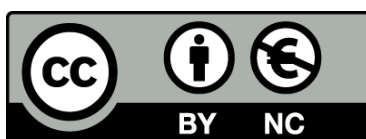




UNIVERSITAT DE
BARCELONA

**Catàlisis con resinas sulfónicas
de intercambio iónico en fase gaseosa:
Esterificación de ácido acético con etanol**

Jaume Giménez Farreras



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència [Reconeixement- NoComercial 4.0. Espanya de Creative Commons](#).

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia [Reconocimiento - NoComercial 4.0. España de Creative Commons](#).

This doctoral thesis is licensed under the [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0. Spain License](#).

UNIVERSIDAD DE BARCELONA
FACULTAD DE QUIMICA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA TECNICA

CATALISIS CON RESINAS SULFONICAS DE INTERCAMBIO IONICO
EN FASE GASEOSA:
ESTERIFICACION DE ACIDO ACETICO CON ETANOL

MEMORIA
que para optar al grado de Doctor en Ciencias
presenta

JAIME GIMENEZ FARRERAS

Barcelona, Septiembre 1985

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA




0700448770

JOSE COSTA LOPEZ, CATEDRATICO NUMERARIO DE QUIMICA TECNICA DE LA UNIVERSIDAD DE BARCELONA,

CERTIFICO: Que el licenciado en Ciencias (Sección Químicas) D. Jaime Giménez Farreras ha realizado en el laboratorio del Departamento de Química Técnica de la Universidad de Barcelona, y bajo mi dirección, el trabajo que, con el título de "CATALISIS CON RESINAS SULFONICAS DE INTERCAMBIO IONICO EN FASE GASEOSA: ESTERIFICACION DE ACIDO ACETICO CON ETANOL", presenta en esta memoria, que constituye su tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias (Sección Químicas).

Y para que conste a los efectos oportunos, presento ante la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona la referida tesis, firmando el presente certificado en Barcelona, a dos de septiembre de 1985.



Dr. J. Costa López
Catedrático de Química
Técnica de la Universidad
de Barcelona

Vº Bº



Dr. C. Mans Teixidó
Director del Depar-
tamento de Química
Técnica de la Uni-
versidad de Barcelona

RECONOCIMIENTO

Debo hacer constar mi reconocimiento al Dr. D. José Costa López, director de este trabajo y Catedrático de Química Técnica de la Universidad de Barcelona, por las facilidades concedidas para la realización del mismo.

Así mismo, deseo hacer patente mi más sincero agradecimiento al Dr. D. Salvador Cervera March, Profesor Titular de este Departamento, por la total colaboración y ayuda prestadas, sin las cuales no hubiera sido posible llevar a buen puerto esta tarea.

Quede constancia de mi gratitud hacia aquellos compañeros del Departamento que, en algún momento de este trabajo, me han prestado su colaboración.

Quiero manifestar, también, mi agradecimiento a la firma Bayer Hispania Comercial, S.A. por haberme suministrado, de forma desinteresada, muestras de algunos de los catalizadores utilizados y por la información facilitada sobre los mismos.

Por último, debo mostrar mi reconocimiento al Departament d'Ensenyament de la Generalitat de Catalunya por el "ajut per a l'acabament de Tesis Doctorals" concedido.

INDICE

	Pág.
RESUMEN	8
1. INTRODUCCION	12
1.1. Obtención, propiedades y aplicaciones del acetato de etilo.	13
1.1.1. Propiedades y aplicaciones	13
1.1.2. Obtención industrial del acetato de etilo	14
1.1.3. Estudio y obtenciones, a escala de laboratorio, de acetato de etilo	16
1.1.4. Esterificación con catalizadores convencionales	19
1.2. Las resinas de intercambio iónico	24
1.2.1. Evolución.	24
1.2.2. Constitución	27
1.2.3. Las resinas sulfónicas de estireno-divinilbenceno	28
1.3. Las resinas de intercambio iónico como catalizadores	33
1.3.1. Factores cinéticos en la catálisis por resinas.	33
1.3.2. Comparación con los catalizadores convencionales.	35
1.3.3. Evolución, aplicación y perspectivas	36
1.3.4. Esterificación del ácido acético con etanol con resinas de intercambio iónico como catalizadores	38
1.4. Justificación del trabajo	41
1.5. Objeto y alcance de la investigación.	43
2. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL	45
2.1. Consideraciones previas	46
2.2. Reactor y accesorios.	49
2.3. Sistemas de alimentación.	52
2.3.1. Reactantes líquidos.	52
2.3.2. Nitrógeno.	53
2.3.3. Aire	54

	Pág.
2.4. Toma de muestras	55
2.5. Elementos de calefacción	57
2.5.1. Reactor	57
2.5.2. Accesorios.	57
2.6. Medida de los caudales	59
2.6.1. Líquidos.	59
2.6.2. Gases	59
2.7. Medida y control de la temperatura	61
2.7.1. Reactor	61
2.7.2. Accesorios.	61
2.8. Medida de presiones.	63
3. MATERIALES Y METODOS.	64
3.1. Materiales	65
3.1.1. Reactantes y productos.	65
3.1.2. Inerte.	65
3.1.3. Catalizadores	65
3.2. Método analítico	69
3.3. Método operativo	71
3.3.1. Comprobación de la estanqueidad	71
3.3.2. Puesta en marcha y estabilización del sistema	71
3.3.3. Toma de muestras.	72
3.3.4. Parada.	72
3.4. Elaboración de resultados.	74
3.4.1. Cálculo de los caudales de los reactantes líquidos.	74
3.4.2. Cálculo del caudal de nitrógeno	75
3.4.3. Cálculo de las presiones parciales.	75
3.4.4. Cálculo de la conversión.	76
3.4.5. Cálculo de la velocidad de reacción	77
4. RESULTADOS.	78
4.1. Experimentos en continuo en fase gaseosa.	79

	Pág.
5. DISCUSION DE RESULTADOS	90
5.1. Delimitación de las condiciones experimentales	91
5.1.1. Comprobaciones previas.	91
5.1.2. Equilibrio. Reactor diferencial	92
5.1.3. Estudios previos sobre la actividad de las resinas	95
5.1.4. Influencia de la altura de lecho y la dilución.	100
5.1.5. Transferencia externa de materia.	103
5.1.6. Difusión en el interior de la partícula	107
5.1.7. Dimerización del ácido acético.	109
5.1.7.1. Estimación de la constante de dimerización	110
5.1.7.2. Estimación de las presiones parciales con dimerización	111
5.1.7.3. Velocidad de dimerización.	112
5.2. Determinación de las ecuaciones cinéticas.	114
5.2.1. Resinas geliformes con 8% de DVB.	114
5.2.1.1. Ecuación de velocidad en condiciones diferenciales.	114
5.2.1.2. Condiciones integrales	117
5.2.2. Resinas geliformes y macroporosas con 8% de DVB	122
5.2.3. Resinas macroporosas con distinto porcentaje de DVB	127
5.2.4. Discusión del comportamiento cinético en base a los modelos de L-H-H-W.	139
5.2.5. Ajustes de modelos hiperbólicos de L-H-H-W	147
5.2.6. Linealización de los modelos hiperbólicos	153
5.2.7. Simulación gráfica.	156
5.2.8. Influencia de la dimerización	162
5.2.9. Influencia de la variación de la actividad de las resinas.	164
5.3. Consideraciones finales. Comparación bibliográfica.	174
5.3.1. Ecuaciones cinéticas.	174
5.3.2. Influencia del tipo de resina y porcentaje de DVB	176

	Pág.
6. CONCLUSIONES	180
7. RECOMENDACIONES	186
8. APENDICE	189
8.1. Análisis	190
8.2. Calibrado de los medidores de orificio	193
8.3. Calibrado de las jeringas de alimentación.	194
8.4. Calibrado del medidor de temperatura	195
8.5. Estimación del número de Reynolds.	196
8.6. Programas de cálculo	198
8.6.1. Mínimos cuadrados ponderados.	199
8.6.2. DIAMOL: Ajustes por el método de Gauss- Seidel.	206
8.6.3. REGICON: Cálculo de las regiones de confianza	215
8.6.4. Simulación de modelos hiperbólicos.	219
NOTACION	223
BIBLIOGRAFIA	227

RESUMEN

En el Departamento de Química Técnica de la Universidad de Barcelona se inició, hace algunos años, una línea de investigación en orden a profundizar en el comportamiento de las resinas sulfónicas de intercambio iónico como catalizadores (Cervera, S., 1978; Simarro, R., 1982). Estos estudios se realizaron, en fase líquida, con resinas de tipo geliforme y pareció oportuno ampliar el campo a estudios en fase gaseosa y con resinas macroporosas.

Se eligió la reacción de esterificación del ácido acético con etanol por ser una reacción ampliamente estudiada con otros catalizadores y, también, aunque con menor extensión, con resinas geliformes, y por el elevado interés industrial del producto.

Con objeto de estudiar la influencia del tipo de resina y el porcentaje de divinilbenceno, se han utilizado, como catalizadores, una resina geliforme con 8% de DVB y cuatro resinas macroporosas con 8, 12, 18 y 20% de DVB. El intervalo de presiones parciales de etanol estudiado ha sido de 10 a 300 mm de Hg, para la resina macroporosa con 20% de DVB, y de 40 a 250 mm de Hg, para las restantes, siendo la presión total la atmosférica. El intervalo de temperatura ha variado entre 85 y 155°C para la resina geliforme y entre 85 y 120°C para las macroporosas, realizándose todo el estudio en fase gaseosa. Las relaciones molares ácido/alcohol variaban entre 0,4 y 1,5. Se ha trabajado con conversiones inferiores al 30%, salvo en algún caso excepcional y en los experimentos en integral, en que se alcanzó el 80%.

Para llevar a cabo el estudio se diseñó un dispositivo experimental en continuo con un reactor tubular de lecho fijo y flujo descendente, dotado de los correspondientes sistemas de alimentación y calefacción. El dispositivo experimental estaba conectado a un cromatógrafo de gases con válvula de gases incorporada, lo que permitía la toma de muestras en continuo.

El estudio se ha realizado, fundamentalmente, en condiciones diferenciales, aunque se han realizado también experimentos en condiciones integrales. Habida cuenta de que las conversiones de equilibrio son superiores al 80%, se comprobó experimentalmente que se podían considerar condiciones diferenciales hasta conversiones del 25-30%.

En las condiciones en que se ha trabajado (números de Reynolds entre 0,1 y 1,5 y diámetros de partícula inferiores a 0,065 mm), la transferencia externa de materia no era la etapa controlante de la velocidad de reacción. Así mismo, la difusión deja de ejercer influencia para diámetros de partícula inferiores a 0,08 mm en la resina geliforme e inferiores a 0,8 mm en la macroporosa con 20% de DVB.

La relación altura-diámetro de lecho empleada (0,2-3) y la relación inerte/catalizador (< 25) tampoco ejercían influencia sobre la velocidad de reacción.

En la resina geliforme se observó, en determinadas condiciones, una disminución de la actividad durante los primeros experimentos, cosa que podría ser debida a una readaptación de la resina a las condiciones de trabajo. Este fenómeno era menos acusado en las macroporosas. En ambos casos, una vez alcanzado un cierto valor, la actividad se mantenía constante mientras hubiera una utilización continuada de la resina. Después de largas paradas, se observaba una disminución irreversible de la actividad.

Las resinas geliforme y macroporosa con un 8% de DVB han presentado un comportamiento análogo, pudiendo expresarse la velocidad global de reacción mediante una relación del tipo:

$$r = k \cdot p_1 \cdot p_2$$

generalizable a condiciones integrales en la forma:

$$Y = k \cdot (Q/w_{1E})$$

Todos los estudios se han realizado teniendo en cuenta que, como indica la bibliografía, el ácido acético, en fase gaseosa, se dimeriza en parte. De no tener en cuenta este hecho, el modelo sigue siendo el mismo pero la constante cinética global k disminuye en un 40%.

La variación de la constante cinética global k con la temperatura viene dada por la expresión de Arrhenius:

$$k = 1,3 \cdot 10^{-5} \cdot e^{5000/RT} \quad (\text{resina geliforme})$$

$$k = 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot e^{5100/RT} \quad (\text{resina macroporosa})$$

donde se comprueba, estadísticamente, que los parámetros del factor de frecuencia y la energía de activación son los mismos para ambas resinas, siendo sus unidades $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{eq}^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}$ y cal/mol , respectivamente.

Para las resinas macroporosas con un 12, 18 y 20% de DVB, la ecuación global de velocidad viene dada por una expresión del tipo:

$$r = k' \cdot p_1$$

que es aplicable en condiciones integrales en la forma:

$$Y' = k' \cdot (Q/w_{1E})$$

En este caso, el que el ácido acético esté o no dimerizado no influye prácticamente sobre el valor de la constante cinética global k' y tampoco sobre el modelo.

Esta constante cinética global k' varía con la temperatura, también según la expresión de Arrhenius:

$$k' = 31 \cdot e^{-2500/RT} \quad (12\% \text{ DVB})$$

$$k' = 32 \cdot e^{-2700/RT} \quad (18\% \text{ DVB})$$

$$k' = 115 \cdot e^{-3800/RT} \quad (20\% \text{ DVB})$$

donde, la energía de activación viene dada en cal/mol y el factor de frecuencia en $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{eq}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$. Las diferencias en los valores de los parámetros de Arrhenius

han resultado ser, estadísticamente, no significativas. No obstante, experimentalmente, se ha observado un ligero aumento de la constante cinética global k' desde la resina del 20% a la del 12% en DVB.

De todo lo expuesto aparece claramente que existe una diferencia de comportamiento muy significativa entre las resinas con un 8% de DVB y las restantes. Así, mientras en las primeras la velocidad global de reacción aumenta al disminuir la temperatura, en las otras ocurre lo contrario. Por tanto, a temperaturas altas (120°C), los mayores rendimientos se obtendrían para resinas con un 12% de DVB y, a temperaturas bajas (85°C), vendrían dados por resinas con un 8% de DVB y presiones parciales altas de los compuestos reaccionantes (250 mm de Hg). Lo cual puede ser muy interesante, a nivel industrial, por el gran ahorro que ello supone desde el punto de vista energético.

Acudiendo a los modelos clásicos de L-H-H-W, los resultados obtenidos indican que la etapa controlante de la velocidad de reacción podría ser la reacción en la superficie, y según un mecanismo de un solo centro, lo cual correspondería a una ecuación de velocidad del tipo:

$$r = \frac{k \cdot p_1 \cdot p_2}{1 + K_1 \cdot p_1 + K_2 \cdot p_2}$$

que permite llegar a las expresiones de velocidad simplificadas del tipo $r = k \cdot p_1 \cdot p_2$ y $r = k' \cdot p_1$, suponiendo que las constantes de adsorción sean relativamente pequeñas para las resinas geliforme y macroporosa con un 8% de DVB y relativamente grandes para las macroporosas con un 12-20% de DVB.

Por último, a pesar de que el objetivo fundamental del trabajo no haya sido el estudio de la reacción en condiciones integrales, se dispone de datos que permiten prever la validez de los modelos sencillos de primer y segundo orden en esas condiciones. Lo cual redundará en unas grandes ventajas a la hora del diseño industrial.

1. INTRODUCCION

1.1. Obtención, propiedades y aplicaciones del acetato de etilo.

1.1.1. Propiedades y aplicaciones.

El acetato de etilo es un líquido incoloro, inflamable y de un agradable y característico olor; baste recordar que se encuentra presente en algunas frutas, como por ejemplo la piña (Kirk-Othmer, 1984; Lowenheim, F.A., 1975).

Su peso molecular es 88,10 g/mol, hierve a 77,2°C y se congela a -83,6°C. Su densidad, a 20°C, es 902 Kg/m³. Es soluble en etanol, éter y cloroformo y ligeramente soluble en agua (Lowenheim, F.A., 1975).

Las principales aplicaciones del acetato de etilo provienen de su gran uso como disolvente. Así, se utiliza ampliamente en la fabricación de tintas, adhesivos, lacas, barnices, resinas, películas fotográficas, productos de limpieza, perfumes, pinturas, plásticos, etc. (Austin, G.T., 1984; Hopp, V., 1983; Kirk-Othmer, 1984; Lowenheim, F.A., 1975). También se utiliza, normalmente con éteres, en la extracción de alcanfor, grasas, aceites, resinas, etc. (Kirk-Othmer, 1984).

Actualmente, el acetato de etilo ha encontrado una fuerte competencia en la metiletilcetona, lo cual hace que no se prevea un aumento espectacular en su producción (Lowenheim, F.A., 1975). No obstante, ésta es aún lo suficientemente elevada como para que se le pueda considerar un producto de alto interés industrial. Baste citar, como dato, que la producción en Estados Unidos, en 1976, estaba alrededor de las 100.000 Tm (Kirk-Othmer, 1984), mientras que, en España, en 1983, la producción fue de 14.700 Tm (FEIQUE, 1984), siendo la empresa Unión Explosivos Río Tinto, S.A. el principal productor. En este sentido, hay que indicar también que, en los últimos años, como se remarcará en el apartado 1.1.3, se ha producido un notable aumento de la bibliografía sobre el tema.

1.1.2. Obtención industrial del acetato de etilo.

En la industria se utilizan, fundamentalmente, dos vías para la obtención del acetato de etilo. Una de ellas se basa en la reacción de condensación del acetaldehído:



y se suele llevar a cabo utilizando etóxido de aluminio como catalizador (Hester, A.S., 1959; Hopp, V., 1983; Kirk-Othmer, 1984; Winnacker, K., 1958).

La segunda vía, que es la más utilizada, parte de la reacción de esterificación del ácido acético con etanol. Se lleva a cabo en fase líquida, tanto en continuo como en discontinuo.

En la figura 1.1.2-1 se muestra el esquema de un proceso discontinuo (Keyes, D.B., 1932; Kirk-Othmer, 1984; Lowenheim, F.A., 1975). El tanque A contiene una disolución del 95% en alcohol etílico; el B, una del 8% en ácido acético; y el C, una de ácido sulfúrico concentrado. Este último producto actúa como catalizador. En el tanque de reacción D se introduce una mezcla que contiene 30 partes de la disolución de etanol, 30 de la de acético y 1 de la de sulfúrico, llevándose a cabo la reacción hasta consumir completamente el ácido acético. El vapor que se produce en el tanque, calentado mediante un circuito cerrado de vapor, pasa a la columna de fraccionamiento E, por cuya parte superior se obtiene un azeótropo ternario formado por un 83% de acetato de etilo, un 9% de alcohol y un 8% de agua. El propio azeótropo ya tiene muchos usos comerciales y, si se quiere un éster de mayor riqueza, se realizan las purificaciones posteriores correspondientes. Por otra parte, el alcohol, ácido sulfúrico y agua que han quedado en el fondo del tanque de reacción se bombean al tanque de almacenamiento G y, de allí, a la columna de recuperación H, por cuya parte superior se obtiene alcohol del 95%, que se envía al tanque de almacenamiento A, y, por la parte inferior, agua y ácido sulfúrico.

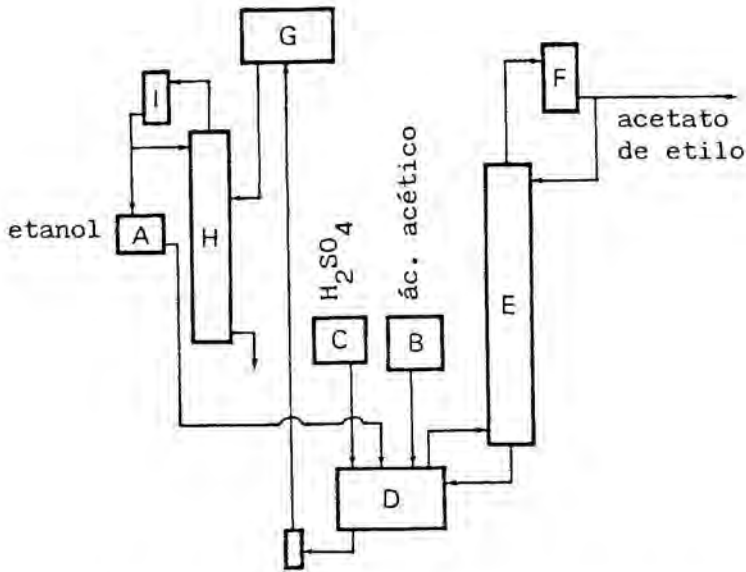


Fig. 1.1.2-1. Obtención de acetato de etilo en discontinuo.

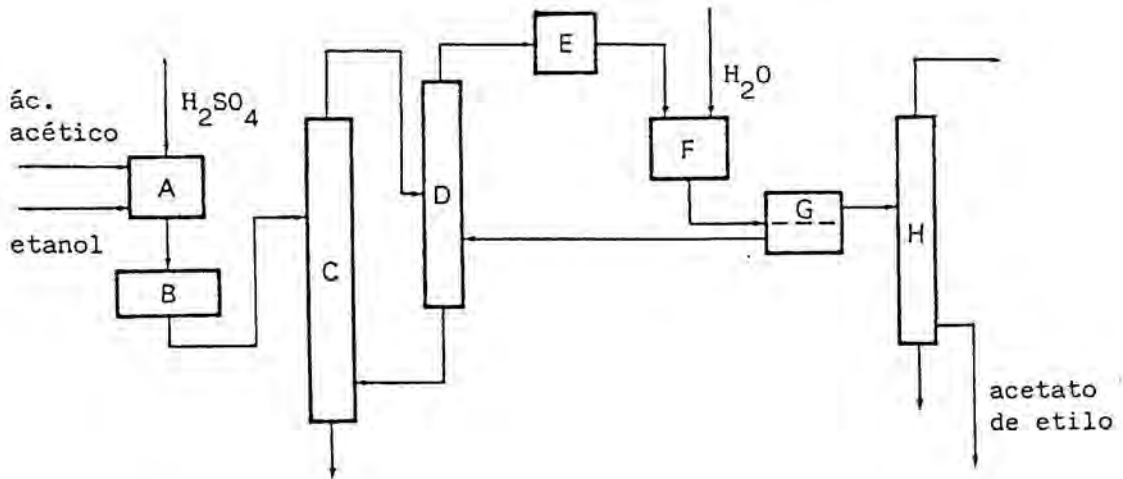


Fig. 1.1.2-2. Obtención de acetato de etilo en continuo.

En la figura 1.1.2-2 se muestra el diagrama de un proceso continuo (Austin, G.T., 1984; Keyes, D.B., 1932; Kirk-Othmer, 1984; Lowenheim, F.A., 1975; Winnacker, K., 1958). En él se utilizan también, normalmente, alcohol etílico del 95%, ácido acético del 8% y ácido sulfúrico concentrado. Al mezclador A llegan el ácido acético, el ácido sulfúrico y alcohol en exceso. De allí, a través del precalentador B, la mezcla pasa a la columna de esterificación C. Por la parte superior de la columna, que se encuentra a 80°C, sale una mezcla con un 70% de alcohol, 20% de éster y 10% de agua. Esta mezcla pasa por la columna de separación D, de la que, por la parte superior y a 70°C, se obtiene el azeótropo ternario del 83% de acetato de etilo, 9% de alcohol y 8% de agua. Este azeótropo se lleva a un mezclador F, donde se pone en contacto con una cantidad aproximadamente igual de agua. De allí pasa al decantador G en donde se separan dos fases: la inferior, constituida, fundamentalmente, por agua con pequeñas cantidades de alcohol y éster, que se recircula hacia la columna de separación D; y la fase superior, formada por un 93% de acetato, 5% de agua y 2% de alcohol, que se envía a otra columna H, por cuya parte inferior se obtiene ya un éster del 95-99% de pureza.

El rendimiento del proceso continuo, referido a la cantidad de ácido introducida, es del 99%; mientras que, en discontinuo, es del 95%.

1.1.3. Estudio y obtenciones, a escala de laboratorio, de acetato de etilo.

Una amplia revisión bibliográfica ha puesto de manifiesto, fundamentalmente, dos hechos: por un lado, los muchos y variados métodos de síntesis empleados y, por otro, un aumento considerable, en los últimos años, del número de trabajos sobre el tema.

La figura 1.1.3-1, en la que se representa el volumen de citas durante los últimos cuarenta años, pone de manifiesto este último hecho. Se puede observar, tal como se indicó en el apartado 1.1.1, que, a finales de los setenta, se inicia una tendencia creciente en el número de trabajos y ésta se confirma en los últimos años. Esto es un índice de que el acetato de etilo sigue siendo un producto de notable y creciente interés.

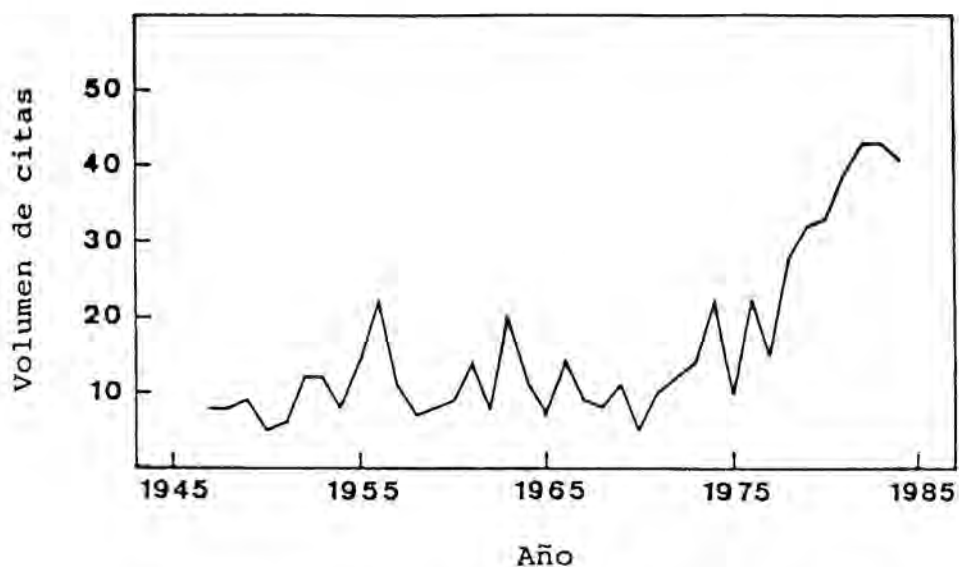


Fig. 1.1.3-1. Evolución anual de los trabajos encontrados en la bibliografía, sobre obtenciones de acetato de etilo, a lo largo de los últimos cuarenta años.

Habida cuenta de que el gran número de trabajos existentes sobre la síntesis del acetato de etilo hace excesivamente prolija, e innecesaria para los objetivos de este trabajo, una relación exhaustiva de los mismos, se ha hecho una clasificación atendiendo a los productos de partida, citándose, a título de ejemplo, algunos de los que parecían más adecuados para dar una visión actual del tema.

Dejando de lado que el acetato de etilo se puede obtener a partir de diversos productos naturales y también como subproducto en la fabricación de vinos,

licores, etc., aspecto que sería objeto de otro trabajo, los métodos de obtención podrían agruparse de la siguiente forma:

i) Reacción de esterificación: Es uno de los más importantes y será objeto de un tratamiento más amplio en apartados posteriores.

ii) A partir de etanol: Se lleva a cabo, fundamentalmente, mediante una reacción de oxidación o de deshidrogenación, utilizando diversos tipos de catalizadores. No obstante, estos procesos no se han utilizado mucho en los últimos años, por lo que no se hará hincapié en ellos. Baste citar, a título de ejemplo, el trabajo de Yu. N. Kukushkin (1983), en el que la oxidación de etanol se produce mediante iodo, utilizando como catalizador diversos complejos de platino.

iii) A partir de éter etílico: Por reacción de éste, normalmente, con ácido acético. Este proceso parece que, últimamente, ha caído también en desuso y, por tanto, no parece oportuno ocuparse con detalle del mismo.

iv) A partir de gas de síntesis: En este método, el gas de síntesis se hace reaccionar, normalmente, con acetato de metilo o con ácido acético. Los catalizadores empleados son muy diversos y los más comúnmente utilizados están constituidos por sales de Re, Rh, Ru, Mn, Co, Ti, Zr, U, Th, Ce, Ir ó Fe. En los últimos años se está trabajando mucho sobre este tema, como lo prueba el gran número de trabajos publicados, de los que muchos son patentes. Esto vuelve a poner de manifiesto el gran interés industrial del producto (Agency of Industrial Sciences and Technology, 1983; Anon. (UK), 1984; Braca, G., 1982, 1982b, 1984, 1984b; Dombek, B.D., 1982; Drent, E., 1983, 1983b, 1983c, 1983d; Hidai, M., 1982; Jenner, G., 1983; Knifton, J.F., 1982, 1982b, 1984, 1984b; Lin, J.J., 1983; Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., 1982, 1983; Novotny, M., 1981; Shell Internationale Research Maatschappij

B.V., 1983; Whyman, R., 1983).

v) A partir de etileno: Se hace reaccionar el etileno con ácido acético, en presencia de diversos catalizadores, siendo los más empleados: sílice, acidificada con distintos ácidos, y trifluoruro de boro. Este método se ha utilizado ampliamente y últimamente está teniendo una gran aceptación (Ballantine, J.A., 1984; Dettmer, M., 1983; Gregory, R., 1983; Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., 1982, 1982b, 1983; Schmidt, R.J., 1983).

vi) Condensación de acetaldehído: Se ha hablado ya en el apartado 1.1.2, puesto que, aparte de ser utilizado en el laboratorio, es uno de los métodos de obtención industrial del acetato de etilo (Chisso Corp., 1983).

Hasta aquí se ha hecho un resumen de los métodos de obtención de acetato de etilo más utilizados. Es evidente que en el laboratorio se han ensayado muchas otras síntesis, cuya enumeración y explicación supera, como se ha dicho antes, el objetivo propuesto para este trabajo. Así mismo, para los métodos citados, se ha hecho sólo una enumeración de aquellos trabajos que han parecido más significativos, al objeto de centrar el tema en su estado actual.

1.1.4. Esterificación con catalizadores convencionales.

Desde que, en los alrededores de 1860, Berthelot y St. Gilles estudiaron por primera vez la esterificación del ácido acético con etanol (Kirk-Othmer, 1984), son muchos los estudios que se han realizado sobre este tema, tanto en fase líquida como en fase gaseosa.

En fase líquida, el propio Berthelot ya estableció, en 1862, que la conversión de equilibrio se sitúa alrededor del 66% (Kirk-Othmer, 1984; Santacesaria, E., 1983). Posteriormente, la reacción se ha llevado a cabo utilizan-

do muy diversos catalizadores, entre ellos, gel de sílice, sales metálicas y, también, resinas de intercambio iónico. No obstante, los catalizadores más utilizados han sido los ácidos minerales fuertes y, fundamentalmente, el ácido sulfúrico, como ya se vió en el apartado 1.1.2 al hablar de la obtención industrial del acetato de etilo (BP Chemicals Ltd., 1980; Kirk-Othmer, 1984).

En fase gaseosa, el equilibrio se alcanza a conversiones superiores, sobrepasando el 80%, como se comentará en el apartado 5.1.2. Un buen estudio sobre el equilibrio en fase gaseosa es el realizado por R.W. Hawes en 1968, en el que, además de obtener datos propios, ofrece una recopilación de los trabajos anteriores (Hawes, R.W., 1968; Kirk-Othmer, 1984; Santacesaria, E., 1983). En la tabla 1.1.4-1 se señalan, así mismo, otros trabajos en los que se ha estudiado el equilibrio.

A pesar de que la obtención industrial del acetato de etilo se lleve a cabo en fase líquida, el hecho de que el equilibrio en fase gaseosa esté mucho más desplazado hacia la formación del éster que en fase líquida aboga en favor de la posible aplicación industrial de la reacción en fase gaseosa. Esto explica el gran número de trabajos que aparecen en la bibliografía sobre el tema. En la tabla 1.1.4-1 se hace una relación de aquellos que, por una u otra causa, parecen más significativos.

A la vista de la tabla, se pueden hacer una serie de consideraciones. La primera de ellas es que esta reacción de esterificación, en fase gaseosa, ha sido muy estudiada y, además, de una manera constante y continua hasta la actualidad, lo cual indica el interés que siempre ha suscitado, y sigue suscitando, el tema. En segundo lugar, se puede ver que la gama de catalizadores empleados es amplísima. Así mismo, es de destacar que las condiciones de trabajo, en lo que a temperaturas, presiones, etc. se refiere, son muy variadas. Por último, tal como se puede observar en la tabla, la reacción

Tabla 1.1.4-1. Esterificación de ácido acético con etanol, en fase gaseosa, con catalizadores convencionales.

Autor	Catalizador	Temperatura	Presión	Tipo estudio
Frolich, K., 1930	óxido de zirconio	250-300°C	atm.	Equilibrio
Tidwell, H.C., 1931	gel de sílice	150-300°C	atm.	Equilibrio
Essex, H., 1932	gel de sílice	150-200°C	atm.	Estudio termodinámico y del equilibrio
Jatkar, S.K.K., 1937	gel de sílice	230-260°C	atm.	Equilibrio
Kearby, K., 1940	xerogeles y aerogeles de gel de sílice	450°C		Rendimientos y comparación de catalizadores
Hoerig, H.F., 1943	gel de sílice	150-270°C	atm.	Estudio cinético. La etapa controlante es la transferencia de materia o difusión a través de la fase condensada presente en los poros del catalizador. También estudia el equilibrio.
Knox, W.J., 1943	óxido de zirconio	125-200°C	atm.	Estudio termodinámico y del equilibrio
Buckley, R.A., 1951	gel de sílice	200-260°C	1-2,33 atm	Estudio cinético. La etapa controlante es la adsorción del ácido acético. La reacción se produce entre una molécula de ácido acético adsorbido y una de etanol en fase gaseosa.
Venkateswarlu, C., 1958	gel de sílice	240-290°C	atm.	Estudio cinético. La etapa controlante es la adsorción del ácido acético. La reacción se produce entre una molécula de ácido acético adsorbida y una de etanol en fase gaseosa.
Amundson, N.R., 1959	WO ₃ sobre Al ₂ O ₃	140-180°C	atm.	Estudio cinético. La etapa controlante es la reacción en la superficie mediante un mecanismo de doble centro.

Tabla 1.1.4-1. Esterificación de ácido acético con etanol, en fase gaseosa, con catalizadores convencionales (cont.).

Autor	Catalizador	Temperatura	Presión	Tipo estudio
Chaschin, A.M., 1963	C activado sobre H_3PO_4	120-140°C		Estudio cinético. La etapa controlante es la adsorción del ácido acético. La reacción se produce entre una molécula de ácido acético adsorbida y una de etanol en fase gaseosa. Estudiar también el equilibrio.
García de la Banda, J.F., 1963	bentonitas acidificadas y sílice-alúmina	420-430°C	atm.	Comparación de catalizadores
Ballesteros, A., 1967	sílice-alúmina	360-450°C	0,3-1 atm	Estudio cinético. La etapa controlante es la reacción en la superficie mediante un mecanismo de doble centro.
Sharipova, Sh., 1967	fosfatos de calcio	180°C		Rendimientos y comparación de catalizadores
Mochida, I., 1971	Na-silicato de alúmina	250°C		Estudia el mecanismo de reacción y la velocidad de esterificación.
Alberola, A., 1972	$AlPO_4$	240°C		Rendimientos
Sinisterra, J.V., 1979	$AlPO_4$ gelificado	150-450°C	atm.	Estudio cinético. La etapa controlante es la reacción en la superficie mediante un mecanismo de doble centro. La ecuación de velocidad puede expresarse por $r=k \cdot p_1 \cdot p_2$.
Vara, E., 1980	$AlPO_4/SiO_2$ $AlPO_4/Al_2O_3$	150-400°C		Variación de la conversión frente a temperatura, cantidad de catalizador y relación de reactivos en un microreactor de pulsos.
Tokuyama Soda Co., Ltd., 1982	ác. tungstosilícico sobre C activado	150°C		Rendimientos y comparación de catalizadores
Santacesaria, E., 1983	zeolitas	150-200°C	atm.	Estudio cinético. La etapa controlante es la reacción en la superficie mediante un mecanismo de un solo centro. Reacciona una molécula de ácido acético adsorbida con una de etanol en fase gaseosa.

ha sido estudiada desde distintos ángulos, que van del estudio cinético o del equilibrio hasta la búsqueda de nuevos catalizadores y estudio de rendimientos.

1.2. Las resinas de intercambio iónico.

1.2.1. Evolución.

Las primeras resinas de intercambio iónico aparecieron en 1935 (Adams, B.A., 1935) y se trataba de productos de condensación de fenoles polihídricos con formaldehído. Poco después de su aparición, al comienzo de la década de los cuarenta, empieza ya a producirse un gran desarrollo en la síntesis, estudio y aplicaciones de las resinas, siendo prueba de ello el gran número de trabajos de carácter general que, desde entonces, se han publicado (Costa, J., 1984; Helfferich, F., 1962, 1977; Kirk-Othmer, 1984; Kunin, R., 1972; Liberti, L., 1983; Polyanskii, N.G., 1976).

Esta evolución ha sido muy bien reflejada por J.R. Millar (Liberti, L., 1983). En su trabajo, Millar marca una serie de hitos que han sido muy significativos en el avance de las resinas de intercambio iónico. El primero de ellos puede establecerse a mediados de la década de los cuarenta en que empieza a utilizarse el poliestireno como esqueleto de las resinas.

Durante los años cincuenta se sigue trabajando con gran intensidad en la síntesis de nuevas resinas, haciendo hincapié, en primer lugar, en la introducción de distintos grupos activos. El siguiente paso se encamina hacia la utilización de otros polímeros en la formación del esqueleto, por ejemplo los de tipo acrílico. Todo esto sienta ya las primeras bases para el estudio de la influencia de la estructura de la resina en sus propiedades, y deja el campo libre para introducir nuevas modificaciones en dichas estructuras; dicho de otra manera, empiezan a sintetizarse las primeras resinas macroporosas.

Dado este rápido avance, al empezar la década de los sesenta parecía que las posibilidades en este campo eran ilimitadas. Como es lógico, se vió que las resinas presentaban una serie de limitaciones, por ejemplo,

de tipo térmico, mecánico y, fundamentalmente, económico. Esto hizo que se acabara la década con una cierta desilusión, aunque se seguía trabajando a buen ritmo.

En la década de los setenta, se trabaja conociendo mucho mejor las limitaciones de las resinas y, por tanto, se intenta mejorarlas. Se siguen buscando nuevas aplicaciones y, fundamentalmente, el conseguir que el proceso global de utilización sea económicamente rentable.

Al alcanzar la década de los ochenta, se puede decir que la madurez alcanzada en este campo es considerable, pero que, tal como dice Millar, hoy, como veinte años atrás, el desarrollo de las resinas de intercambio iónico y sus aplicaciones progresa más rápidamente que la teoría (Liberti, L., 1983).

Esta evolución queda perfectamente reflejada en una estimación que hace el propio Millar de la producción mundial desde el año 1967 hasta el año 2000 (Liberti, L., 1983). En la tabla 1.2.1-1 se reflejan estos datos.

Así mismo, en la tabla 1.2.1-2 se da una relación de los principales productores mundiales de resinas, junto con los nombres comerciales de las mismas (Kirk-Othmer, 1984).

Para concluir este apartado, completando la visión global de lo que ha sido la evolución de las resinas de intercambio iónico, se pueden citar algunas de las muchas aplicaciones que tienen hoy en día (Kirk-Othmer, 1984; Kunin, R., 1972): tratamiento del agua, tratamiento de residuos, en la industria nuclear (en el tratamiento de productos de entrada y de residuos), en metalurgia (extracción, separación y concentración de metales), en la industria del azúcar (purificaciones y separaciones), como catalizadores, en análisis, en biotecnología (como soportes), en medicina, en la industria farmacéutica, etc.

AREA	Año						
	1967	1970	1974	1977	1981	1984	2000
América del Norte	35	40	78	50	61	90	250
Europa Occidental	16	19	35	30	32	45	100
Europa del Este y U.R.R.S.	4	5	9	16	20	30	60
Japón y resto de Asia	3	4	10	7	17	35	50
Otros	2	2	6	3	10	15	20
TOTAL	60	70	138	106	140	215	480

Tabla 1.2.1-1. Estimación de la producción de resinas en miles de metros cúbicos.

Compañía	País	Nombre Comercial
Akzo	Holanda	Imac
Bayer	Alemania Occ.	Lewatit
Chemolimfex	Hungría	Varion
Diamond Shamrock	Estados Unidos	Duolite
Diaprosim	Francia	Duolite
Dow	Estados Unidos	Dowex
Ionac	Estados Unidos	Ionac
Mitsubishi	Japón	Diaion
Montecatini	Italia	Kastel
Ostion	Checoslovaquia	Ostion
Permutit	Gran Bretaña	Zeocarb, Deacidite, Zerolit
Permutit A.G.	Alemania Occ.	Orzelith, Permutit
Resindion	Italia	Relite
Rohm & Haas	Estados Unidos	Amberlite, Amberlyst
Wolfen	Alemania Este	Wofatit
-	U.R.R.S.	AW ⁻ , AV ⁻ , KB ⁻ , KU ⁻

Tabla 1.2.1-2. Principales productores de resinas sintéticas de intercambio iónico.

1.2.2. Constitución.

Las resinas de intercambio iónico están constituidas por un esqueleto o soporte al que se une un grupo activo, siendo ambos determinantes de las características de la resina.

Atendiendo al grupo activo, se puede hablar de resinas catiónicas o aniónicas, dependiendo de que aquel sea ácido (grupos sulfónicos, carboxílicos, etc.) o básico (grupos amino, hidroxilo, etc.). Este carácter ácido o básico dará ya una idea de cuáles son los procesos en los que se puede utilizar una determinada resina.

Las características del soporte vendrán determinadas por el tipo de polímero que lo constituye y por su estructura. Se han utilizado, y se utilizan, tanto polímeros de adición (poliestireno, acrílicos, etc.) como de condensación (fenólicos, epoxi-aminas, etc.). Los más usados son los de estireno-divinilbenceno; baste decir que, hoy día, más del 80% de las resinas utilizadas tienen ese tipo de esqueleto (Liberti, L., 1983).

El tipo de polímero fijará algunas de las propiedades de la resina, pero la estructura dependerá, de un modo fundamental, del tipo de agente reticulante, utilizado para constituir el entramado entre las cadenas poliméricas, y del modo en que se haya llevado a cabo la polimerización.

En este sentido, y tomando sólo en consideración las resinas de forma granular, se puede hablar de resinas geliformes y macroporosas. Las primeras tienen una distribución y tamaño de poros más o menos uniforme, que depende, básicamente, del tipo y proporción de agente reticulante. Las macroporosas tienen, en parte, estructura geliforme, pero, además, entre las redes geliformes, tienen poros de tamaño mucho mayor (Bayer, 1975; Kunin, R., 1972; Liberti, L., 1983).

Es conveniente indicar que la estructura de las

resinas tiene unas peculiaridades, como se verá en apartados posteriores, que hacen muy difícil en algunos casos hablar de poros en el sentido clásico. No obstante, se sigue utilizando esta terminología por comparación y con respecto a los sólidos inorgánicos porosos.

1.2.3. Las resinas sulfónicas de estireno-divinilbenceno.

Este tipo de resinas, además de ser el más utilizado, es el que se ha empleado como catalizador en este trabajo. De ahí que sea interesante dar algunas ideas acerca de cómo se obtienen y, sobre todo, cómo repercute esto en su estructura.

El proceso de obtención tiene dos partes fundamentales. En la primera de ellas se lleva a cabo la reacción de polimerización propiamente dicha y, posteriormente, una vez ya formado el polímero, se procede a la sulfonación (Bayer, 1975, 1984; Kirk-Othmer, 1984; Kunin, R., 1972; Libertí, L., 1983).

El primer paso es una reacción de polimerización convencional, en suspensión, en medio acuoso. Así, una mezcla de estireno y divinilbenceno, con una pequeña cantidad de algún compuesto, como el peróxido de benzoilo, capaz de dar radicales libres que inicien la reacción, se dispersa en gotas en agua. Se añade algún agente dispersante, como silicato de magnesio o bentonita, y se regula la velocidad de agitación, con objeto de obtener partículas esféricas del tamaño deseado. La temperatura a la que se lleva a cabo el proceso suele estar alrededor de los 90°C (Kunin, R., 1972). Una vez completada la reacción, se separan las bolitas de resina de la mezcla resultante y se secan.

