HR)	0.00022
FRACCION MOLAR A. CARBON SALIDA (%)	0.12067
TEMPERATURA DE REACCION (CELCIUS)	350.70
PRESION PARCIAL MEDIA DE ACROLEINA (ATM)	0.009963
PRESION PARCIAL MEDIA DE OXIGENO (ATM)	0.143835
PRESION PARCIAL MEDIA DE A. CARBON (ATM)	0.000568
PRESION PARCIAL MEDIA DE AGUA (ATM)	0.000379
PRESION PARCIAL MEDIA DE NITROGENO (ATM)	0.850321
PRESION TOTAL MEDIA (ATM)	1.005065
CONVERSION RELATIVA ACROLEINA % (ADIM.)	3.982450
VELOCIDAD REACCION x 1.000.000 (MOLES ACROLEINA/GR.CATAL.-SEG.)	0.227978

CORRIENTES: 388 291

PRESION ATMOSFERICA (ATM)	:0.94105
PRESION DE CARGA LECHO (ATM)	:0.10750
PRESION TOTAL ENTRADA (ATM)	:1.04855
FLUJO TOTAL SALIDA (MOL/HR)	:0.20751
FLUJO TOTAL ENTRADA (MOL/HR)	:0.20744
FLUJO ACROLEINA ENTRADA (MOL/HR)	:0.00265
FLUJO ACROLEINA SALIDA (MOL/HR)	:0.00251
FLUJO OXIGENO ENTRADA (MOL/HR)	:0.02714
FLUJO OXIGENO SALIDA (MOL/HR)	:0.02664
FLUJO NITROGENO ENTRADA (MOL/HR)	:0.17765
FLUJO NITROGENO SALIDA (MOL/HR)	:0.17765
FLUJO A. CARBON ENTRADA (MOL/HR)	:0.0
FLUJO A. CARBON SALIDA (MOL/HR)	:0.00043
FLUJO AGUA ENTRADA (MOL/HR)	:0.0
FLUJO AGUA SALIDA (MOL/HR)	:0.00028
FRACCION MOLAL A. CARBON SALIDA (%)	:0.20587
TEMPERATURA DE REACCION (CELCIUS)	:347.00
PRESION PARCIAL MEDIA DE ACROLEINA (ATM)	:0.012386
PRESION PARCIAL MEDIA DE OXIGENO (ATM)	:0.129001
PRESION PARCIAL MEDIA DE A. CARBON (ATM)	:0.000969
PRESION PARCIAL MEDIA DE AGUA (ATM)	:0.000646
PRESION PARCIAL MEDIA DE NITROGENO (ATM)	:0.851800
PRESION TOTAL MEDIA (ATM)	:0.994802
CONVERSION RELATIVA ACROLEINA % (ADIM.)	:5.372501
VELOCIDAD REACCION x 1.000.000 (MOLES ACROLEINA/GR.CATAL.--SEG.)	:0.296961

CORRIDAS: 406 - 410

PRESION ATMOSFERICA (ATM)	0.94158
PERDIDA DE CARGA LECHO (ATM)	0.12145
PRESION TOTAL ENTRADA (ATM)	1.06303
FLUJO TOTAL SALIDA (MOL/HR)	0.31732
FLUJO TOTAL ENTRADA (MOL/HR)	0.31729
FLUJO ACROLEINA ENTRADA (MOL/HR)	0.00218
FLUJO ACROLEINA SALIDA (MOL/HR)	0.00212
FLUJO OXIGENO ENTRADA (MOL/HR)	0.17572
FLUJO OXIGENO SALIDA (MOL/HR)	0.17550
FLUJO NITROGENO ENTRADA (MOL/HR)	0.13940
FLUJO NITROGENO SALIDA (MOL/HR)	0.13940
FLUJO A. CARBON ENTRADA (MOL/HR)	0.0
FLUJO A. CARBON SALIDA (MOL/HR)	0.00018
FLUJO AGUA ENTRADA (MOL/HR)	0.0
FLUJO AGUA SALIDA (MOL/HR)	0.00012
FRACCION MOLAR A. CARBON SALIDA (%)	0.05791
TEMPERATURA DE REACCION (CELCIUS)	350.10
PRESION PARCIAL MEDIA DE ACROLEINA (ATM)	0.006794
PRESION PARCIAL MEDIA DE OXIGENO (ATM)	0.554728
PRESION PARCIAL MEDIA DE A. CARBON (ATM)	0.000273
PRESION PARCIAL MEDIA DE AGUA (ATM):	0.000182
PRESION PARCIAL MEDIA DE NITROGENO (ATM):	0.440325
PRESION TOTAL MEDIA (ATM)	1.002301
CONVERSION RELATIVA ACROLEINA % (ADIM.)	2.810191
VELOCIDAD REACCION x 1.000.000 (MOLES ACROLEINA/GR. CATAL.-SEG.)	0.127735