A continuación se lleva a cabo la sulfonación, mediante una reacción de sustitución aromática electrofílica, utilizando los agentes sulfonantes habituales, como el propio ácido sulfúrico, ácido clorosulfónico,

etc. Una vez finalizada, se elimina el exceso de agente sulfonante y, después de lavar convenientemente, se tiene ya el producto final.

En la figura 1.2.3-1 se indican, esquemáticamente, las reacciones de este proceso.

Este procedimiento es el que se sigue para la obtención de resinas geliformes. Las macroporosas se obtienen de un modo análogo pero añadiendo una sustancia inerte adecuada (hidrocarburos alifáticos, ácidos grasos, etc.) al llevar a cabo la polimerización. Una vez finalizada ésta, el inerte se elimina por los procedimientos normales (evaporación, extracción, etc.), con lo cual, se han creado unos macroporos repartidos entre las redes poliméricas geliformes (Bayer, 1975, 1984; Kirk-Othmer, 1984; Liberti, L., 1983).

Así pues, se pueden obtener dos tipos de resina de distinta estructura. En la figura 1.2.3-2 se muestra, de forma esquemática, una representación de esta estructura (Bayer, 1975, 1984; Kühne, G., 1972). Como se puede ver, en la de tipo geliforme existe un solo tipo de poro; mientras que, en la macroporosa existen unos microporos idénticos a los de la geliforme y, además, entre las redes poliméricas existen unos macroporos. Esta distinta estructura hace que, ya a simple vista, los dos tipos de resinas aparezcan diferenciados, puesto que, mientras que la macroporosa es opaca, debido a su constitución heterogénea, la geliforme es completamente transparente. Esta distinta estructura puede implicar también un comportamiento y aplicaciones distintos.

De todo lo expuesto parece claro que, en las resinas de tipo geliforme, el tamaño de poro estará muy relacionado con el porcentaje de divinilbenceno (Bayer, 1975, 1984; Kirk-Othmer, 1984; Kunin, R., 1972; Liberti, L., 1983). Si este porcentaje es alto, como el divinilbenceno hace de puente de unión entre las cadenas de poliestireno, la distancia entre los puentes será relativamente pequeña y, por tanto, también los

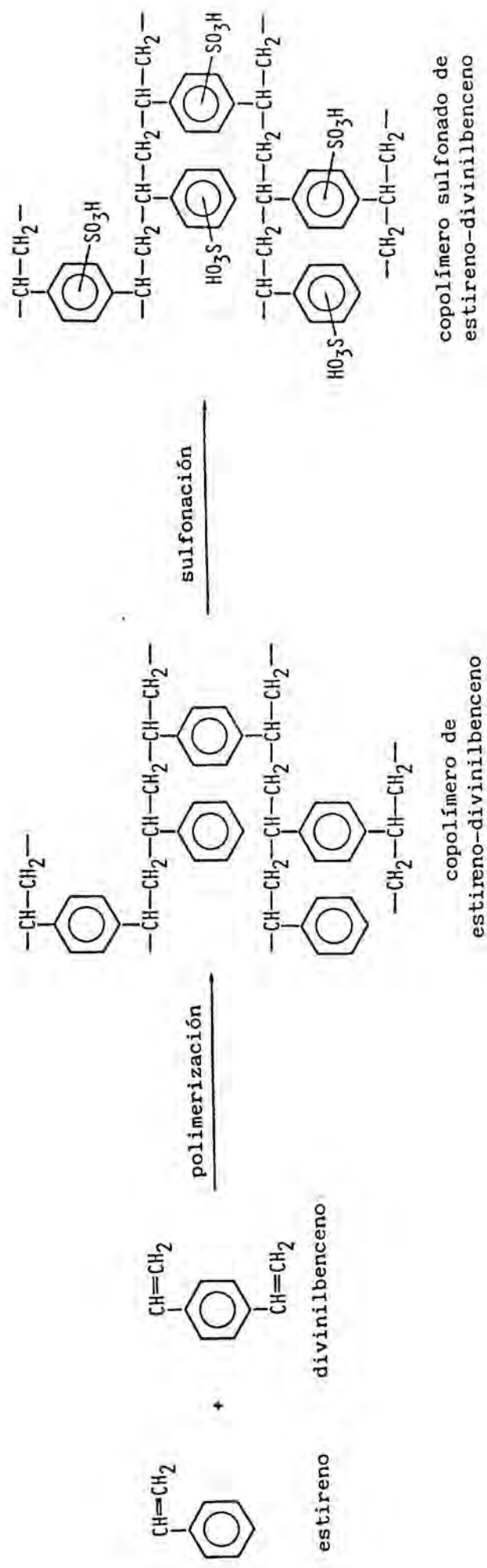
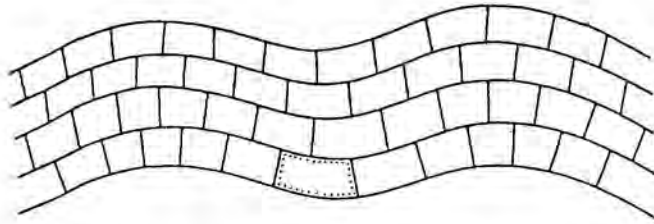
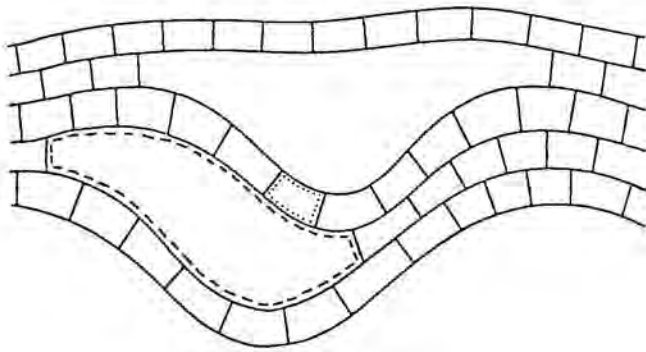


Fig. 1.2.3-1. Esquema de reacciones seguido en el proceso de síntesis de las resinas sulfónicas de estireno-divinilbenceno.



a) Resina geliforme



b) Resina macroporosa

Fig. 1.2.3-2. Representación esquemática de la estructura de una resina de tipo geliforme y de una macroporosa (▒ microporos, ▤ macroporos).

poros serán más pequeños. Si el porcentaje de divinilbenceno es bajo, la distancia entre los puentes será mayor y, por tanto, el poro también será más grande. No obstante, el problema no es tan sencillo como parece, puesto que, si la distancia entre los puentes de divinilbenceno es demasiado grande, la estructura pierde rigidez; con lo cual, en según qué medios puede hincharse y, por tanto, dejar pasar a su través compuestos de considerable volumen, mientras que, en otros, no sólo no se hincha, sino que las cadenas de poliestireno están prácticamente tocándose unas con otras, haciendo imposible la penetración de sustancias de cierto tamaño. En consecuencia, la accesibilidad a los grupos activos puede ser bastante problemática si la resina no está hinchada.

De lo anterior se desprende que, en este tipo de resinas, no parece muy claro hablar de poros en el sentido clásico como, por ejemplo, en los catalizadores convencionales, en los que se supone que los poros tienen una estructura rígida y determinada. Parecería más conveniente hablar de un tamaño de retícula, que dependerá del grado de reticulación, el cual, a su vez, es función del porcentaje de divinilbenceno; pero, dependiendo del grado de reticulación, la estructura será más o menos rígida y, por tanto, el tamaño de retícula será más o menos variable.

Las resinas macroporosas presentan un grado de hinchamiento mucho menor, fundamentalmente, por dos razones: suelen tener un porcentaje considerable de divinilbenceno y, por otro lado, el tamaño de los macroporos es muy grande en comparación con el de los microporos, lo cual amortigua en gran manera las variaciones de tamaño debidas al hinchamiento. Los microporos suelen tener un tamaño entre 5 y 10 Å y los macroporos superior a 100 Å (Bayer, 1975). Es evidente que el tamaño de los macroporos dependerá del inerte utilizado y del modo en que se haya llevado a cabo la polimerización (Bayer, 1975, 1984; Kirk-Othmer, 1984; Liberti, L., 1983).

1.3. Las resinas de intercambio iónico como catalizadores.

1.3.1. Factores cinéticos en la catálisis por resinas.

De los distintos factores que influyen en la catálisis por resinas, unos dependen de la propia resina y otros del medio de reacción. Entre los primeros se pueden citar: la propia estructura de la resina, el tipo de grupo activo, el tamaño de partícula, el grado de hinchamiento (swelling) de las partículas y su contenido en agua. Entre los segundos cabe hablar del propio medio de reacción, del tipo de reactantes y productos, del tamaño de los mismos y de sus posibles impurezas. Como se verá a continuación, muchos de estos factores están estrechamente ligados e interaccionan entre ellos.

Además de lo citado, es evidente que pueden influir, también, los mismos parámetros que en cualquier otra cinética: concentración de reactantes, temperatura, presión, concentración de catalizador-tiempo de operación (sistemas discontinuos) y tiempo espacial (sistemas continuos).

Se ha trabajado con resinas tanto en fase líquida como en fase gaseosa. En fase gaseosa se pueden utilizar los modelos del tipo L-H-H-W que se usan en la catálisis convencional. En fase líquida adquiere gran importancia el medio de reacción; si éste es polar, los grupos activos de la resina están disociados e interaccionan íntimamente con el medio (por ejemplo, formando puentes de hidrógeno), pudiéndose asimilar el comportamiento a una catálisis homogénea; por el contrario, si el medio no es polar, se combina la acción ácida o básica del grupo H^+ u OH^- del grupo activo con la del resto de ese grupo, aplicándose entonces los métodos clásicos de una catálisis heterogénea (Cervera, S., 1978; Costa, J., 1984; Gates, B.C., 1972, 1973; Helfferich, F., 1954, 1962; Knözinger, E., 1972; Thornton, R., 1974; Polyanskii, N.G., 1962, 1970, 1977).

El grupo activo de la resina tiene una importancia intrínseca a la hora de catalizar reacciones. Según

cuál sea éste y dependiendo de que esté en forma ácida, básica o de sales, será posible catalizar un tipo u otro de reacciones. Conviene resaltar que grupos que podrían considerarse idóneos para determinadas reacciones, de hecho no lo sean porque los propios reactantes o los productos pueden bloquearlos por reacción (Cervera, S., 1978; Costa, J., 1984; Polyanskii, N.G., 1962, 1970, 1977). Las impurezas de reactantes o disolvente pueden, así mismo, bloquear, por reacción, los grupos activos o, por geometría, los poros de la resina (Costa, J., 1984; Polyanskii, N.G., 1970, 1970b, 1977; Thornton, R., 1974). Por otro lado, una temperatura demasiado elevada puede producir, además de la sinterización del soporte, la pérdida de actividad del grupo activo (Polyanskii, N.G., 1962, 1970, 1977).

En cuanto al tamaño de partícula, si éste es muy pequeño, ocurrirá que, en lechos fijos, se ofrecerá demasiada resistencia al paso del fluido y, en lechos fluidizados, se producirá un arrastre excesivo, mientras que si el tamaño es muy grande puede ser que la etapa controlante de la reacción sea la difusión en el interior de las partículas (Cervera, S., 1978; Costa, J., 1984; Helfferich, F., 1962; Polyanskii, N.G., 1962, 1970, 1970b, 1977).

Hay que tener presente también que las resinas son bastante higroscópicas y esto puede ser causa de la hidrólisis de algunos reactantes o productos, o puede provocar la inhibición de alguna reacción en concreto. Por otro lado, el agua puede originar la hidrólisis del propio grupo activo o el hinchamiento de la partícula, lo cual puede ser beneficioso a efectos de difusión pero puede ser perjudicial en otros aspectos (Cervera, S., 1978; Costa, J., 1984; Helfferich, F., 1962; Polyanskii, N.G., 1962, 1970, 1970b, 1977; Thornton, R., 1974).

Tal como se ha visto en el apartado 1.2.3, la porosidad de las resinas geliformes dependerá, fundamentalmente, del porcentaje de agente reticulante y en las

macroporosas, además de esto, dependerá de cómo se haya llevado a cabo la polimerización, ya que esto influirá en el tamaño de los macroporos. Como es fácil deducir, estas peculiaridades en la estructura de la resina irán estrechamente ligadas con el tamaño de reactantes y productos, pudiendo utilizarse para hacer más selectiva la acción catalítica (Beranek, L., 1979; Cervera, S., 1978; Costa, J., 1984; Delmas, M., 1982, 1982b; Diemer, R.B.Jr., 1982; Dooley, K.M., 1982; Gates, B.C., 1972; Helfferich, F., 1962; Martinec, A., 1978; Polyanskii, N.G., 1962, 1970, 1970b, 1977; Prokop, Z., 1974, 1977; Rodríguez, O., 1975; Setinek, K., 1973, 1977; Sivanand, S.P., 1981; Thornton, R., 1974; Wu, Z., 1981).

1.3.2. Comparación con los catalizadores convencionales.

Entre las ventajas que pueden presentar las resinas con respecto a otros catalizadores clásicos, se pueden citar las siguientes:

a) Aumentan el rendimiento del proceso, ya sea porque aumentan su velocidad o disminuyen o evitan la aparición de reacciones secundarias (Cervera, S., 1978; Costa, J., 1984; Helfferich, F., 1962; Kirk-Othmer, 1984; Kunin, R., 1972; Polyanskii, N.G., 1962, 1970, 1970b, 1977).

b) Son fácilmente separables del seno de reacción (Cervera, S., 1978; Costa, J., 1984; Helfferich, F., 1962; Kirk-Othmer, 1984; Kunin, R., 1972; Polyanskii; N.G., 1962, 1977).

c) Conservan su actividad durante mucho tiempo (Costa, J., 1984; Helfferich, F., 1962; Kirk-Othmer, 1984; Polyanskii, N.G., 1962, 1970, 1970b, 1977).

d) Debido a su contextura, permiten trabajar con reactores de flujo continuo, bien sea en tanques agitados o reactores tubulares (Costa, J., 1984; Helfferich, F., 1962; Kirk-Othmer, 1984; Kunin, R., 1972;

Polyanskii, N.G., 1962, 1970, 1970b, 1977).

e) No dan lugar a problemas de contaminación ni ofrecen peligro en su manipulación (Clayton, R.C., 1974; Costa, J., 1984; Kunin, R., 1972; Linarte, R., 1976; Polyanskii, N.G., 1962, 1977).

Frente a estas ventajas las resinas presentan, también, una serie de inconvenientes:

a) Según el tipo y tamaño de las moléculas que intervienen en la reacción y de los disolventes, pueden presentarse problemas de difusión en el interior de la partícula, dependiendo de la estructura (Costa, J., 1984; Helfferich, F., 1962; Polyanskii, N.G., 1962, 1970, 1970b, 1977).

b) Tienen menor estabilidad térmica que los catalizadores convencionales, puesto que, a partir de temperaturas entre 120 y 150°C, se empieza a producir la sinterización del soporte y/o la pérdida o desactivación de los grupos activos (Cervera, S., 1978; Costa, J., 1984; Helfferich, F., 1962; Kunin, R., 1972; Linarte, R., 1976; Polyanskii, N.G., 1962, 1970, 1977).

c) Así mismo, pueden perder actividad por bloqueo de los grupos activos, disgregación de partículas y otras causas de este tipo (Costa, J., 1984; Helfferich, F., 1962; Kunin, R., 1972; Polyanskii, N.G., 1962, 1970, 1970b, 1977).

d) Son más caras que muchos catalizadores convencionales (Cervera, S., 1978; Costa, J., 1984; Helfferich, F., 1962; Kirk-Othmer, 1984; Kunin, R., 1972; Polyanskii, N.G., 1962).

1.3.3. Evolución, aplicación y perspectivas.

Las resinas de intercambio iónico empezaron ya a utilizarse como catalizadores al comienzo de los

años cuarenta (Costa, J., 1984; Levesque, Ch.L., 1948; Sussman, S., 1946). Desde entonces, este uso ha experimentado un aumento espectacular y sería materialmente imposible hacer aquí una relación exhaustiva de todos los trabajos que se han publicado en este campo; baste citar algunas de las numerosas revisiones sobre el tema que permiten centrar la cuestión de un modo claro (Beranek, L., 1977; Bhagade, S.S., 1977, 1977b, 1977c, 1978, 1980, 1981; Bogoczek, R., 1978; Costa, J., 1984; Helfferich, F., 1962; Hellmig, R., 1971; Kirk-Othmer, 1984; Kühne, G., 1972; Kunin, R., 1972; Malinowski, M., 1977; Polyanskii, N.G., 1962, 1970, 1970b, 1973, 1977).

Este interés en el estudio del comportamiento catalítico de las resinas se explica fácilmente si se tienen en cuenta las ventajas que presentan frente a los catalizadores convencionales y que hacen que, en los procesos en los que se utilizan las resinas como catalizadores, se precisen menos operaciones (separación, purificación, etc.) que en los procesos convencionales, con lo cual es más fácil operar en continuo y, aunque las resinas sean más caras que otros catalizadores, el proceso global, habida cuenta, también, del mayor rendimiento en la reacción, puede resultar más económico (Costa, J., 1984; Kirk-Othmer, 1984; Polyanskii, N.G., 1962, 1970, 1970b, 1977).

Por otro lado, existe un esfuerzo continuo en la síntesis de nuevas resinas que disminuyan el problema de la difusión en el interior de la partícula o que presenten una mayor estabilidad térmica o mecánica (Costa, J., 1984; Dooley, K.M., 1982; Fedorov, V.A., 1979; Jerabek, K., 1980; Kirk-Othmer, 1984; Kressman, T.R.E., 1970, 1974; Prokop, Z., 1977; Polyanskii, N.G., 1962, 1970, 1970b, 1977).

Todo esto ha permitido dar el paso de la escala de laboratorio, en la que las resinas se han ensayado en prácticamente todos los tipos de reacciones (Costa, J., 1984), al nivel industrial. Prueba de ello es que, en la bibliografía, ha habido un aumento considerable

en el número de patentes y otras referencias de tipo industrial (Costa, J., 1984). De hecho, las resinas se están utilizando ya, como catalizadores, en algunos procesos industriales, como por ejemplo: la síntesis del metil t-butil éter, la oligomerización del isobuteno a diisobuteno y triisobuteno, la síntesis del alcohol isopropílico, la síntesis de la metil isobutil cetona, etc. (Bayer, 1984; Carlyle, R.M., 1982).

1.3.4. Esterificación del ácido acético con etanol con resinas de intercambio iónico como catalizadores.

Las reacciones de esterificación, con resinas de intercambio iónico como catalizadores, han sido ampliamente estudiadas y existe ya una bibliografía muy considerable sobre el tema. A título de ilustración, baste indicar algunas de las revisiones publicadas al respecto (Bhagade, S.S., 1978; Polyanskii, N.G., 1970b).

Dentro de las reacciones de esterificación, la del ácido acético con etanol se ha llevado a cabo con distintos tipos de resinas, tanto en fase líquida como en fase gaseosa. Hay estudios cinéticos, de equilibrio, de rendimientos, de comparación de distintas resinas, etc.

Son varios los trabajos en los que se ha estudiado la cinética de la reacción en fase líquida. Así, A.J. Herrman (1955), que lleva a cabo la reacción en fase gaseosa, como paso previo a su trabajo, comenta algunos de los estudios realizados anteriormente, en fase líquida, con resinas sulfónicas de tipo geliforme y con soporte de fenol-formaldehído o de estireno-DVB (Brown; B., 1951; Granberg, N.A., 1955; Lash, E.I., 1949; Watson, W.B., 1949). D.I. Saletan (1952) realiza la misma reacción con Dowex 50, resina sulfónica de tipo geliforme y con soporte de estireno-DVB, y apunta una gran interacción de la difusión con la velocidad de reacción. T.I. Andrianova (1962, 1964) utiliza la resina KU-2, sulfónica de

tipo geliforme y con soporte de estireno-DVB, y estudia la influencia del tamaño de partícula, capacidad de la resina y porcentaje de DVB sobre la velocidad de reacción. Otro estudio cinético en fase líquida, pero éste con la resina KU-2FPP, es el de Yu.A. Pisarenko (1982).

Así mismo, en la bibliografía aparecen trabajos que estudian el rendimiento de la reacción, tanto con resinas geliformes como macroporosas (Biedrzycka, Z., 1978; Linarte, R., 1976; Olah, G.A., 1978; Xu, Y., 1983). En otros trabajos se hace hincapié en los posteriores procesos de separación, e incluso se lleva a cabo la reacción en una columna de destilación (Chashchin, A.M., 1966; Mato, F., 1984; Patlasov, V.P., 1980, 1981, 1982; Vesely, V., 1979).

En fase gaseosa se han encontrado estudios cinéticos con resinas sulfónicas geliformes de estireno-DVB (Andrianova, T.I., 1960, 1962, 1964b; Herrman, A.J., 1955).

A.J. Herrman lleva a cabo el estudio entre 100-140°C, 0,2-1 atm y variando la relación de reactantes desde un 25 a un 75% de ácido acético. Propone que la etapa controlante es la reacción en la superficie mediante un mecanismo de doble centro, haciendo los ajustes a partir de las velocidades iniciales de reacción. Estudia la influencia del porcentaje de DVB y del tamaño de partícula. Así mismo, compara las constantes de adsorción obtenidas empíricamente con las obtenidas a partir del estudio cinético. El mismo autor, en su estudio previo, cita el trabajo de R.D. Hawthorne (1949) con una resina sulfónica de fenol-formaldehído, indicando que, según este autor, la etapa controlante de la velocidad de reacción es la difusión. Es de destacar que, al hacer el estudio bibliográfico correspondiente, A.J. Herrman ya hizo hincapié en las discrepancias observadas en la bibliografía acerca de cuál es la ecuación que representa la velocidad de reacción con catalizadores convencionales, tal como se ha mostrado en la tabla 1.1.4-1.

T.I. Andrianova realizó sus trabajos a temperaturas entre 130 y 175°C. Estudia la influencia de la capacidad de la resina y del porcentaje de DVB. La velocidad de reacción es de segundo orden y, trabajando con un exceso de alcohol, con lo cual la velocidad de reacción pasa a ser de pseudo-primer orden, obtiene que la energía de activación es negativa, lo cual lo explica por el hecho de que, al aumentar la temperatura las constantes de adsorción disminuyen. Al estudiar la influencia del tamaño de partícula, deduce que la difusión puede ser controlante para diámetros de partícula superiores a 0,1 mm, lo cual entra en contradicción con lo expuesto por A.J. Herrman que, para diámetros de partícula entre 0,25-1 mm, no observó ninguna influencia del tamaño de partícula sobre la velocidad de reacción. Así mismo, según T.I. Andrianova, la velocidad de reacción es menor en la resina con 20% de DVB que en la del 1% de DVB, mientras que, según A.J. Herrman, que hace el estudio para resinas con 1-16% de DVB, la velocidad de reacción aumenta al aumentar el porcentaje de DVB.

Con resinas sulfónicas de estireno-DVB se han realizado también trabajos tendentes a estudiar el equilibrio de la reacción en fase gaseosa (Chiodi, F.A., 1961; Hawes, R.W., 1968).

1.4. Justificación del trabajo.

El interés de un trabajo se puede establecer respondiendo a una serie de cuestiones como pueden ser: interés del producto, reacción a ensayar, catalizador a utilizar, tipo de estudio a llevar a cabo, posible aplicación industrial, etc. En el caso de la obtención del acetato de etilo se tiene:

a) Interés del producto: Un repaso en profundidad de la bibliografía pone de manifiesto que la obtención del acetato de etilo ha sido un tema muy estudiado a lo largo de los años y que, además, últimamente ha habido un espectacular aumento en el número de estudios y patentes. Esto parece indicar, en contra de las previsiones más pesimistas de hace diez años (competencia de la metiletilcetona), que el acetato de etilo sigue siendo, hoy en día, un producto de interés industrial.

b) Reacción de esterificación del ácido acético con etanol: Esta reacción ha sido también objeto de muchos estudios y es la que se utiliza mayoritariamente, en fase líquida, para obtener el producto a nivel industrial. No obstante, el equilibrio en fase gaseosa está mucho más desplazado hacia la formación de los productos, lo cual puede ser muy importante desde el punto de vista industrial. De ahí que se haya trabajado y se siga trabajando sobre la reacción de esterificación en fase gaseosa.

c) Catalizador (resinas sulfónicas de estireno-divinilbenceno): Este tipo de resinas, que representa más del 80% de las resinas que se producen actualmente en todo el mundo, se ha utilizado también como catalizador en esta reacción de esterificación, tanto en forma geliforme como macroporosa. Por otra parte, dadas las peculiares características que presentan las resinas de intercambio iónico, debidas fundamentalmente a su particular estructura, y dado también que, a pesar de haberse realizado numerosos estudios sobre ellas, siguen existiendo muchos puntos oscuros en lo que a

su comportamiento catalítico se refiere, parece de interés estudiar estos aspectos, sobre todo en las macroporosas, que son las que se está tendiendo más a utilizar como catalizadores. Este punto se apoya también en el hecho de que las ventajas que presentan sobre los catalizadores convencionales pueden hacerlas de notable interés en una posible aplicación industrial.

d) Tipo de estudio: En la bibliografía se han encontrado estudios cinéticos sobre la reacción de esterificación en fase gaseosa con resinas geliformes pero no con macroporosas. Habida cuenta de que, para fines catalíticos, la tendencia es, cada vez más, a utilizar resinas macroporosas, parece interesante el estudio cinético de la reacción con distintos tipos de estas resinas. Así mismo, habida cuenta de los puntos oscuros que aparecen en la bibliografía, no está de más realizar el estudio cinético también con una resina geliforme y compararlo con los anteriores. Por otra parte, incluso con catalizadores convencionales, hay discrepancias en la bibliografía acerca de la cinética en fase gaseosa, lo cual hace aún más evidente la necesidad de un estudio de este tipo.

e) Posible aplicación industrial: A pesar de que las resinas sean más caras que los catalizadores convencionales, la serie de ventajas que presentan frente a éstos y que redundan, fundamentalmente, en una gran simplificación en las operaciones de manejo y separación, pueden hacer que el proceso global resulte más económico que el que se sigue normalmente. Por otro lado, el hecho de que la reacción en fase gaseosa esté más favorecida por el equilibrio que en fase líquida puede redundar también, optimando el problema energético en su conjunto, en un ahorro en el proceso global. No parece, pues, descabellado pensar en una posible aplicación industrial de la obtención del acetato de etilo en fase gaseosa y con resinas de intercambio iónico como catalizadores.

1.5. Objeto y alcance de la investigación.

Tal como se ha puesto de manifiesto en los apartados precedentes, en la bibliografía no se han encontrado estudios cinéticos sobre la reacción de esterificación del ácido acético con etanol en fase gaseosa con resinas macroporosas como catalizadores; por tanto, un primer objetivo es establecer una ecuación o ecuaciones cinéticas que permitan explicar el comportamiento de estas resinas en la reacción de esterificación.

Por otra parte, y como también se ha señalado, en los estudios cinéticos realizados con resinas geliformes hay importantes cuestiones no estudiadas u objeto todavía de discusión. De ahí, que se decidiera realizar también el estudio con resinas de este tipo para compararlo con los ya existentes en la bibliografía y, así mismo, para poder establecer una comparación directa entre el comportamiento de las resinas macroporosas y las geliformes.

Es interesante también establecer una comparación con los estudios llevados a cabo con catalizadores convencionales, puesto que hay muchas discrepancias en torno a cuál es la etapa controlante de la reacción.

El desarrollo de estos objetivos implica cumplimentar el siguiente plan de trabajo:

- a) Puesta a punto de una metodología experimental adecuada: dispositivo experimental, materiales y técnicas de análisis.
- b) Determinación de los intervalos de trabajo para las distintas variables de operación y comprobación de determinadas hipótesis que aseguren la representatividad de los datos a obtener.
- c) Estudio de la influencia de los fenómenos de transferencia externa de materia y difusión sobre la velocidad de reacción.

- d) Planificación y realización de un programa de experimentos que permita establecer la relación entre velocidad de reacción, presiones parciales y temperatura para distintas resinas.
- e) Desarrollo de modelos cinéticos en función de mecanismos supuestos y otras hipótesis.
- f) Selección de los modelos más adecuados y estimación de sus correspondientes parámetros, en función de los datos experimentales y mediante una pertinente metodología de análisis de datos, elaborando, así mismo, los programas de cálculo necesarios.
- g) Estudio comparativo de las distintas resinas en función de su comportamiento catalítico.
- h) Comparación con los estudios realizados con catalizadores convencionales.

2. D I S P O S I T I V O E X P E R I M E N T A L

2.1. Consideraciones previas.

Una vez fijados los objetivos de la presente investigación, el siguiente paso consistía en establecer una metodología experimental que permitiera obtener unos resultados que sirvieran de base para elaborar los modelos teóricos correspondientes.

Una metodología experimental exige el diseño, montaje y puesta a punto de un dispositivo experimental adecuado. Cosa que, a su vez, debe hacerse teniendo en cuenta una serie de factores como son:

- a) Condiciones en que se va a llevar a cabo la reacción: en continuo y en fase gaseosa.
- b) Naturaleza de reactantes y productos: ácido acético, etanol, acetato de etilo y agua.
- c) Naturaleza de los catalizadores a emplear: resinas sulfónicas de estireno-divinilbenceno.
- d) Medios instrumentales de que se dispone para el análisis químico: cromatógrafo de gases.
- e) Características estequiométricas y cinéticas de la reacción o reacciones en estudio: reacción de esterificación del ácido acético con etanol.
- f) Tipo de estudio a llevar a cabo: cinético.

Una vez fijados estos factores, la solución al problema de la elección del dispositivo experimental no es única ni, en general, sencilla por varias razones. Por ejemplo, el asegurar el cumplimiento de determinadas hipótesis de trabajo puede conllevar que dejen de cumplirse otras o que el modelo resultante sea muy complicado, etc.

En este caso, después de valorar las distintas posibilidades, se decidió trabajar en continuo con un reactor tubular de lecho fijo y flujo descendente dotado de los sistemas de alimentación, calefacción y control correspondientes, así como, de un sistema de toma de muestras en continuo.

En la figura 2.1-1 se muestra el diagrama de flujo correspondiente a este dispositivo experimental.

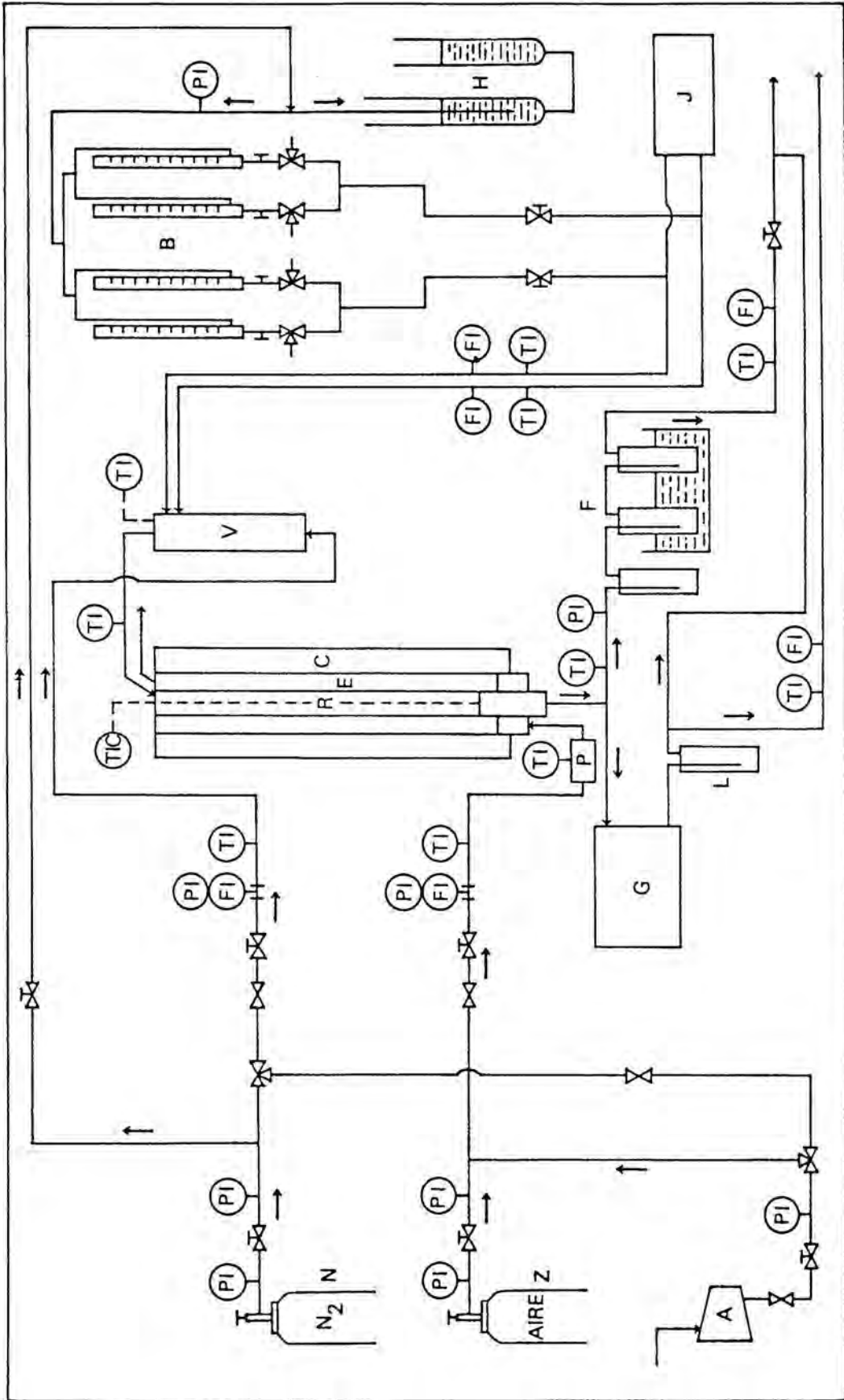


Fig. 2.1-1. Diagrama de flujo de la instalación: R - Reactor, E - Encamizado termostatzador, C - Cilindro calefactor, V - Vaporizador, P - Precalentador del aire, B - Buretas de alimentación, H - Presostato de mercurio, J - Bomba de jeringas, N - Botella a presión de nitrógeno, Z - Botella a presión de aire, A - Compresor de aire, G - Cromatógrafo de gases, F y L - Frascos lavadores y recogedores.

2.2. Reactor y accesorios.

El reactor (R) propiamente dicho está constituido por un cilindro de vidrio pirex de 67 cm de longitud y 2 cm de diámetro interior. En su interior, y a 53,5 cm de la cabeza, se ha colocado una placa porosa que sirve como soporte del catalizador.

El reactor está situado, concéntricamente, en el interior de un cilindro (E) de vidrio pirex de doble pared, de 2,8 cm de diámetro interno y 6,5 cm de diámetro externo. Este cilindro tiene en su interior una placa porosa, que queda situada por debajo de la del catalizador y que permite sustentar un sólido granulado, que, convenientemente fluidizado con aire, actúa como sistema termostático del reactor. El aire pasa previamente por un precalentador (P) constituido por un cilindro de vidrio pirex, de 30 cm de longitud y 2,4 cm de diámetro exterior, y provisto de una boca lateral para la toma de temperatura. Este precalentador está unido, por su parte superior y mediante un esmerilado cónico 14/23, al cilindro de doble pared que envuelve al reactor y, por su parte inferior, está unido a la alimentación del aire.

La cabeza del reactor está unida, mediante un esmerilado cónico 19/26 a una pieza de tres bocas (Y), de la cual se muestra una representación esquemática en la figura 2.2-1. La primera de estas tres bocas, que forma un ángulo de 135° con el eje del reactor, se utiliza para cargar el catalizador. La segunda, en la prolongación del eje del reactor, sirve para introducir la sonda termométrica. La tercera, formando un ángulo de 110° con el eje del reactor, va unida mediante una rótula a la pieza de conexión (U) con el vaporizador (V). Esta pieza es un cilindro de vidrio pirex, de 18 cm de longitud y 1,7 cm de diámetro exterior, que forma, en el extremo contrario a la unión con el reactor, un codo de 70° y acaba con un esmerilado cónico 14/23, que permite su unión con el vaporizador. Así

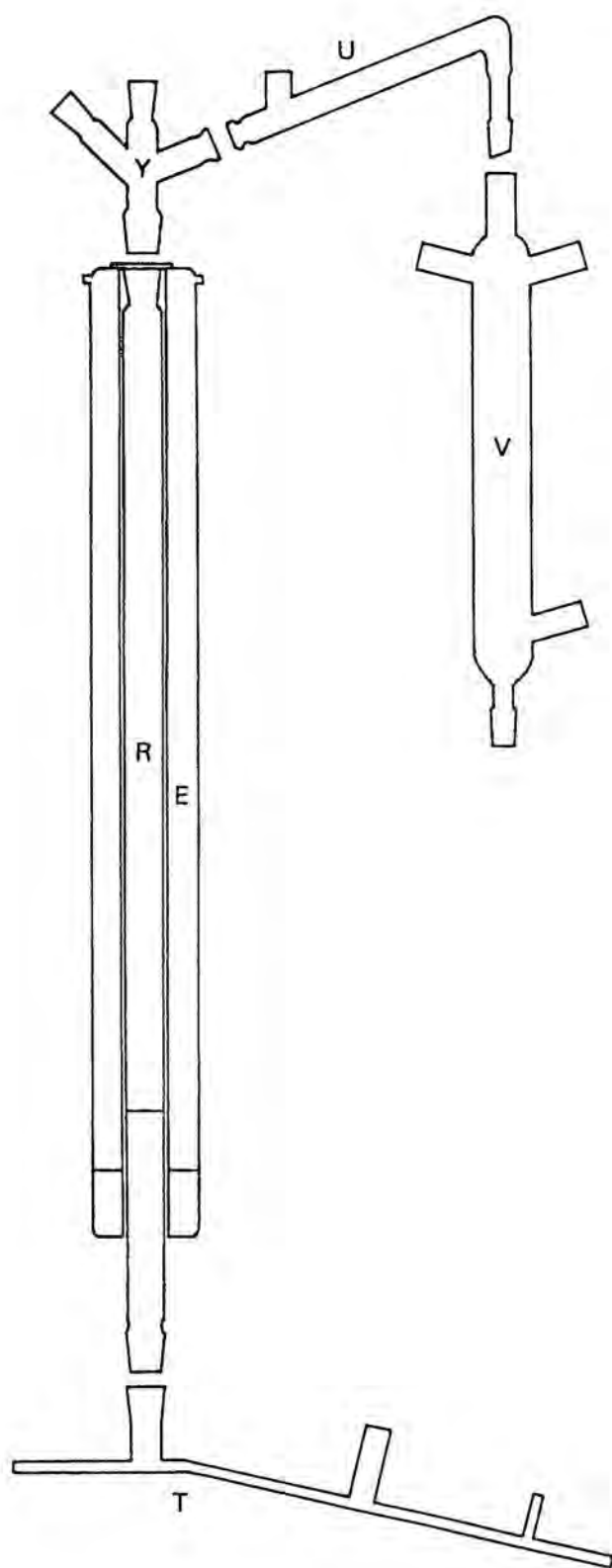


Fig. 2.2-1. Representación esquemática del reactor y algunos de los accesorios: R - Reactor, E - Encamisado termostatizador, V - Vaporizador, Y - Pieza de tres bocas de entrada al reactor, U - Conexión vaporizador-reactor, T - Pieza de conexión del reactor al cromatógrafo de gases o a la salida general.

mismo, posee, a 7 cm de la rótula, una rosca Sovirel que permite la introducción de un termómetro.

El vaporizador (V) está constituido por un cilindro de vidrio pirex, de 24 cm de longitud y 4 cm de diámetro exterior, relleno de anillos Raschig de 4 mm. Por la parte superior está unido, mediante un esmerilado cónico 14/23 y una rosca de tipo SAV, a la pieza de conexión con el reactor. En la parte superior, antes del esmerilado, tiene tres bocas, dos de las cuales se utilizan para la introducción de los reactantes líquidos y la tercera para ubicar la sonda termométrica correspondiente. Por la parte inferior, y también lateralmente, tiene otra boca para distintos usos, como limpieza, etc. En su parte inferior termina en un esmerilado cónico 14/23 que se une a la línea de alimentación del nitrógeno.

2.3. Sistemas de alimentación.

En el dispositivo experimental existe un circuito de alimentación para cada uno de los reactantes líquidos y otro para el diluyente gaseoso.

2.3.1. Reactantes líquidos.

El ácido acético y el etanol se alimentan de dos maneras distintas, dependiendo del intervalo de caudales a utilizar.

En un caso se utiliza una bomba de jeringas (J), modelo 2205 de "Harvard Apparatus Co., Inc.", de velocidad de inyección variable y con capacidad para dos jeringas. Se usaron jeringas de vidrio de Jena, suministradas por la firma "Ico", con capacidades de 50 y 100 ml, en función de los caudales requeridos. Cada una de ellas se conecta a un circuito distinto para alimentar cada reactante por separado.

En el segundo caso se utilizan cuatro buretas calibradas (B), dos para cada reactante, de 50 ml de capacidad. Estas buretas funcionan como un frasco de Mariotte y su altura sobre la entrada del vaporizador es variable con objeto de poder regular el caudal. El borboteo correspondiente se realiza con nitrógeno de una botella a presión para asegurar una atmósfera inerte. Así mismo, entre la botella y las buretas, se ha intercalado un presostato de mercurio (H) para asegurar, dentro de márgenes razonables, la constancia de los caudales.

A la salida de cada bureta hay una llave de tres vías para poder proceder a la correspondiente purga, si ello es necesario. A continuación, las dos buretas utilizadas para cada reactante se unen mediante una "T", seguida de una llave de regulación del caudal.

A la salida de la llave de regulación, otra "T"

sirve de unión entre la línea de alimentación proveniente de las buretas y la proveniente de la bomba de jeringas con la de entrada al vaporizador, lo cual permite la utilización de uno u otro sistema sin necesidad de modificar cada vez el circuito.

En la línea de alimentación al vaporizador se ha intercalado un rotámetro, modelo FP-1/16-20-G-5/36, con flotador de zafiro SA 16, suministrado por "Fischer & Porter Ibérica, S.A.". Este rotámetro permite, por un lado, ver si el caudal es el deseado y, por otro, asegurar su constancia a lo largo de un experimento. Antes del rotámetro existe un punto de toma de temperatura con un termómetro de mercurio.

Al rotámetro le sigue un capilar cuya misión es evitar, en lo posible, oscilaciones en el caudal. Por último, y ya a la entrada del vaporizador, se sitúa otro capilar para evitar la formación de burbujas. Así mismo, la entrada al vaporizador se hace mediante una rosca Sovirel, que permite, si ello es preciso, la purga del sistema.

Todo el conjunto está construido en vidrio, salvo las líneas de unión que son de goma de silicona.

Este circuito de alimentación se hizo por duplicado para suministrar cada reactante por separado al vaporizador, produciéndose allí la vaporización de ambos y la mezcla y dilución con nitrógeno.

2.3.2. Nitrógeno.

El nitrógeno se utiliza como inerte diluyente de los reactantes, alimentándose al reactor a través del vaporizador, en donde se precalienta y se mezcla con los reactantes. Su línea de flujo está constituida por los siguientes elementos:

- Botella cilíndrica metálica (N) de alta presión de 50 l de capacidad, provista de manorreductor.
- Válvulas de bloqueo y control.
- Medidor de flujo de orificio (presión diferencial).

Las conducciones son de cobre, vidrio y PVC semi-rígido.

A la salida del manorreductor se intercaló una "T" que permitía desviar parte del flujo de nitrógeno hacia el borboteador de mercurio (H), con objeto de presurizar las buretas de alimentación, si ello era necesario. Para regular este caudal de nitrógeno, entre la "T" y el borboteador, se instaló una válvula de regulación.

2.3.3. Aire.

El aire se utiliza para fluidizar el lecho de partículas situadas en el encamisado (E) del reactor.

Se utiliza el aire a presión proveniente de un compresor (A), aunque, para casos de emergencia, se dispone también de una botella a presión (Z).

El circuito de alimentación de aire es idéntico al del nitrógeno, aunque independiente del mismo. No obstante, una llave de tres vías, adecuadamente dispuesta en el sistema, permite hacer circular el aire por el circuito de nitrógeno y viceversa, por si ello fuese necesario.

2.4. Toma de muestras.

El análisis se efectúa por cromatografía de gases. Las muestras se toman en continuo mediante una válvula de gases calorifugada. Para ello, a la salida del reactor se dispone de una pieza en "T" (T), unida al reactor mediante un esmerilado cónico 19/26. Ambas ramas de la "T" están constituidas por cilindros de vidrio pirex de 0,6 cm de diámetro interno y 1,1 cm de diámetro externo. La longitud de las ramas es distinta y de 9 y 29 cm, respectivamente, siendo la más corta perpendicular al reactor y formando la otra un ángulo de 110° con el mismo.

La rama más corta está unida, mediante un tubo de acero de 37 cm de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro nominal, a la válvula de gases, desviándose por ella parte de la corriente de salida. La muestra así obtenida se introduce automáticamente en el cromatógrafo de gases (G) para ser analizada, siendo el intervalo mínimo de tomas de muestra función sólo del tiempo de elución, impresión de resultados y nueva estabilización (aproximadamente, 12 minutos).

Una vez ha pasado por la válvula de gases, la corriente gaseosa pasa, a través de un tubo de acero también de 37 cm de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro nominal, a un frasco lavador (L) con objeto de recoger los productos condensables. De allí, y mediante otra "T", puede desviarse hacia un caudalímetro, provisto del correspondiente termómetro, o bien hacia la corriente general de salida del sistema.

La rama larga de la salida del reactor está provista de tomas de presión y temperatura. Su inclinación de 110° con respecto a la perpendicular del reactor obedece a que, si hay alguna condensación, los productos condensados sean arrastrados hacia la corriente principal de salida y no hacia la válvula de gases. El final de esta rama está conectado a un frasco lavador (F) y, a continuación, le siguen otros dos, llenos de agua

y sumergidos en un baño de hielo, para asegurar la retención de todos los productos condensables y evitar su condensación en la conducción de salida.

A la salida de los borboteadores se conecta un caudalímetro, con la correspondiente toma de temperatura. A continuación, hay una válvula que permite regular el paso de flujo por esta corriente principal y por la válvula de gases. La salida de la válvula está ya conectada a la salida general del sistema.

El material utilizado ha sido vidrio y tubo de goma de silicona para las conexiones, a excepción de la conexión de la salida del reactor con la válvula de gases y parte de la de ésta con el borboteador que, como se ha indicado, es de acero.

2.5. Elementos de calefacción.

2.5.1. Reactor.

El dispositivo de calefacción del reactor está integrado por ocho resistencias arrolladas en espiral sobre barras de material cerámico de 60 cm de longitud. Estas barras están situadas paralelamente al eje longitudinal del reactor y, además, equidistantes entre sí formando una circunferencia por cuyo centro pasaría el citado eje. Las barras están soportadas, en ambos extremos, por sendas placas de fibrocemento en forma de corona circular. El conjunto queda aislado del exterior por un tubo (C) de vidrio grueso de 15 cm de diámetro y 60 cm de longitud, encajado entre dichas placas por medio de unas ranuras practicadas en las mismas.

Todo este conjunto va sujeto a la estructura metálica que sirve de soporte a la instalación. En su interior y apoyado en la placa superior de fibrocemento, está ubicado el cilindro (E) de doble pared que sirve para termostatar el reactor (R), que, a su vez, se coloca en el interior de este cilindro y apoyado en la parte superior del mismo. Con todo ello, el conjunto ofrece una buena visibilidad y una gran facilidad de manipulación. Si bien es cierto que, a efectos de un mejor calorifugado, durante la realización de los experimentos el cilindro exterior se recubre con una coquilla de lana de vidrio.

Las resistencias se conectan en serie y en paralelo, formando dos haces, cuya potencia se controla mediante sendos autotransformadores.

2.5.2. Accesorios.

El sistema de calefacción para el vaporizador, precalentador de aire, conexión vaporizador-reactor, salida del reactor y conexión con la válvula de gases

es similar en todos los casos. Está constituido por una resistencia eléctrica, protegida por avalorios de cerámica refractaria y arrollada alrededor de cada una de las partes a calorifugar. A su vez, esta resistencia se envuelve con un manto de amianto y, en el caso del vaporizador, encima del manto de amianto se coloca una coquilla de lana de vidrio.

La potencia consumida en cada caso se controla mediante el correspondiente autotransformador.

2.6. Medida de los caudales.

2.6.1. Líquidos.

Cuando los líquidos se alimentan por medio de la bomba de jeringas (J), el caudal de los mismos se obtiene por lectura de los milímetros recorridos por el émbolo entre los tiempos inicial y final. Esta lectura se realiza sobre una escala milimétrica adosada a la pared exterior de la jeringa. La relación entre la distancia recorrida en milímetros y el volumen de reactante alimentado se muestra en el apartado 8.3 en las ecuaciones de calibrado de las distintas jeringas.

Si los líquidos se alimentan por medio de las buretas (B), la cantidad de líquido alimentada en un tiempo determinado se obtiene, directamente, a partir de la diferencia entre el nivel inicial y final del mismo en la correspondiente bureta.

Los rotámetros situados en las líneas de alimentación se utilizan para constatar que el caudal de cada reactante es aproximadamente el deseado y, además, para verificar que no hay oscilaciones del mismo durante el experimento.

2.6.2. Gases.

El caudal de nitrógeno se mide mediante un medidor de orificio de área constante, instalado en la línea de alimentación correspondiente. En el apartado 8.2 se dan las ecuaciones de calibrado de los dos capilares utilizados en la experimentación.

Así mismo, tal como se ha indicado, tanto en la corriente principal como en la proveniente de la válvula de gases, se han instalado sendos medidores de desplazamiento de burbuja, el primero de ellos de 150 ml y el segundo de 10 ml. Su misión principal es

poder constatar la constancia de los caudales a la entrada y a la salida del sistema.

En el caso del aire hay también intercalado en la línea de alimentación un medidor de orificio de área constante. El caudal de aire se procura que sea prácticamente el mismo a lo largo de todos los experimentos y que, además, sea tal que el lecho de partículas sólidas del sistema de termostatización del reactor se mantenga perfectamente fluidizado.

2.7. Medida y control de la temperatura.

2.7.1. Reactor.

La medida de la temperatura se realiza mediante una resistencia de platino situada en el punto del reactor en el que se desee realizar la medición. La resistencia va protegida por una cápsula de cerámica situada en el extremo de una caña, también de cerámica, por cuyo interior van los cables de conexión.

La sonda termométrica está conectada a un potenciómetro, modelo Clearspan P130L de "Cambridge Industrial Instruments Limited", que traduce directamente el valor de la resistencia a grados centígrados. Este aparato dispone de un dispositivo de apertura del circuito calefactor del reactor, que actúa cuando se alcanza la temperatura prefijada y abre el circuito correspondiente a uno de los dos haces de resistencias calefactoras del reactor, manteniéndose siempre cerrado el otro.

Como el intervalo de temperaturas barrido por el aparato (250-450°C) está fuera del intervalo en el que se iban a realizar los experimentos (90-150°C), se acopló una resistencia de 82,1 Ω al circuito, con objeto de que la resistencia total correspondiera a una temperatura que entrara ya dentro de la zona barrida por el aparato. Por tanto, la temperatura del aparato hay que corregirla, mediante el calibrado correspondiente (apartado 8.4), para tener la temperatura del reactor.

2.7.2. Accesorios.

Las medidas de la temperatura en las conexiones de entrada y salida del reactor, precalentador del aire, medidores de orificio, flujómetros y rotámetros se realizan mediante termómetros de mercurio.

En el vaporizador la lectura se hace mediante

una sonda idéntica a la del reactor, conectada a un potenciómetro, modelo TTR-20 de "Fischer & Porter Ibérica, S.A.", que traduce directamente la lectura en grados centígrados.

2.8. Medida de presiones.

Los medidores de orificio intercalados en las líneas de flujo de nitrógeno y aire están unidos a un manómetro diferencial de agua y a uno de mercurio de rama abierta. La lectura de ambos permite, en cada caso y previo calibrado, establecer el caudal de gas circulante y, en el caso del nitrógeno, el manómetro de mercurio permite conocer la presión a la entrada del vaporizador, que es la misma, prácticamente, que a la entrada del reactor.

Igualmente, mediante un manómetro diferencial de agua conectado a la línea de flujo a la entrada y salida del reactor, se puede leer la caída de presión en el mismo. Cuando ésta es relativamente grande, se puede conocer la presión a la salida del reactor mediante un manómetro de mercurio de rama abierta conectado a la salida del reactor.

Por tanto, en el panel de control están dispuestos seis tubos manométricos. Dos de ellos, uno de agua y el otro de mercurio, conectados a la línea de flujo del aire. Los otros cuatro, conectados a la del nitrógeno.

Entre el borboteador de mercurio y las buretas está instalado, a su vez, un manómetro de mercurio de rama abierta, con objeto de saber la sobrepresión necesaria para alimentar los reactantes líquidos.

3. MATERIALES Y METODOS

3.1. Materiales.

3.1.1. Reactantes y productos.

El ácido acético utilizado como reactante fue suministrado por la casa "Probus, S.A." y su calidad era la de "reactivo analítico", con un 99,7% de pureza.

El alcohol etílico fue suministrado por la firma "Panreac (Montplet y Esteban, S.A.". Su calidad era la de "purísimo (PRS)" y su riqueza de un 99,5%.

Para preparar los patrones de cromatografía se utilizó, además de etanol, acetato de etilo. Este fue suministrado por "Panreac" y su calidad era la de "purísimo (PRS)".

3.1.2. Inerte.

Como diluyente inerte se utilizó nitrógeno "N48", suministrado por "Sociedad Española del Oxígeno, S.A.", con una riqueza del 99,998%.

3.1.3. Catalizadores.

Como catalizadores se utilizaron cinco resinas sulfónicas de estireno-divinilbenceno, que se suministran bajo los nombres comerciales de: Imac C-12, Amberlyst-15 y Lewatit SPC-108, 112 y 118. La Imac C-12 es de tipo geliforme y las restantes son macroporosas.

En la tabla 3.1.3-1 se dan las principales características, según datos del fabricante, de las resinas utilizadas.

Como los resultados conviene darlos referidos a equivalentes, los datos de la capacidad fueron contrastados en el laboratorio, indicándose entre paréntesis los resultados obtenidos.

Tabla 3.1.3-1. Características de las resinas utilizadas.

Suministrador	Nombre comercial	Tipo	Forma	Capacidad (meq/g)	Temperatura máxima operación (°C)	Area superficial (m ² /g)	Tamaño medio poro (Å)	Diámetro partícula medio (mm)	Color	% DVB
Rohm and Haas	Amberlyst-15	Macroporosa	Acida	4,7 (4,53)	120	50 (42)	240	0,3-1,2	gris opaco	20
Bayer Hispania Comercial S.A.	Lewatit SPC-118	Macroporosa	Acida	4,2 (4,81)	120	40	650	0,3-1,5	gris opaco	18
Bayer Hispania Comercial S.A.	Lewatit SPC-112	Macroporosa	Acida	4,2 (5,01)	120	40	300	0,3-1,5	beige opaco	12
Bayer Hispania Comercial S.A.	Lewatit SPC-108	Macroporosa	Acida	4,2 (5,13)	140	25	400	0,3-1,5	beige opaco	8
Akzo	Imac C-12	Geliforme	Sódica	4,95* (4,92)	(150)	(0,7)	-	0,56*	amarillo transparente	8

* Datos obtenidos por F. Pujol (1979).

Nota: Entre paréntesis se indican los valores de los datos obtenidos en el laboratorio.

El valor nominal de 4,2, facilitado por la casa comercial para las tres resinas Lewatit utilizadas, es sólo aproximado.

A título de ejemplo, se contrastó también el dato del área superficial de la resina Amberlyst-15. Ello se llevó a cabo por el método B.E.T., utilizando nitrógeno como adsorbato, en un aparato, modelo Accusorb 2100E, de "Micromeritics Instrument Corporation". Del mismo modo, se determinó el área superficial de la Imac C-12, dato del que no se disponía, pero utilizando kriptón como adsorbato, obteniéndose un valor de $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Es notable la diferencia entre las áreas superficiales de la resina geliforme y de las macroporosas, determinadas por este método, y que ya ha sido puesta de manifiesto por otros autores con resinas similares (Prokop, Z., 1974; Setinek, K., 1973). No obstante, tal como se indica en la bibliografía (Liberti, L., 1983), los métodos clásicos de determinación del área superficial dan la misma en unas condiciones distintas a aquellas en las que se va a trabajar posteriormente con la resina, lo cual puede tener mucha importancia, habida cuenta de la particular estructura de las resinas. Por tanto, esta diferencia observada en las áreas superficiales no tiene que implicar, forzosamente, un distinto comportamiento catalítico. De todas maneras, todos estos puntos se discutirán más ampliamente en el apartado 5.3.

Otro dato, del que tampoco se disponía para la resina Imac C-12, es de la temperatura máxima de operación. Por las pruebas realizadas en el laboratorio, se puede decir que, hasta 150°C (máxima temperatura de trabajo), no se observó deterioro aparente alguno. De hecho, como se puede ver en la tabla 1.3.4-2, algunos autores han trabajado a esa temperatura y temperaturas algo superiores, con resinas similares, y no indican nada al respecto.

Como la resina Imac C-12 estaba en forma sódica, fue necesario pasarla a forma ácida, utilizando el método descrito por F.D. Snell (1972), ya empleado también en este Departamento (Pujol, F., 1979).

Los tamaños de partícula que suministran los fabricantes son relativamente grandes y, como se verá

en el apartado 5.1.6, puede haber problemas de difusión. Por ello, se procedió a un triturado y posterior tamizado de las resinas, con objeto de tener una distribución de tamaño que alcanzara, por abajo, hasta los 0,05 mm aproximadamente. En la tabla 3.1.3-2 se dan las capacidades, obtenidas en el laboratorio, para distintas resinas y tamaños de partícula. Se puede observar que, ni el tamaño de partícula ni la trituración, ejercen influencia sobre la capacidad de la resina. En la valoración de las resinas se utilizó el mismo método empleado ya en otros trabajos realizados en este Departamento (Pujol, F., 1979).

Por último, sólo indicar que, antes de su utilización, las resinas se secaban en la estufa, a 110°C, durante 12-14 horas.

Tabla 3.1.3-2. Capacidades de las resinas para distintos tamaños de partícula.

Resina	Diámetro partícula (mm)	Capacidad (meq/g)
Amberlyst-15	0,04-0,056	4,626
Amberlyst-15	0,04-0,056	4,527
Amberlyst-15	0,056-0,063	4,485
Amberlyst-15	0,063-0,1	4,551
Amberlyst-15	0,16-0,25	4,598
Amberlyst-15	0,25-0,4	4,459*
Amberlyst-15	0,40-0,63	4,478*
Amberlyst-15	0,63-0,8	4,541*
Lewatit SPC-118	0,05-0,063	4,806
Lewatit SPC-112	0,05-0,063	5,012
Lewatit SPC-108	0,05-0,063	5,129
Imac C-12	0,04-0,05	4,938
Imac C-12	0,05-0,063	5,028
Imac C-12	0,063-0,08	5,018
Imac C-12	0,16-0,25	4,696
Imac C-12	0,16-0,25	4,937*
Imac C-12	0,40-0,63	4,803*
Imac C-12	0,80-1	4,998*

* Estas capacidades corresponden a resinas que no han sido previamente trituradas.

3.2. Método analítico.

El análisis de los productos de reacción se efectuó mediante un cromatógrafo de gases "Hewlett-Packard", modelo 5840A, dotado de un detector de conductividad térmica, horno con dos columnas independientes y bloque de inyección, y controlado por un procesador multifunción.

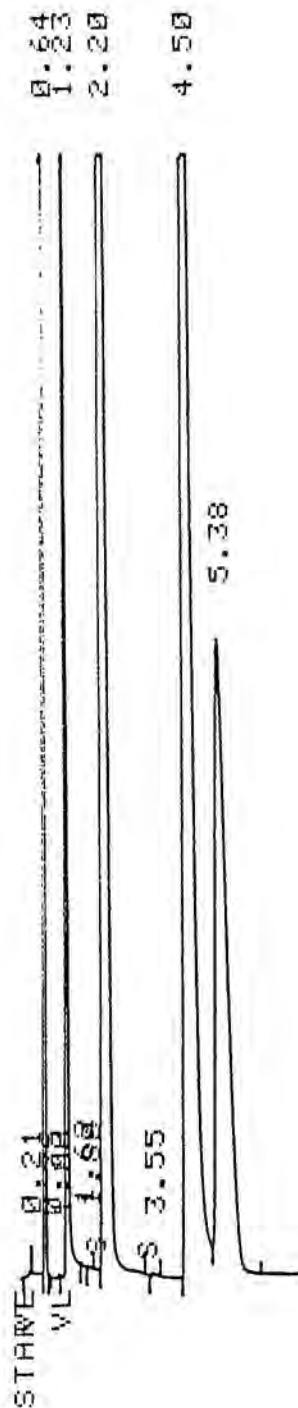
Los análisis se realizaban en continuo, puesto que el cromatógrafo está provisto de una válvula de gases calorifugada. El volumen de elución fue de 0,5 ml.

El gas portador fue helio, de calidad "N 48", suministrado por la firma "Sociedad Española del Oxígeno, S.A."

La columna utilizada para el análisis era de acero "Supelco", de 3 m de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro, rellena de "Chromosorb 101" de tamaño 80/100. Esta columna fue preparada y suministrada por la empresa "Teknokroma".

En este caso, tal como se demuestra en el apartado 3.4.4, la conversión es función de la relación molar acetato-etanol a la salida del reactor, por tanto, el calibrado de la respuesta del detector se realizó de manera que, a partir del cociente de las áreas de acetato de etilo y etanol a la salida, se obtuviera la relación molar de los mismos y, de ahí, la conversión (apartado 8.1).

El programa utilizado en el análisis se indica en la figura 3.2-1, junto con un cromatograma típico de un experimento.



HP RUN # 318

OCT/04/84

TIME 12:27:26

RT	AREA	AREA %
0.64	2593000	37.422
1.23	330000	4.763
1.62	2523	0.036
1.80	1151	0.017
2.20	1619000	23.365
3.55	620	0.009
4.50	1637000	23.625
5.38	745800	10.763

DIL FACTOR: 1.0000 E+ 0

TEMP 1 240 160 160
 TIME 1 3.00
 RATE 5.00
 TEMP 2 240 175
 TIME 2 1.50
 INJ TEMP 400 200 200
 TCD TEMP 400 150 150
 AUX TEMP 180 130 130

CHT SPD 0.50
 ZERO 10.0
 ATTN 2↑ 9
 TCD SGNL A
 SLP SENS 0.20
 AREA REJ 500
 FLOW A 0.0 30.5
 FLOW B 0.0 30.4

0.01 VLV/EXT 0
 1.00 VLV/EXT- 0

Fig. 3.2-1. Cromatograma típico de una muestra de un experimento (E-68) y programa de análisis.

3.3. Método operativo.

3.3.1. Comprobación de la estanqueidad.

El primer paso antes de la realización de un experimento era comprobar la no existencia de fugas en el sistema. Para ello se hacía pasar nitrógeno, se bloqueaban las salidas y, una vez alcanzada una cierta sobrepresión, se cerraba el paso de nitrógeno. Si la sobrepresión se mantenía durante un lapso de tiempo razonable, era señal evidente de que en el sistema no había fugas significativas. Si las había, se procedía a localizarlas y disminuirlas hasta límites tolerables.

3.3.2. Puesta en marcha y estabilización del sistema.

Comprobada la ausencia de fugas, se fijaba un caudal de nitrógeno para el reactor. Así mismo, se fijaba un caudal de aire para el encamisado de termostatación del reactor.

Hecho esto, se cerraban los circuitos de los elementos calefactores, suministrándoles, mediante los autotransformadores correspondientes, una potencia algo superior a la necesaria para mantener el estado estacionario.

Cuando la temperatura del reactor era algo inferior a la deseada, se bajaba la potencia de los autotransformadores, se ajustaba el caudal de nitrógeno al deseado y se procedía a alimentar los reactantes al sistema. Previamente se habían cargado las jeringas, o en su caso las buretas, y se habían purgado y acondicionado los sistemas de alimentación. Así mismo, se había estabilizado y acondicionado el cromatógrafo de gases.

Cuando los reactantes se alimentaban con la bomba de jeringas, no había problema de estabilización, puesto que la bomba suministra un caudal constante. Si se

alimentaban con bureta, se procedía a ajustar los caudales mediante las válvulas de regulación correspondientes y variando, si era preciso, la altura de las buretas.

3.3.3. Toma de muestras.

Una vez estabilizados los caudales de reactantes e inerte y la temperatura, se empezaban a tomar muestras de la corriente gaseosa de salida mediante la válvula de gases. Se tomaban muestras hasta que las conversiones que se obtenían eran prácticamente constantes. En cualquier caso, y salvo raras excepciones, se tomaba un mínimo de tres muestras.

Antes de cada muestra se tomaba nota de las temperaturas y de las presiones de los distintos manómetros. Así mismo, al empezar y acabar el experimento, se tomaba lectura, en las buretas o en las jeringas, de la cantidad de líquido consumida y del tiempo transcurrido.

Como es lógico, durante la realización del experimento, se iban controlando los caudales, reajustándolos si era preciso.

Una vez tomadas las muestras pertinentes, se procedía a la parada o bien a la realización de otro experimento. En este último caso, se fijaba la nueva temperatura y los nuevos caudales, repitiendo exactamente el proceso ya descrito.

3.3.4. Parada.

Una vez finalizados los experimentos, se cerraba la entrada de reactantes, manteniendo el resto de las condiciones inalteradas. Se seguían tomando muestras hasta que en ellas ya no se observaba, prácticamente, la presencia de reactantes ni de productos.

A continuación, se abrían los circuitos calefactores, dejando circular, todavía, el aire y el nitrógeno. Cuando la temperatura del reactor estaba ya alrededor de los 60°C, las otras ya eran más frías, se procedía a cerrar la alimentación de aire y la de nitrógeno y a apagar los teletermómetros.

3.4. Elaboración de resultados.

3.4.1. Cálculo de los caudales de los reactantes líquidos.

Si la alimentación se realizaba con bureta, tanto para el ácido acético como para el etanol, una vez se habían estabilizado los caudales, se procedía a la lectura del volumen en la bureta correspondiente, tomando ese instante como tiempo cero. Antes de cerrar los reactantes, se volvía a leer el volumen en la bureta y el tiempo transcurrido. Con esto se tenía el caudal volumétrico para ambos reactantes. A continuación, como se había tomado nota de la temperatura a la que se alimentaba cada reactante, por medio del termómetro situado antes del rotámetro, en función de los datos de densidad frente a temperatura que aparecen en la bibliografía (Gallant, R.W., 1968), se tenía la densidad para cada reactante y, multiplicándola por el caudal volumétrico, se tenía el caudal másico. Este, dividido por el peso molecular, daba el caudal molar de etanol w_{1E} y el caudal de acético w_{2TE} , suponiéndolo todo como monómero (el problema de la dimerización del ácido acético se tratará en el apartado 5.1.7).

Si la alimentación se realizaba con la bomba de jeringas, una vez estabilizados los caudales, se tomaba nota de la lectura correspondiente en la escala milimétrica adosada a la jeringa de cada reactante, siendo ése el tiempo cero. Antes de cerrar los reactantes, se volvía a leer en las jeringas y se tomaba nota del tiempo transcurrido. Pasando las lecturas milimétricas a volúmenes, mediante los calibrados de la tabla 8.3-1, se tenían los caudales volumétricos y, siguiendo el proceso indicado antes, a partir de éstos se obtenían los caudales molares.

3.4.2. Cálculo del caudal de nitrógeno.

A partir del dato de la presión atmosférica y de las presiones leídas en los manómetros diferenciales de agua y mercurio, conectados al medidor de orificio de la línea de alimentación del nitrógeno, junto con la temperatura leída en ese medidor, se podía calcular el caudal volumétrico de nitrógeno, utilizando la ecuación de calibrado correspondiente de la tabla 8.2-1. A partir de éste, y suponiendo gas perfecto, se obtiene el caudal molar w_6 de nitrógeno.

3.4.3. Cálculo de las presiones parciales.

Teniendo en cuenta que, en fase gaseosa, el ácido acético se dimeriza, tal como se explica en el apartado 5.1.7, antes de calcular las presiones parciales habrá que calcular los moles de ácido acético monómero y dímero.

El número de moles de ácido acético monómero w_2 se puede calcular a partir de la expresión 5.1.7-6. Conocido éste, mediante la expresión 5.1.7-4, se calculan los moles de ácido acético dímero w_3 . Conocidos estos dos y los moles de etanol e inerte, se tienen los moles totales a la entrada, con lo cual, junto con el dato de la presión total a la entrada, se puede calcular la presión parcial del etanol p_1 y la del ácido acético monómero p_2 .

Para calcular las presiones parciales a la salida, se precisa el dato de la conversión, calculada como se indica en el apartado 3.4.4. Conocida ésta, los moles de etanol a la salida vienen dados por la expresión:

$$w_{1S} = w_{1E} \cdot (1 - X_1) \quad (3.4.3-1)$$

Los moles de acético, considerándolo todo como monómero, vendrían dados por:

$$w_{2TS} = w_{2TE} - w_{1E} \cdot X_1 \quad (3.4.3-2)$$

Con esto, teniendo en cuenta la dimerización del ácido acético y siguiendo el mismo proceso que para la entrada, se calculan las presiones parciales de etanol y acético a la salida del reactor.

Como presión de trabajo para cada reactante se tomaba la media entre la de la entrada y la de la salida, salvo en los cálculos integrales.

3.4.4. Cálculo de la conversión.

La conversión para el etanol viene dada por la expresión:

$$X_1 = \frac{w_{1E} - w_{1S}}{w_{1E}} \quad (3.4.4-1)$$

Como en este caso la reacción es mol a mol, por cada mol de etanol que ha reaccionado se obtendrá un mol de acetato, luego:

$$w_{1E} = w_{1S} + w_{4S} \quad (3.4.4-2)$$

Sustituyendo en la anterior expresión y haciendo las operaciones pertinentes, se tiene:

$$X_1 = 1 - (1 + (w_{4S}/w_{1S}))^{-1} \quad (3.4.4-3)$$

Así pues, la conversión es función de la relación entre el número de moles de acetato y de etanol a la salida y no es necesario, pues, conocer el valor absoluto de ellos, puesto que, tal como se demuestra en el apartado 8.1, existe una relación lineal entre la relación de moles y la relación de áreas que se obtienen como respuesta en el cromatógrafo.

Todo esto permite, mediante la ecuación 8.1-1, calcular la relación entre los moles de acetato y los moles de etanol, a la salida, a partir de la relación

de áreas cromatográficas, y, posteriormente, a partir de la relación de moles y mediante la expresión 3.4.4-3, se obtiene la conversión para cada muestra.

Se tomaba como conversión media, para cada experimento, la media de las conversiones de cada una de las muestras.

3.4.5. Cálculo de la velocidad de reacción.

Para condiciones diferenciales, tal como se indica en el apartado 5.1.2, la velocidad de reacción puede calcularse mediante la expresión:

$$r = \frac{X_1}{(Q/w_{1E})} \quad (3.4.5-1)$$

si se quiere dar la velocidad referida a equivalentes de catalizador, o bien, mediante la expresión:

$$r' = \frac{X_1}{(Q'/w_{1E})} \quad (3.4.5-2)$$

si se quiere dar referida a gramos de catalizador.

4. RESULTADOS

4.1. Experimentos en continuo en fase gaseosa.

En las tablas que se dan a continuación, aparecen los datos correspondientes a los distintos experimentos. Estos se han ordenado en cinco tablas, una para cada uno de los cinco tipos de resina que se han utilizado.

En cada tabla se dan, junto con la temperatura de reacción, los datos referentes al catalizador: cantidad del mismo (Q' y Q), relación másica inerte(cuarzo)/catalizador (m_C/m_R) y el diámetro de partícula (D_p), que se ha calculado como la media geométrica de las luces de malla de los tamices entre los cuales había quedado retenida la partícula.

Así mismo, se dan los datos referentes a los reactantes: caudal molar de etanol introducido, relación molar acético/etanol media y las presiones parciales medias de ambos. Todos ellos se han calculado siguiendo los procedimientos indicados en los apartados 3.4.1, 2 y 3.

La conversión X_1 se calcula tal como se indicó en el apartado 3.4.4. Cuando se ha trabajado en condiciones diferenciales, se da el dato de la velocidad de reacción r , estimada según la ecuación 3.4.5-1. Por último, utilizando un método integral, se calculan los parámetros Y e Y' , según las ecuaciones 5.2.1-7 y 5.2.3-4, respectivamente.

El dato de la cantidad de resina se ha dado con cuatro decimales, que es lo que permitía la balanza. La temperatura se ha dado con un solo decimal, debido al error del aparato de medida. Los demás datos se han dado con cuatro cifras significativas, que son las que se han utilizado para ajustar los distintos parámetros, los cuales se dan ya con las cifras adecuadas, teniendo en cuenta su error estimado.

Tabla 4.1-1 Resultados obtenidos con la resina geliforme con 8% de divinilbenceno.

Experimento	D _p (mm)	T (°C)	Q' (g)	Q · 10 ³ (eq)	m _C /m _R	w _{1E} (mol/h)	w ₂ /w ₁	P ₁ (mm)	P ₂ (mm)	X ₁	r (mol/eq.h)	Y · 10 ⁶ (mm ⁻²)
1	0,8944	151,6	20,2825	101,4	-	1,129	0,8307	154,0	127,2	0,3029	3,373	15,81
2	0,8944	152,3	20,2825	101,4	-	1,176	0,8526	155,5	131,6	0,3265	3,788	16,39
3	0,8944	152,0	20,2825	101,4	-	1,183	0,8553	154,1	130,6	0,3505	4,090	18,00
4	0,8944	152,0	20,2825	101,4	-	1,234	0,8355	159,4	132,3	0,3213	3,911	15,65
5	0,8944	151,8	20,2825	101,4	-	1,162	0,8525	155,2	131,2	0,3346	3,835	16,93
6	0,8944	150,3	3,0537	15,26	-	0,6279	0,9257	164,3	151,0	0,2643	10,87	10,73
7	0,8944	152,3	3,0537	15,26	-	0,6279	0,9381	164,0	152,7	0,2656	10,93	10,69
8	0,8944	150,3	3,0537	15,26	-	0,6279	0,9188	167,9	153,5	0,2274	9,355	8,854
9	0,8944	152,3	3,0537	15,26	-	0,6230	0,9629	164,2	157,2	0,2435	9,939	9,476
10	0,8944	150,3	3,0537	15,26	-	0,6230	0,9359	172,0	160,4	0,1776	7,250	6,435
11	0,8944	152,3	3,0537	15,26	-	0,6230	0,9486	171,2	161,9	0,1716	7,005	6,187
12	0,8944	151,8	3,0537	15,26	-	0,6482	0,8941	177,6	158,4	0,1556	6,608	5,527
13	0,8944	151,6	3,0537	15,26	-	1,250	0,8258	184,2	152,1	0,07905	6,474	2,818
14	0,8944	151,6	3,0537	15,26	-	0,8376	0,8659	170,6	147,7	0,07936	4,355	3,145
15	0,8944	151,3	3,0537	15,26	-	1,361	0,7961	183,2	145,8	0,05526	4,928	2,065
16	0,8944	152,0	3,0537	15,26	-	1,297	0,7912	191,7	151,6	0,06615	5,621	2,273
17	0,8944	151,3	3,0537	15,26	-	1,219	0,8029	182,7	146,7	0,05636	4,501	2,100
18	0,8944	151,3	3,0537	15,26	-	1,231	0,8127	185,6	150,8	0,06100	4,920	2,177
19	0,8944	151,3	3,0537	15,26	-	1,185	0,7996	178,3	142,5	0,05883	4,568	2,312
20	0,8944	151,8	3,0537	15,26	-	0,6183	0,8906	173,0	153,8	0,1434	5,809	5,385
21	0,8944	151,8	3,0537	15,26	-	1,245	0,7997	183,7	146,9	0,06541	5,336	2,421
22	0,8944	151,6	3,0545	15,27	-	0,6046	0,8234	174,9	143,9	0,1516	6,004	6,026
23	0,8944	152,1	3,0545	15,27	-	0,2955	0,8958	154,0	137,2	0,2605	5,042	12,45
24	0,5020	152,0	3,0114	14,46	-	1,292	0,7658	188,9	144,6	0,09526	8,509	3,485
25	0,3162	151,3	2,8100	13,82	-	1,229	0,7891	190,9	150,5	0,1413	12,57	4,919
26	0,2000	151,8	2,9283	14,46	-	1,374	0,7753	187,0	144,5	0,2610	24,81	9,778
27	0,07099	150,1	2,9876	14,99	-	1,272	0,8743	142,1	117,3	0,6315	-	54,45
28	0,04472	150,7	2,9896	14,76	-	1,252	0,8881	137,6	114,2	0,6879	-	66,97
29	0,04472	151,6	2,9896	14,76	-	0,6333	0,9287	87,22	77,94	0,6514	-	128,6
30	0,04472	151,5	2,9896	14,76	-	0,3165	0,9624	50,24	47,41	0,5863	-	305,3
31	0,05612	151,8	3,0032	15,10	-	1,252	0,8801	144,7	119,9	0,6318	-	55,37

Tabla 4.1-1 Resultados obtenidos con la resina geliforme con 8% de divinilbenceno (continuación).

Experimento	D_p (mm)	T (°C)	Q'	Q. 10^3 (eq)	m_C/m_R	w_{1E} (mol/h)	w_2/w_1	P_1 (mm)	P_2 (mm)	X_1	r (mol/eq.h)	$Y \cdot 10^6$ (mm ⁻²)
32	0,05612	151,9	3,0032	15,10	-	0,6390	0,9243	90,87	80,86	0,6237	-	116,4
33	0,05612	151,6	3,0032	15,10	-	0,3215	0,9605	51,28	48,25	0,5689	-	296,1
34	0,05612	115,6	3,0032	15,10	-	0,6347	0,7570	87,69	58,33	0,7233	-	232,2
35	0,05612	117,9	3,0032	15,10	-	0,6347	0,7696	92,29	62,11	0,7484	-	215,8
36	0,05612	119,5	3,0032	15,10	-	0,6347	0,7646	114,5	73,71	0,8076	-	163,5
37	0,05612	119,1	3,0032	15,10	-	0,6347	0,7839	101,5	66,75	0,8117	-	221,4
38	0,05612	119,1	3,0032	15,10	-	0,6347	0,7719	103,6	68,22	0,7906	-	192,7
39	0,05612	118,6	0,1977	0,994	22,35	0,1997	0,8078	50,51	40,74	0,1351	27,14	66,09
40	0,05612	118,0	0,1977	0,994	22,35	0,4000	0,7105	93,34	66,18	0,1300	52,31	21,12
41	0,05612	117,3	0,1977	0,994	22,35	0,5973	0,6379	139,1	88,40	0,1692	101,7	13,79
42	0,05612	118,1	0,1977	0,994	22,35	0,7842	0,6021	178,6	106,8	0,2135	168,4	11,19
43	0,05612	118,7	0,1977	0,994	22,35	1,003	0,5719	219,2	124,2	0,2469	249,1	9,035
44	0,05612	117,8	0,3480	1,750	22,41	0,3379	0,8174	45,78	37,35	0,08511	16,44	50,35
45	0,05612	117,2	0,3480	1,750	22,41	0,6880	0,7002	96,46	67,33	0,1065	41,88	16,55
46	0,05612	119,2	0,3480	1,750	22,41	1,086	0,6392	151,5	96,39	0,1408	87,39	9,711
47	0,05612	119,1	0,3480	1,750	22,41	1,353	0,6042	185,3	111,2	0,1779	137,6	8,689
48	0,05612	118,1	0,3480	1,750	22,41	1,707	0,5535	239,5	130,9	0,2594	253,1	8,318
49	0,05612	115,6	0,4797	2,412	22,52	0,4569	0,7939	50,23	39,68	0,1347	25,52	69,38
50	0,05612	117,0	0,4797	2,412	22,52	0,4569	0,8022	50,56	40,37	0,1337	25,33	67,28
51	0,05612	118,4	0,4797	2,412	22,52	0,4569	0,8100	50,91	41,06	0,1257	23,81	61,65
52	0,05612	118,7	0,4797	2,412	22,52	0,4569	0,8105	51,36	41,46	0,1181	22,37	56,76
53	0,05612	118,6	0,4797	2,412	22,52	0,4569	0,8082	51,95	41,83	0,1141	21,61	53,69
54	0,05612	118,4	0,4797	2,412	22,52	0,4569	0,8066	52,04	41,81	0,1121	21,24	52,65
55	0,05612	118,2	0,4797	2,412	22,52	0,4569	0,8043	52,38	41,98	0,1080	20,46	50,14
56	0,05612	118,2	0,4797	2,412	22,52	0,4569	0,8040	52,49	42,05	0,1050	19,89	48,53
57	0,05612	118,4	0,4797	2,412	22,52	0,4569	0,8044	52,80	42,32	0,1026	19,44	46,81
58	0,05612	118,9	0,4797	2,412	22,52	0,4569	0,8074	52,85	42,53	0,1015	19,23	46,03
59	0,05612	118,6	0,4797	2,412	22,52	0,4569	0,8043	53,28	42,71	0,09795	18,55	43,84
60	0,05612	118,1	0,4797	2,412	22,52	0,4569	0,7999	53,70	42,81	0,09641	18,26	42,69
61	0,05612	117,2	0,4797	2,412	22,52	0,4569	0,7934	53,92	42,64	0,09399	17,80	41,60

Tabla 4.1-1 Resultados obtenidos con la resina geliforme con 8% de divinilbenceno (continuación).

Experimento	D_p (mm)	T (°C)	Q' (g)	$Q \cdot 10^3$ (eq)	m_C/m_R	w_{1E} (mol/h)	w_2/w_1	P_1 (mm)	P_2 (mm)	X_1	r (mol/eq.h)	$Y \cdot 10^6$ (mm^{-2})
62	0,05612	116,8	0,4797	2,412	22,52	0,4569	0,7905	53,99	42,54	0,09241	17,51	40,91
63	0,05612	116,5	0,4797	2,412	22,52	0,4569	0,7881	54,12	42,51	0,09220	17,47	40,75
64	0,05612	117,2	0,4797	2,412	22,52	0,4569	0,7925	54,23	42,84	0,09498	17,99	41,59
65	0,05612	118,3	0,4797	2,412	22,52	1,440	0,6304	154,2	96,44	0,1574	93,97	10,78
66	0,05612	117,8	0,4797	2,412	22,52	2,266	0,5518	239,6	130,2	0,2487	233,7	8,092
67	0,05612	118,2	0,4797	2,412	22,52	2,269	0,5531	242,6	132,0	0,2502	235,4	7,956
68	0,05612	117,4	0,4797	2,412	22,52	1,791	0,5800	199,9	114,3	0,2407	178,7	10,77
69	0,05612	118,1	0,4797	2,412	22,52	1,447	0,6265	156,8	97,30	0,1780	106,8	11,92
70	0,05612	118,3	0,4797	2,412	22,52	0,9413	0,7002	102,4	71,24	0,1415	55,22	19,85
71	0,05612	117,9	0,4797	2,412	22,52	0,4760	0,8046	50,99	40,85	0,1071	21,14	52,69
72	0,05612	116,0	0,4797	2,412	22,52	1,370	0,4095	158,3	64,75	0,09077	51,56	9,004
73	0,05612	117,1	0,4797	2,412	22,52	0,8909	0,4565	103,2	47,09	0,07703	28,45	16,14
74	0,05612	118,9	0,4797	2,412	22,52	0,8630	1,056	98,40	102,6	0,1585	56,71	15,99
75	0,05612	117,8	0,4797	2,412	22,52	0,5398	1,177	62,02	72,13	0,1558	34,87	35,61
76	0,05612	118,4	0,4797	2,412	22,52	0,6326	1,533	71,69	107,4	0,2092	54,87	27,85
77	0,05612	118,0	0,4797	2,412	22,52	1,292	1,255	136,2	163,8	0,3002	160,8	13,74
78	0,05612	117,4	0,4797	2,412	22,52	1,365	0,9394	147,1	134,5	0,2505	141,8	12,95
79	0,05612	116,9	0,4797	2,412	22,52	0,4617	0,7916	53,74	42,38	0,09588	18,35	42,98
80	0,05612	117,3	0,4797	2,412	22,52	0,9136	0,6799	110,1	74,42	0,1082	40,98	13,44
81	0,05612	117,2	0,4797	2,412	22,52	1,422	0,6188	156,2	95,94	0,1214	71,57	8,238
82	0,05612	117,7	0,4797	2,412	22,52	1,731	0,5782	201,3	115,7	0,1853	133,0	7,980
83	0,05612	117,7	0,4797	2,412	22,52	2,281	0,5502	236,7	129,2	0,1672	158,1	5,484
84	0,05612	87,0	0,4797	2,412	22,52	0,4617	0,5552	50,92	28,06	0,1188	22,74	84,86
85	0,05612	87,4	0,4797	2,412	22,52	0,9020	0,4334	107,3	46,14	0,1039	38,86	21,25
86	0,05612	89,8	0,4797	2,412	22,52	1,428	0,3905	161,7	62,56	0,1300	76,97	12,98
87	0,05612	89,4	0,4797	2,412	22,52	1,749	0,3516	207,8	72,30	0,1924	139,5	12,81
88	0,05612	86,7	0,4797	2,412	22,52	2,271	0,3125	244,7	74,99	0,2062	194,2	11,35
89	0,05612	102,3	0,4797	2,412	22,52	0,4617	0,6880	51,80	35,44	0,1132	21,67	63,01
90	0,05612	102,8	0,4797	2,412	22,52	0,9136	0,5628	109,0	60,91	0,1077	40,79	16,47
91	0,05612	102,0	0,4797	2,412	22,52	1,400	0,4888	161,8	78,40	0,1331	77,26	10,63

Tabla 4.1-1 Resultados obtenidos con la resina géliforme con 8% de divinilbenceno (continuación).

Experimento	D_p (mm)	T (°C)	Q'	Q · 10 ³ (eq)	m_C/m_R	w_{1E} (mol/h)	w_2/w_1	P ₁ (mm)	P ₂ (mm)	X ₁	r (mol/eq.h)	Y · 10 ⁶ (mm ⁻²)
92	0,05612	102,8	0,4797	2,412	22,52	1,711	0,4596	200,4	91,45	0,1806	128,1	9,850
93	0,05612	100,6	0,4797	2,412	22,52	2,276	0,4228	227,3	95,16	0,1697	160,1	7,855
94	0,05612	102,7	0,4797	2,412	22,52	2,280	0,4345	234,4	100,7	0,1914	180,9	8,112
95	0,05612	132,6	0,4797	2,412	22,52	0,4591	0,8767	54,84	47,95	0,08784	16,72	34,13
96	0,05612	132,1	0,4797	2,412	22,52	0,9054	0,7809	112,2	87,27	0,08844	33,20	9,186
97	0,05612	132,5	0,4797	2,412	22,52	1,421	0,7273	160,8	116,4	0,1042	61,39	5,663
98	0,05612	131,6	0,4797	2,412	22,52	1,753	0,6846	199,9	136,3	0,1543	112,1	5,684
99	0,05612	131,7	0,4797	2,412	22,52	2,279	0,6551	237,8	155,1	0,1237	116,9	3,367
100	0,05612	147,1	0,4797	2,412	22,52	0,4591	0,9315	55,15	51,25	0,1212	23,07	44,19
101	0,05612	147,2	0,4797	2,412	22,52	0,9126	0,8632	112,2	96,57	0,1006	38,06	9,487
102	0,05612	147,9	0,4797	2,412	22,52	1,432	0,8148	168,0	136,4	0,1018	60,44	4,527
103	0,05612	146,8	0,4797	2,412	22,52	1,755	0,7814	202,4	157,8	0,1309	95,25	4,118
104	0,05612	147,2	0,4797	2,412	22,52	2,273	0,7563	242,3	182,7	0,09237	87,05	2,097

Tabla 4.1-2 Resultados obtenidos con la resina macroporosa con 20% de divinilbenceno.