CORRIDAS: 417 - 420

PRESION ATMOSFERICA (ATM)	0.94250
PERDIDA DE CARGA LECHO (ATM)	0.12671
PRESION TOTAL ENTRADA (ATM)	1.06921
FLUJO TOTAL SALIDA (MOL/HR)	0.34060
FLUJO TOTAL ENTRADA (MOL/HR)	0.34047
FLUJO ACROLEINA ENTRADA (MOL/HR)	0.00236
FLUJO ACROLEINA SALIDA (MOL/HR)	0.00209
FLUJO OXIGENO ENTRADA (MOL/HR)	0.03840
FLUJO OXIGENO SALIDA (MOL/HR)	0.03748
FLUJO NITROGENO ENTRADA (MOL/HR)	0.29972
FLUJO NITROGENO SALIDA (MOL/HR)	0.29972
FLUJO A. CARBON ENTRADA (MOL/HR)	0.0
FLUJO A. CARBON SALIDA (MOL/HR)	0.00079
FLUJO AGUA ENTRADA (MOL/HR)	0.0
FLUJO AGUA SALIDA (MOL/HR)	0.00052
FRACCION MOLAR A. CARBON SALIDA (%)	0.23080
TEMPERATURA DE REACCION (CELCIUS)	350.00
PRESION PARCIAL MEDIA DE ACROLEINA (ATM)	0.006597
PRESION PARCIAL MEDIA DE OXIGENO (ATM)	0.112148
PRESION PARCIAL MEDIA DE A. CARBON (ATM)	0.001088
PRESION PARCIAL MEDIA DE AGUA (ATM)	0.000725
PRESION PARCIAL MEDIA DE NITROGENO (ATM)	0.885297
PRESION TOTAL MEDIA (ATM)	1.005855
CONVERSION RELATIVA ACROLEINA % (ADIM.)	11.121225
VELOCIDAD REACCION x 1.000.000 (MOLES ACROLEINA/GR. CATAL.- SEG.)	0.546461

CORRIDAS: 422 - 427

PRESION ATMOSFERICA (ATM)	:0.94250
PERDIDA DE CARGA LECHO (ATM)	:0.09526
PRESIÓN TOTAL ENTRADA (ATM)	:1.03776
FLUJO TOTAL SALIDA (MOL/HR)	:0.20317
FLUJO TOTAL ENTRADA (MOL/HR)	:0.20300
FLUJO ACROLEINA ENTRADA (MOL/HR)	:0.00269
FLUJO ACROLEINA SALIDA (MOL/HR)	:0.00237
FLUJO OXIGENO ENTRADA (MOL/HR)	:0.07913
FLUJO OXIGENO SALIDA (MOL/HR)	:0.07798
FLUJO NITROGENO ENTRADA (MOL/HR)	:0.12118
FLUJO NITROGENO SALIDA (MOL/HR)	:0.12118
FLUJO A. CARBON ENTRADA (MOL/HR)	:0.0
FLUJO A. CARBON SALIDA (MOL/HR)	:0.00098
FLUJO AGUA ENTRADA (MOL/HR)	:0.0
FLUJO AGUA SALIDA (MOL/HR)	:0.00066
FRACCION MOLAR A. CARBON SALIDA (%)	:0.48387
TEMPERATURA DE REACCION CELCIUS)	:350.39
PRESION PARCIAL MEDIA DE ACROLEINA (ATM)	:0.012371
PRESION PARCIAL MEDIA DE OXIGENO (ATM)	:0.383138
PRESION PARCIAL MEDIA DE A. CARBON (ATM)	:0.002280
PRESION PARCIAL MEDIA DE AGUA (ATM)	:0.001520
PRESION PARCIAL MEDIA DE NITROGENO (ATM)	:0.590320
PRESION TOTAL MEDIA (ATM)	:0.990131
CONVERSION RELATIVA ACROLEINA % (ADIM.)	:12.166739
VELOCIDAD REACCION x 1.000.000 (MOLES ACROLEINA/GR. CATAL.- SEG.)	:0.683368