Experimento	D_p (mm)	T (°C)	Q^* (g)	$Q \cdot 10^3$ (eq)	m_C/m_R	w_{1E} (mol/h)	w_2/w_1	P_1 (mm)	P_2 (mm)	X_1	r (mol/eq.h)	$Y' \cdot 10^4$ (mm^{-1})
105	0,7099	121,9	0,9429	4,282	-	1,217	0,6260	161,0	99,89	0,3027	86,04	18,87
106	0,7099	121,6	0,9429	4,282	-	1,193	0,6369	160,1	101,1	0,2928	81,58	18,34
107	0,5020	123,6	0,8949	4,007	-	1,181	0,6893	165,4	112,8	0,2860	84,29	17,33
108	0,5020	121,9	0,8949	4,007	-	1,174	0,6369	159,9	101,0	0,2926	85,72	18,35
109	0,5020	121,1	0,9149	4,097	-	1,139	0,6503	161,0	103,7	0,2854	79,35	17,77
110	0,3162	122,6	0,8893	3,965	-	1,114	0,6603	157,2	101,6	0,4160	116,9	26,86
111	0,3162	122,1	0,8893	3,965	-	1,192	0,6086	162,0	97,48	0,3636	109,3	22,63
112	0,3162	120,6	0,8893	3,965	-	1,163	0,6564	151,7	96,89	0,4508	132,2	30,32
113	0,3162	121,6	0,8893	3,965	-	1,161	0,6519	151,4	97,20	0,3675	107,6	24,51
114	0,3162	122,1	1,3142	5,860	10,07	0,2582	0,8970	28,50	25,35	0,3722	16,40	134,0
115	0,3162	119,0	0,3056	1,363	9,881	1,128	0,6940	94,35	65,43	0,07248	60,00	7,687
116	0,3162	118,6	0,3142	1,401	22,01	1,113	0,7256	89,01	64,50	0,08820	70,07	9,925
117	0,2000	121,5	0,1977	0,9090	21,95	0,1481	0,8707	29,29	25,45	0,2181	35,53	74,97
118	0,2000	118,0	0,1977	0,9090	21,95	0,1469	0,7848	55,74	43,53	0,2600	42,02	46,98
119	0,2000	118,0	0,1977	0,9090	21,95	0,1469	0,8084	46,82	37,73	0,2215	35,79	47,56
120	0,2000	116,5	0,1977	0,9090	21,95	0,1469	0,8211	39,59	32,44	0,1796	29,02	45,55
121	0,2000	115,9	0,1977	0,9090	21,95	0,1469	0,8511	30,10	25,58	0,1594	25,76	53,16
122	0,07937	116,8	0,1971	0,8970	22,63	0,1466	0,7801	54,76	42,44	0,2901	47,41	53,52
123	0,07937	117,4	0,1971	0,8970	22,63	0,1466	0,8082	45,82	36,87	0,2580	42,17	56,78
124	0,07937	116,7	0,1971	0,8970	22,63	0,1466	0,8263	38,53	31,73	0,2267	37,05	59,27
125	0,07937	117,5	0,1971	0,8970	22,63	0,1466	0,8626	29,32	25,23	0,1939	31,69	66,58
126	0,05940	117,3	0,1977	0,8867	21,62	0,1427	0,7929	54,56	42,91	0,3173	51,07	58,86
127	0,05940	118,0	0,1977	0,8867	21,62	0,1427	0,8767	28,74	25,12	0,2214	35,63	77,65
128	0,04733	117,7	0,2007	0,9185	22,11	0,1401	0,8053	51,55	41,16	0,3260	49,73	64,06
129	0,04733	118,5	0,2007	0,9185	22,11	0,1401	0,8820	28,27	24,88	0,1956	29,84	69,59
130	0,04733	117,1	0,2007	0,9185	22,11	0,1401	0,7958	53,10	42,01	0,2781	42,42	52,83
131	0,04733	117,5	0,2007	0,9185	22,11	0,1401	0,8224	44,47	36,42	0,2449	37,35	55,46
132	0,04733	118,2	0,2007	0,9185	22,11	0,1401	0,8499	37,04	31,37	0,2281	34,79	62,00
133	0,04733	116,9	0,2007	0,9185	22,11	0,1406	0,9390	13,17	12,36	0,1237	18,94	94,43
134	0,04733	116,7	0,2007	0,9185	22,11	0,1406	0,9028	20,49	18,48	0,1415	21,66	69,38

Tabla 4.1-2 Resultados obtenidos con la resina macroporosa con 20% de divinilbenceno (continuación).

Experimento	D _p (mm)	T (°C)	Q' (g)	Q · 10 ³ (eq)	m _C /m _R	w _{1E} (mol/h)	w ₂ /w ₁	P ₁ (mm)	P ₂ (mm)	X ₁	r (mol/eq.h)	Y' · 10 ⁴ (mm ⁻¹)
135	0,04733	119,4	0,2007	0,9185	22,11	0,6992	0,7447	88,23	65,61	0,09340	71,10	10,60
136	0,04733	116,7	0,2007	0,9185	22,11	0,6992	0,6013	178,3	106,7	0,1807	137,6	10,12
137	0,04733	118,4	0,2007	0,9185	22,11	0,6992	0,6701	130,6	87,28	0,1478	112,5	11,32
138	0,04733	119,3	0,2007	0,9185	22,11	1,406	0,5238	294,4	153,5	0,1723	263,7	5,812
139	0,04733	117,7	0,2007	0,9185	22,11	0,4509	0,8148	46,65	37,96	0,08350	40,99	17,95
140	0,04733	118,0	0,2007	0,9185	22,11	0,8853	0,7112	93,26	66,24	0,06984	67,32	7,499
141	0,04733	117,7	0,2007	0,9185	22,11	1,371	0,6341	144,7	91,63	0,06875	102,6	4,751
142	0,04733	117,9	0,2007	0,9185	22,11	1,911	0,5723	207,6	118,6	0,07215	150,1	3,471
143	0,04733	118,1	0,2007	0,9185	22,11	2,376	0,5320	264,2	140,3	0,08171	211,4	3,084
144	0,04733	117,7	0,2007	0,9185	22,11	0,4618	0,5221	47,61	24,87	0,05338	26,84	11,23
145	0,04733	117,4	0,2007	0,9185	22,11	0,9216	0,4672	97,06	45,35	0,04317	43,32	4,452
146	0,04733	119,1	0,2007	0,9185	22,11	1,455	0,4365	146,2	63,81	0,04249	67,31	2,908
147	0,04733	118,4	0,2007	0,9185	22,11	1,932	0,4080	199,9	81,55	0,04403	92,61	2,201
148	0,04733	118,7	0,2007	0,9185	22,11	2,413	0,3782	253,9	96,01	0,04714	123,8	1,854
149	0,04733	117,3	0,2007	0,9185	22,11	0,2706	1,369	27,59	37,63	0,1031	30,37	37,52
150	0,04733	119,1	0,2007	0,9185	22,11	0,5512	1,194	58,14	69,22	0,08786	52,73	15,15
151	0,04733	118,5	0,2007	0,9185	22,11	0,8871	1,058	90,24	95,23	0,07709	74,45	8,554
152	0,04733	116,8	0,2007	0,9185	22,11	1,188	0,9400	124,9	117,1	0,07728	99,95	6,186
153	0,04733	115,9	0,2007	0,9185	22,11	1,434	0,8671	154,6	133,7	0,07770	121,3	5,022
154	0,04733	117,3	0,4564	2,089	21,70	0,4630	0,8054	49,19	39,42	0,1463	32,43	30,12
155	0,04733	119,0	0,4564	2,089	21,70	0,9186	0,7125	97,29	68,95	0,1180	51,90	12,23
156	0,04733	116,9	0,4564	2,089	21,70	1,490	0,6178	154,2	94,69	0,1168	83,32	7,618
157	0,04733	117,3	0,4564	2,089	21,70	1,956	0,5623	216,4	120,9	0,1310	122,7	6,071
158	0,04733	117,4	0,4564	2,089	21,70	2,422	0,5302	261,5	137,6	0,1480	171,6	5,665
159	0,04733	115,1	0,4564	2,089	21,70	0,4537	0,7932	49,31	38,96	0,1404	30,50	28,72
160	0,04733	116,3	0,4564	2,089	21,70	0,8972	0,6965	95,60	66,28	0,1307	56,14	13,76
161	0,04733	117,5	0,4564	2,089	21,70	1,451	0,6278	150,2	93,81	0,1239	86,07	8,286
162	0,04733	117,9	0,4564	2,089	21,70	1,957	0,5724	209,8	119,4	0,1366	128,0	6,523
163	0,04733	117,3	0,4564	2,089	21,70	2,405	0,5329	255,8	135,5	0,1421	163,6	5,552

Tabla 4.1-2 Resultados obtenidos con la resina macroporosa con 20% de divinilbenceno (continuación).

Experimento	D_p (mm)	T (°C)	Q'	$Q \cdot 10^3$ (eq)	m_C/m_R	w_{1E} (mol/h)	w_2/w_1	P_1 (mm)	P_2 (mm)	X_1	r (mol/eq.h)	$Y' \cdot 10^4$ (mm^{-1})
164	0,04733	107,3	0,4564	2,089	21,70	0,4537	0,7365	49,37	36,21	0,1316	28,59	26,86
165	0,04733	107,8	0,4564	2,089	21,70	0,8972	0,6284	95,37	59,65	0,1179	50,64	12,43
166	0,04733	107,0	0,4564	2,089	21,70	1,443	0,5425	149,6	80,74	0,1100	75,99	7,379
167	0,04733	108,2	0,4564	2,089	21,70	1,927	0,4939	210,7	103,5	0,1246	115,0	5,919
168	0,04733	107,6	0,4564	2,089	21,70	2,416	0,4549	259,4	117,3	0,1303	150,7	5,016
169	0,04733	97,5	0,4564	2,089	21,70	0,4537	0,6540	49,72	32,39	0,1126	24,46	22,78
170	0,04733	97,7	0,4564	2,089	21,70	0,9013	0,5392	96,70	51,90	0,1068	46,09	11,09
171	0,04733	97,2	0,4564	2,089	21,70	1,463	0,4567	153,7	69,85	0,09588	67,16	6,252
172	0,04733	97,7	0,4564	2,089	21,70	1,945	0,4079	214,4	87,05	0,1063	98,99	4,955
173	0,04733	96,7	0,4564	2,089	21,70	2,386	0,3685	266,0	97,53	0,1058	120,9	3,968
174	0,04733	97,6	0,4564	2,089	21,70	2,372	0,3731	270,3	100,2	0,1163	132,1	4,295
175	0,04733	86,3	0,4564	2,089	21,70	0,4537	0,5503	50,16	27,51	0,08622	18,73	17,26
176	0,04733	87,1	0,4564	2,089	21,70	0,9013	0,4452	97,70	43,32	0,08670	37,41	8,901
177	0,04733	88,0	0,4564	2,089	21,70	1,453	0,3821	154,1	58,64	0,08275	57,56	5,376
178	0,04733	89,3	0,4564	2,089	21,70	1,935	0,3386	224,9	75,77	0,09843	91,19	4,373
179	0,04733	89,2	0,4564	2,089	21,70	2,386	0,3106	277,2	85,57	0,09918	113,3	3,573

Tabla 4.1-3 Resultados obtenidos con la resina macroporosa con 8% de divinilbenceno.

Experimento	D _p (mm)	T (°C)	Q' (g)	Q·10 ³ (eq)	m _C /m _R	w _{1E} (mol/h)	w ₂ /w ₁	P ₁ (mm)	P ₂ (mm)	X ₁	r (mol/eq.h)	Y·10 ⁶ (mm ⁻²)
180	0,05612	116,7	0,4167	2,137	22,59	0,4532	0,8096	47,00	37,87	0,1575	33,40	90,96
181	0,05612	116,5	0,4167	2,137	22,59	0,4532	0,8092	46,77	37,65	0,1683	35,69	98,45
182	0,05612	117,0	0,4167	2,137	22,59	0,4532	0,8095	47,55	38,34	0,1366	28,97	76,71
183	0,05612	117,9	0,4167	2,137	22,59	0,4532	0,8159	47,38	38,48	0,1514	32,10	85,28
184	0,05612	117,0	0,4167	2,137	22,59	0,4532	0,8082	47,90	38,57	0,1219	25,85	67,37
185	0,05612	117,4	0,4167	2,137	22,59	0,9450	0,7037	96,12	67,26	0,1426	63,05	22,49
186	0,05612	117,2	0,4167	2,137	22,59	1,464	0,6265	150,0	93,29	0,1620	111,0	11,75
187	0,05612	117,6	0,4167	2,137	22,59	1,785	0,5960	182,5	107,8	0,1854	154,8	9,555
188	0,05612	117,6	0,4167	2,137	22,59	2,270	0,5557	231,6	126,9	0,2412	256,2	8,292
189	0,05612	117,5	0,4167	2,137	22,59	1,429	0,6337	146,2	91,87	0,1702	113,8	12,91
190	0,05612	107,7	0,4167	2,137	22,59	1,439	0,5523	147,4	80,71	0,1633	109,9	13,92
191	0,05612	97,4	0,4167	2,137	22,59	1,454	0,4659	148,6	68,48	0,1772	120,6	17,65
192	0,05612	87,8	0,4167	2,137	22,59	1,442	0,3885	148,7	56,99	0,1947	131,4	23,30

Tabla 4.1-4 Resultados obtenidos con la resina macroporosa con 12% de divinilbenceno.

Experimento	D_p (mm)	T (°C)	Q' (g)	$Q \cdot 10^3$ (eq)	m_C/m_R	w_{1E} (mol/h)	w_2/w_1	P ₁ (mm)	P ₂ (mm)	X_1	r (mol/eq.h)	$Y' \cdot 10^4$ (mm ⁻¹)
193	0,05612	117,6	0,4183	2,097	22,74	0,4195	0,8982	42,25	37,53	0,2450	49,02	59,29
194	0,05612	117,0	0,4183	2,097	22,74	0,9054	0,7424	90,74	66,58	0,2240	96,74	25,11
195	0,05612	117,8	0,4183	2,097	22,74	1,405	0,6618	139,8	91,30	0,2317	155,3	16,82
196	0,05612	117,6	0,4183	2,097	22,74	1,703	0,6369	173,1	108,5	0,2462	200,0	14,41
197	0,05612	117,3	0,4183	2,097	22,74	2,086	0,5869	220,7	127,1	0,2696	268,2	12,34
198	0,05612	116,8	0,4183	2,097	22,74	1,389	0,6493	139,5	89,38	0,2219	147,0	16,15
199	0,05612	107,5	0,4183	2,097	22,74	1,366	0,5725	140,8	79,49	0,2123	138,3	15,28
200	0,05612	97,7	0,4183	2,097	22,74	1,388	0,4883	143,2	68,84	0,2100	139,0	14,84
201	0,05612	87,6	0,4183	2,097	22,74	1,353	0,4075	140,6	56,45	0,1939	125,1	13,93

Tabla 4.1-5 Resultados obtenidos con la resina macroporosa con 18% de divinilbenceno.

Experimento	D_p (mm)	T (°C)	Q'	Q · 10 ³ (eq)	m_C/m_R	w_{1E} (mol/h)	w_2/w_1	P ₁ (mm)	P ₂ (mm)	X ₁	r (mol/eq.h)	Y' · 10 ⁴ (mm ⁻¹)
202	0,05612	117,2	0,4164	2,001	22,45	0,4579	0,8269	43,92	35,78	0,3212	73,49	76,08
203	0,05612	118,0	0,4164	2,001	22,45	0,4579	0,8260	45,24	36,95	0,2643	60,47	60,19
204	0,05612	117,0	0,4164	2,001	22,45	0,4579	0,8177	45,90	37,12	0,2541	58,14	56,95
205	0,05612	118,4	0,4164	2,001	22,45	0,4579	0,8265	45,87	37,49	0,2623	60,02	58,89
206	0,05612	118,0	0,4164	2,001	22,45	0,4579	0,8241	45,86	37,38	0,2625	60,06	58,96
207	0,05612	117,0	0,4164	2,001	22,45	0,9466	0,7039	95,42	66,45	0,1950	92,24	20,80
208	0,05612	117,7	0,4164	2,001	22,45	1,455	0,6339	148,1	92,81	0,1880	136,7	12,87
209	0,05612	116,8	0,4164	2,001	22,45	1,790	0,5870	186,5	108,0	0,2091	187,0	11,35
210	0,05612	117,6	0,4164	2,001	22,45	2,296	0,5513	237,5	129,0	0,2198	252,2	9,336
211	0,05612	117,3	0,4164	2,001	22,45	0,9306	0,7097	93,85	65,83	0,1990	92,54	21,63
212	0,05612	117,1	0,4164	2,001	22,45	1,792	0,5906	185,6	108,1	0,2151	192,6	11,73
213	0,05612	116,8	0,4226	2,031	22,52	1,341	0,6415	137,3	86,91	0,2273	150,1	16,82
214	0,05612	106,9	0,4226	2,031	22,52	1,381	0,5704	138,8	78,14	0,1974	134,2	14,40
215	0,05612	97,9	0,4226	2,031	22,52	1,377	0,4928	140,8	68,59	0,1666	113,0	11,94
216	0,05612	89,3	0,4226	2,031	22,52	1,394	0,4116	143,7	58,45	0,1628	111,7	11,42
217	0,05612	117,4	0,4164	2,001	22,45	1,457	0,6328	146,3	91,73	0,1721	125,3	11,88
218	0,05612	116,8	0,4164	2,001	22,45	1,449	0,6261	148,3	91,99	0,1730	125,3	11,78

5. D I S C U S I O N D E R E S U L T A D O S

5.1. Delimitación de las condiciones experimentales.

Para poder deducir una ecuación o ecuaciones cinéticas, es necesario realizar una serie de experimentos tendentes a fijar las condiciones para las cuales la etapa controlante del proceso global es una de las etapas químicas. Así mismo, hay que comprobar toda una serie de hipótesis con respecto al comportamiento y funcionamiento del sistema, incluyendo en este término tanto el dispositivo experimental como la propia reacción y los catalizadores utilizados.

5.1.1. Comprobaciones previas.

Se realizaron varios experimentos sin catalizador comprobándose que, en fase gaseosa, no existe reacción homogénea. Esto está estrechamente ligado con un buen funcionamiento del vaporizador, puesto que, de producirse en él condensaciones, los reactantes, en fase líquida, reaccionarían entre sí. Por tanto, hay que asegurar, en el vaporizador, una temperatura y una corriente de inerte lo suficientemente elevadas para evitar estas condensaciones.

Se ha comprobado también la no existencia de reacciones secundarias. Sólo en algunos experimentos se observó la aparición de éter etílico proveniente de la deshidratación del etanol. No obstante, la cantidad de éter obtenida era despreciable frente a la de reactantes y productos.

En lo que a los gradientes de temperatura se refiere, el gradiente axial máximo, observado en los lechos de mayor altura, entra dentro del error del calibrado del medidor de temperaturas. No se ha podido hacer la comprobación experimental del gradiente radial, a causa de la particular geometría del sistema. No obstante, habida cuenta del sistema de calefacción empleado y del pequeño diámetro del lecho, no parece probable que sea apreciable.

Así mismo, la observación atenta de los experimentos apunta también en este sentido.

Utilizando en el análisis un método de calibración absoluta, para el acetato de etilo y el etanol, se comprobó experimentalmente que se cumplía el balance de materias. No obstante, tal como ya se ha indicado, para el resto de la experimentación se ha preferido usar otro método de análisis, debido a los problemas inherentes a los métodos absolutos y, en este caso, debido también a la dificultad que plantea el análisis del ácido acético por los problemas de adsorción, en las columnas cromatográficas, que presenta.

5.1.2. Equilibrio. Reactor diferencial.

Como se ha indicado en el apartado 1.1.4, la reacción en fase gaseosa está muy desplazada hacia la obtención de acetato de etilo. Utilizando las expresiones obtenidas por R.W. Hawes (1968):

$$\log K = 649/T + 0,042 \quad (5.1.2-1)$$

$$\log K = 724/T - 0,127 \quad (5.1.2-2)$$

se puede estimar que la conversión de equilibrio, en fase gaseosa y para mezclas estequiométricas, puede alcanzar alrededor del 87%. De hecho se han realizado algunos experimentos (E-34-38) en los que se han alcanzado conversiones de alrededor del 80%.

El hecho de que el equilibrio se alcance a conversiones muy elevadas presupone una gran ventaja si se quiere trabajar en condiciones diferenciales. No obstante, se ha comprobado experimentalmente en qué intervalo de conversiones es posible hacer las hipótesis de reactor diferencial.

Si se supone flujo en pistón, se puede deducir una relación entre la conversión y la velocidad de reacción:

$$\int_0^{X_1} (dx_1/r) = Q/w_{1E} \quad (5.1.2-3)$$

donde, en condiciones diferenciales, la velocidad de reacción r será prácticamente constante a lo largo del reactor y , por tanto:

$$X_1 = r \cdot (Q/w_{1E}) \quad (5.1.2-4)$$

es decir, manteniendo constantes todos los parámetros excepto Q/w_{1E} , la variación de X_1 frente a Q/w_{1E} debe ser lineal.

En este caso, debido a que el ácido acético en fase gaseosa se dimeriza (apartado 5.1.7), es muy difícil fijar "a priori" una presión parcial exacta para ambos reactantes. No obstante, en la figura 5.1.2-1 se representan los datos correspondientes a experimentos realizados con la resina geliforme con 8% de divinilbenceno. Por la forma de la gráfica parece claro que el reactor se comporta de un modo diferencial hasta conversiones de alrededor de un 20%. Ahora bien, debido a la dificultad antes mencionada de ajustar "a priori" las presiones parciales, hay que reseñar que los puntos correspondientes a Q/w_{1E} de alrededor de 0,05 y 0,085 están hechos a unas presiones parciales de etanol y de ácido acético inferiores a los demás. Por tanto, es muy posible que exista comportamiento diferencial incluso a conversiones mayores de un 20%.

Si la ecuación cinética fuese conocida, sería posible aclarar este extremo. En este caso, tal como se demuestra en el apartado 5.2.1 y siguientes, la velocidad de reacción puede expresarse como $r = k \cdot p_1 \cdot p_2$. Sustituyendo en la expresión 5.1.2-4 y despejando, se obtiene:

$$X_1 / (p_1 \cdot p_2) = k \cdot (Q/w_{1E}) \quad (5.1.2-5)$$

Atendiendo a esta última expresión, en la figura 5.1.2-2 se representan los mismos datos experimentales que en la figura 5.1.2-1. Por la conjugación de las dos gráficas, se puede deducir que el reactor se comporta de un modo diferencial hasta un 25-30% de conversión.

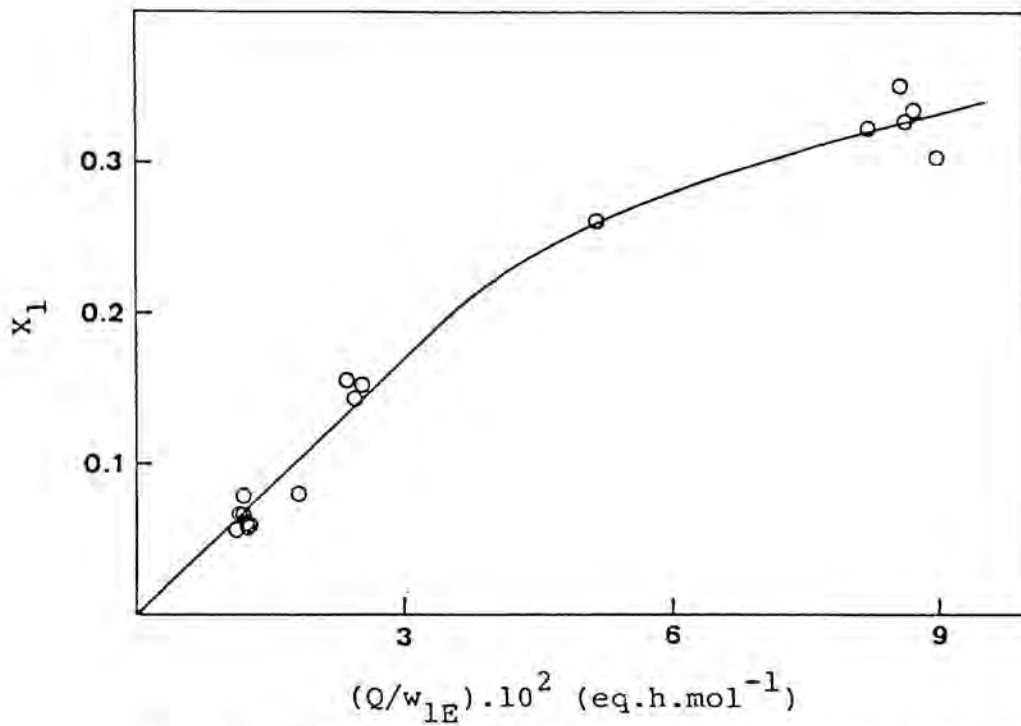


Fig. 5.1.2-1. Variación de la conversión con el tiempo espacial para la resina geliforme con 8% de DVB, para $D_p=0,89$ mm y $T=152^\circ\text{C}$ (E-1-5,12-23).

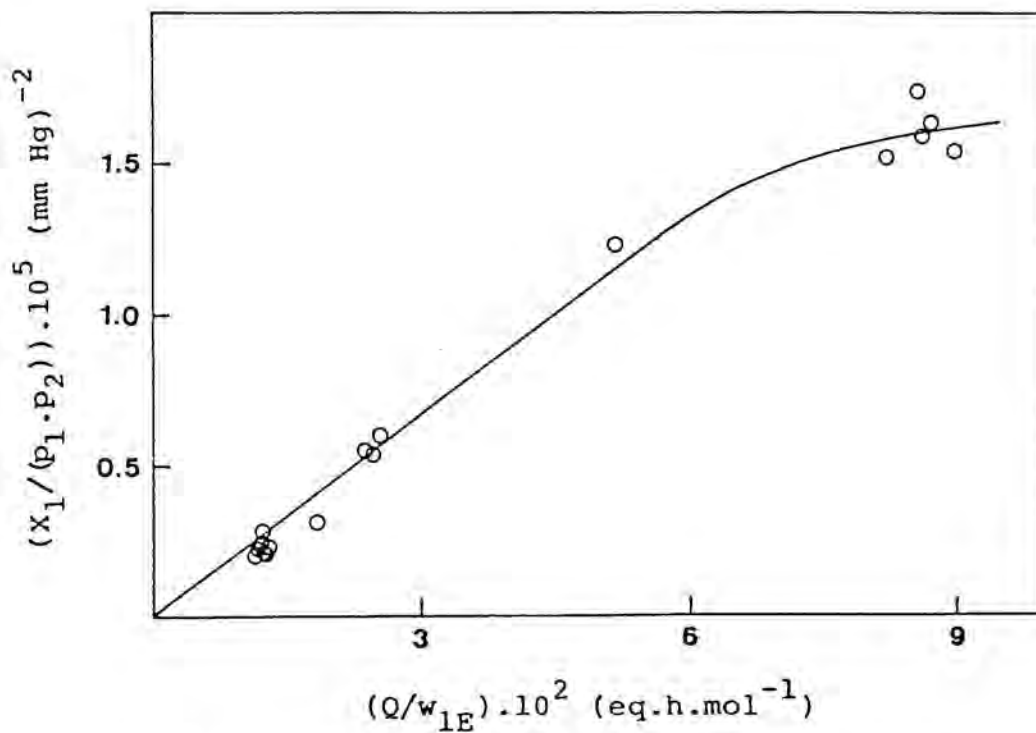


Fig. 5.1.2-2. Variación del parámetro $X_1/(p_1 \cdot p_2)$ con el tiempo espacial para la resina geliforme con 8% de DVB, para $D_p=0,89$ mm y $T=152^\circ\text{C}$ (E-1-5,12-23).

Teniendo en cuenta que el comportamiento diferencial dependerá, fundamentalmente, de la proximidad o lejanía del equilibrio y que se podía trabajar en condiciones diferenciales hasta conversiones relativamente altas, no se consideró necesario comprobar experimentalmente, de una manera directa, estas condiciones para los otros tamaños de partícula o para las otras resinas. Por otro lado, los datos obtenidos en todas las series experimentales ponen de manifiesto que, efectivamente, hasta conversiones del 25-30% puede considerarse perfectamente comportamiento diferencial.

Esto queda corroborado, como se verá más adelante en los apartados 5.2.1, 5.2.2 y 5.2.3, en los que se muestra que las constantes cinéticas globales obtenidas por un método integral concuerdan con las obtenidas por un método diferencial.

5.1.3. Estudios previos sobre la actividad de las resinas.

Se han realizado experimentos en orden a establecer si se produce alguna variación en la actividad de la resina. En la figura 5.1.3-1 se representan experimentos realizados con resina geliforme con 8% de divinilbenceno y a temperaturas próximas a 150°C, que ha sido el límite superior de trabajo. Teniendo en cuenta, como se demuestra en el apartado 5.2.1 y siguientes, que la ecuación de velocidad es del tipo $r=k \cdot p_1 \cdot p_2$, se ha calculado la constante cinética global k para cada experimento y se ha representado, por un lado, frente al tiempo t que han estado pasando reactantes y, por otro, frente al tiempo total t_e que ha estado la resina en el reactor. A pesar de que para este diámetro de partícula (0,8-1 mm) aún controle la difusión, como se verá en el apartado 5.1.6, es lícito utilizar el modelo $r=k \cdot p_1 \cdot p_2$ porque todos los experimentos están hechos en condiciones parecidas. Se puede observar una disminución de la actividad

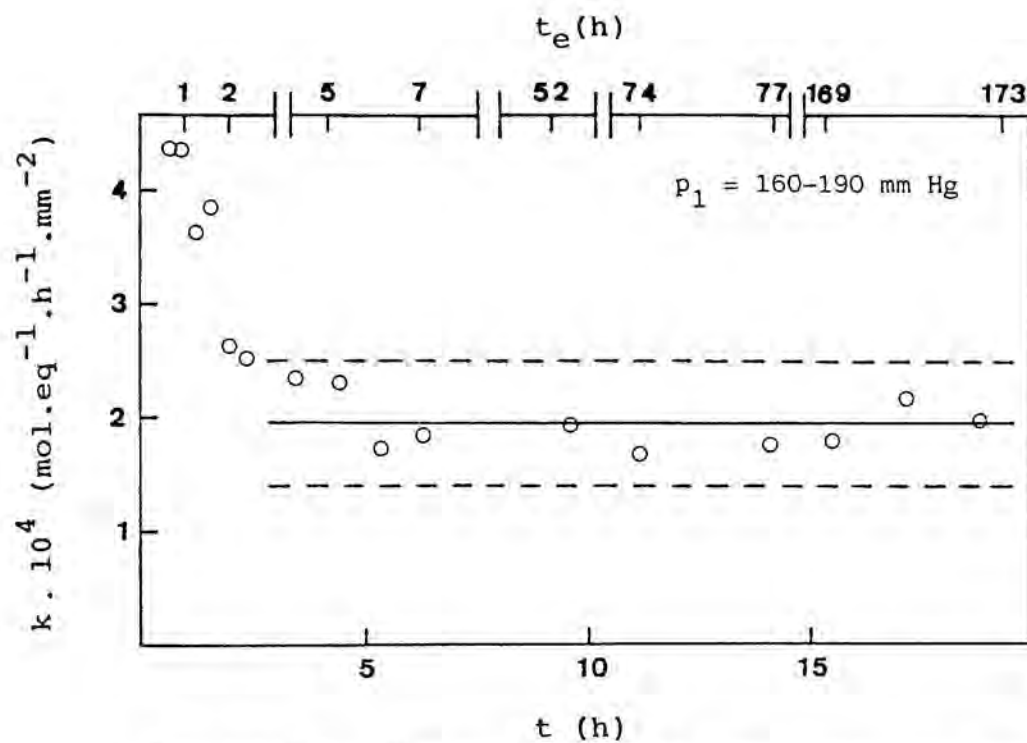


Fig. 5.1.3-1. Variación de la actividad inicial de la resina geliforme del 8% de DVB con el tiempo, para $T=152^\circ\text{C}$ y $D_p=0,89 \text{ mm}$ (E-6-21).

al principio y, a partir de las 3 horas de funcionamiento, la actividad ya permanece prácticamente constante. Efectivamente, tomando los valores de la constante cinética global k a partir de las 3 horas y haciendo su media (línea continua de la figura 5.1.3-1), se observa que todos los valores están dentro de los límites de confianza ($\alpha = 0,05$).

El siguiente paso era dilucidar si esta disminución de la actividad obedecía a una desactivación en el sentido clásico o era producida por otras causas. Dado el tipo de reacción estudiado, las particulares características que presentan las resinas y las temperaturas de trabajo no muy elevadas, no parecía que la disminución de actividad fuera debida a las causas que, normalmente, provocan la desactivación de los catalizadores convencionales, como pueden ser la sinterización, envenenamiento por impurezas, deposición de subproductos o polímeros, etc.

Así pues, se realizaron dos series de experimentos en días sucesivos, con resinas geliformes con 8% de divinilbenceno. En la figura 5.1.3-2 se muestran los resultados obtenidos, representando la constante cinética global k , del modelo $r = k \cdot p_1 \cdot p_2$, frente al tiempo de utilización de las resinas y separando con una línea vertical los experimentos realizados un día de los del día siguiente. Se empezó a trabajar con una presión parcial de etanol de alrededor de 50 mm de Hg y se observó como la constante cinética global k iba disminuyendo hasta alcanzar un valor prácticamente constante alrededor de las 3 horas de trabajo. A continuación, y ese mismo día, se realizaron experimentos a presiones parciales de etanol de 150 y 240 mm de Hg, observándose que las distintas muestras tomadas en cada caso daban unos valores de la constante cinética global k prácticamente constantes y no mostraban la tendencia observada en los primeros experimentos. Además, tal como se muestra en la figura, el valor medio, para cada presión parcial, daba una constante cinética global situada en la zona plana alcanzada con la presión parcial de 50 mm de Hg.

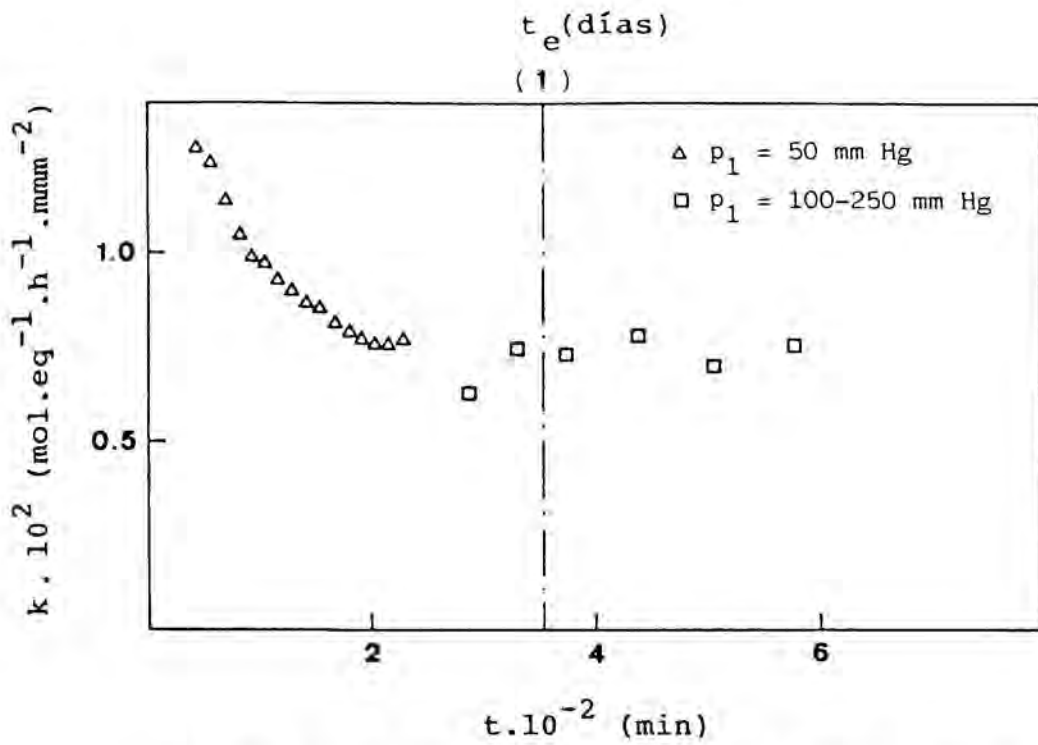


Fig. 5.1.3-2. Variación de la actividad inicial de la resina geliforme del 8% de DVB con el tiempo, para $T=118^\circ\text{C}$ y $D_p=0,056$ mm (E-49-70).

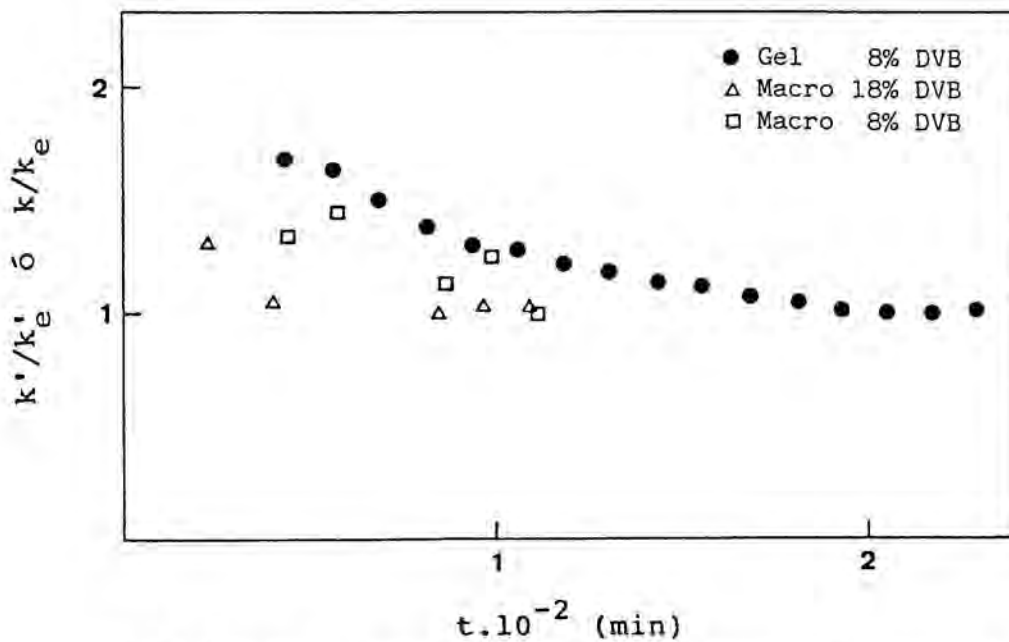


Fig. 5.1.3-3. Variación de la actividad inicial de distintas resinas con el tiempo, para $T=118^\circ\text{C}$, $D_p=0,056$ mm y $p_1=50$ mm Hg (E-49-64,180-184,202-206).

Nota: k'_e ó k_e es el valor más pequeño de la constante cinética global de los experimentos representados para cada tipo de resina.

Al día siguiente se realizó otra serie experimental pero empezando por la presión parcial de etanol de 240 mm de Hg y siguiendo con 200, 150 y 100 mm de Hg. Para las presiones entre 250 y 100 mm de Hg se observó el mismo comportamiento que se había observado el día anterior con las presiones de 150 y 240 mm de Hg, coincidiendo los valores de la constante cinética global k obtenidos.

De todo lo observado en la figura 5.1.3-2 parece deducirse que no hay una desactivación en el sentido clásico, sino que, dependiendo de las condiciones de trabajo, la resina sufre una especie de readaptación hasta alcanzar un comportamiento estacionario. Es más, los datos de la figura 5.1.3-2 parecen indicar que, en según qué condiciones, la resina puede mostrar una actividad por encima de lo normal. Por tanto esa disminución que se observa en los primeros experimentos con resina nueva no sería tal, sino que se podría explicar del modo opuesto diciendo que, al principio, la resina muestra una actividad excesiva.

No aparecen claras las razones que provocan ese comportamiento anómalo. Tal vez, se podría explicar basándose en que la resina, antes de ser utilizada, puede tener grupos sulfónicos asociados entre sí mediante puentes de hidrógeno. Estos grupos se van desasociando y, a continuación, disociando, actuando los H^+ como catalizadores. Dependiendo de la cantidad de reactantes presentes, la desasociación puede ser lenta, con lo cual, los grupos sulfónicos asociados actuarían, durante un cierto tiempo, como grupos superácidos, provocando una actividad mayor de lo normal, que se traduce en una velocidad de reacción más alta de lo esperado. No obstante, las razones últimas de este comportamiento no aparecen nada claras en la bibliografía y las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo tampoco permitían profundizar mucho más, por lo que sólo se puede dejar constancia del hecho e indicar algunas posibles hipótesis que podrían explicarlo (Thornton, R., 1974).

El siguiente paso era estudiar si las resinas macroporosas presentaban un comportamiento similar. En la figura 5.1.3-3 se comparan los experimentos realizados con la resina geliforme con 8% de divinilbenceno, para una presión parcial de etanol de 50 mm de Hg, y ya mostrados en la figura 5.1.3-2, con los realizados con resinas macroporosas con 18 y 8% de divinilbenceno y a la misma presión parcial. Se puede observar que la resina macroporosa del 18% de divinilbenceno tiende rápidamente hacia la zona plana, mientras que, la del 8% presenta un comportamiento más oscilante, pero que también parece tender hacia la zona plana más rápidamente que la geliforme.

De todo lo expuesto hasta aquí, podría decirse que no parece que la resina sufra una desactivación en el sentido clásico, que puede presentar una actividad anómala en según qué condiciones de trabajo y que, salvo paradas largas, su actividad permanece constante. En el apartado 5.2.9 se profundizará más en estos aspectos y se estudiará qué ocurre cuando hay paradas prolongadas. A lo largo de los siguientes apartados, se ha tomado como actividad unidad la correspondiente a la zona plana.

5.1.4. Influencia de la altura de lecho y la dilución.

Como la resina es muy activa, la cantidad de catalizador a emplear es muy pequeña y, por tanto, el lecho catalítico también lo sería. El tener un lecho catalítico de muy poca altura puede suponer un mal contacto entre los reactantes y las partículas de catalizador. Para evitar esto se procedió a diluir el catalizador con cuarzo, con objeto de tener una mayor altura de lecho. Previamente se comprobó que el cuarzo se comportaba como inerte y no catalizaba la reacción. El siguiente paso fue comprobar que la velocidad de reacción no dependía de la relación inerte/catalizador ni de la altura de lecho empleadas.

En la figura 5.1.4-1 se representan los datos correspondientes a experimentos realizados con resina macroporosa con 20% de divinilbenceno, con y sin diluyente y con distintas relaciones inerte/catalizador y alturas de lecho. Tal como se puede observar, suponiendo un modelo cinético del tipo $Y'=k'.Q/w_{1E}$ (apartado 5.2.3), el valor de la constante cinética global k' obtenida es el mismo en todos los casos, dentro del error experimental. En la figura se ha representado con trazo continuo el valor medio de las distintas k' y en trazo discontinuo los límites de error para el 95% de confianza. Por tanto, hasta relaciones inerte/catalizador de 22 y alturas de lecho entre 0,5 y 5 cm, no parece que ni la relación inerte/catalizador ni la altura de lecho tengan influencia sobre la velocidad de reacción. De ahí que la relación de inerte/catalizador que se usó a lo largo de la experimentación estuviera siempre alrededor de 22 y que las alturas de lecho oscilaran entre 1,5 y 4 cm.

Así mismo, en la figura 5.1.4-2 se representan experimentos realizados con resina geliforme con 8% de divinilbenceno. En cada caso se ha calculado la constante cinética global k suponiendo un modelo cinético del tipo $Y=k.Q/w_{1E}$ (apartado 5.2.1). Con trazo continuo se representa la media de los valores correspondientes a k y, con trazo discontinuo los límites de error para el 95% de confianza. Al igual que ocurría con la resina macroporosa, se observa que, dentro del error experimental, se obtienen los mismos valores de la constante cinética global k con y sin inerte. Así mismo, no parece que la altura de lecho tenga influencia sobre la velocidad de reacción. Puede concluirse, pues, que para los tamaños de lecho utilizados, entre 1 y 5 cm, y relaciones inerte/catalizador de alrededor de 22, el contacto no influye en la cinética de la reacción.

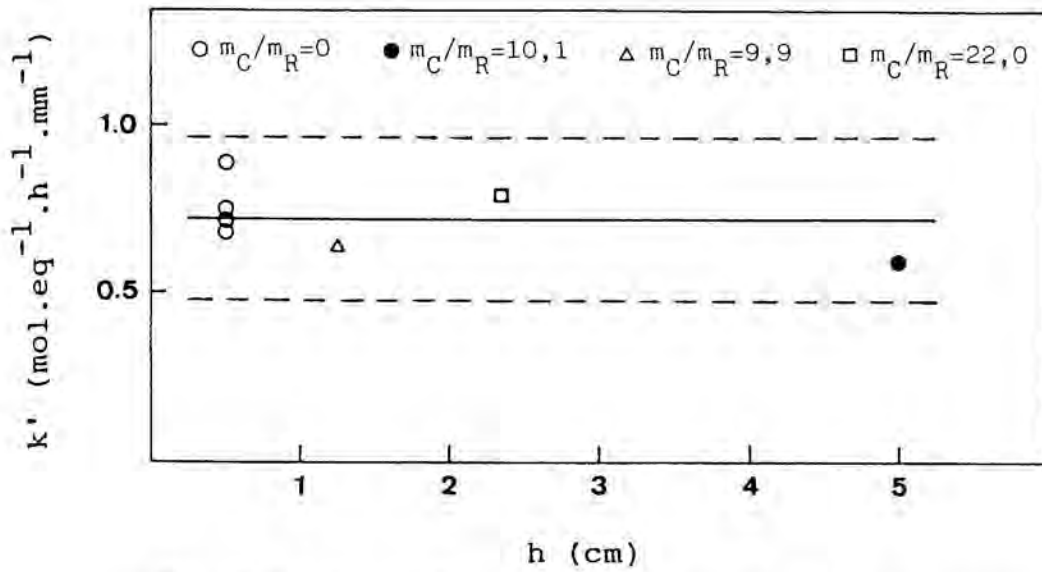


Fig. 5.1.4-1. Influencia de la altura de lecho y la relación inerte/catalizador en la resina macroporosa del 20% de DVB, para $T=120^\circ\text{C}$ y $D_p=0,32$ mm (E-110-116).

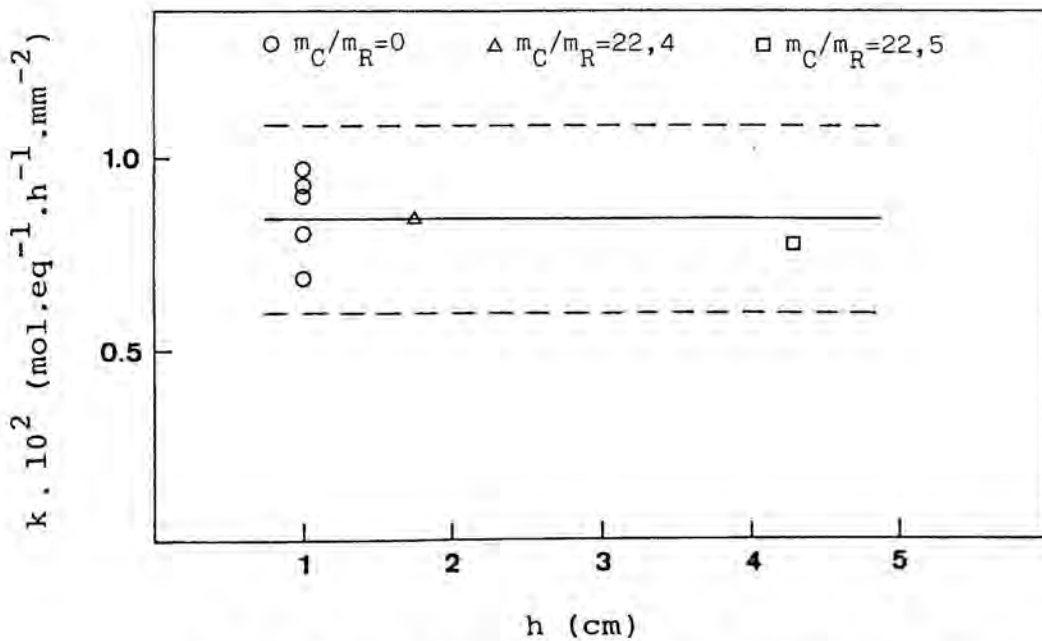


Fig. 5.1.4-2. Influencia de la altura de lecho y la relación inerte/catalizador en la resina geliforme del 8% de DVB, para $T=118^\circ\text{C}$ y $D_p=0,056$ mm (E-34-38,40,70).

5.1.5. Transferencia externa de materia.

Cuando la etapa controlante de la reacción es una de las etapas químicas, se supone que la concentración (presión parcial) de reactantes y productos en la fase gaseosa sobre la superficie externa de la partícula catalítica es la misma que en la corriente principal del fluido. Es decir, la transferencia de materia desde la corriente de fluido hacia la superficie del catalizador es mucho más rápida que la velocidad en la superficie.

Esta velocidad de transferencia de materia es función del número de Reynolds. Por tanto, si al variar experimentalmente el número de Reynolds, manteniendo constantes los otros parámetros, no varía la velocidad global de reacción, querrá decir que la transferencia externa de materia no es la etapa controlante en el intervalo investigado.

En la figura 5.1.5-1 se representan los datos correspondientes a experimentos realizados con resina macroporosa con 20% de divinilbenceno, a temperaturas alrededor de 118°C. Como ya se ha indicado anteriormente, debido al problema de la dimerización y otros problemas experimentales, en este caso resultaba imposible mantener constantes todos los parámetros. De ahí que, conociendo el modelo cinético $r=k'.p_1$ (apartado 5.2.3), en ordenadas se ha representado la constante cinética global k' , teniendo en cuenta que la relación de reactantes en los experimentos considerados no varía mucho de un experimento a otro y que, además, es el intervalo de relaciones que se considerará al hacer el estudio cinético. El cálculo del número de Reynolds en cada caso se realiza tal como se indica en el apéndice 8.5. En la gráfica se puede observar que la constante cinética global k' varía aleatoriamente con el número de Reynolds y que todos los valores entran dentro de los límites de confianza del 95%.

Procediendo de idéntica manera se han representado, en la misma figura, los datos correspondientes a experimentos realizados a temperaturas alrededor de 88°C, que

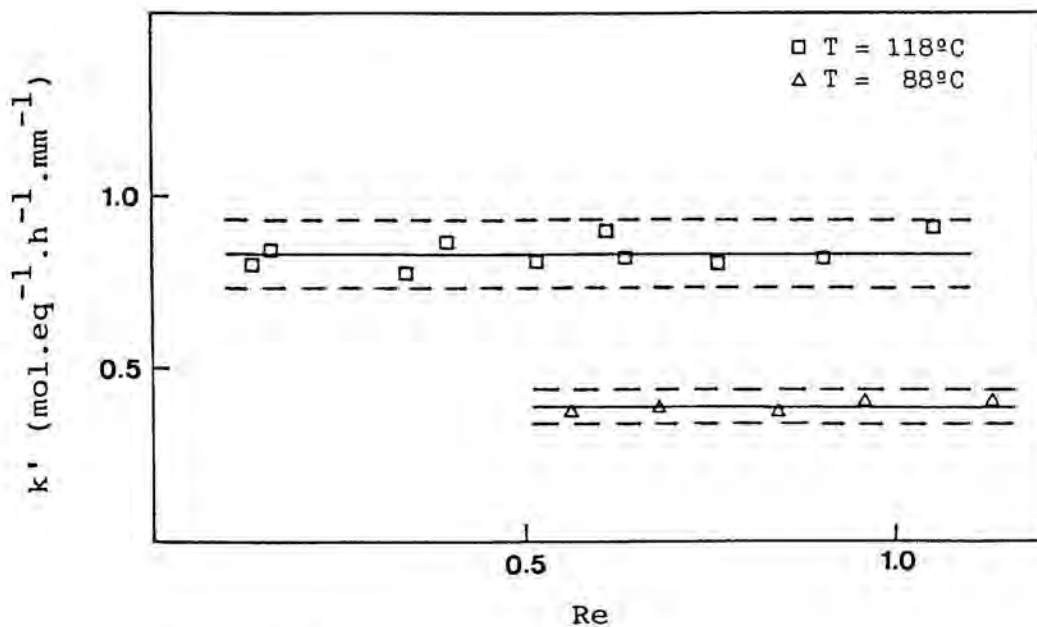


Fig. 5.1.5-1. Influencia del número de Reynolds sobre la velocidad de reacción en la resina macroporosa con 20% de DVB, para $D_p = 0,047$ mm (E-130,131,135-138,140-143,175-179).

Nota: E-140-143 están corregidos para su nivel de actividad (0,88).

es la temperatura más baja a la que se ha trabajado con este tipo de resina. Como se puede ver, no hay influencia apreciable del número de Reynolds. Esto ya era lógico suponerlo así puesto que, como se verá en el apartado 5.2.3, en este caso al disminuir la temperatura disminuye la constante cinética global k' . Como el coeficiente de transferencia externa de materia varía muy poco con la temperatura, si a temperatura más alta ya no controlaba la transferencia externa, es lógico que a temperatura más baja controle menos.

Para la resina geliforme con 8% de divinilbenceno se realizaron también experimentos del mismo tipo. En la figura 5.1.5-2 se representan los datos correspondientes a experimentos realizados a temperaturas alrededor de 118°C . Por los mismos razonamientos dados anteriormente, en ordenadas no se representa la conversión sino la constante cinética global k , teniendo en cuenta, como se demuestra en el apartado 5.2.1, que en este caso el modelo es del tipo $r=k \cdot p_1 \cdot p_2$. Como se puede ver, hay también aleatoriedad en el valor de la constante cinética global k' en función del número de Reynolds.

Así mismo, en la figura 5.1.5-3 se representan los datos correspondientes a experimentos realizados con esta misma resina pero en los extremos del intervalo de temperaturas de trabajo. Se puede observar que, tanto a 147°C como a 88°C , los valores de la constante cinética global k se distribuyen alrededor de la media y dentro de los límites de confianza de la t de student del 0,975.

De todo ello se puede deducir que, en las condiciones de trabajo, la transferencia externa de materia desde la corriente de fluido hacia la superficie del catalizador no parece que sea la etapa controlante.

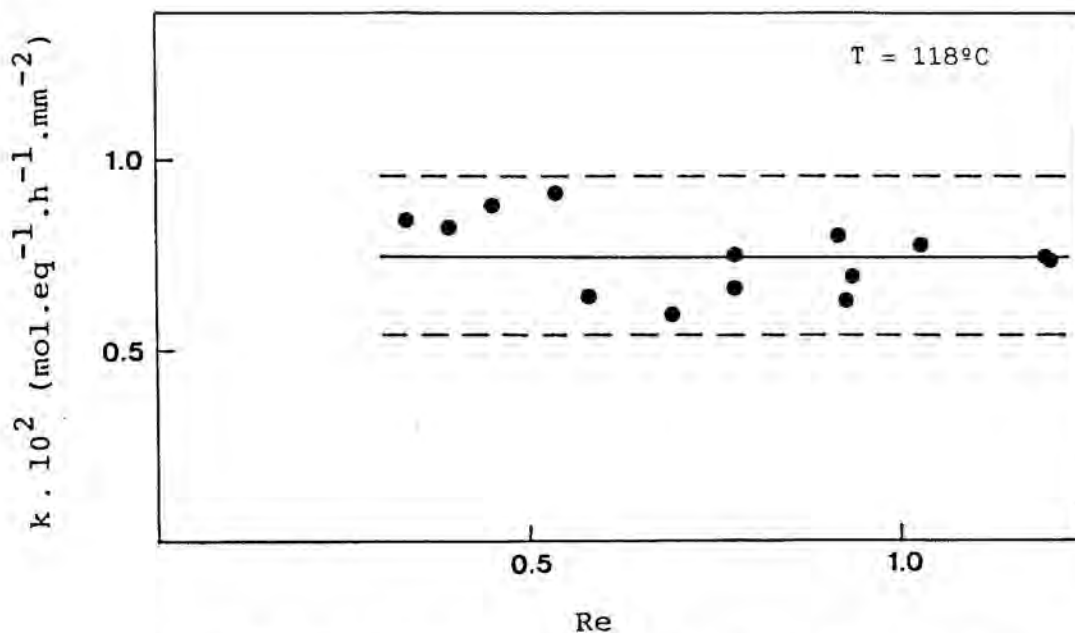


Fig. 5.1.5-2. Influencia del número de Reynolds sobre la velocidad de reacción en la resina geliforme del 8% de DVB, para $D_p=0,056$ mm (E-40-43,45-48,65-70).

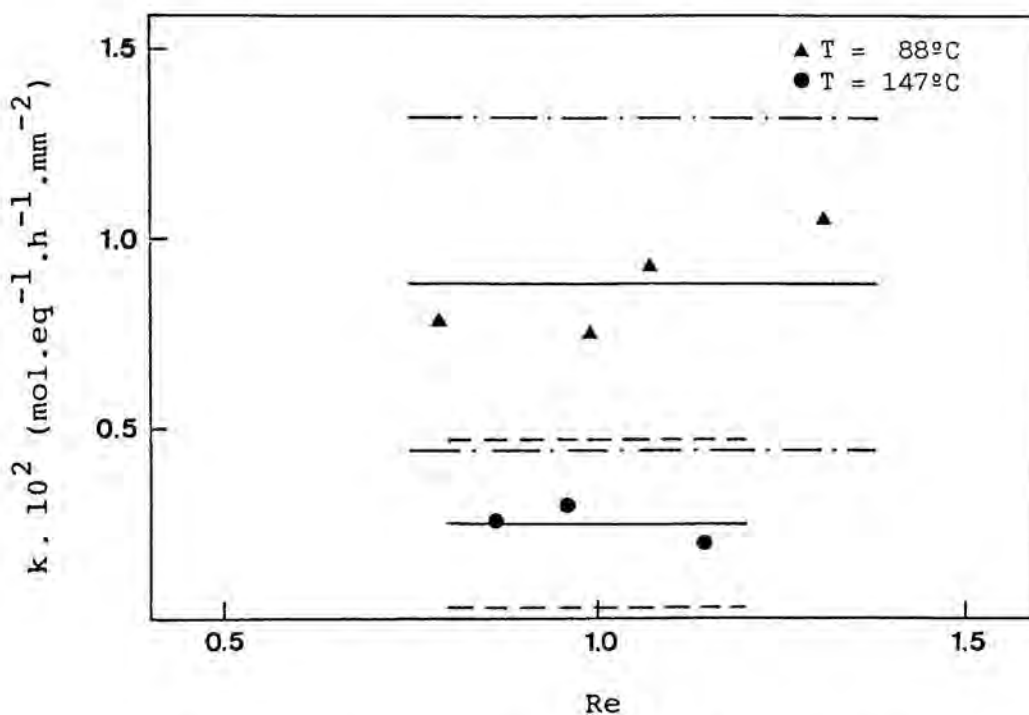


Fig. 5.1.5-3. Influencia del número de Reynolds sobre la velocidad de reacción en la resina geliforme del 8% de DVB, para $D_p=0,056$ mm (E-85-88,102-104).

Nota: Estos experimentos no son comparables con los de la fig.5.1.5-2 porque su nivel de actividad es distinto.

5.1.6. Difusión en el interior de la partícula.

Para que la etapa controlante de la reacción sea una de las etapas químicas, hay que asegurarse de que la difusión de los reactantes y productos en el interior de la partícula es lo suficientemente rápida.

Para comprobar experimentalmente si la difusión es o no la etapa controlante, hay que realizar experimentos en las mismas condiciones y variando entre ellos únicamente el tamaño de partícula. Así, en la figura 5.1.6-1 se representan experimentos realizados con resina geliforme con 8% de divinilbenceno, a temperaturas alrededor de 150°C. Para cada diámetro de partícula se ha representado el valor medio del parámetro X_1/Q correspondiente a los experimentos realizados con ese diámetro. Se representa el parámetro X_1/Q en lugar de X_1 porque la cantidad de resina utilizada no es exactamente la misma para todos los tamaños de partícula. Se puede observar que para diámetros de partícula entre 0,9 y 0,2 mm el parámetro X_1/Q va aumentando de un modo lineal a medida que disminuye el diámetro de partícula. Mientras que en los experimentos realizados con diámetros de partícula entre 0,07 y 0,04 mm, se observa que el parámetro X_1/Q es prácticamente el mismo en todos ellos y todos los puntos caen dentro de los límites de confianza para una t de student del 0,975. Así pues, en esa zona puede decirse que la difusión no es controlante.

Así mismo, la intersección de la recta que une los puntos en los cuales aún es controlante la difusión con la correspondiente a la media de aquellos en los que ya no controla dará una idea aproximada del diámetro de partícula a partir del cual la difusión ya no es la etapa controlante. Esto se produce para un diámetro de partícula de aproximadamente 0,08 mm. Por tanto, se ha tenido que utilizar un diámetro de partícula menor, concretamente, 0,056 mm.

Con la resina macroporosa con 20% de divinilbenceno se han realizado experimentos del mismo tipo a temperaturas

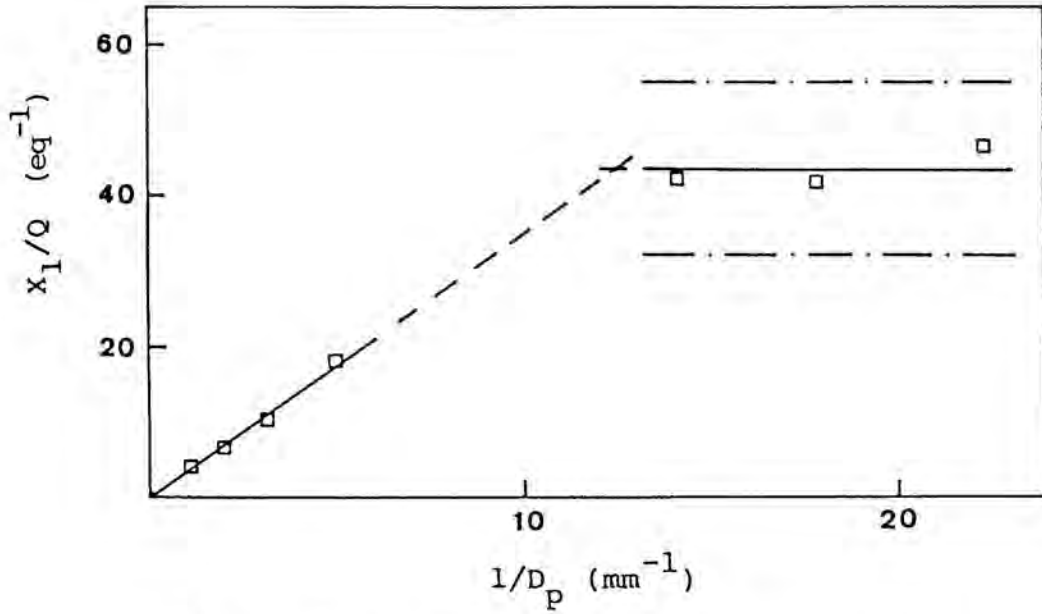


Fig. 5.1.6-1. Variación del parámetro X_1/Q con el diámetro de partícula en la resina geliforme con 8% de DVB, para $T=151^\circ\text{C}$ (E-13,15-19,21,24-28,31).

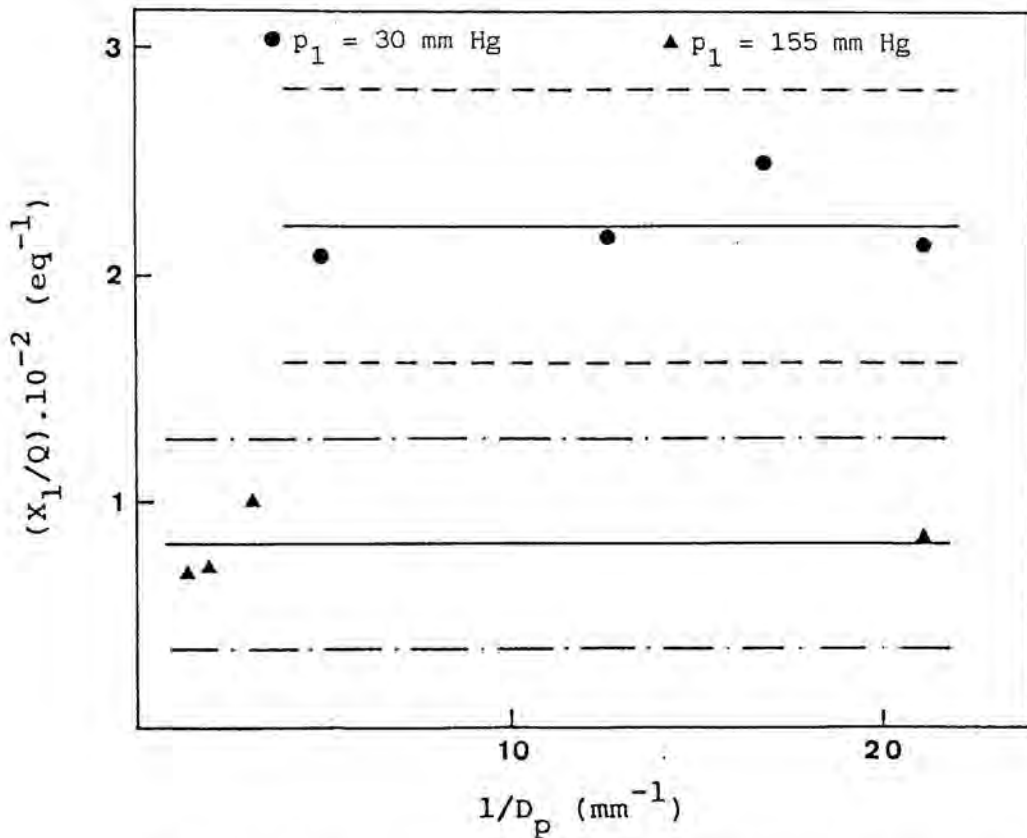


Fig. 5.1.6-2. Variación del parámetro X_1/Q con el diámetro de partícula en la resina macroporosa con 20% de DVB, para $T=120^\circ\text{C}$ (E-105-113,117,121,125,127,129,141).

Nota: E-141 está corregido para su nivel de actividad (0,88).

de alrededor de 120°C, para dos presiones parciales de etanol y dos relaciones de reactantes distintas. Al igual que en el caso anterior, para cada diámetro de partícula se ha utilizado un valor de X_1/Q correspondiente al valor medio de los experimentos realizados para ese tamaño de partícula. Como se observa en la figura 5.1.6-2, puede decirse que en la zona estudiada, para ambas presiones parciales, la difusión no es la etapa controlante, puesto que para los distintos diámetros de partícula se obtienen, prácticamente, los mismos valores de X_1/Q , ya que todos ellos entran dentro de los límites de confianza para una t de student del 0,975. Por tanto, en este caso podría utilizarse cualquier diámetro de partícula; no obstante, se ha usado un diámetro de partícula de 0,047 mm para hacer los estudios lo más comparables posible con los de la resina de tipo geliforme.

Podría decirse, pues, que, en la zona estudiada, la difusión no es controlante para la resina macroporosa con 20% de divinilbenceno pero sí lo es para la resina geliforme con 8% de divinilbenceno para diámetros de partícula superiores a 0,08 mm. Esto contrasta con lo observado en los catalizadores convencionales en los que, para diámetros de partícula inferiores a 1 ó 2 mm, la difusión ya no es controlante.

5.1.7. Dimerización del ácido acético.

El ácido acético, en fase gaseosa, se dimeriza en parte según:



La constante de equilibrio para esta reacción de dimerización (K_d) vendrá dada por la expresión:

$$K_d = \frac{P_{(\text{CH}_3\text{-COOH})_2}}{P_{\text{CH}_3\text{-COOH}}^2} \quad (5.1.7-1)$$

En algunos casos se puede formar también el trímero, etc., pero, en las condiciones en que se ha trabajado y según la bibliografía (Herrman, A.J., 1955), prácticamente sólo se forma el dímero. Por tanto, a la hora de estudiar la reacción de esterificación del ácido acético con etanol, en fase gaseosa, habrá que tener en cuenta esta dimerización (Herrman, A.J., 1955; Santacesaria, E., 1983).

El primer paso es saber en qué grado se dimeriza y, en consecuencia, habrá que conocer la constante de equilibrio K_d .

5.1.7.1. Estimación de la constante de dimerización.

En la bibliografía aparecen varios trabajos que estudian este aspecto (Herrman, A.J., 1955; Johnson, E.W., 1950; Potter, A.E.Jr., 1955; Ritter, H.L., 1945; Taylor, M.D., 1951; Weltner, W.Jr., 1955). De los trabajos consultados se ha elegido el de A.E. Potter Jr. (1955) que, a su vez, utiliza los datos de H.L. Ritter (1945), ya que el intervalo de trabajo es el que más se asemeja al utilizado en la experimentación aquí desarrollada, concretamente, este autor estudia la dimerización en un intervalo de presiones de 45 a 830 mm de Hg y de temperaturas de 50 a 210°C. Este autor propone que la constante de equilibrio K_d , dando las presiones parciales de monómero y de dímero en mm de Hg, varía con la temperatura, expresada en °K, de acuerdo con la expresión:

$$\log K_d = 3000/T - 10,149 \quad (5.1.7-2)$$

Esta, pues, es la expresión que se ha utilizado a lo largo de todo el trabajo. No obstante, se comprobó que, utilizando las expresiones dadas por otros autores, los valores obtenidos eran prácticamente los mismos.

5.1.7.2. Estimación de las presiones parciales con dimerización.

El siguiente paso es ver cómo influye la dimerización en las presiones parciales, partiendo de que los cálculos se hacen a partir de la cantidad de ácido acético, considerado como monómero, introducido en el sistema.

Inicialmente se introducen w_{1E} moles de etanol, w_{2TE} moles de ácido acético (se supone todo monómero) y w_6 moles de nitrógeno, por tanto, el número total de moles será:

$$w_{TE} = w_{1E} + w_{2TE} + w_6 \quad (5.1.7-3)$$

El ácido acético se dimeriza parcialmente, de manera que los w_{2TE} moles de ácido acético de entrada pasan a convertirse en w_{2E} moles de ácido acético monómero y w_{3E} moles de dímero. La relación entre ellos viene dada por la expresión:

$$w_{3E} = (w_{2TE} - w_{2E})/2 \quad (5.1.7-4)$$

Aplicando la expresión 5.1.7-1, para una presión total P , expresada en mm de Hg, se tiene:

$$K_d = \frac{((w_{2TE} - w_{2E})/2) \cdot w_E}{(w_{2E})^2 \cdot P} \quad (5.1.7-5)$$

siendo w_E el número total de moles a la entrada, teniendo en cuenta la dimerización.

Si se resuelve la ecuación de segundo grado correspondiente a la expresión 5.1.7-5, se puede calcular el número de moles de ácido acético monómero a la entrada:

$$w_{2E} = \frac{-(w_{TE} - w_{2TE}) + \sqrt{(w_{TE} - w_{2TE})^2 - (1 + 4 \cdot K_d \cdot P) \cdot (w_{2TE}^2 - 2 \cdot w_{2TE} \cdot w_{TE})}}{(1 + 4 \cdot K_d \cdot P)} \quad (5.1.7-6)$$

Esta expresión coincide con la obtenida por E. Santacesaria (1983). Así mismo, tal como indica este mismo autor, parece lógico suponer que, a la hora de reaccionar con el

etanol, lo hará sólo el ácido acético monómero y, por tanto, las ecuaciones cinéticas vendrán expresadas en función de la presión parcial de éste.

Por otro lado, los moles totales de ácido acético a la salida, suponiéndolo todo monómero, vendrán dados por:

$$w_{2TS} = w_{2TE} - w_{1E} \cdot X_1 \quad (5.1.7-7)$$

Como en la reacción de esterificación no se produce variación del número de moles, el número de moles a la entrada y a la salida serán los mismos; por tanto, los moles de ácido acético monómero a la salida pueden calcularse también mediante la expresión 5.1.7-6, sustituyendo w_{2TE} por w_{2TS} .

Lo dicho en el párrafo anterior es válido al aplicar la expresión 5.1.7-6 porque en ella aparece w_{TE} que es el número total de moles suponiendo que todo el ácido acético está en forma de monómero. No obstante, a la hora de calcular las fracciones molares y las presiones parciales, debido a la dimerización, el número de moles totales ya no será w_{TE} . Por otro lado, como se produce reacción, el número de moles de ácido acético, supuesto monómero, a la entrada y a la salida será distinto y, en consecuencia, el grado de dimerización también, con lo cual el número de moles totales a la entrada y a la salida tampoco será el mismo. Utilizando las expresiones 5.1.7-3 y 5.1.7-4, se obtiene que el número de moles totales en cada caso viene dado por:

$$\text{Entrada:} \quad w_E = w_{TE} - w_{2TE}/2 + w_{2E} \quad (5.1.7-8)$$

$$\text{Salida:} \quad w_S = w_{TE} - w_{2TS}/2 + w_{2S} \quad (5.1.7-9)$$

5.1.7.3. Velocidad de dimerización.

Si se asume, como parece ampliamente aceptado en la bibliografía indicada en el apartado anterior, que el ácido acético, en fase gaseosa, se dimeriza,

el siguiente paso es ver si esta velocidad de dimerización es lo suficientemente rápida.

A este efecto se realizaron las investigaciones bibliográficas oportunas y, mientras que para el estudio del equilibrio se han encontrado numerosos trabajos, no ocurre lo mismo para la velocidad de dimerización y no se han encontrado trabajos sobre este tema. No obstante, tanto en los trabajos que hablan del equilibrio de dimerización, como en los que se estudia la reacción de esterificación, teniendo en cuenta la dimerización, subyace la idea de que esta reacción es rapidísima. Es lógico pensar que esto sea así puesto que simplemente se forman puentes de hidrógeno y, por tanto, la energía de activación debe ser, en principio, bastante pequeña. Así, utilizando la teoría de colisión, se han hecho estimaciones groseras y se ha visto que la velocidad de dimerización es varios órdenes de magnitud mayor que la de esterificación.

5.2. Determinación de las ecuaciones cinéticas.

Como las resinas utilizadas como catalizadores difieren, fundamentalmente, en su estructura, se ha estudiado, en primer lugar, cuál es la influencia de la misma sobre la velocidad de reacción, tanto en lo que respecta al tipo de resina (macroporosa o geliforme), como al grado de reticulación (porcentaje de DVB). Una vez hecho esto, se ha procedido a explicar las ecuaciones de velocidad obtenidas a la luz de los modelos de L-H-H-W y de otras consideraciones físico-químicas.

5.2.1. Resinas geliformes con 8% de DVB.

5.2.1.1. Ecuación de velocidad en condiciones diferenciales.

En la figura 5.2.1-1 se representa la velocidad de reacción frente a la presión parcial de etanol, para una resina geliforme con 8% de DVB y experimentos realizados en condiciones diferenciales. La forma de la curva sugiere la posibilidad de una representación lineal como la mostrada en la figura 5.2.1-2, en la que se representa la velocidad de reacción frente al producto de las presiones parciales de etanol y de ácido acético.

Se ha ajustado una ecuación del tipo $y=a.x$ por el método de Gauss-Seidel (*). Se ha utilizado un modelo del tipo $y=a.x+b$ porque, desde el punto de vista físico-químico, parece el más lógico, ya que, si la presión parcial de los reactantes es nula (no hay reactantes), no hay reacción. No obstante, se ajustó también un modelo del tipo $y=a.x+b$ para comprobar que la ordenada en el origen no era significativa.

(*) Al tratarse de un modelo lineal, da lo mismo utilizar el método de Gauss-Seidel que el de los mínimos cuadrados ponderados. No obstante, se ha utilizado el Gauss-Seidel porque, en otros casos, se han ajustado modelos no lineales y el programa preparado al efecto permitía esa generalización (Cervera, S., 1978).

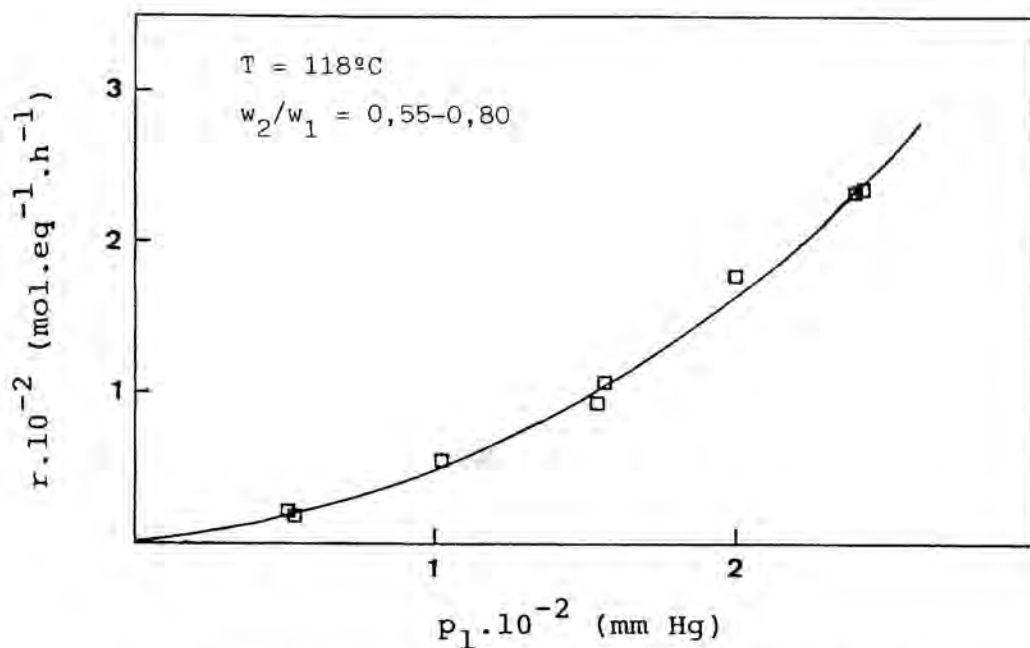


Fig. 5.2.1-1. Variación de la velocidad de reacción con la presión parcial de etanol en la resina geliforme con 8% de DVB (E-59-71).

Nota: Los experimentos E-59-64 se representan por un solo punto, que corresponde al valor medio de p_1 y r de todos ellos.

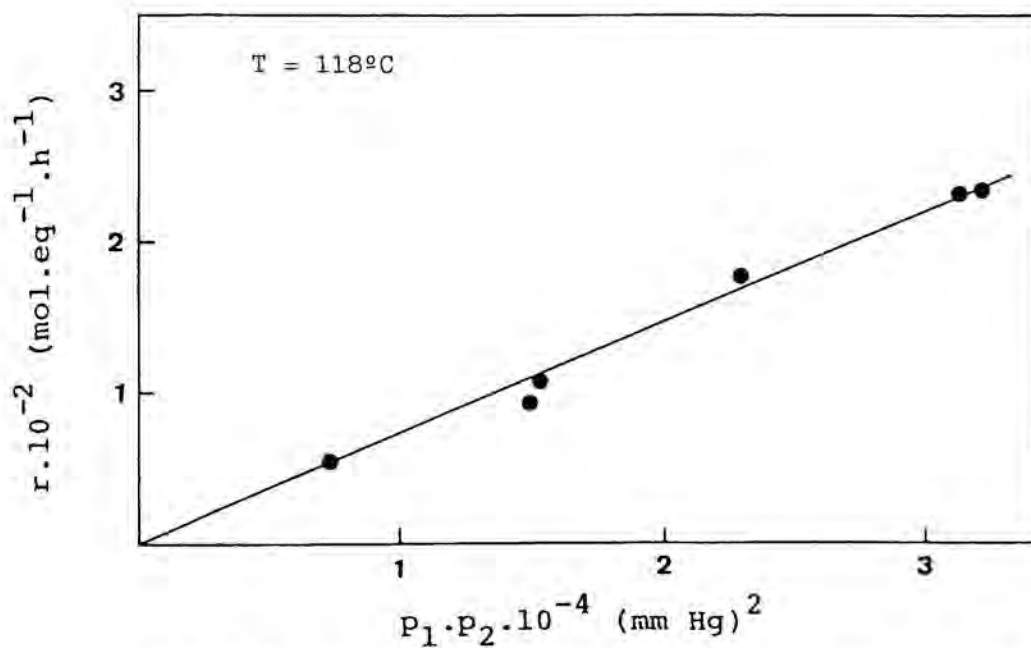


Fig. 5.2.1-2. Variación de la velocidad de reacción con el producto de las presiones parciales de etanol y ácido acético en la resina geliforme con 8% de DVB (E-65-70).

En la tabla 5.2.1-1 se muestran los valores obtenidos en ambos casos, con sus límites de confianza correspondientes ($\alpha=0,05$). Se puede observar que las pendientes obtenidas por ambos métodos son prácticamente coincidentes.

Tabla 5.2.1-1. Parámetros obtenidos en el ajuste de r frente a $p_1 \cdot p_2$ con modelos lineales (E-65-70).

Modelo	a	σ_{aI}	σ_{aM}	b	σ_{bI}	σ_{bM}
$y=a \cdot x$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	-	-	-
$y=a \cdot x+b$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	-8	-34	18

Nota: Los límites de confianza se denotan como σ , con un subíndice (a ó b) para distinguir el parámetro y otro (I ó M) para distinguir el límite inferior del superior.

En este caso, para cada experimento se tomaban varias muestras cromatográficas, pero este tipo de replicación no recoge todas las fuentes de error. Por otro lado, el error relativo varía a lo largo del intervalo de trabajo, siendo más alto a presiones parciales más bajas. Por todo esto pareció oportuno utilizar, como factor de ponderación, la unidad. Este es el criterio que se ha seguido a lo largo de toda la discusión, salvo que, por distintas razones, se indique lo contrario.

A pesar de que se han realizado experimentos con presiones parciales de etanol alrededor de 50 mm de Hg, se han omitido al hacer los ajustes, puesto que dan valores por encima de lo esperado. Esto podría ser debido a que no se hubiera alcanzado un régimen estacionario en el comportamiento de la resina, como se ha discutido en el apartado 5.1.3.

La pendiente de la recta, ajustada según el modelo $r=k \cdot p_1 \cdot p_2$, representa una constante cinética global, que incluye la constante cinética propiamente dicha y las constantes de adsorción de ambos reactantes. Su significado se desarrollará con mayor amplitud al aplicar los modelos de L-H-H-W (apartados 5.2.4, 5.2.5 y 5.2.6).

5.2.1.2. Condiciones integrales.

Si se trabaja en condiciones integrales, haciendo los balances correspondientes, se llega a una expresión del tipo:

$$\int_0^{X_1} (dx_1/r) = Q/w_{1E} \quad (5.2.1-1)$$

Tal como se ha visto en el apartado anterior, para la resina geliforme con 8% de DVB, la ecuación de velocidad es del tipo:

$$\begin{aligned} r &= k \cdot p_1 \cdot p_2 = \\ &= k \cdot (w_2/w_1) \cdot p_1^2 = \\ &= k \cdot (w_2/w_1) \cdot x_1^2 \cdot P^2 \end{aligned} \quad (5.2.1-2)$$

Por otro lado, se puede suponer que la presión total en cualquier punto del reactor puede relacionarse con la presión a la entrada mediante la expresión:

$$P = P_E \cdot (1-f \cdot X_1) \quad (5.2.1-3)$$

siendo f el parámetro que permite relacionar las presiones con la conversión.

Teniendo en cuenta que la fracción molar en cualquier punto puede expresarse en función de la fracción molar a la entrada y la conversión:

$$x_1 = x_{1E} \cdot (1-X_1) \quad (5.2.1-4)$$

la ecuación 5.2.1-2 queda en la forma:

$$r = k \cdot (w_2/w_1) \cdot x_{1E}^2 \cdot (1-X_1)^2 \cdot P_E^2 \cdot (1-f \cdot X_1)^2 \quad (5.2.1-5)$$

Sustituyendo en la expresión 5.2.1-1 e integrando entre la entrada del reactor ($X_1=0$) y un punto cualquiera del mismo ($X_1=X_1$), se obtiene:

$$\begin{aligned} Q/w_{1E} &= \frac{-1}{k \cdot (w_2/w_1) \cdot x_{1E}^2 \cdot P_E^2 \cdot (1-f)} \cdot \left[\frac{1}{(1-X_1) \cdot (1-f \cdot X_1)} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2}{(1-f)} \cdot \left(\frac{1}{(1-X_1)} - \frac{f}{(1-f)} \cdot \ln \left(\frac{1-f \cdot X_1}{1-X_1} \right) \right) - \left(1 - \frac{2}{(1-f)} \right) \right] \end{aligned} \quad (5.2.1-6)$$

Para llevar a cabo la integración, se ha supuesto que la relación de reactantes (w_2/w_1) permanecía constante a lo largo del reactor, lo cual es lógico si se piensa que la reacción transcurre mol a mol.

Al objeto de simplificar la notación, se puede definir un parámetro Y:

$$Y = \frac{-1}{(w_2/w_1) \cdot x_{1E}^2 \cdot P_E^2 \cdot (1-f)} \left[\frac{1}{(1-X_1) \cdot (1-f \cdot X_1)} - \frac{2}{(1-f)} \left(\frac{1}{(1-X_1)} - \frac{f}{(1-f)} \ln \left(\frac{1-f \cdot X_1}{1-X_1} \right) \right) - \left(1 - \frac{2}{(1-f)} \right) \right] \quad (5.2.1-7)$$

con lo cual, la expresión 5.2.1-6 queda:

$$Y = k \cdot (Q/w_{1E}) \quad (5.2.1-8)$$

Así pues, el parámetro Y debe ser una función lineal de Q/w_{1E} y el parámetro k debe ser el mismo que el obtenido en condiciones diferenciales. Para comprobar este extremo, se procedió a ajustar los mismos datos del apartado anterior (E-65-70), una vez calculados los parámetros Y correspondientes. En la tabla 5.2.1-2 se muestra el resultado de estos ajustes.

Tabla 5.2.1-2. Parámetros obtenidos en el ajuste de Y frente a Q/w_{1E} con modelos lineales (E-65-70).

Modelo	a	σ_{aI}	σ_{aM}	b	σ_{bI}	σ_{bM}
y=a.x	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	-	-	-
y=a.x+b	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^{-3}$	$-3 \cdot 10^{-7}$	$-4,1 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$

Como se puede ver, el ajuste ha dado una ordenada en el origen no significativa, tal como predecía el modelo y como era de esperar desde el punto de vista físico-químico. Esto permitía el ajuste para un modelo del tipo $y=a \cdot x$ y, efectivamente, la pendiente obtenida,

utilizando un modelo en condiciones integrales, coincide con la obtenida en el apartado anterior para un modelo en condiciones diferenciales.

El siguiente paso era comprobar que este modelo, deducido en condiciones integrales, era efectivamente aplicable en tales condiciones. Para ello se procedió a ajustar los datos obtenidos de varios experimentos realizados en condiciones diferenciales (E-40-43,65-70) conjuntamente con los obtenidos de experimentos realizados en condiciones integrales (E-34-38). En la figura 5.2.1-3 se representa la recta obtenida al ajustar, por Gauss-Seidel, a un modelo del tipo $y=a.x$.

En la figura 5.2.1-4 se representa, ampliada, la zona correspondiente a los experimentos realizados en condiciones diferenciales de la figura anterior. Así mismo, se representa el tramo correspondiente de la recta ajustada en la figura 5.2.1-3. Se puede observar que, teniendo en cuenta los límites de confianza correspondientes (*), las pendientes obtenidas en ambos casos coinciden. Así mismo, la recta que uniría el origen con los experimentos en integral coincide con la del ajuste conjunto integral-diferencial.

Por tanto, puede deducirse que el modelo propuesto es aplicable tanto en condiciones diferenciales como integrales ($X_1 \leq 0,8$).

(*) En este caso, los límites de confianza se han estimado a partir del error residual del ajuste de los experimentos en diferencial.