CORRIDAS: 430 432

PRESION ATMOSFERICA (ATM)	0.94013
PERDIDA DE CARGA DEBHO (ATM)	: 0.06434
PRESION TOTAL ENTRADA (ATM)	1.00447
FLUJO TOTAL SALIDA (MOL/HR)	0.17882
FLUJO TOTAL ENTRADA (MOL/HR)	0.17874
FLUJO ACROLEINA ENTRADA (MOL/HR)	0.00234
FLUJO ACROLEINA SALIDA (MOL/HR)	0.00219
FLUJO OXIGENO ENTRADA (MOL/HR)	0.01595
FLUJO OXIGENO SALIDA (MOL/HR)	0.01542
FLUJO NITROGENO ENTRADA (MOL/HR)	0.16045
FLUJO NITROGENO SALIDA (MOL/HR)	0.16045
FLUJO A. CARBON ENTRADA (MOL/HR)	0.0
FLUJO A. CARBON SALIDA (MOL/HR)	0.00046
FLUJO AGUA-ENTRADA (MOL/HR)	0.0
FLUJO AGUA SALIDA (MOL/HR)	0.00030
FRACCION MOLAR A. CARBON SALIDA (%)	0.25457
TEMPERATURA DE REACCION (CELCIUS)	350.07
PRESION PARCIAL MEDIA DE ACROLEINA (ATM):	0.012328
PRESION PARCIAL MEDIA DE OXIGENO (ATM):	0.085366
PRESION PARCIAL MEDIA DE A. CARBON (ATM):	0.001197
PRESION PARCIAL MEDIA DE AGUA (ATM):	0.000798
PRESION PARCIAL MEDIA DE NITROGENO (ATM):	0.872612
PRESION TOTAL MEDIA (ATM):	0.972302
CONVERSION RELATIVA ACROLEINA % (ADIM.):	6.484144
VELOCIDAD REACCION x 1.000.000 (MOLES ACROLEINA/GR. CATAL. ~ SEG)	0.316439

TABLA VIII

(FIGURA 8)

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ACROLEINA

VELOCIDAD DE REACCION MOLES A/SEG.-GR.CAT V_r	CONCENTRACION MEDIA ACROLEINA MOLES A/litro $C_A \times 10^5$
0,483	0,357
0,538	0,244
0,581	0,242
0,691	0,204
0,688	0,195
0,865	0,129



TABLA IX

(FIGURA 9)

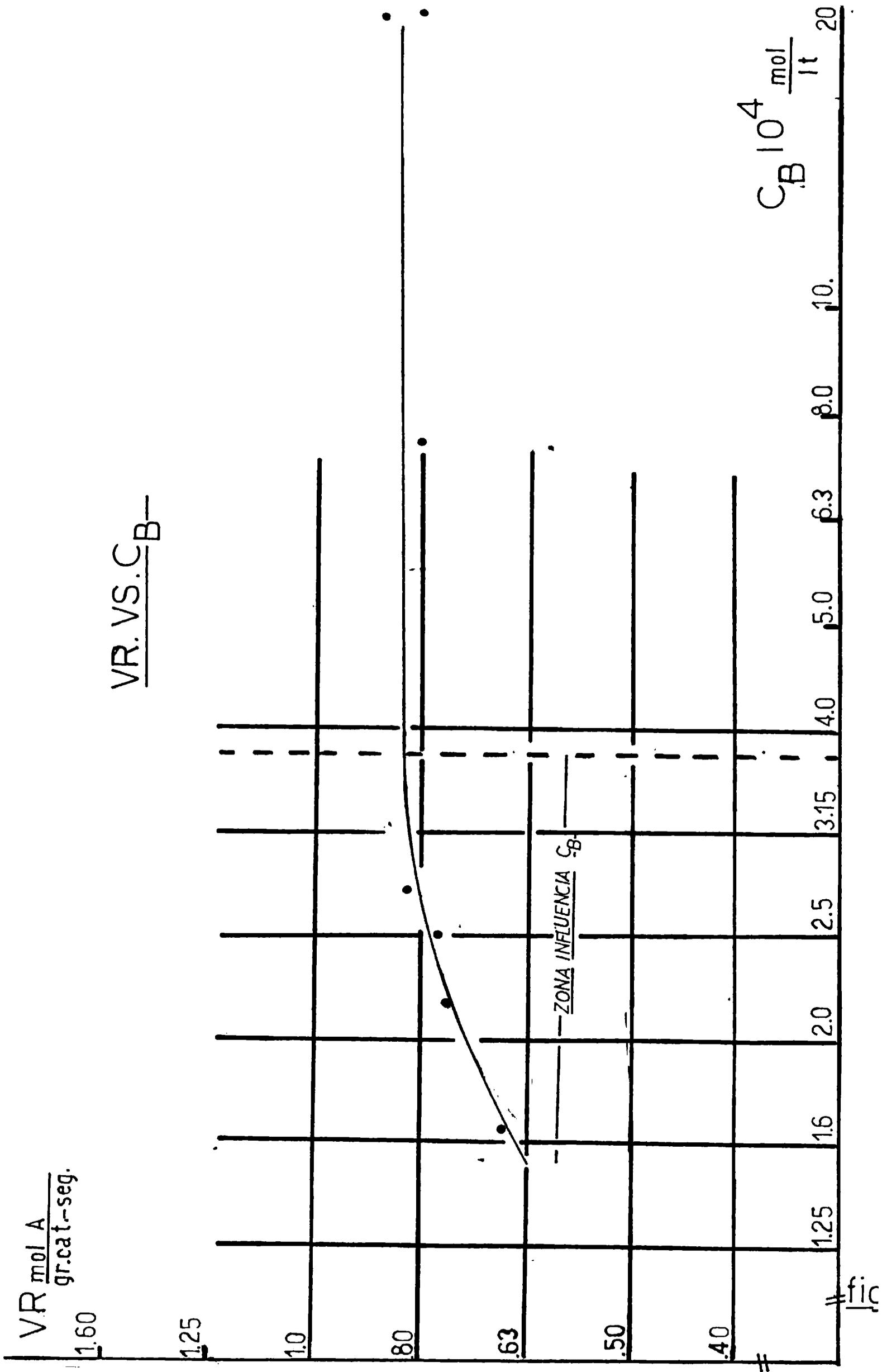
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE OXIGENO