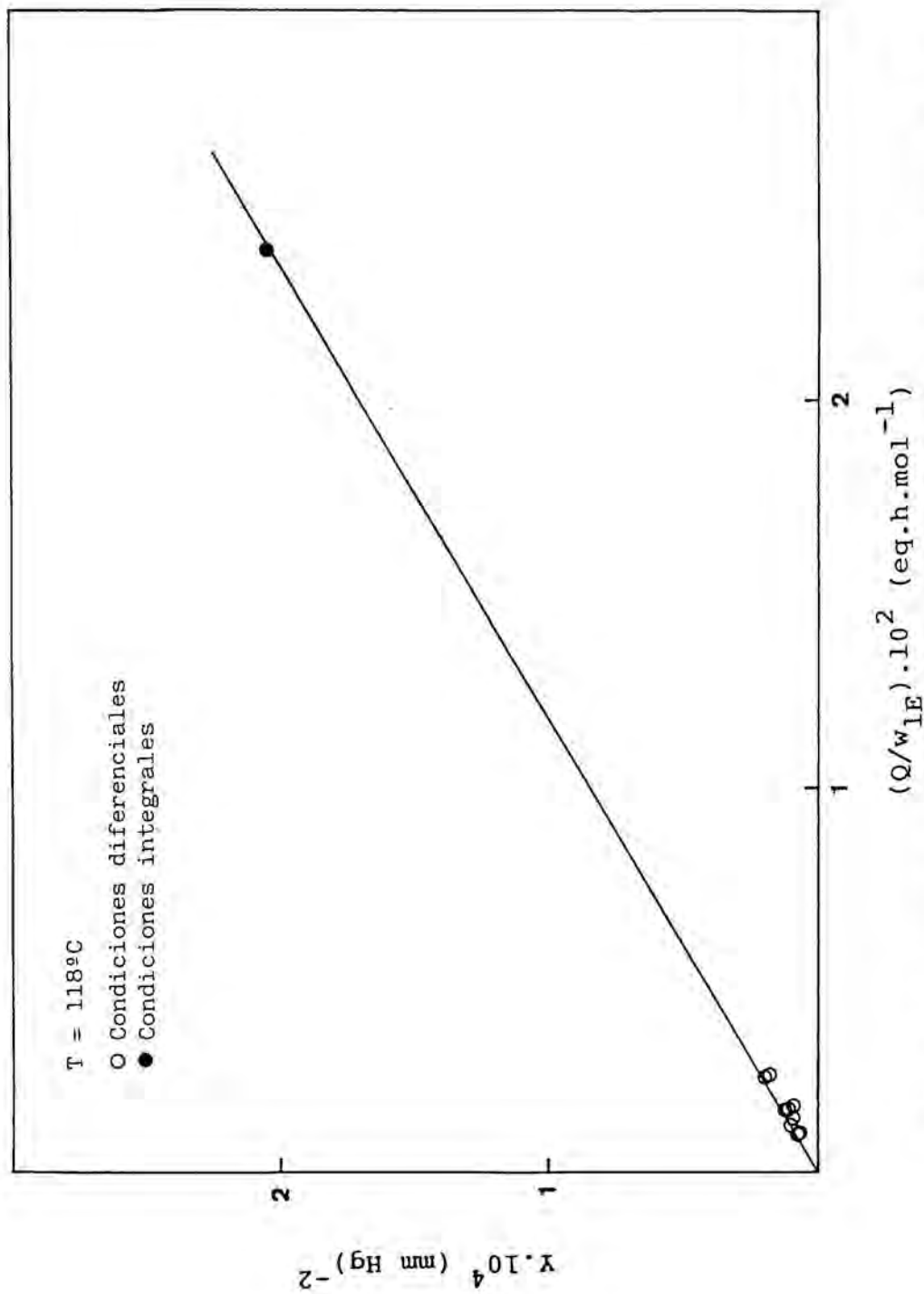


Fig. 5.2.1-3. Variación del parámetro Y frente al tiempo espacial en la resina geliforme con 8% de DVB, para experimentos realizados en condiciones diferenciales e integrales (E-34-38, 40-43, 65-70).

Nota: Los experimentos E-34-38 se representan por un solo punto, que corresponde a los valores medios de P_1 y r de todos ellos.

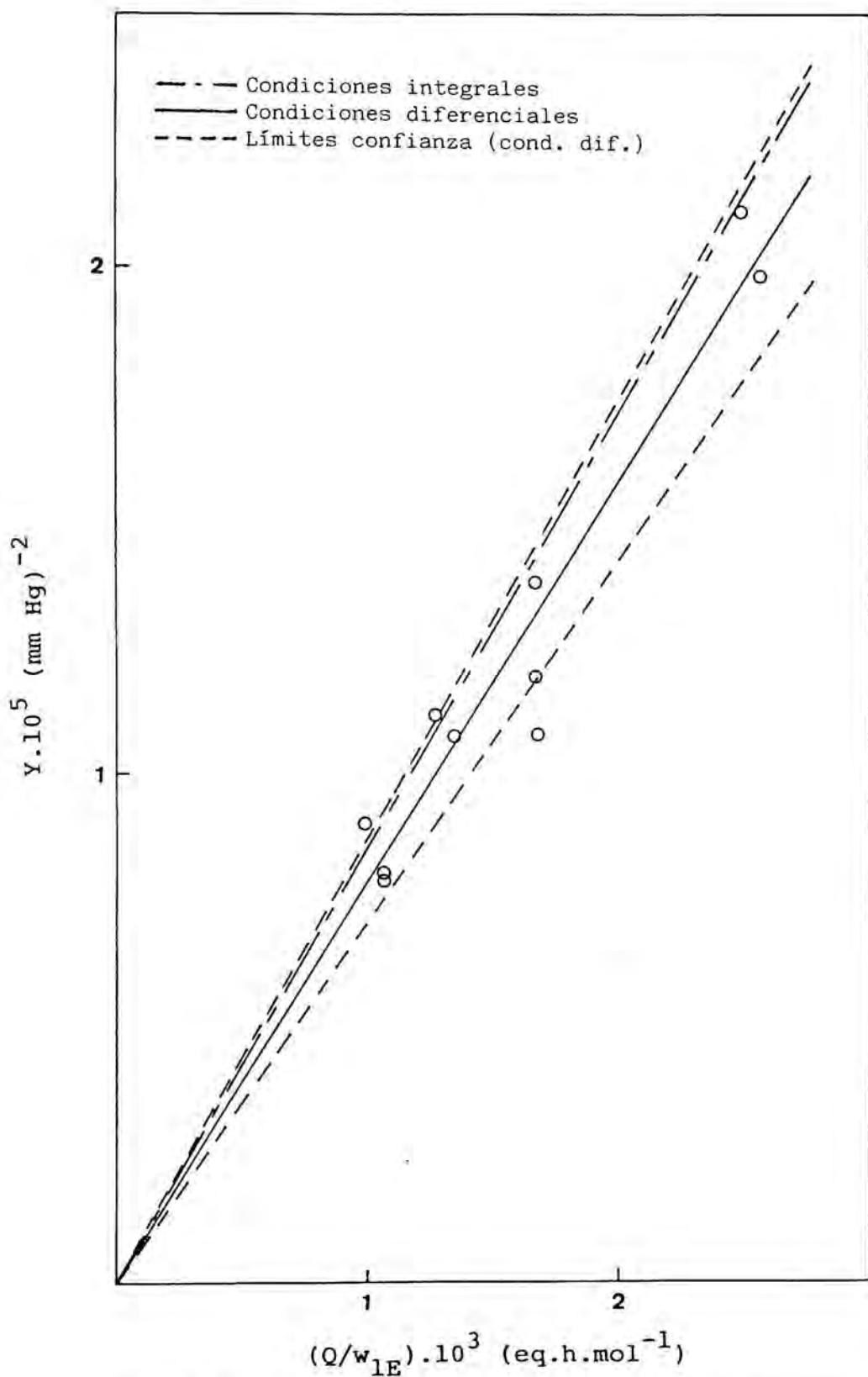


Fig. 5.2.1-4. Comparación del ajuste de los experimentos en condiciones diferenciales con el realizado en condiciones integrales (E-34-38,40-43,65-70).

5.2.2. Resinas geliformes y macroporosas con 8% de DVB.

En la figura 5.2.2-1 se representan los datos obtenidos para resinas de tipo geliforme y de tipo macroporoso con un 8% de DVB. Se puede observar que el ajuste realizado, según un modelo del tipo $y=a.x$, da dos rectas que tienen, prácticamente, la misma pendiente, dentro de los límites de confianza correspondientes ($\alpha=0,05$). Por tanto, se puede decir que, estadísticamente, la constante cinética global es la misma para ambos casos y que ambas resinas presentan, para esta reacción, el mismo tipo de comportamiento.

Una vez establecido que a 118°C las dos resinas se comportan de la misma forma, el siguiente paso fue establecer si se podía generalizar este hecho para el intervalo de temperaturas estudiado. Para ello, se realizaron experimentos a distintas temperaturas y los valores de las constantes cinéticas globales obtenidas en cada caso son los que se indican en la tabla 5.2.2-1.

En la figura 5.2.2-2 se representan estos valores y las rectas obtenidas utilizando la ecuación de Arrhenius. El ajuste se ha realizado por el método de Gauss-Seidel, utilizando como factor de ponderación para cada temperatura el número de experimentos realizados a esa temperatura. Tal como se indica en la tabla 5.2.2-2, se puede observar que los valores obtenidos para la energía de activación y el factor de frecuencia son prácticamente los mismos para ambas resinas (geliforme y macroporosa). Esto queda corroborado en la figura 5.2.2-3, donde se observa que las regiones de confianza de ambos parámetros están prácticamente solapadas.

Hay que indicar que los valores de A' y E' , que provienen del ajuste por Gauss-Seidel, hay que corregirlos con las expresiones 5.2.9-1 y 2 para tener los valores de A y E que aparecen en la tabla 5.2.2-2. No obstante, las conclusiones a extraer de la figura 5.2.2-3 son las mismas utilizando A' y E' o A y E (Cervera, S., 1978).

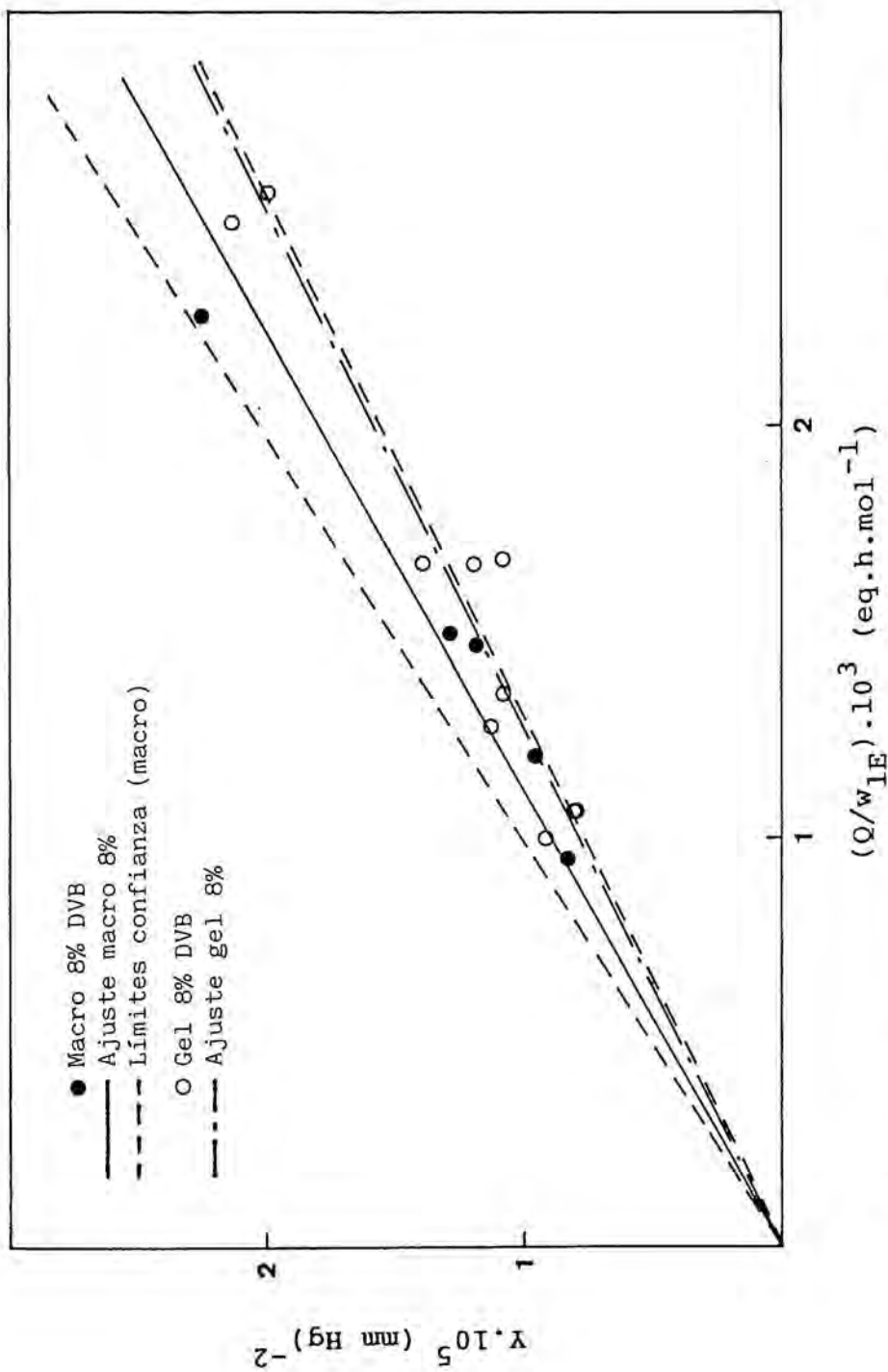


Fig. 5.2.2-1. Comparación de la variación del parámetro Y con el tiempo espacial para resinas geliformes (E-40-43,65-70) y macroporosas (E-185-189) con 8% de DVB, a $T=118^{\circ}\text{C}$.

Tabla 5.2.2-1. Valores de la constante cinética global a distintas temperaturas para resinas geliformes y macroporosas con 8% de DVB.

Tipo resina	Experimento	T (K)	$k \cdot 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{eq}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}$)
Geliforme (8% DVB)	31	425,0	4,6
	32	425,1	4,9
	34-38	391,4	8,6
	40-43,65-70	391,2	7,9
Macroporosa (8% DVB)	185-189	390,7	9,0
	190	380,9	9,4
	191	370,6	12,0
	192	361,0	15,7

Tabla 5.2.2-2. Valores de la energía de activación y del factor de frecuencia para resinas geliformes y macroporosas con 8% de DVB (experimentos reseñados en la tabla 5.2.2-1).

Tipo resina	E (cal/mol)	A ($\text{mol} \cdot \text{eq}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}$)
Geliforme (8% DVB)	-5000	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Macroporosa (8% DVB)	-5100	$1,2 \cdot 10^{-5}$

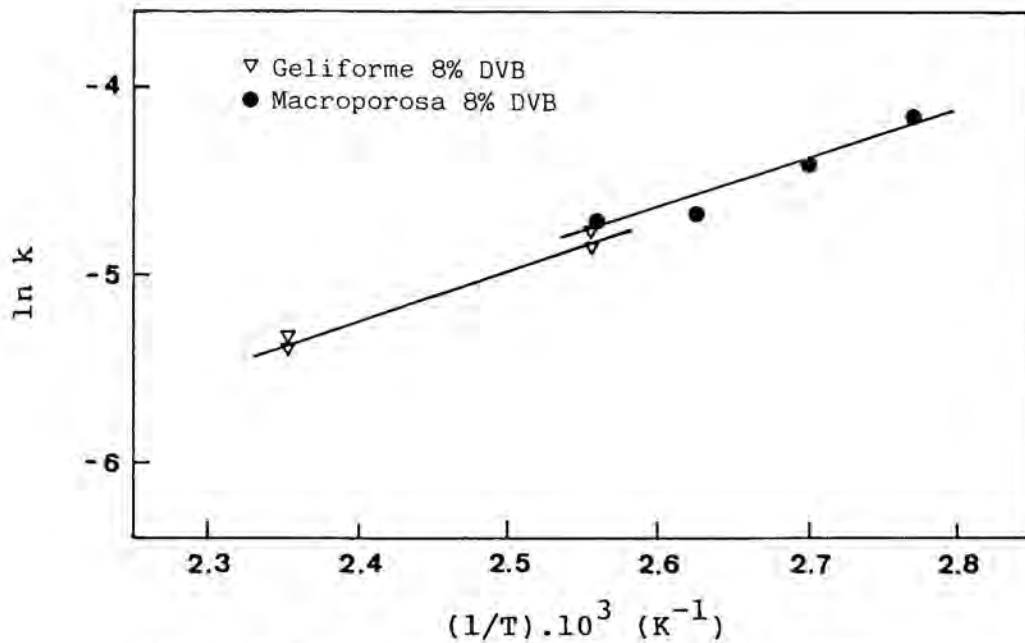


Fig. 5.2.2-2. Ajustes, mediante la expresión de Arrhenius, de experimentos realizados con resina geliforme (E-31,32,34-38,40-43,65-70) y macroporosa (E-185-192) con 8% de DVB.

Nota: Para cada temperatura se ha utilizado el número de experimentos, realizados a esa temperatura, como factor de ponderación.

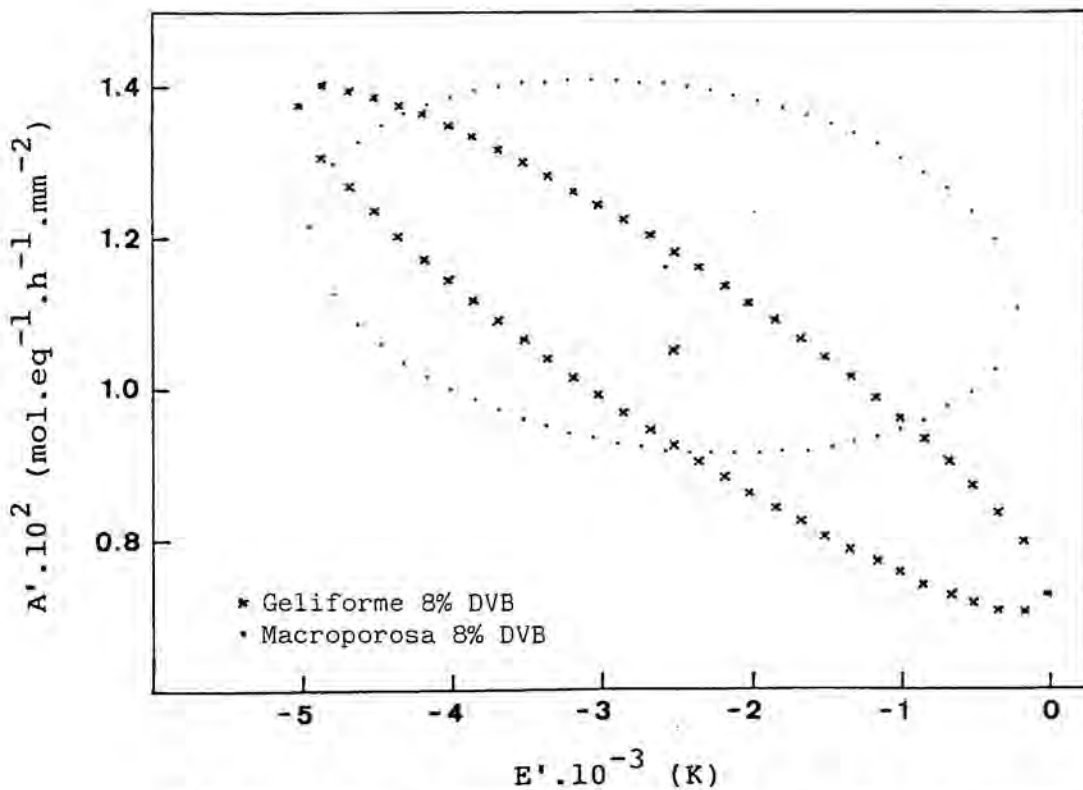


Fig. 5.2.2-3. Regiones de confianza de los parámetros de Arrhenius para las resinas geliforme (E-31,32,34-38, 40-43,65-70) y macroporosa (E-185-192) con 8% de DVB.

Así mismo, es necesario comentar el hecho de que se obtenga una energía de activación negativa. Esto viene motivado porque las constantes cinéticas globales ajustadas, como se indicará en el apartado 5.2.4, son función de distintos parámetros, como son la constante cinética propiamente dicha y las constantes de adsorción. Así, mientras que la constante cinética propiamente dicha aumenta al aumentar la temperatura, las constantes de adsorción disminuyen, de ahí, que, dependiendo de los valores que puedan tomar estos parámetros, el efecto global pueda ser una disminución de la velocidad de reacción al aumentar la temperatura.

De todo lo expuesto hasta aquí, se podría concluir que no existe una diferencia apreciable entre el comportamiento de la resina geliforme y la macroporosa con 8% de DVB. Así mismo, se puede decir que, en el intervalo de temperaturas (90-150°C) y presiones parciales (50-250 mm Hg) estudiado, la ecuación de velocidad puede ajustarse a una expresión del tipo:

$$r = k \cdot p_1 \cdot p_2 \quad (5.2.2-1)$$

Esta ecuación se ha demostrado que es factible aplicarla en condiciones integrales ($X_1 \leq 0,8$), utilizando la siguiente ecuación:

$$Y = k \cdot (Q/w_{1E}) \quad (5.2.2-2)$$

Por otro lado, el hecho de que la energía global de activación sea negativa implica que es posible obtener mayores rendimientos a temperaturas más bajas, lo cual, desde el punto de vista industrial, puede ser de gran importancia, habida cuenta del ahorro energético que supone.

5.2.3. Resinas macroporosas con distinto porcentaje de DVB.

Se realizaron experimentos con resinas macroporosas del 12, 18 y 20% de DVB. En la figura 5.2.3-1 se representan los datos obtenidos en cada caso. Las rectas se han ajustado a un modelo del tipo $y=a.x$, comprobándose previamente, con un modelo del tipo $y=a.x+b$, que la ordenada en el origen no era significativa para ninguna de las tres resinas. Se puede decir, pues, que en este caso la ecuación de velocidad puede expresarse como:

$$r = k'.p_1 \quad (5.2.3-1)$$

siendo k' una constante cinética global en la que se incluyen, como se verá en el apartado 5.2.4, la constante cinética propiamente dicha, las constantes de adsorción y la relación de caudales molares de reactantes.

Se ensayó también un modelo del tipo $r=k.p_1.p_2$, idéntico al obtenido para las resinas con 8% de DVB, observándose que, al ajustar con un modelo del tipo $y=a.x+b$, se obtenían valores significativos para la ordenada en el origen, lo cual no es lógico desde el punto de vista físico-químico, puesto que, como es evidente, si no hay reactantes, no hay reacción. Por tanto, este modelo no parece aplicable para este tipo de resinas.

Al igual que en las resinas con 8% de DVB, se generalizó el modelo para condiciones integrales. En este caso la ecuación de velocidad a utilizar es $r=k'.p_1$, que, teniendo en cuenta las expresiones 5.2.1-3 y 4, queda en la forma:

$$r = k'.x_{1E}.P_E.(1-f.X_1).(1-X_1) \quad (5.2.3-2)$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación 5.2.1-1 e integrando entre la entrada del reactor ($X_1=0$) y un punto cualquiera del mismo ($X_1=X_1$), se obtiene:

$$Q/w_{1E} = \frac{1}{k'.x_{1E}.P_E.(1-f)} \cdot \ln\left(\frac{1-f.X_1}{1-X_1}\right) \quad (5.2.3-3)$$

Para llevar a cabo la integración se ha supuesto también que w_2/w_1 era constante a lo largo del reactor.

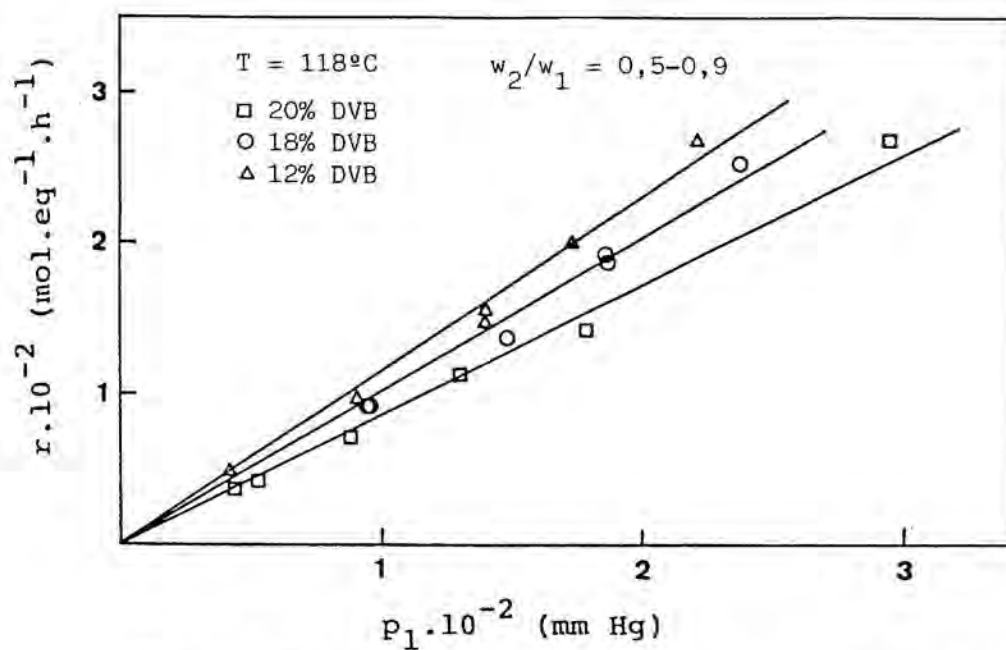


Fig. 5.2.3-1. Variación de la velocidad de reacción con la presión parcial de etanol para resinas macroporosas con 20% (E-130,131,135-138), 18% (E-207-212) y 12% (E-193-198) de DVB.

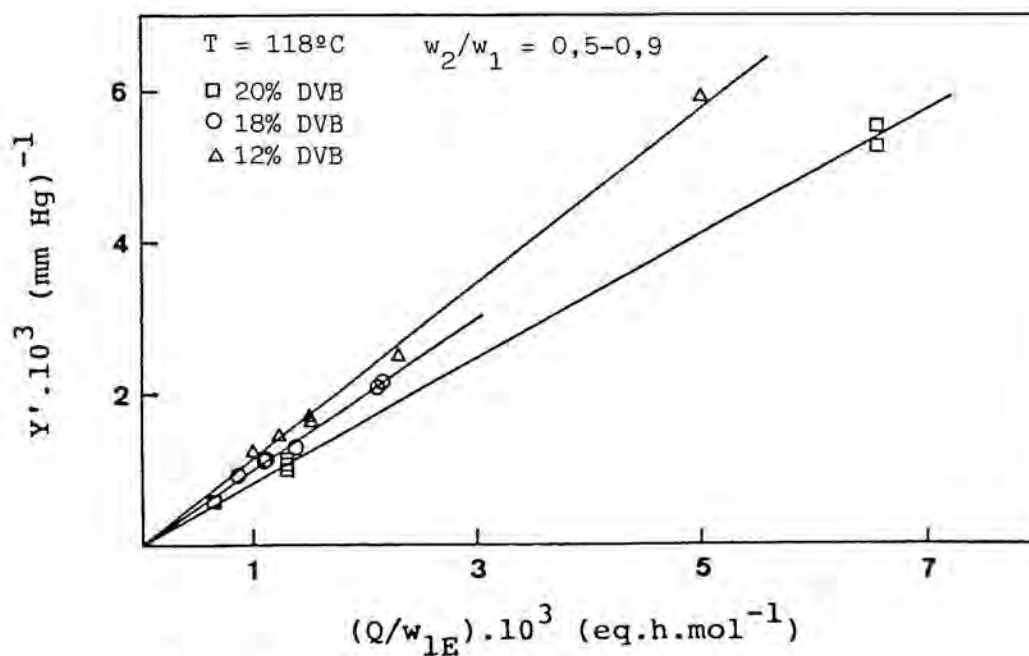


Fig. 5.2.3-2. Variación del parámetro Y' con el tiempo espacial para resinas macroporosas con 20% (E-130,131,135-138), 18% (E-207-212) y 12% (E-193-198) de DVB

Al objeto de simplificar la notación, se define un parámetro Y' como:

$$Y' = \frac{1}{x_{1E} \cdot P_E \cdot (1-f)} \cdot \ln \left(\frac{1-f \cdot X_1}{1-X_1} \right) \quad (5.2.3-4)$$

con lo cual, la expresión 5.2.3-3 queda en la forma:

$$Y' = k' \cdot (Q/w_{1E}) \quad (5.2.3-5)$$

Así pues, Y' es función lineal de Q/w_{1E} y la pendiente k' es la constante cinética global, que debe coincidir con la estimada en condiciones diferenciales.

En la figura 5.2.3-2 se representan los mismos datos que en la 5.2.3-1 recalculados para el parámetro Y' , observándose que se ajustan bien a una recta.

En la tabla 5.2.3-1 se dan los valores obtenidos al ajustar, en condiciones integrales y diferenciales, a un modelo del tipo $y=a \cdot x$ o $y=a \cdot x+b$. Se ve que las pendientes obtenidas, suponiendo condiciones diferenciales o integrales, son las mismas en cada tipo de resina y que la ordenada en el origen es siempre no significativa.

Con objeto de comparar el comportamiento de estas resinas con la macroporosa con 8% de DVB, se calculó para ésta una pseudo-constante de primer orden, utilizando un modelo del tipo $r=k' \cdot p_1$. En la gráfica 5.2.3-3 se representan los resultados obtenidos para los datos de los experimentos 185-189 y, como era de esperar, k' , para esta resina macroporosa con 8% de DVB, no es constante. Por ello se representa por su intervalo de variación en el rango de presiones parciales estudiadas. Este intervalo se compara con los valores de la constante k' para las resinas del 12-20% de DVB (tabla 5.2.3-1) que se representan en esa figura. Se observa que la mayor velocidad de reacción, para el intervalo estudiado, se obtendría para resinas con un 10-12% de DVB.

No obstante, habida cuenta de que esta pseudo-constante k' de primer orden, para la resina con un 8% de DVB, aumenta al aumentar la presión parcial de etanol, este máximo para la velocidad dependerá de p_1 .

Tabla 5.2.3-1. Parámetros obtenidos en el ajuste, a modelos lineales, de los datos correspondientes a resinas macroporosas con distinto porcentaje de DVB (exp. de la fig. 5.2.3-1)

Método	integral												diferencial					
	y = a.x				y = a.x + b				y = a.x				y = a.x + b					
	20	18	12	20	18	12	20	18	12	20	18	12	20	18	12			
% DVB	0,83	1,00	1,16	0,83	0,95	1,19	0,86	1,02	1,15	0,89	1,11	1,23						
a	0,80	0,96	1,11	0,78	0,82	1,09	0,80	0,96	1,08	0,78	0,95	1,04						
σ_{aI}	0,85	1,04	1,21	0,87	1,09	1,29	0,92	1,07	1,22	1,01	1,27	1,41						
b	-	-	-	$1 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$-9 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
σ_{bI}	-	-	-	$-1,8 \cdot 10^{-4}$	$-1,3 \cdot 10^{-4}$	$-3,5 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
σ_{bM}				$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	11	10	15						

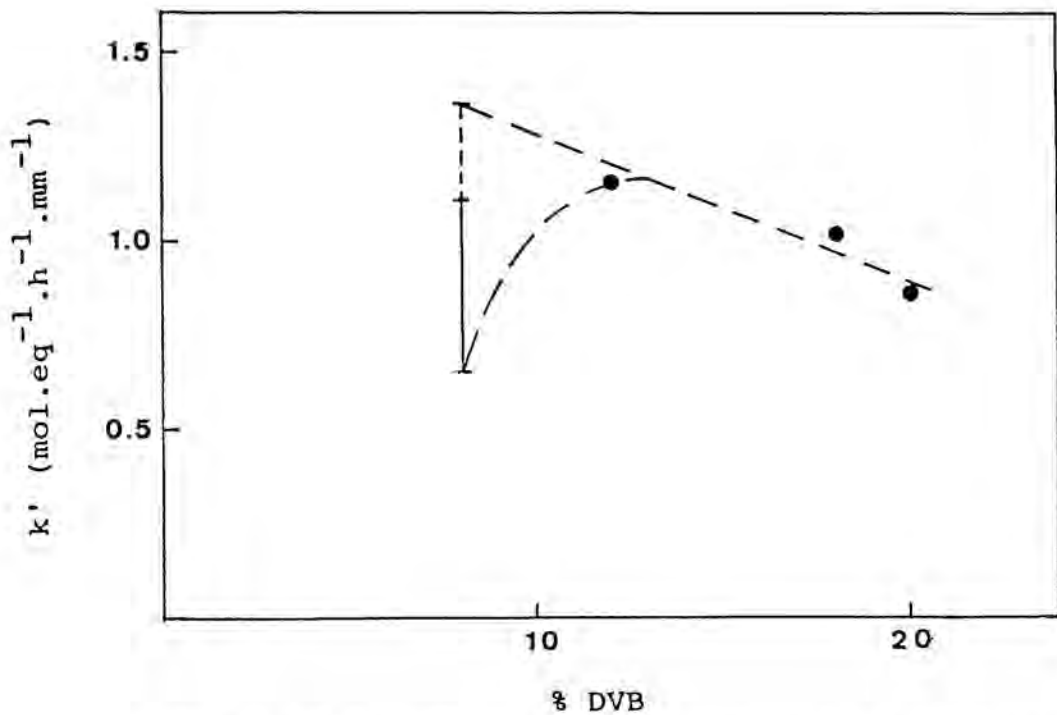


Fig. 5.2.3-3. Influencia del porcentaje de divinilbenzeno sobre la velocidad de reacción en las resinas macroporosas (E-130,131,135-138,185-189,193-198,207-212)
Nota: Para la resina del 8% se ha ajustado una pseudo-constante de primer orden, que varía con la presión parcial, de ahí que se represente por un intervalo.

Suponiendo que se alimentaran sólo reactantes, en relación equimolecular y para una presión total de trabajo de 1 atm, el intervalo correspondiente a k' , para la resina con 8% de DVB, se ampliaría con la zona punteada de la figura. Uniendo los puntos correspondientes a las resinas del 12-20% de DVB con los extremos de los de la resina del 8% de DVB, se observa que la mayor velocidad de reacción se obtendría para un porcentaje u otro de DVB, en función de las presiones parciales de trabajo.

Como los experimentos con resinas macroporosas con un 12-20% de DVB se realizaron a una temperatura de 118°C, se llevaron a cabo experimentos a otras temperaturas, con objeto de ver si el modelo lineal $r=k'.p_1$ podía generalizarse. En la figura 5.2.3-4 se representan los datos correspondientes a experimentos realizados con la resina macroporosa con 20% de DVB con las correspondientes rectas ajustadas. La gráfica muestra que el modelo propuesto es generalizable para el intervalo de temperaturas ensayado (*).

Se repitió el mismo proceso para los otros tipos de resina y en la tabla 5.2.3-2 se dan los valores obtenidos para las distintas temperaturas y resinas ensayadas.

En la figura 5.2.3-5 se representan los datos de la tabla 5.2.3-2 con las correspondientes rectas ajustadas mediante la expresión de Arrhenius. Para llevar a cabo el ajuste, se asignó a cada temperatura un factor de ponderación igual al número de experimentos realizados a esa temperatura (**).

En la tabla 5.2.3-3 se dan los valores obtenidos para la energía de activación y el factor de frecuencia. Se puede ver que la energía de activación aumenta al aumentar el porcentaje de DVB. El factor de frecuencia

(*) El nivel de actividad de la resina, en estos experimentos, fue 0,73, de ahí que salgan unas constantes más bajas de lo esperado. En el apartado 5.2.9 se amplían detalles sobre este particular.

(**) Los puntos en los que se había producido pérdida de actividad en la resina se han representado convenientemente corregidos según el grado de actividad de la misma.

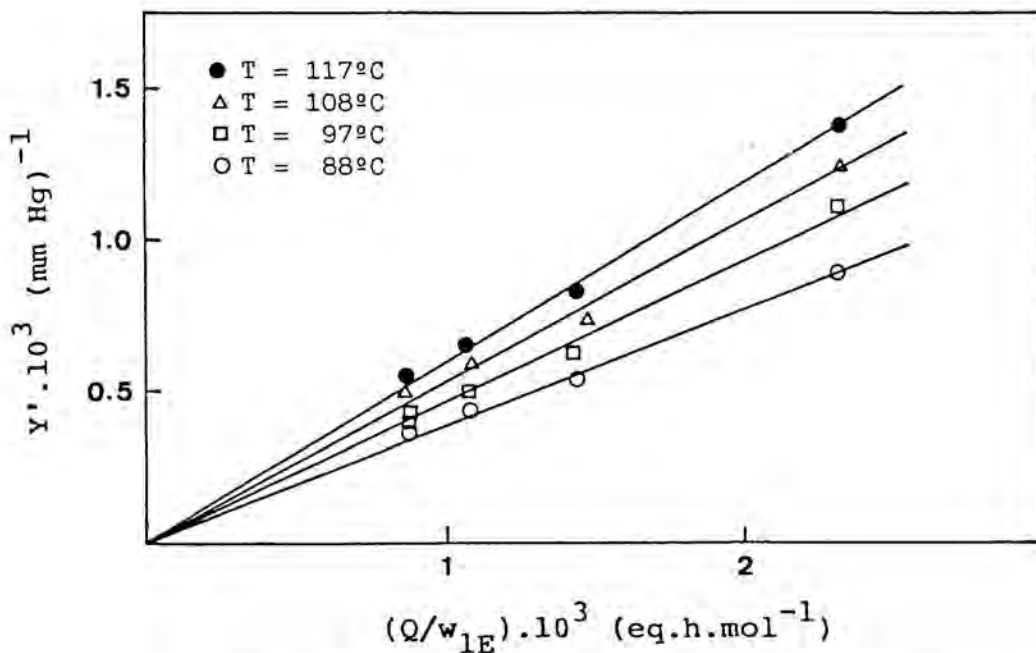


Fig. 5.2.3-4. Variación del parámetro Y' con el tiempo espacial a distintas temperaturas, para la resina macroporosa con 20% de DVB (E-160-163,165-168,170-174,176-179).

Nota: En estos experimentos la actividad de la resina fue 0,73.

Tabla 5.2.3-2. Valores de la constante cinética global a varias temperaturas para resinas macroporosas con distinto porcentaje de DVB.

% DVB	Experimento	T	k' (mol.eq ⁻¹ .h ⁻¹ .mm ⁻¹)
20	130,131,135-138	391,3	0,83
	160-163	390,5	0,59*
	165-168	380,9	0,53*
	170-174	370,6	0,47*
	176-179	361,6	0,39*
18	207-212	390,5	1,00
	213	390,0	1,11
	214	380,1	0,98
	215	371,1	0,81
	216	362,5	0,78
12	193-198	390,6	1,16
	199	380,7	1,00
	200	370,9	0,98
	201	360,8	0,90

* En estos experimentos el nivel de actividad de la resina fue 0,73, de ahí que salgan unas constantes más bajas de lo esperado. En el apartado 5.2.9 se amplían detalles sobre este particular.

Tabla 5.2.3-3. Valores de la energía de activación y del factor de frecuencia para resinas macroporosas con distinto porcentaje de DVB (exp. reseñados en la tabla 5.2.3-2).

% DVB	E (cal/mol)	A (mol.eq ⁻¹ .h ⁻¹ .mm ⁻¹)
20	3800	115
18	2700	32
12	2500	31

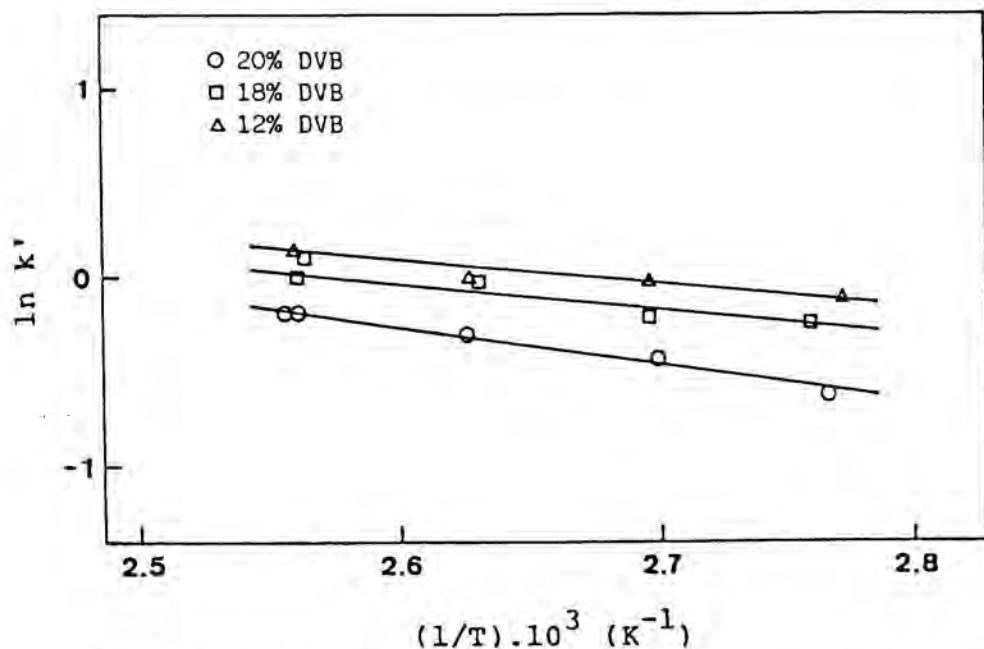


Fig. 5.2.3-5. Ajustes, mediante la expresión de Arrhenius, para las resinas macroporosas con 20% (E-130,131,135-138,160-163,165-168,170-174,176-179), 18% (E-207-216) y 12% (E-193-201) de DVB.

Nota: E-160-163,165-168,170-174,176-179 están ya corregidos con su nivel de actividad correspondiente (0,73).

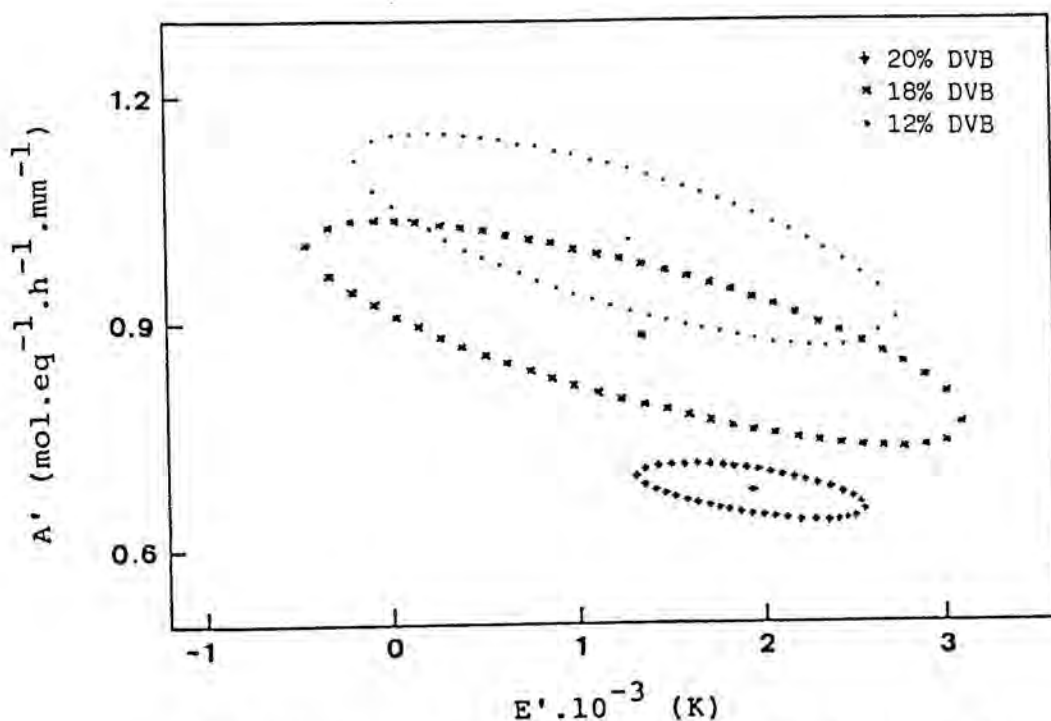


Fig. 5.2.3-6. Regiones de confianza de los parámetros de Arrhenius para las resinas macroporosas con 20% (E-130,131,135-138,160-163,165-168,170-174,176-179), 18% (E-207-216) y 12% (E-193-201) de DVB.

es prácticamente el mismo en las resinas del 12 y 18% de DVB y es considerablemente mayor para la del 20%. No obstante, hay que indicar que las resinas del 12 y 18% son del mismo fabricante, mientras que la del 20% es de otro; por tanto, éste es un factor a tener en cuenta a la hora de analizar las posibles discrepancias.

En la figura 5.2.3-6 se muestran las regiones de confianza de los parámetros A' y E' para las distintas resinas. Estos parámetros están relacionados con A y E según las expresiones 5.2.9-1 y 2.

A partir de los datos de constantes cinéticas de que se disponía para la resina macroporosa con 8% de DVB, se ha estimado la velocidad de reacción para las presiones de trabajo inferior ($p_1=95$ mm Hg) y superior ($p_1=235$ mm Hg), que corresponden a los experimentos 185 y 188 y que, además, delimitan el intervalo barrido en casi todas las series experimentales. Conociendo estas velocidades y suponiendo un modelo de pseudo-primer orden ($r=k'.p_1$), se ha hecho una estimación de esta pseudo-constante cinética global k' en el intervalo de temperatura de trabajo y para los valores mínimo y máximo de p_1 indicados. En la figura 5.2.3-7 se representan estos resultados conjuntamente con los obtenidos para las resinas con 12-20% de DVB (fig. 5.2.3-5).

Es de señalar el entrecruzamiento de la zona barrida para la resina macroporosa del 8% de DVB con el resto de las resinas macroporosas. Este entrecruzamiento muestra, además, que las mayores velocidades de reacción se obtienen para la resina del 8% de DVB, a la temperatura más baja del intervalo y a las presiones parciales más altas (vértice superior derecho de la franja sombreada). Por tanto, a nivel industrial y desde este punto de vista, podría ser interesante trabajar en esa zona y con ese tipo de resinas (8% de DVB), puesto que permiten el mayor rendimiento con el mayor ahorro energético.

De lo expuesto hasta aquí se podría concluir que las resinas macroporosas con un porcentaje de DVB entre

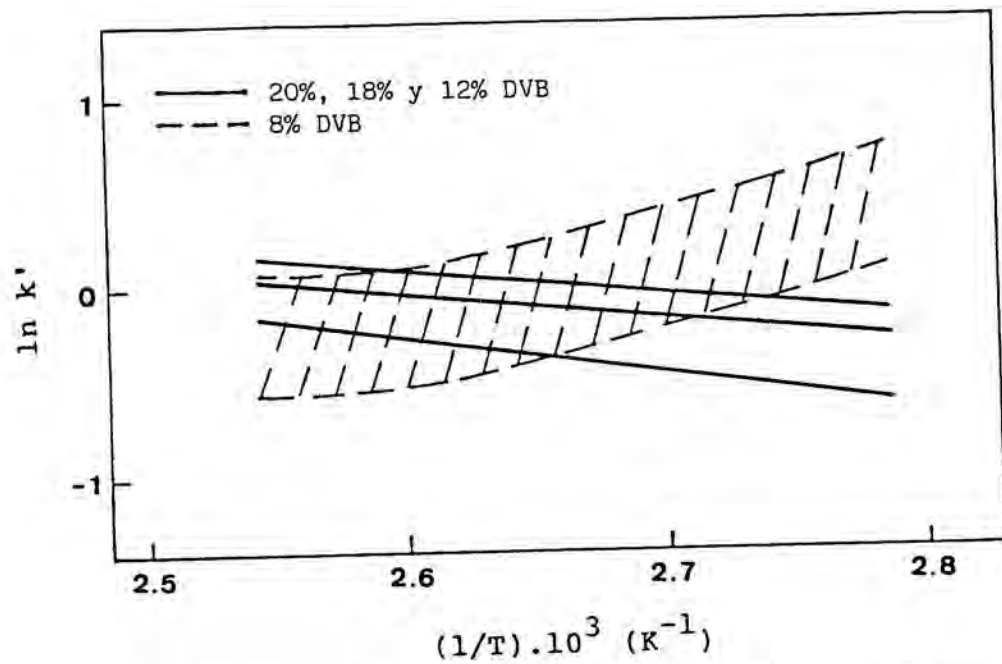


Fig. 5.2.3-7. Comparación de los ajustes, mediante la expresión de Arrhenius, para las distintas resinas macroporosas.

Nota: Para la resina del 8% en DVB, los ajustes se han hecho a partir de la estimación de una constante cinética global de pseudo-primer orden.

el 12 y el 20 no presentan entre sí una diferencia cualitativa, de comportamiento, significativa pero sí con respecto a las resinas (geliforme y macroporosa) con 8% de DVB.

Por otro lado, la ecuación de velocidad, para las resinas macroporosas con 12-20% de DVB, puede asimilarse a una del tipo $r=k'.p_1$, de fácil manejo y sencilla aplicación a la hora del diseño industrial.

Al igual que se ha comentado para las resinas con un 8% de DVB, las constantes de adsorción disminuyen al aumentar la temperatura. No obstante, para las del 12-20% de DVB, esta disminución viene compensada por el aumento de la constante cinética propiamente dicha, con lo cual, el efecto total es de un aumento de la constante cinética global al aumentar la temperatura. De ahí que la energía de activación en este caso sea positiva. No obstante, los valores de la misma son pequeños en todos los casos, lo cual, energéticamente, puede ser muy favorable, puesto que permite trabajar a temperaturas más bajas sin gran merma en el rendimiento.

5.2.4. Discusión del comportamiento cinético en base a los modelos de L-H-H-W.

Partiendo de los modelos clásicos de L-H-H-W, se han deducido posibles ecuaciones de velocidad, teniendo presente que el control sobre la velocidad global de reacción viene ejercido por las etapas químicas.

Dada la reacción en estudio ($A+B \rightleftharpoons M+N$), las ecuaciones de velocidad correspondientes, según cuál sea la etapa controlante, son las indicadas en la tabla 5.2.4-1. Se han escrito ya de forma simplificada, teniendo en cuenta que:

1. Se trabaja en condiciones diferenciales y, por tanto, las presiones parciales de los productos de reacción son muy pequeñas.
2. La mezcla reactante que se alimenta al reactor no contiene productos de reacción en cantidades significativas.
3. La adsorción del inerte (N_2) es despreciable.

A la vista de los datos experimentales, no parece que la etapa controlante sea la desorción del producto, puesto que, según el modelo planteado, la velocidad de reacción debería ser constante y se ha visto que es función de la presión parcial de uno o de ambos reactantes.

Si la etapa controlante fuese la adsorción de uno de los reactantes, y en el supuesto de que la constante de adsorción del otro fuese muy pequeña, quedaría una ecuación de velocidad del tipo $r=k'_a \cdot p_1$, que, en principio, se ajusta a los datos experimentales. En cambio, al utilizar la hipótesis simplificativa de que la constante de adsorción del otro reactante sea relativamente grande, aparece una expresión del tipo $r=k' \cdot (1/(w_2/w_1))$, en la que la velocidad es, únicamente, función de la relación molar de reactantes. Esto no se ajusta a los datos experimentales, puesto que, tanto en el caso en que la ecuación de velocidad es de primer orden (resinas macroporosas

Tabla 5.2.4-1. Modelos de L-H-H-W simplificados para una reacción del tipo $A+B \rightleftharpoons M+N$.

ETAPA CONTROLANTE	ECUACION VELOCIDAD	SIMPLIFICACION *	ECUACION SIMPLIFICADA
Adsorción reactante	$r = \frac{k_A \cdot \bar{c} \cdot p_A}{1 + K_B \cdot p_B}$	$K_B \cdot p_B \ll 1$	$r = k' \cdot p_A$
Reacción superficie (1 centro)	$r = \frac{k_A \cdot \bar{c} \cdot K_A \cdot K_B \cdot p_A \cdot p_B}{1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B}$	$K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B \ll 1$	$r = k' \cdot (w_B/w_A) \cdot p_A^2$
Reacción superficie (2 centros)	$r = \frac{k_A \cdot \bar{c} \cdot K_A \cdot K_B \cdot p_A \cdot p_B}{(1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B)^2}$	$K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B \gg 1$	$r = k' \cdot (w_B/w_A) \cdot p_A^2$
Desorción producto	$r = k_{-M} \cdot \bar{c}$	$K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B \gg 1$	$r = k' \cdot (w_B/w_A)$
			$r = k'$

* $p_B = (w_B/w_A) \cdot p_A$

con 12-20% de DVB) como en el de segundo orden (resinas geliforme y macroporosa con 8% de DVB), se han realizado experimentos con relaciones w_2/w_1 muy parecidas y se han obtenido velocidades de reacción muy distintas, dependiendo de las presiones parciales.

Si la etapa controlante fuese la reacción de superficie con un mecanismo de doble centro, y en el supuesto de que las constantes de adsorción fuesen relativamente grandes, se obtendría una ecuación del tipo $r=k'(w_2/w_1)$, en la que la velocidad de reacción es constante para cada relación de reactantes. Como se ha explicado al comentar el caso de la adsorción, esto no se ajusta a los datos experimentales de que se dispone.

Si se supone que las constantes de adsorción son relativamente pequeñas, se obtiene una ecuación de velocidad del tipo $r=k.(w_2/w_1).p_1^2=k.p_1.p_2$, que se ajusta perfectamente a los datos experimentales.

Por último, queda considerar el caso en que la etapa controlante sea la reacción en la superficie mediante un mecanismo de un solo centro. En este caso, tanto si las constantes de adsorción son grandes como si son pequeñas, las ecuaciones de velocidad que se obtienen se ajustan a los datos experimentales.

Quedan, pues, tres ecuaciones de velocidad que podrían ajustarse a los datos experimentales:

$$r = k'.p_1 \quad (5.2.4-1)$$

$$r = k'(w_2/w_1).p_1 \quad (5.2.4-2)$$

$$r = k.(w_2/w_1).p_1^2 = k.p_1.p_2 \quad (5.2.4-3)$$

La diferencia entre las dos primeras estriba únicamente en que, en la primera, la constante cinética global es siempre constante, mientras que, en la segunda, es, a su vez, función de la relación molar de reactantes. Por tanto, en aquellos casos en que los datos experimentales se ajustan a un modelo lineal de la velocidad de reacción con respecto a la presión parcial de etanol,

se ha tenido que discernir entre un caso y otro. Para ello, se han hecho series de experimentos con la resina macroporosa del 20% de DVB variando ostensiblemente la relación molar de reactantes de una a otra. En la figura 5.2.4-1 se representan los datos correspondientes a estos experimentos.

Se puede observar que la constante cinética global k' es, efectivamente, función de la relación molar de reactantes. Por tanto, queda descartada la ecuación $r=k'.p_1$ y, en consecuencia, la etapa controlante no es la adsorción de ninguno de los reactantes.

Por otra parte, si la etapa controlante fuese la reacción en la superficie con un mecanismo de un solo centro, a partir de la ecuación de velocidad y de las hipótesis simplificativas que se hacen hasta llegar a la expresión $r=k'(w_2/w_1).p_1$, se puede deducir que esta k' engloba los siguientes términos:

$$k' = \frac{k_1 \cdot \bar{c} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot (w_2/w_1)}{K_1 + K_2 \cdot (w_2/w_1)} \quad (5.2.4-4)$$

y haciendo el inverso:

$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{k_1 \cdot \bar{c} \cdot K_1} + \frac{1}{k_1 \cdot \bar{c} \cdot K_2} \cdot \frac{1}{(w_2/w_1)} \quad (5.2.4-5)$$

Utilizando los datos que aparecen en la figura 5.2.4-1 y representando el inverso de la k' obtenida en cada experimento frente al inverso de las relaciones de caudales molares correspondientes, se observa, tal como se muestra en la figura 5.2.4-2, que los datos tienden a ajustarse a una recta, como predice la ecuación 5.2.4-5, y que, por tanto, todo parece indicar que la etapa controlante es la reacción en la superficie y que el mecanismo transcurre a través de un solo centro. Esto es válido también, lógicamente, para las resinas macroporosas con 12 y 18% de DVB.

Por otro lado, de las figuras 5.2.4-1 y 2 y de los ajustes hiperbólicos que se desarrollan en el apartado 5.2.5, es posible obtener una estimación de las distintas

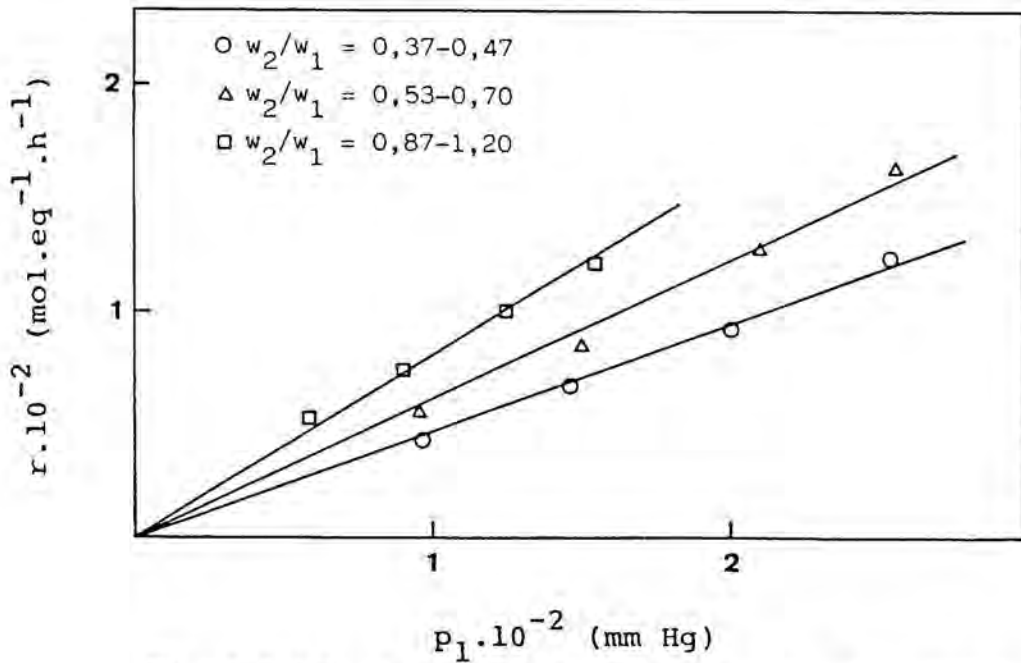


Fig. 5.2.4-1. Variación de la velocidad de reacción con la presión parcial de etanol para distintas relaciones molares de reactantes, en la resina macroporosa con 20% de DVB (E-145-148,150-153,160-163).
 Nota: El nivel de actividad de la resina fue 0,73.

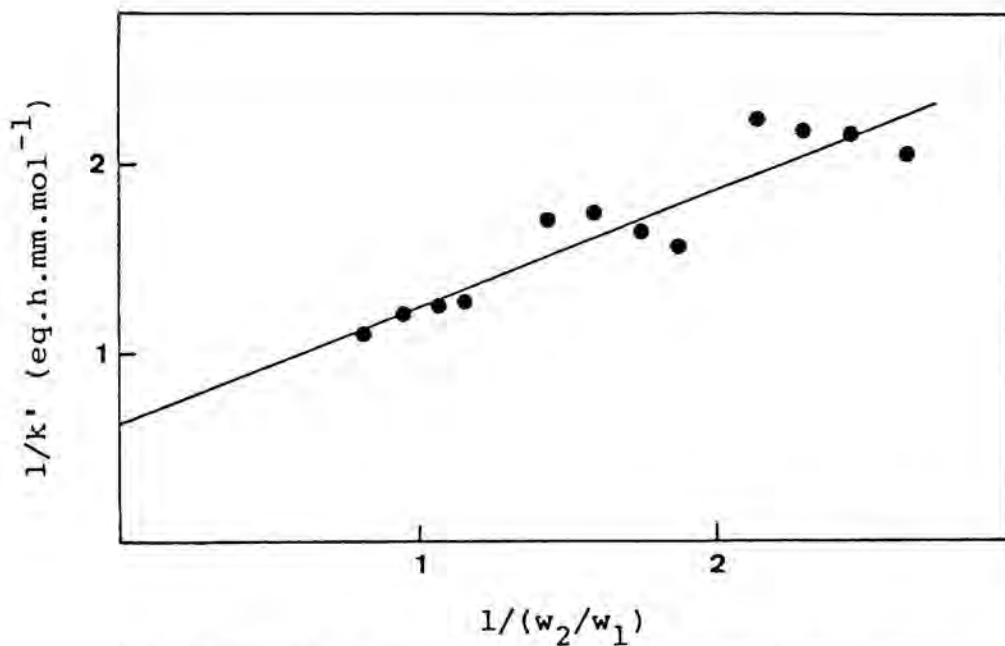


Fig. 5.2.4-2. Variación de la constante cinética global con la relación molar de reactantes en la resina macroporosa con 20% de DVB (E-145-148,150-153,160-163).

constantes que aparecen en la constante cinética global. Estimación que podrá corroborarse con la simulación gráfica realizada en el apartado 5.2.7.

Una vez determinada la etapa controlante cuando la ecuación de velocidad es de primer orden, se procedió a hacer lo mismo para el caso de segundo orden. En este caso, se ha llegado a la misma ecuación (ec. 5.2.4-3) suponiendo dos mecanismos distintos. No obstante, no parece probable que el haber variado el porcentaje de DVB de la resina haya hecho cambiar el mecanismo de reacción. Por tanto, también en este caso parece lógico suponer que la etapa controlante es la reacción en la superficie mediante un mecanismo de un solo centro.

En este caso, además, la constante k es igual a $k_1 \cdot \bar{c} \cdot K_1 \cdot K_2$ y, por tanto, independiente de la relación de caudales molares de reactantes. Para comprobar este extremo, en la figura 5.2.4-3 se representa el inverso de la constante global k frente al inverso de la relación de caudales molares, para un intervalo de w_2/w_1 entre 0,4 y 1,6 (E-65-70,72-78). Se observa que los puntos se distribuyen aleatoriamente, independientemente del valor de w_2/w_1 , habiéndose representado, mediante trazo continuo, el valor medio de $1/k$ con sus límites de confianza correspondientes ($\alpha=0,05$). En este caso se podía representar directamente el valor de la constante k frente a la relación de caudales pero se ha preferido hacerlo con los inversos por comparación con las resinas macroporosas con 20% de DVB.

Así mismo, al representar en la figura 5.2.4-4, la velocidad de reacción frente al producto de las presiones parciales de reactantes, para los mismos experimentos utilizados en la figura 5.2.4-3, se observa que los datos se ajustan perfectamente a una recta cuya ordenada en el origen es no significativa, independientemente de la relación de caudales molares de reactantes, cosa que no ocurría en las resinas macroporosas con 20% de DVB (figura 5.2.4-1).

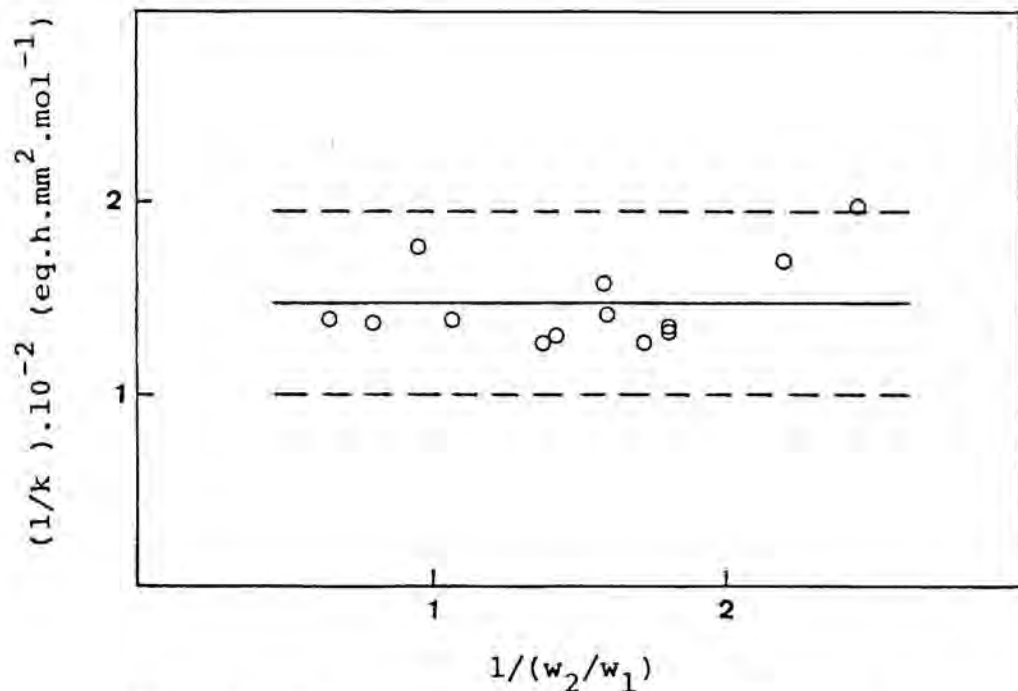


Fig. 5.2.4-3. Variación de la constante cinética global con la relación molar de reactantes en la resina geliforme con 8% de DVB (E-65-70,72-78).

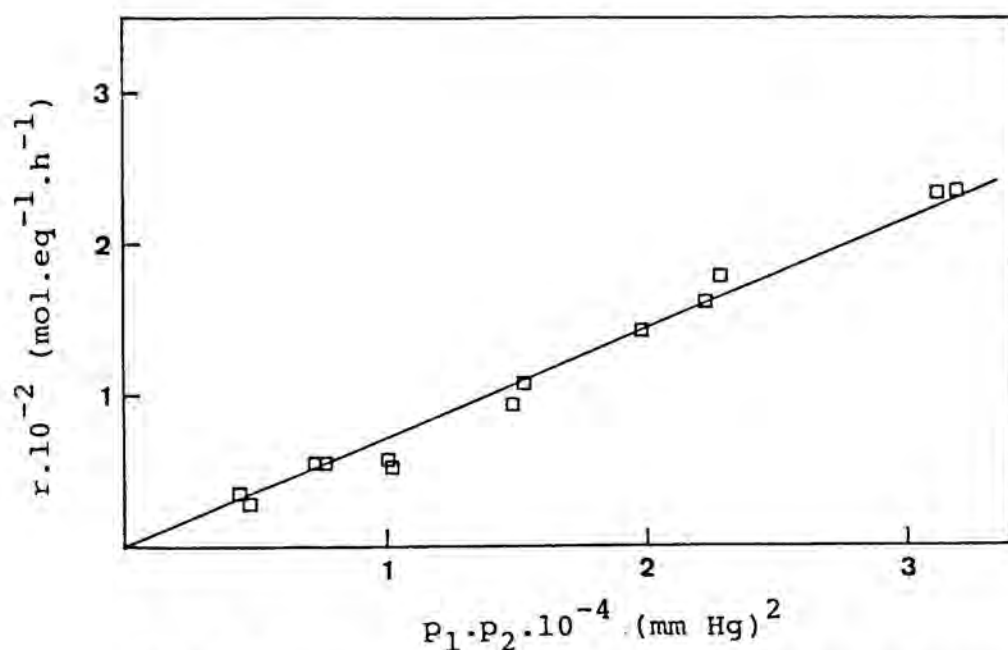


Fig. 5.2.4-4. Variación de la velocidad de reacción con el producto de las presiones parciales de los reactantes en la resina geliforme con 8% de DVB (E-65-70,72-78).

Los datos utilizados en las figuras 5.2.4-3 y 4 corresponden a experimentos realizados con la resina geliforme con 8% de DVB, pero es lógico pensar que las conclusiones obtenidas en su análisis sean válidas también para la resina macroporosa con 8% de DVB, puesto que ambas han exhibido el mismo tipo de comportamiento.

Así pues, para concluir este apartado se puede decir que, para todas las resinas estudiadas, la etapa controlante de la velocidad global de reacción es la reacción en la superficie mediante un mecanismo de un solo centro. Además, a la luz de los modelos de L-H-H-W, parece que el que la velocidad global de reacción sea de primer orden o de segundo orden es función de las constantes de adsorción. En el siguiente apartado se justifica la validez de las simplificaciones efectuadas sobre el modelo de L-H-H-W en el intervalo de trabajo estudiado.

5.2.5. Ajustes de modelos hiperbólicos de L-H-H-W.

De todo lo expuesto en el apartado anterior, parece claro que la velocidad de reacción puede expresarse como:

$$r = \frac{k \cdot p_1 \cdot p_2}{1 + K_1 \cdot p_1 + K_2 \cdot p_2} \quad (5.2.5-1)$$

que correspondería al caso en que la etapa controlante sea la reacción en la superficie mediante un mecanismo de un solo centro.

No obstante, pareció oportuno reconsiderar también el modelo de doble centro:

$$r = \frac{k \cdot p_1 \cdot p_2}{(1 + K_1 \cdot p_1 + K_2 \cdot p_2)^2} \quad (5.2.5-2)$$

Para ello, se llevó a cabo un ajuste hiperbólico, por el método de Gauss-Seidel, con tres parámetros (k , K_1 y K_2) y dos variables (p_1 y w_2/w_1), comparando los dos modelos. En la tabla 5.2.5-1 se muestran los valores obtenidos en ambos casos, utilizando los mismos datos, correspondientes a experimentos realizados con la resina macroporosa con 20% de DVB, que ya se han empleado en la figura 5.2.4-1.

Tabla 5.2.5-1. Ajustes, con modelos hiperbólicos, para experimentos realizados con resina macroporosa con 20% de DVB (E-145-148,150-153,160-163).

Modelo	k (mol.eq ⁻¹ .h ⁻¹ .mm ⁻²)	K_1 (mm ⁻¹)	K_2 (mm ⁻¹)
1 centro	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
2 centros	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$

Hay que hacer notar que el valor de K_2 en el modelo de un centro ha salido no significativo y que, por tanto, los cálculos que se han hecho a partir del mismo son meramente indicativos.

En este caso se utilizó como factor de ponderación el inverso de la velocidad de reacción al cuadrado. Las funciones error obtenidas fueron $3,59 \cdot 10^{-2}$ y $6,08 \cdot 10^{-2}$ para el modelo de un centro y doble centro, respectivamente. Por tanto, parece que el de un centro es el que mejor se ajusta a los datos experimentales, aunque los dos valores son muy próximos.

Con objeto de poder discernir con una mayor seguridad, se procedió a realizar un test de F, comparando la varianza del desajuste con la del error.

Como ya se ha dicho con anterioridad, la replicación de tomas de muestra en un experimento dado permite calcular un estimado de la varianza del error experimental, aunque por defecto, pues no recoge todas las posibles fuentes de error. Este valor es de $7,79 \cdot 10^{-4}$, lo cual supone un error relativo del 2,8%. Habida cuenta de que esto supone una subestimación del error, para este caso particular, pareció más oportuno identificar la varianza del error con la varianza residual obtenida al realizar el ajuste lineal para cada una de las tres series de experimentos, con resina macroporosa con 20% de DVB, que se han utilizado en el ajuste hiperbólico. Dicha varianza se estimó en $2,24 \cdot 10^{-3}$, que supone un error relativo del 4,73%.

Teniendo en cuenta que esta estimación y la hecha a partir de las muestras replicadas cumplen el test de F, para una probabilidad de F de 0,975, no parece plausible que la varianza del desajuste, dentro de una serie, sea significativa y, en consecuencia, se ha optado por el valor mayor de los estimados como una mejor estimación de la varianza del error.

En la tabla 5.2.5-2 se compara la F experimental, calculada como la varianza residual partido por la varianza del error, con la F tabulada para 9 grados de libertad en el numerador y 8 en el denominador.

Se observa que, para una probabilidad de F de 95%, la F experimental es menor que la tabulada para

ambos modelos y, por tanto, no permite discernir. En cambio, para una probabilidad de F del 90%, la F experimental del modelo de un centro es menor que la tabulada, mientras que, para la del de doble centro es mayor. Por tanto, estadísticamente, parece más plausible el modelo de un centro para una probabilidad de F del 90%.

Tabla 5.2.5-2. Test de F para los ajustes con modelos hiperbólicos (E-145-148,150-153,160-163).

Modelo	Varianza error	Varianza residual	F (exp.)	F (tab.) ($\alpha=0,95$)	F (tab.) ($\alpha=0,90$)
1 centro	$2,24 \cdot 10^{-3}$	$3,99 \cdot 10^{-3}$	1,78	3,3881	2,5612
2 centros	$2,24 \cdot 10^{-3}$	$6,75 \cdot 10^{-3}$	3,02	3,3881	2,5612

Si se agrupan los experimentos utilizados en el ajuste hiperbólico por series, de manera que, dentro de una serie, la relación de caudales molares de reactantes no difiera mucho, pueden compararse los valores de los parámetros ajustados por este método con el parámetro k' obtenido del modelo linealizado $r=k' \cdot p_1$, tal como se ha hecho en la figura 5.2.4-1. Para ello, baste recordar, como se ha deducido en el apartado 5.2.4, que la constante cinética global k' puede expresarse como:

$$k' = \frac{k \cdot (w_2/w_1)}{K_1 + K_2 \cdot (w_2/w_1)} \quad (5.2.5-3)$$

En la tabla 5.2.5-3 se muestran los valores del parámetro k' obtenidos de la figura 5.2.4-1 y de la expresión 5.2.5-3.

Tabla 5.2.5-3. Comparación de las constantes cinéticas globales obtenidas a partir del ajuste de un modelo lineal o hiperbólico.

Experimento	$(w_2/w_1)_m$	k' ajuste lineal ($\text{mol} \cdot \text{eq}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$)	k' ajuste hiperbólico ($\text{mol} \cdot \text{eq}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$)
145-148	0,42	0,47	0,56
150-153	1,01	0,80	1,04
160-163	0,61	0,62	0,74

Nota: $(w_2/w_1)_m$ es la media de los w_2/w_1 de los experimentos de cada serie.

La discrepancia en el parámetro k' ajustado por un método u otro puede explicarse fácilmente si se piensa que la expresión 5.2.5-3 está deducida de la 5.2.5-1, haciendo la suposición de que l es despreciable frente al término $(K_1 \cdot p_1 + K_2 \cdot p_2)$.

Si se expresa la velocidad de reacción, en el modelo de un centro, en función de la presión parcial de etanol y de la relación de caudales molares de reactivos, la expresión 5.2.5-1 queda en la forma:

$$r = \frac{k \cdot (w_2/w_1) \cdot p_1 \cdot p_1}{1 + K_1 \cdot p_1 + K_2 \cdot (w_2/w_1) \cdot p_1} \quad (5.2.5-4)$$

Al aplicar un modelo lineal sencillo del tipo $r = k' \cdot p_1$, se observa que, según la expresión 5.2.5-4, esta k' no es más que:

$$k' = \frac{k \cdot (w_2/w_1) \cdot p_1}{1 + K_1 \cdot p_1 + K_2 \cdot (w_2/w_1) \cdot p_1} \quad (5.2.5-5)$$

a la que, en este apartado, se denotará como $k'_{lin.}$

Al suponer el l despreciable, se obtiene la expresión 5.2.5-3, que da la k' que en este apartado se ha denotado como $k'_{hip.}$. Como el denominador de la expresión 5.2.5.5 es mayor que el de la 5.2.5-3, parece lógico que $k'_{hip.}$ sea mayor que $k'_{lin.}$.

Según lo expuesto hasta aquí, la velocidad de reacción real vendría dada por:

$$r = k'_{lin.} \cdot p_1 \quad (5.2.5-6)$$

mientras que, si se desprecia el l , la velocidad de reacción simplificada es:

$$r = k'_{hip.} \cdot p_1 \quad (5.2.5-7)$$

La desviación de r_s con respecto a r , en tanto por ciento y teniendo en cuenta las expresiones 5.2.5-6 y 7, será:

$$\frac{r_s - r}{r} \cdot 100 = \frac{k'_{hip.} - k'_{lin.}}{k'_{lin.}} \cdot 100 \quad (5.2.5-8)$$

Por otro lado, trabajando con las presiones parciales de etanol y de ácido acético, la velocidad real de reacción viene dada por la expresión 5.2.5-1. Al desprestigiar el 1 frente al término $(K_1 \cdot p_1 + K_2 \cdot p_2)$, la velocidad de reacción simplificada es:

$$r_s = \frac{k \cdot p_1 \cdot p_2}{K_1 \cdot p_1 + K_2 \cdot p_2} \quad (5.2.5-9)$$

La desviación de r_s con respecto a r vendrá dada, teniendo en cuenta las expresiones 5.2.5-1 y 9, por:

$$\frac{r_s - r}{r} \cdot 100 = \frac{1}{K_1 \cdot p_1 + K_2 \cdot p_2} \cdot 100 \quad (5.2.5-10)$$

En la tabla 5.2.5-4 se dan las estimaciones de estas desviaciones, según las expresiones 5.2.5-8 y 9. Se han utilizado los mismos experimentos que en el resto de los ajustes llevados a cabo en este apartado. Para el cálculo de $(K_1 \cdot p_1 + K_2 \cdot p_2)$ se han tomado los valores de K_1 y K_2 del ajuste hiperbólico y, para cada serie experimental, se ha tomado la media de los valores obtenidos en el intervalo de presiones de trabajo.

Tabla 5.2.5-4. Comparación, con respecto al modelo hiperbólico, de la desviación debida a la linealización con la debida a desprestigiar el uno frente a los términos de adsorción.

Experimento	$\frac{k'_{\text{hip}} - k'_{\text{lin}}}{k'_{\text{lin}}} \cdot 100$	$\frac{1}{K_1 \cdot p_1 + K_2 \cdot p_2} \cdot 100$
145-148	18	22
150-153	29	27
160-163	19	20

Como se puede observar, las discrepancias son prácticamente las mismas y, por tanto, la desviación se puede explicar por el hecho de haber desprestigiar el 1. La serie que más se desvía (E-150-153) es la realizada a presiones parciales más bajas y, en ese caso, la hipótesis $(K_1 \cdot p_1 + K_2 \cdot p_2) \gg 1$ es de más dudoso

cumplimiento y de ahí la mayor desviación.

Por otra parte, hay que tener en cuenta que los errores que arrastran los parámetros ajustados según el modelo hiperbólico hacen también perfectamente explicables estas discrepancias.

Así mismo, estas discrepancias entre $k'_{lin.}$ y $k'_{hip.}$ explicarían la particular distribución de los puntos experimentales alrededor de la recta ajustada en la figura 5.2.4-2, habida cuenta de que el ajuste se basa en el cumplimiento de la ecuación 5.2.5-3. No obstante, esa figura muestra que las hipótesis empleadas pueden considerarse correctas.

De todo ello se puede concluir que los ajustes según modelos hiperbólicos apuntan también hacia que la etapa controlante sea la reacción en la superficie mediante un mecanismo de un solo centro. Además, los resultados obtenidos muestran que la simplificación a un modelo lineal es perfectamente válida y razonable para la zona estudiada.

Este ajuste con modelos hiperbólicos no ha sido posible realizarlo con la resina geliforme con 8% de DVB, puesto que, a pesar de tener suficiente número de experimentos, las constantes de adsorción son demasiado pequeñas. Se intentó el ajuste por dos métodos, el de Gauss-Seidel y el de Box-Kanemasu (Izquierdo, J.F., 1983), y, en ninguno de los dos casos, se logró la convergencia hacia valores razonables de las constantes de adsorción desde el punto de vista físico-químico.

5.2.6. Linealización de los modelos hiperbólicos.

Si la etapa controlante es la reacción en la superficie mediante un mecanismo de un solo centro, la ecuación de velocidad viene dada por la expresión 5.2.5-1, que, linealizada, conduce a:

$$p_1/r = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{(w_2/w_1) \cdot p_1} + \frac{K_1 + K_2 \cdot (w_2/w_1)}{k \cdot (w_2/w_1)} \quad (5.2.6-1)$$

Para una serie de experimentos en los que la relación de caudales molares de reactantes no varíe mucho, la representación de p_1/r frente a $1/((w_2/w_1) \cdot p_1)$ debe ser una línea recta.

En el caso de las resinas macroporosas con un 12-20% de DVB, con la suposición de que $(K_1 \cdot p_1 + K_2 \cdot p_2) \gg 1$, es fácil deducir que la pendiente de esa recta debería ser no significativa.

En la tabla 5.2.6-1 se muestran los resultados obtenidos para experimentos con esas resinas macroporosas. Como se puede ver, en todos los casos excepto en uno, que corresponde, como en la tabla 5.2.5-3, al caso de presiones parciales menores, se obtienen rectas con una pendiente no significativa.

Por otra parte, la ordenada en el origen de la expresión 5.2.6-1, tal como se demuestra en la expresión 5.2.4-4, con las hipótesis simplificativas correspondientes, no es más que el inverso de la constante cinética global k' de la linealización simple del tipo $r = k' \cdot p_1$, la cual corresponde al caso extremo en que p_1 tiende a ∞ . En la tabla 5.2.6-2 se comparan los valores de k' obtenidos mediante la linealización simple y mediante la linealización del modelo hiperbólico.

Se puede constatar una buena concordancia entre los valores obtenidos por uno y otro método, siendo la serie más discrepante, como ocurría en los ajustes anteriores, la realizada a presiones parciales más bajas (E-150-153). Además, hay que tener en cuenta que la constante cinética global k' , obtenida a partir

Tabla 5.2.6-1. Parámetros obtenidos en el ajuste de p_1/r frente a $1/((w_2/w_1).p_1)$, con un modelo del tipo $y=a.x+b$, para resinas macroporosas con distinto porcentaje de DVB.

Experimento	a	σ_{aI}	σ_{aM}	b	σ_{bI}	σ_{bM}
145-148	14	-6	34	1,95	1,63	2,27
150-153	-25	-30	-19	1,46	1,40	1,52
160-163	16	-35	67	1,5	1,0	2,0
207-212	9	-10	28	0,91	0,69	1,13
193-198	0	-10	10	0,89	0,74	1,03

Tabla 5.2.6-2. Comparación de la constante cinética global obtenida a partir de un modelo lineal sencillo ($r=k'.p_1$) con la obtenida a partir de la linealización del modelo hiperbólico.

Experimento	k' modelo lineal (mol.eq ⁻¹ .h ⁻¹ .mm ⁻¹)	k' modelo hiperbólico lin. (mol.eq ⁻¹ .h ⁻¹ .mm ⁻¹)
145-148	0,47	0,51
150-153	0,80	0,68
160-163	0,62	0,67
207-212	1,02	1,10
193-198	1,15	1,13

Tabla 5.2.6-3. Parámetros obtenidos en el ajuste de p_1/r frente a $1/((w_2/w_1).p_1)$, con un modelo del tipo $y=a.x+b$, para resinas geliformes y macroporosas con 8% de DVB.

Experimento	a	σ_{aI}	σ_{aM}	b	σ_{bI}	σ_{bM}
65-70,72-78	190	150	220	-0,3	-0,8	0,1
185-189	80	20	140	0,4	-0,3	1,0

Tabla 5.2.6-4. Comparación de la constante cinética global obtenida a partir de un modelo lineal de 2º orden ($r=k'.p_1.p_2$) con la obtenida a partir de la linealización del modelo hiperbólico.

Experimento	k modelo lineal (mol.eq ⁻¹ .h ⁻¹ .mm ⁻²)	k modelo hiperbólico lin. (mol.eq ⁻¹ .h ⁻¹ .mm ⁻²)
65-70,72-78	$7,2.10^{-3}$	$5,4.10^{-3}$
185-189	$8,4.10^{-3}$	$12,3.10^{-2}$

de la linealización del modelo hiperbólico, proviene de la ordenada en el origen, con los errores que conlleva siempre el ajuste de ese parámetro. También conviene recordar, a la hora de analizar estas discrepancias, todo lo expuesto en el apartado 5.2.5.

Para las resinas macroporosas y geliformes con un 8% de DVB, la hipótesis de que las constantes de adsorción son muy pequeñas implicaría que la ordenada en el origen en la expresión 5.2.6-1 fuera prácticamente despreciable.

En la tabla 5.2.6-3 se muestran los resultados obtenidos al ajustar distintos experimentos con estos tipos de resinas. Efectivamente, la ordenada en el origen es no significativa para los dos tipos de resinas. Por otro lado, y tal como se ha expuesto en el apartado 5.2.4, la pendiente de la expresión 5.2.6-1 no es más que el inverso de la constante cinética global k obtenida mediante el ajuste lineal sencillo del tipo $r=k.p_1.p_2$.

En la tabla 5.2.6-4 se muestran los valores de k obtenidos del ajuste lineal sencillo y de la linealización del modelo hiperbólico. Los valores obtenidos son del mismo orden y los resultados pueden considerarse aceptables, habida cuenta del error que comporta toda linealización de un modelo hiperbólico.

De lo expuesto en este apartado se podría concluir que los datos experimentales se ajustan bien a la expresión linealizada del modelo hiperbólico correspondiente a que la etapa controlante sea la reacción en la superficie mediante un mecanismo de un solo centro. Así mismo, la buena coincidencia entre los valores de las constantes cinéticas globales, obtenidas mediante linealizaciones sencillas, del tipo $r=k'.p_1$ o $r=k.p_1.p_2$, o mediante la linealización del modelo hiperbólico, hace que parezcan plausibles, en el intervalo de trabajo estudiado, las hipótesis de que las constantes de adsorción son relativamente pequeñas para las resinas con un 8% de DVB y relativamente grandes para las del 12-20% de DVB.

5.2.7. Simulación gráfica.

A partir de los datos del ajuste hiperbólico, se procedió a una simulación gráfica para un modelo de un solo centro.

En la figura 5.2.7-1 se muestran las curvas obtenidas para la resina macroporosa con 20% de DVB, utilizando los mismos experimentos que en los ajustes hiperbólicos del apartado 5.2.5. Para trazar las curvas se han utilizado los valores de las constantes obtenidas en esos ajustes y que se indican en la tabla 5.2.5-1. Cada curva representa una relación de caudales molares de reactantes y, por tanto, se está representando r frente a dos variables (w_2/w_1 y p_1). Así pues, en la realidad, se trataría de una representación en tres dimensiones de la que, en la figura 5.2.7-1, se han hecho las proyecciones correspondientes para cada relación de caudales.

Para cada serie, los puntos experimentales en orden creciente de presiones parciales se corresponden con las curvas en orden decreciente de relaciones molares. Se observa, pues, una buena concordancia entre los puntos experimentales y las curvas predichas.

Para el caso de la resina geliforme con 8% de DVB, no se disponía de datos de cada una de las constantes que aparecen en el modelo hiperbólico por las razones indicadas en el apartado 5.2.5. Por tanto, y a título meramente orientativo, se procedió a una simulación iterativa. Se tomó como k el valor de $7,2 \cdot 10^{-3}$, que era el valor de la constante cinética global obtenido al realizar el ajuste según el modelo $r = k \cdot p_1 \cdot p_2$, y las constantes de adsorción se tomaron de manera que guardasen una relación similar a la obtenida en la resina macroporosa con 20% de DVB (tabla 5.2.5-1).

En las figuras 5.2.7-2 y 3 se muestran dos de estos ajustes, utilizando los mismos datos experimentales que en el apartado 5.2.4. Se observa, pues, una buena concordancia para constantes de adsorción del orden de 10^{-5} . No obstante, no se puede concluir nada acerca

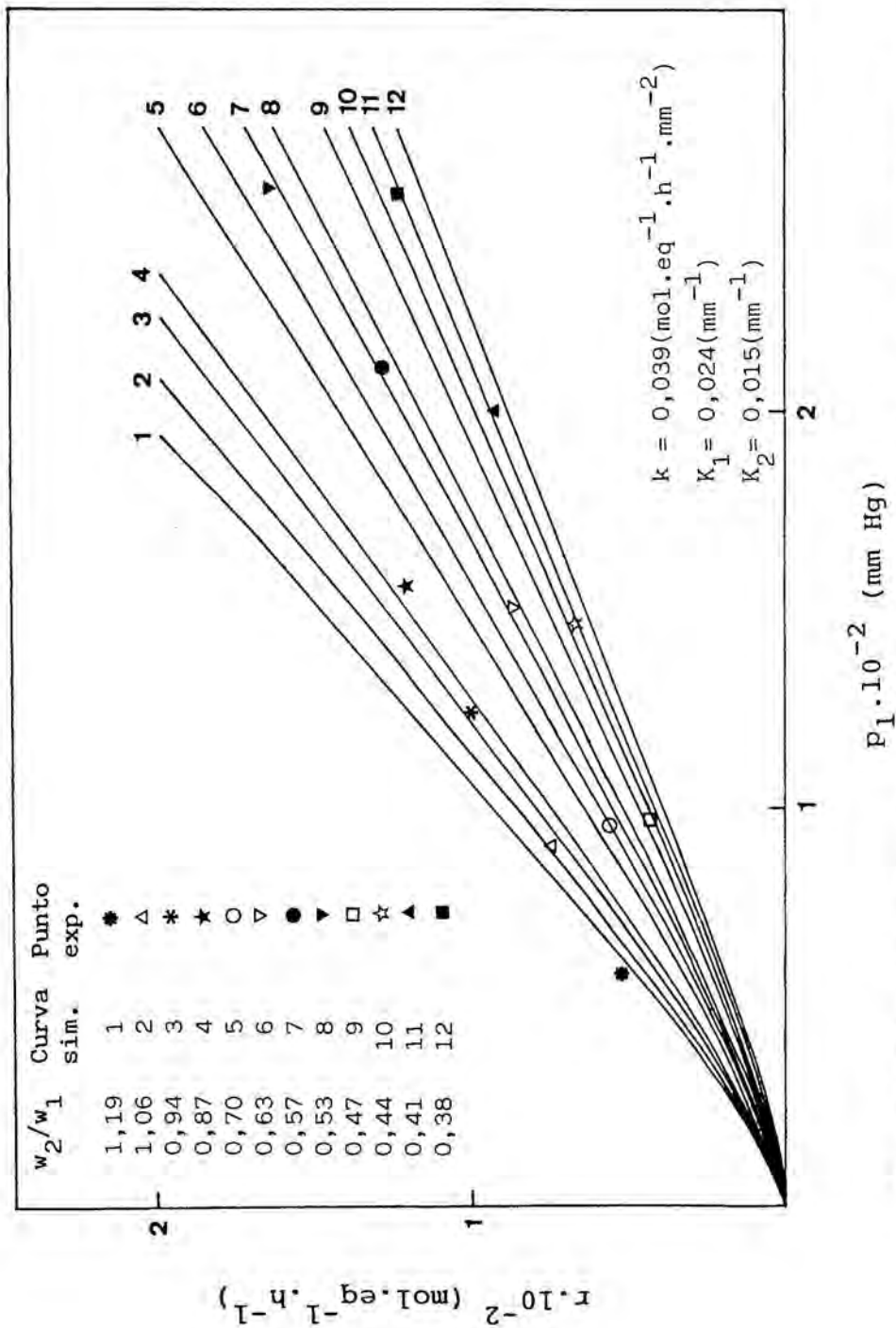


Fig. 5.2.7-1. Variación de la velocidad de reacción con la presión parcial de etanol para distintas relaciones molares de reactantes, en la resina macroporosa con 20% de DVB (E-145-148,150-153).