VELOCIDAD DE REACCION MOLES A/SEG.-GR.CAT. V_r	CONCENTRACION MEDIA OXIGENO MOLES B/litro $C_B \times 10^4$
0,853	1,92
0,782	1,94
0,796	0,749
0,827	0,281
0,768	0,254
0,748	0,219
0,664	0,167

Las tablas VIII y IX fueron obtenidas de las corridas N° 1 (VER TABLAS V), efectuando una correlación de potencias, y posteriormente estableciendo una relación V_R' vs. C_A y V_R' vs. C_B .

$VR \frac{\text{mol A}}{\text{gr. cat.} \cdot \text{seg.}}$

$VR \cdot VS \cdot C_B$



fic

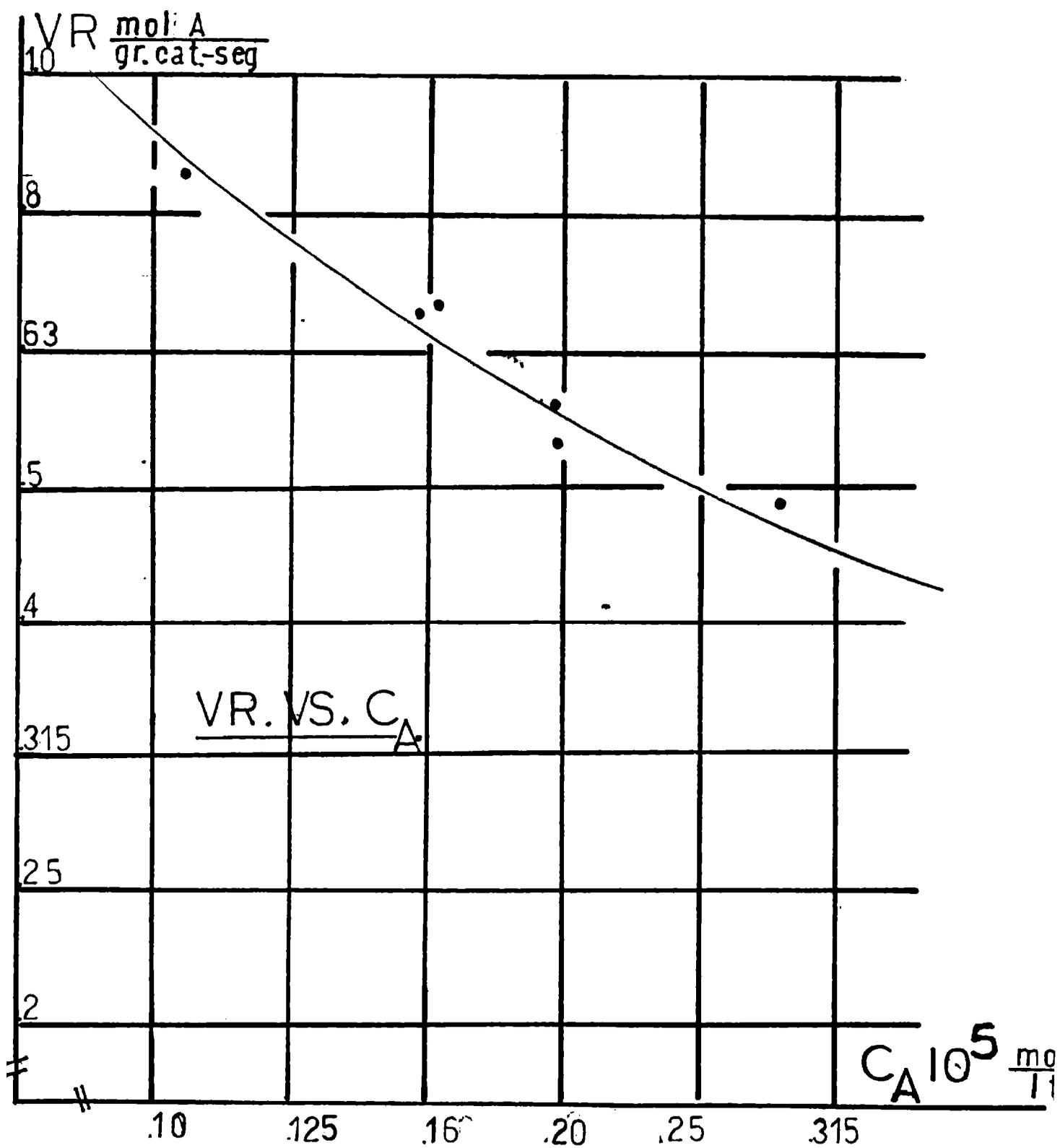


fig. 8

APENDICE 7

BIBLIOGRAFIA

- (1).- H.A. MASSALDI y J.A. MAYMÓ; Jour.of Cat., 14, 61-68 (1.969)
- (2).- S.E. BERCOVICH y J.A. MAYMÓ; ibid. presentada, sept. 1.970
- (3).- O.V. ISAEV, L.YA. MARGOLIS y S.Z. ROGINSKII; Acad. Sci. USSR, 22-4-58
- (4).- N.I. POPOVA y E.E. VERMEL; ibid. 3-10-58
- (5).- YU.D. KERNOS y B.L. MOLDAVSKII; Zhurnal prikladnoi khimii, Vol. 33, N° 11
- (6).- J.L. CALLAHAM y R.K. GRASSELLI, A.I.Ch. Journal 9, 755-60 (1.963)
- (7).- B.L. MOLDAVSKII, V.P. TEODOROVICH y YU. D. KERNOS; Tr. Vses. Soveshch, Bakú 171-8, 1960, (pub. 1.960).
- (8).- O.V. ISAEV y M.YA. KUSHNEREV; Dokl. Akad. Nauk USSR 124, 858-60 (1.959)
- (9).- N.I. POPOVA y col.; Izvest. Sibir, Akad. Nauk. USSR, 12, 78-82 (1.960)
- (10).- V.M. BELOUSOV, YA. B. GOROKHOVATSKII, M.YA. RUBANIK y A.V. GERSHINGORINA; Doklady Akad. Nauk USSR 132, (1.960).
- (11).- O.A. HOUGUEN K.N. WATSON y RAGATZ; "CHEM PROC. PRINC"., John Wiley
- (12).- J. PERRY; "CHEM. ENG. HANDBOOK", 4th Ed., M^c GRAW-HILL
- (13).- R. ZUCCARELLI; TESIS U.N.B.A., F.C.E. y N., Agosto 1.964
- (14).- O.A. HOUGUEN; Conferencia 15-5-53 DUISBURG, ALEMANIA.
- (15).- I.B.M., "SCIENTIFIC SUBROUTINE PACKAGE".
- (16).- CH. SATTERFIELD y T.K. SHERNOOD, "THE ROLE OF DIFF. IN CAT"
- (17).- L.J. PETROVIC y D.G. THODOS; I & E.C. FUND., vol 17, 2, 5-68
- (18).- J.R. KITRELL, W.G. HUNTER y C.C. WATSON; A.I.CH. JOUR., Vol, 11, N° 6
- (19).- S. WELLER; ibid. vol. 2, N° 6.
- (20).- SRIEGEL; "STATISTICS", col. SCHAUM.-