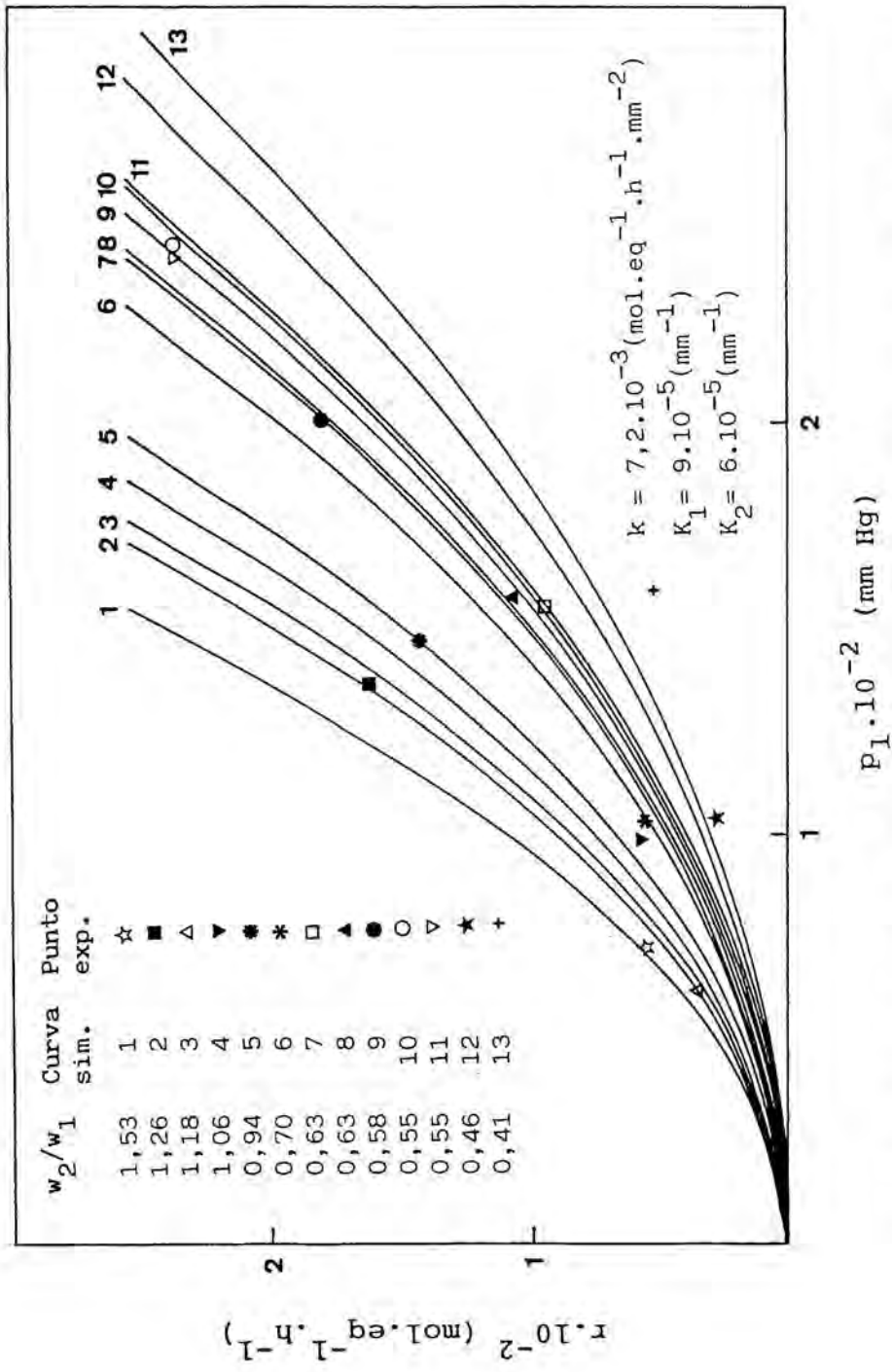


Fig. 5.2.7-2. Variación de la velocidad de reacción con la presión parcial de etanol para distintas relaciones molares de reactantes, en la resina geliforme con 8% de DVB (E-65-70,72-78).

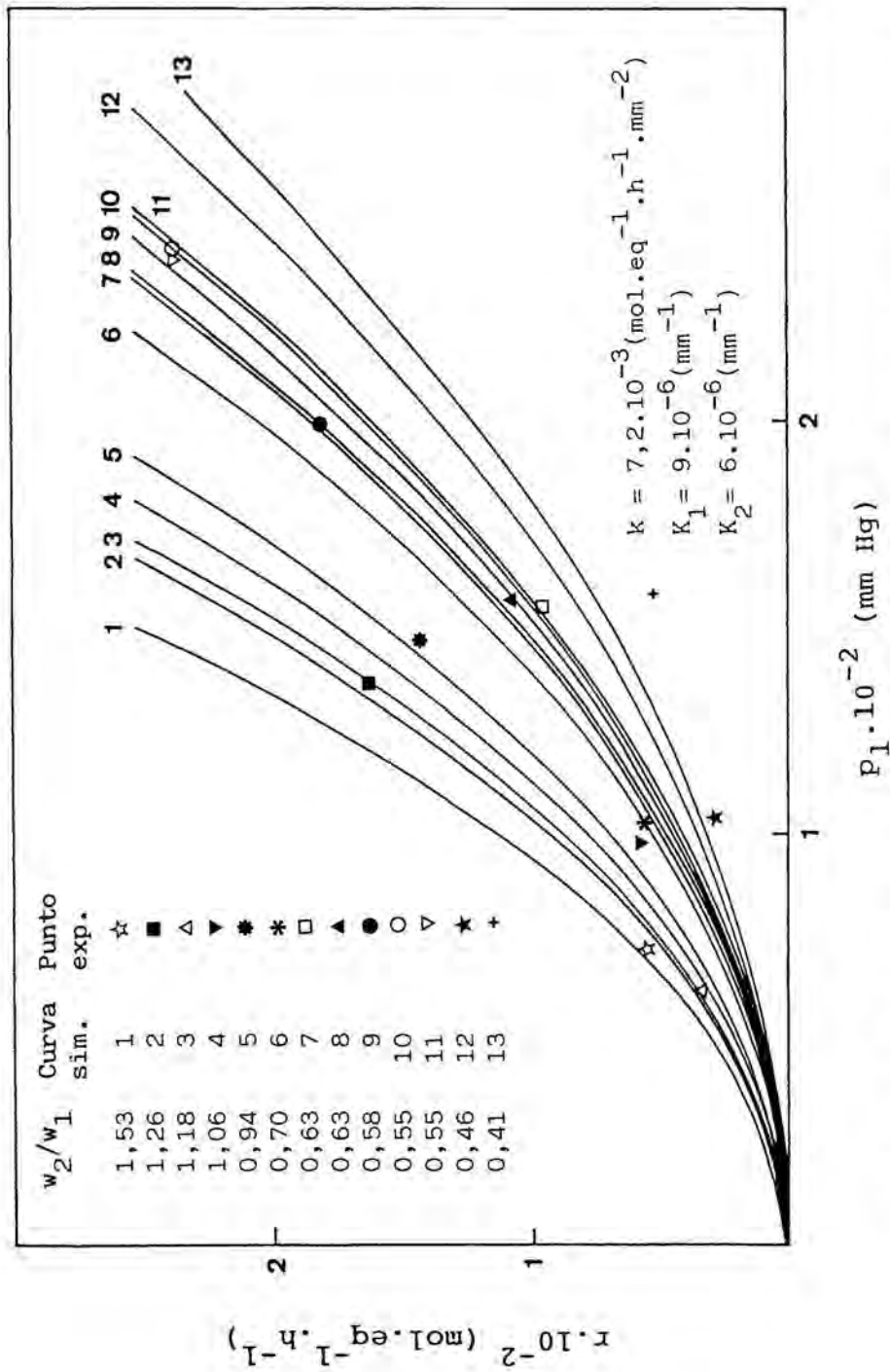


Fig. 5.2.7-3. Variación de la velocidad de reacción con la presión parcial de etanol para distintas relaciones molares de reactantes, en la resina geliforme con 8% de DVB (E-65-70,72-78).

del valor de estos parámetros, puesto que, como se aprecia en las gráficas, su valor puede oscilar considerablemente. Lo único que permiten decir las gráficas es que el modelo de un solo centro no entra en contradicción con los datos experimentales.

En este sentido, en la gráfica 5.2.7-4, se han representado conjuntamente las curvas extremas, correspondientes al intervalo de relaciones de caudales barrido para ambas resinas, y tomando como constantes las indicadas en las figuras 5.2.7-1,2 y 3. De la gráfica se puede concluir que las curvas de velocidad de reacción frente a presiones parciales pueden entrecruzarse en función, entre otras cosas, de los valores de las constantes de adsorción. Esto de acuerdo con lo observado experimentalmente y que se pone de manifiesto al analizar conjuntamente las figuras 5.2.1-1 y 5.2.3-1. Se observa, pues, que la velocidad de reacción, a presiones parciales bajas, es menor para las resinas con 8% de DVB, mientras que, a presiones parciales altas, ocurre lo contrario.

No obstante, la simulación gráfica permite solamente ver que no existe contradicción entre el modelo de un solo centro propuesto y los datos experimentales. No permite determinar con precisión los valores de cada parámetro, puesto que, hay un amplio intervalo de combinaciones de las constantes que permiten una buena coincidencia con los datos experimentales.

Así mismo, la simulación gráfica también parece apuntar hacia que las constantes de adsorción son relativamente grandes para las resinas macroporosas con 12-20% de DVB y relativamente pequeñas en las del 8%, siempre con las reservas apuntadas.

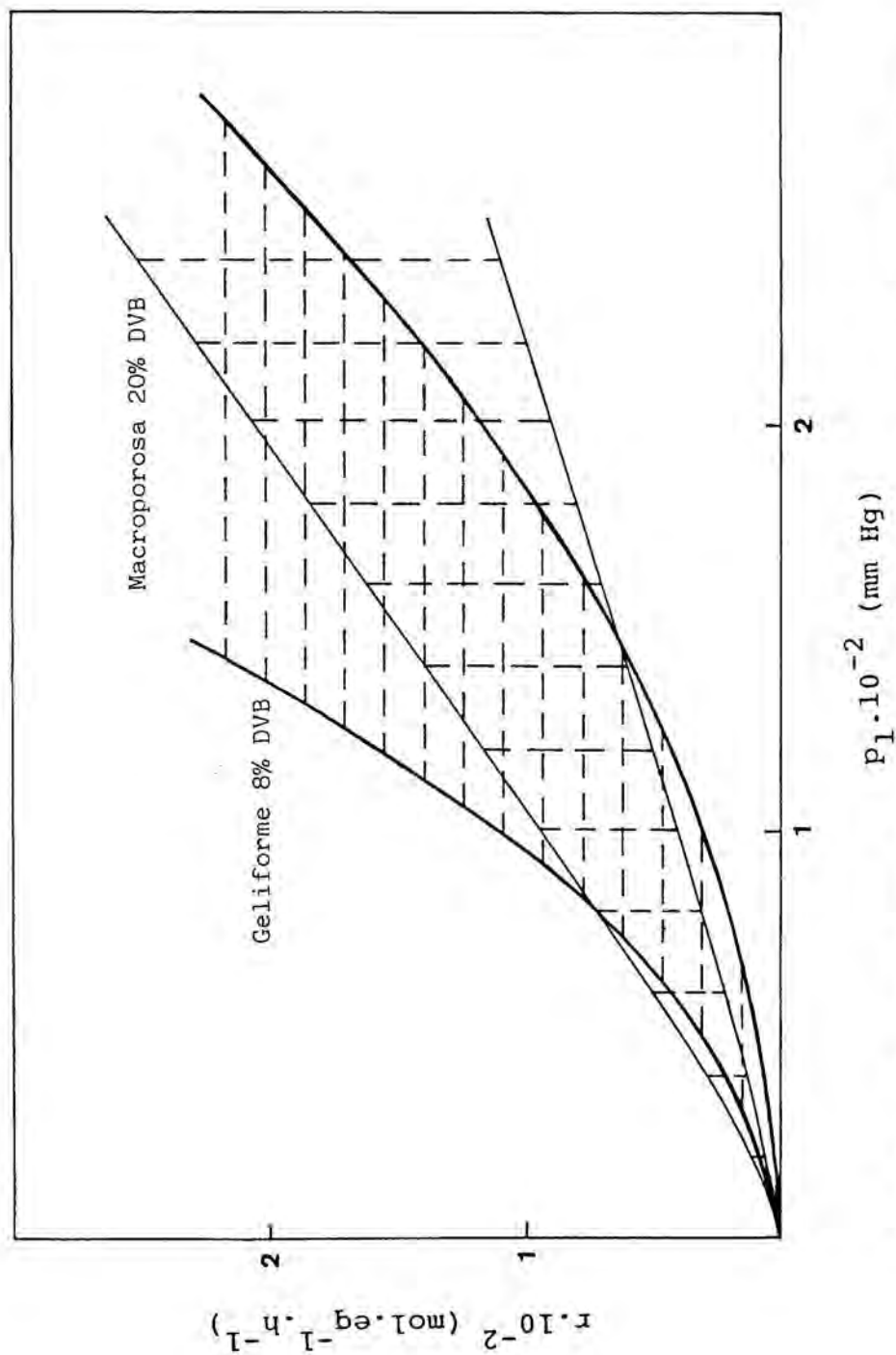


Fig. 5.2.7-4. Variación de la velocidad de reacción con la presión parcial de etanol, para distintas relaciones molares de reactantes, en la resina macroporosa del 20% de DVB y en la geliforme del 8% de DVB.

5.2.8. Influencia de la dimerización.

Todos los cálculos se han hecho teniendo en cuenta que el ácido acético en fase gaseosa se dimeriza. No obstante, se han hecho las comprobaciones pertinentes para ver cómo vendrían afectados los resultados de no haber tenido en cuenta este hecho. Es evidente que en las presiones parciales de ácido acético monómero se habrá producido una variación significativa, pero no así en la de etanol, aunque algo variará porque también varía el número total de moles, dependiendo del grado de dimerización.

En el caso de las resinas macroporosas con 12-20% de DVB, la influencia debe ser muy pequeña, puesto que el modelo es del tipo $r=k'.p_1$ y ya se ha dicho que la variación de la presión parcial del etanol será pequeña. Así, en la tabla 5.2.8-1 se muestran los resultados obtenidos para las distintas resinas macroporosas, con y sin dimerización.

Tabla 5.2.8-1. Influencia de la dimerización sobre la constante cinética global en resinas macroporosas con distinto porcentaje de DVB.

% DVB	Experimento	k' con dimerización (mol.eq ⁻¹ .h ⁻¹ .mm ⁻¹)	k' sin dimerización (mol.eq ⁻¹ .h ⁻¹ .mm ⁻¹)
20	145-148	0,47	0,49
20	150-153	0,80	0,86
20	160-163	0,62	0,65
18	207-212	1,02	1,07
12	193-198	1,15	1,21

Se puede ver que la variación, en todos los casos, está alrededor del 5%. Por otro lado, se sigue viendo la influencia de la relación de reactantes sobre la constante cinética global k' (E-145-148,150-153,160-163). Así mismo, para relaciones de caudales muy parecidas, los datos se siguen ajustando bien a una recta. Por tanto, puede decirse que el modelo es el mismo, se

considere o no la dimerización, y que la variación de la constante cinética global es prácticamente despreciable.

Para el caso de las resinas geliformes y macroporosas con 8% de DVB es de esperar una mayor influencia de la dimerización, puesto que aquí el modelo es del tipo $r=k.p_1.p_2$. Tanto en un caso como en el otro, se ha comprobado que el modelo sigue siendo válido, ya que al ajustar los valores de la velocidad de reacción frente al producto de las presiones parciales de etanol y ácido acético se obtienen rectas cuya ordenada en el origen no es significativa.

Así mismo, en el caso de la resina geliforme, para la que se dispone de experimentos con relaciones de caudales suficientemente diferentes, se ha comprobado que, como se demostró en el apartado 5.2.4, la constante cinética global k es independiente de la relación de caudales.

En la tabla 5.2.8-2 se muestran los resultados obtenidos para los dos tipos de resina con 8% de DVB.

Tabla 5.2.8-2. Influencia de la dimerización sobre la constante cinética global en resinas geliformes y macroporosas con 8% de DVB.

Tipo resina	Experimento	k con dimerización ($\text{mol.eq}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{mm}^{-2}$)	k sin dimerización ($\text{mol.eq}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{mm}^{-2}$)
Geliforme	65-70,72-78	$7,2.10^{-3}$	$4,4.10^{-3}$
Macroporosa	185-189	$8,4.10^{-3}$	$5,3.10^{-3}$

Por tanto, se puede decir que el modelo sigue siendo el mismo, haya o no dimerización, pero la constante cinética global disminuye en un 40%, aproximadamente, si no se tiene en cuenta la dimerización.

5.2.9. Influencia de la variación de la actividad de las resinas.

A pesar de que, como se ha demostrado en el apartado 5.1.3, no se ha observado una pérdida de actividad en el sentido clásico, sí que se ha notado, después de la realización de determinados experimentos y, fundamentalmente, después de largas paradas, una disminución en la actividad de la resina.

En la figura 5.2.9-1 se representa, para experimentos realizados con resina geliforme con 8% de DVB, cómo varía la constante cinética global k , deducida del modelo $r=k.p_1.p_2$, en función del tiempo de utilización de la resina. En el eje de abscisas se indica el tiempo que se ha estado utilizando la resina, es decir, el tiempo durante el cual han estado pasando reactantes. En la parte superior, y entre paréntesis, se indican los días transcurridos entre la realización de las distintas series experimentales.

Se puede comprobar que no hay variación de la actividad entre los experimentos realizados el mismo día que se introdujo la resina y experimentos similares realizados al día siguiente, puesto que, como se observa en la figura 5.2.9-1, todos los valores entran dentro de los límites de confianza del 95%. No obstante, mediante experimentos realizados 61 días después, se observó un descenso en la actividad, comprobándose que ésta era un 0,69 de la inicial. Así mismo, en experimentos realizados en días sucesivos a este último, concretamente al cabo de 1, 3 y 7 días, se comprobó que la actividad volvía a permanecer prácticamente constante.

Hay que destacar también que, durante estos últimos días, que corresponden a los días 61, 62, 64 y 68 de estancia de la resina en el reactor, se realizaron, además de los experimentos mostrados en la figura 5.2.9-1, otros a distintas temperaturas y presiones parciales. De manera que, cada día de trabajo, se fijaba una presión parcial de reactantes y se iba variando la temperatura.

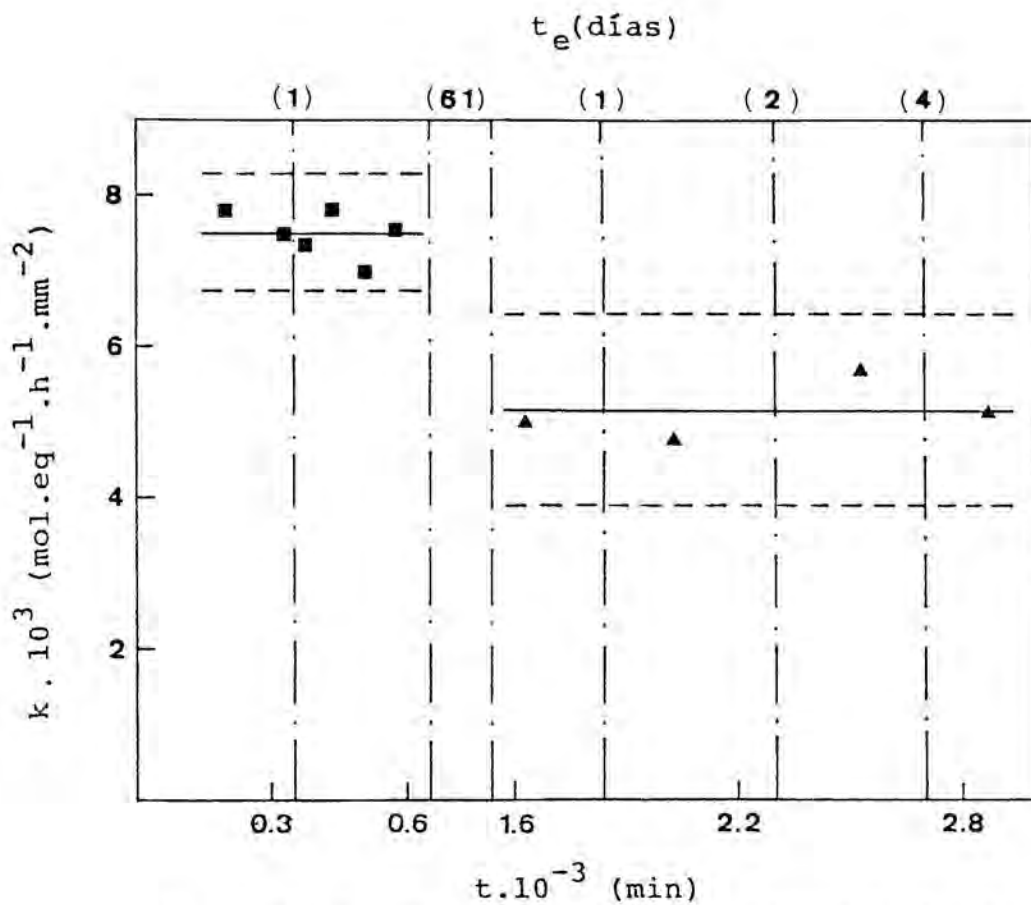


Fig. 5.2.9-1. Variación de la actividad de la resina geliforme, con 8% de DVB, a lo largo del tiempo (■ E-59-64,66-70; ▲ E-80-83).

Nota: Los experimentos E-59-64 se han representado en un solo punto, mediante los valores medios correspondientes.

Por tanto, parece claro que, a pesar de haber variado continuamente las condiciones experimentales durante estos días, no se ha producido ninguna disminución en la actividad de la resina, con respecto a la que tenía en el día 61. En la figura 5.2.9-1 se muestra, una vez calculada la media (línea continua), que todos los valores experimentales entran dentro de los límites de confianza del 95%.

En la figura 5.2.9-2 se muestran los experimentos realizados durante estos días y agrupados según la temperatura de trabajo. Se puede observar que la pérdida de actividad no influye sobre el modelo cinético, puesto que éste sigue ajustándose a uno del tipo $Y=k.Q/w_{1E}$, como se propuso en el apartado 5.2.1. Así mismo, el modelo es válido en todo el intervalo de temperatura estudiado.

Por último, la figura 5.2.9-3 muestra que los experimentos de esta serie pueden ajustarse bien mediante la expresión de Arrhenius. En esa figura se representa también la recta correspondiente al ajuste conjunto de los experimentos representados en la figura 5.2.2-2, realizados con resinas geliforme y macroporosa con 8% de DVB y grado de actividad 1. Como se demostró en la figura 5.2.2-3, las regiones de confianza, correspondientes al factor de frecuencia y energía de activación de ambas resinas, están prácticamente solapadas, de ahí que sea lícito realizar un ajuste conjunto. Este ajuste conjunto permite barrer un rango de temperaturas idéntico al barrido con la resina desactivada aquí estudiada, lo cual hace posible una mejor comparación. En la tabla 5.2.9-1 se muestran los valores de la energía de activación y el factor de frecuencia obtenidos en cada caso.

Nivel actividad	E (cal/mol)	A (mol.eq ⁻¹ .h ⁻¹ .mm ⁻²)
1	-5700	5,1.10 ⁻⁶
0,69	-5500	4,0.10 ⁻⁶

Tabla 5.2.9-1 Influencia del nivel de actividad de la resina sobre los parámetros de Arrhenius (experimentos de la figura 5.2.9-3).

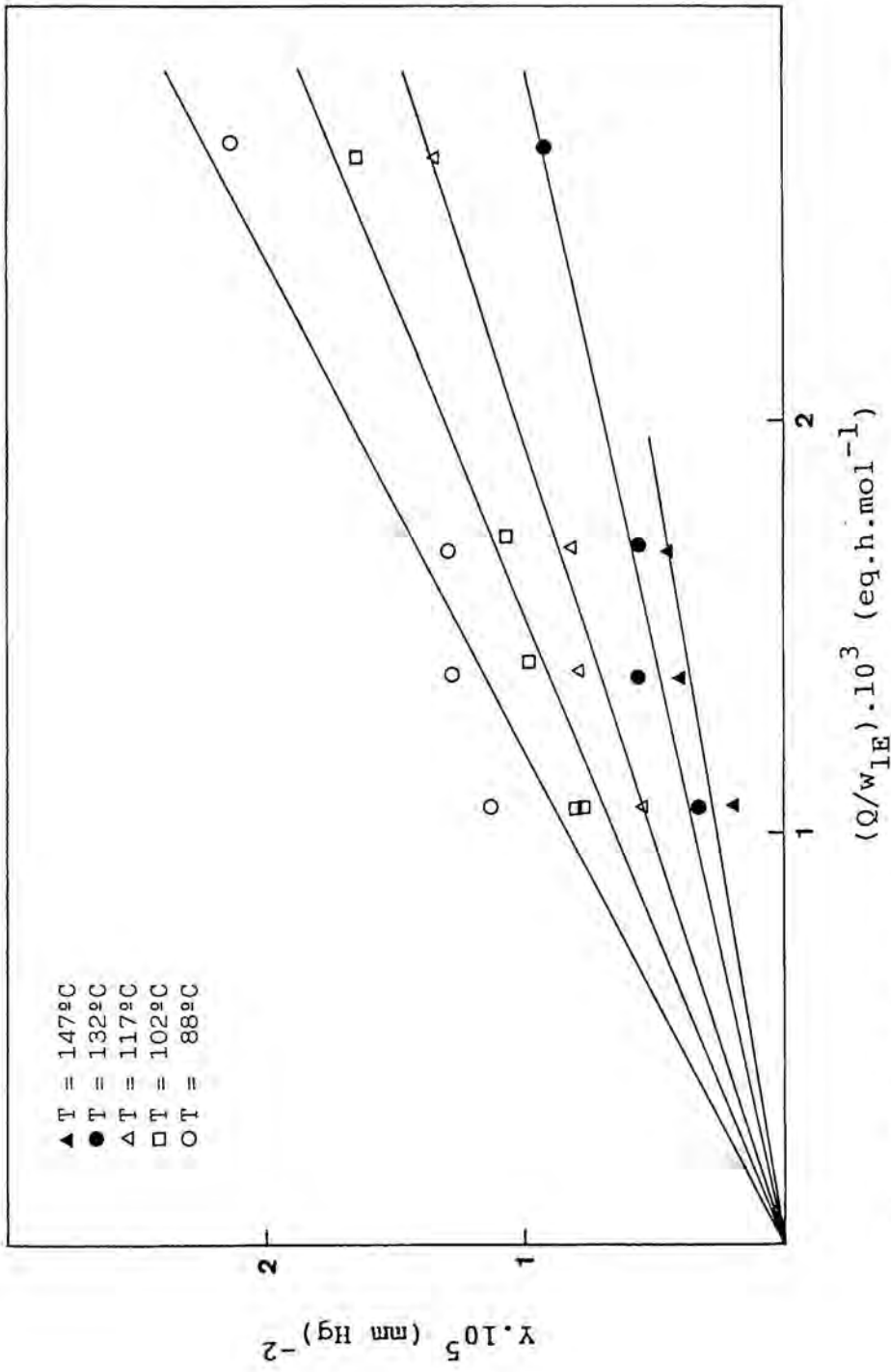


Fig. 5.2.9-2. Variación del parámetro Y con el tiempo espacial a distintas temperaturas, para la resina geliforme con 8% de DVB (E-80-83, 85-88, 90-94, 96-99, 102-104).

Nota: El nivel de actividad de la resina fue 0,69.

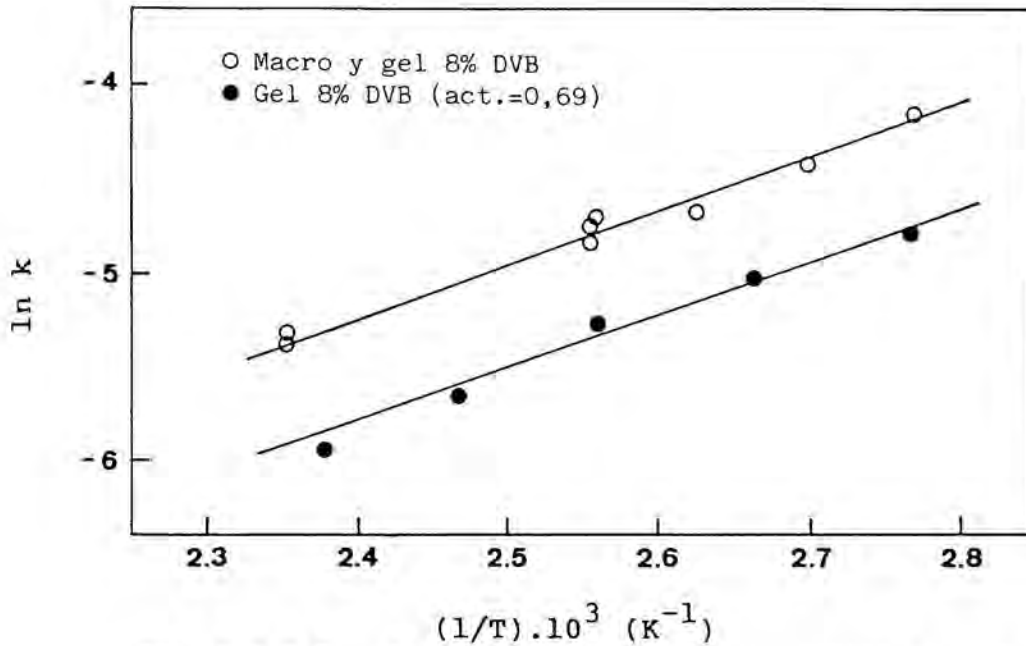


Fig. 5.2.9-3. Ajustes, mediante la expresión de Arrhenius, para las resinas macroporosa y geliforme con 8% de DVB (E-31,32,34-38,40-43,65-70,185-192) y la resina geliforme con 8% de DVB y nivel de actividad 0,69 (E-80-83,85-88,90-94,96-99,102-104).

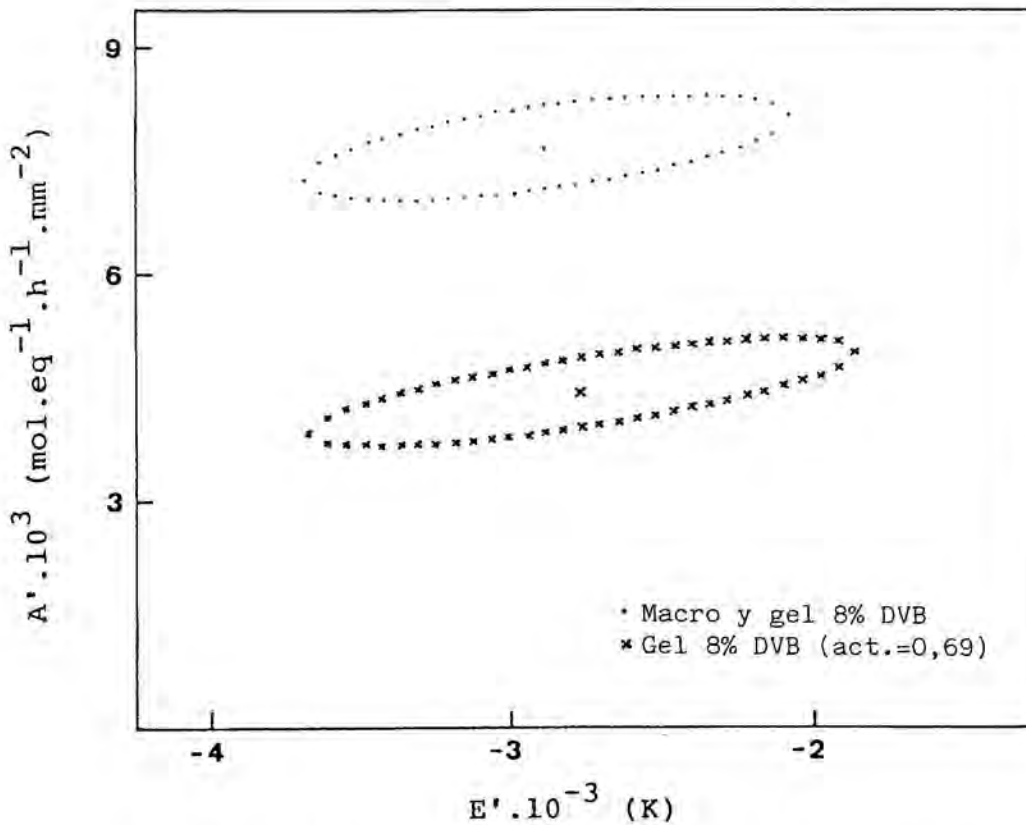


Fig. 5.2.9-4. Regiones de confianza de los parámetros de Arrhenius, para las resinas macroporosa y geliforme con 8% de DVB (E-31,32,34-38,40-43,65-70,185-192) y geliforme con 8% de DVB y nivel de actividad 0,69 (E-80-83,85-88,90-94,96-99,102-104).

Es notoria la concordancia entre las energías de activación, mientras que, en el factor de frecuencia se observa una discrepancia de alrededor del 25%. Este hecho se pone bien de manifiesto en la figura 5.2.9-4, en donde se han representado estos parámetros con sus regiones de confianza. Hay que aclarar que los parámetros representados no son los de la tabla 5.2.9-1 sino los obtenidos directamente del ajuste a la expresión de Arrhenius por el método de Gauss-Seidel. Estos parámetros ajustados, E' y A' , se relacionan con E y A mediante las expresiones:

$$E = E' \cdot R \quad (5.2.9-1)$$

$$A = A' \cdot e^{(E'/T_m)} \quad (5.2.9-2)$$

siendo T_m la temperatura media con que se ha realizado el ajuste y R la constante de los gases.

De las expresiones 5.2.9-1 y 2 se puede deducir que, a la hora de trazar las regiones de confianza, da lo mismo utilizar A y E que A' y E' , puesto que las variaciones se reducirán a un cambio de escala y, por tanto, las conclusiones que puedan extraerse serán las mismas en ambos casos.

Así pues, de la figura 5.2.9-4, se desprende que la energía de activación es la misma y que, por tanto, la desactivación no ha tenido, en ese aspecto, ninguna influencia. No ocurre así con el factor de frecuencia, que, como ya se ha expuesto, ha variado de un modo considerable.

Con la resina macroporosa con 20% de DVB se observaron fenómenos parecidos. En la figura 5.2.9-5 se muestra también cómo evoluciona la constante cinética global k' en función del tiempo de utilización de la resina y del tiempo de estancia de la misma en el reactor. En ella no se representan los experimentos realizados el primer día de estancia de la resina en el reactor porque éstos fueron realizados a presiones parciales de reactantes muy pequeñas y relaciones molares de

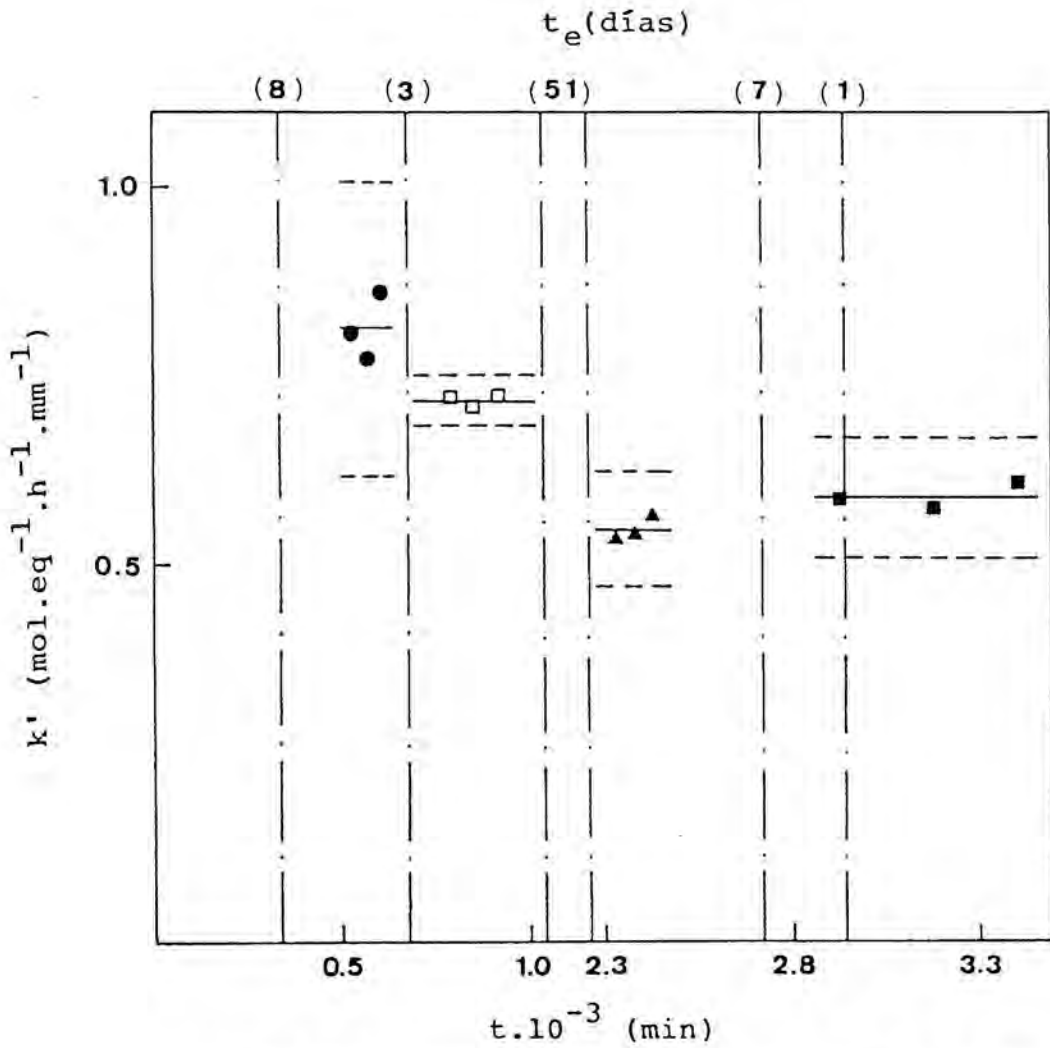


Fig. 5.2.9-5. Variación de la actividad de la resina macroporosa, con 20% de DVB, a lo largo del tiempo (● E-135-137; □ E-140-142; ▲ E-155-157; ■ E-160-162).

los mismos muy distintas a las de los experimentos representados en la figura, cosa que, como se ha demostrado en el apartado 5.2.4, tiene gran influencia en la velocidad de reacción. No obstante, ese octavo día, aparte de los experimentos representados en la figura, se realizaron otros similares a los del primer día, comprobándose que no había habido pérdida de actividad.

Se puede observar, por los experimentos realizados el onceavo día, que ya ha habido un ligero descenso de la actividad con respecto a la inicial, concretamente, alrededor de un 12%. Al cabo de 62 días, se observa que esa actividad ya es sólo 0,67 de la inicial, descenso muy parecido, y para el mismo tiempo, al observado en la resina geliforme con 8% de DVB. Al cabo de 69 días de estancia en el reactor, se observa que la actividad es un 0,73 de la inicial y prácticamente la misma que en el día 62, no habiéndose producido, por tanto, descenso de la misma en ese lapso de tiempo. Al igual que se hizo en la resina geliforme con 8% de DVB y empleando el mismo método de trabajo, durante los días 69 y 70 se realizaron experimentos de las series de Arrhenius, no observándose tampoco mayor desactivación. Así pues, por lo observado durante los días 62, 69 y 70, parece que el nivel de actividad de la resina se mantenga estacionario.

Para esta resina se comprobó también que el modelo cinético deducido ($r=k' \cdot p_1$) no venía afectado ni por la temperatura ni por la pérdida de actividad, como se ha demostrado en la figura 5.2.3-4.

Por último, se comprobó si la resina desactivada era regenerable de una manera cómoda y directa. Para ello, se realizó una serie experimental con la resina macroporosa con 18% de DVB (E-207-210). Al día siguiente, se repitieron dos de los experimentos de esa serie (E-211,212), comprobándose que no había habido desactivación. Cuatro días más tarde, se repitió uno de los experimentos (E-217) y se observó que la actividad era 0,93 de la inicial. Se estuvo pasando nitrógeno

durante 8 horas, a una temperatura de 115°C, y al día siguiente se repitió el experimento (E-218). Se observó que la actividad era 0,92 con respecto a la inicial, es decir, prácticamente la misma que el día anterior y, por tanto, el tratamiento con nitrógeno no había devuelto a la resina su actividad inicial.

De todo lo expuesto hasta aquí, parece claro que, mientras haya una utilización continuada, la resina no pierde actividad. Tras períodos más o menos largos de no utilización, sí que se observa una pérdida de actividad, que parece estabilizarse, al cabo de dos meses, alrededor del 30% con respecto a la inicial y que, además, no parece recuperable por el simple tratamiento con nitrógeno. Así pues, y tal como indica la bibliografía (Costa, J., 1984), parece que las resinas pueden utilizarse durante períodos largos sin pérdida considerable de su actividad, siempre que no haya paradas más o menos prolongadas.

Esta pérdida de actividad puede producirse por cualquiera de los motivos apuntados en el apartado 1.3, y más si se tiene en cuenta que, a pesar de estar dentro del reactor, la resina ha podido estar expuesta al aire atmosférico. No obstante, las causas últimas e íntimas que provocan esta pérdida de actividad quedan fuera de los objetivos de este trabajo y serán objeto de estudios posteriores. Fundamentalmente, aquí se pretendía demostrar que, durante la realización de una serie experimental, no se producía desactivación en el sentido clásico y que, por tanto, los experimentos realizados eran perfectamente comparables en lo que a actividad se refiere.

En los experimentos discutidos en los apartados anteriores se han utilizado, siempre que ha sido posible, aquellos realizados con resina nueva. En los casos en que no se disponía de esos experimentos para lo que se pretendía demostrar, se ha indicado convenientemente el grado de activación. Así mismo, cuando se han tenido que comparar series experimentales distintas, se ha

procurado que todos los experimentos tuvieran el mismo grado de actividad o, en su caso, se han corregido previamente, en función del grado de desactivación observado, para hacerlos comparativos.

5.3. Consideraciones finales. Comparación bibliográfica.

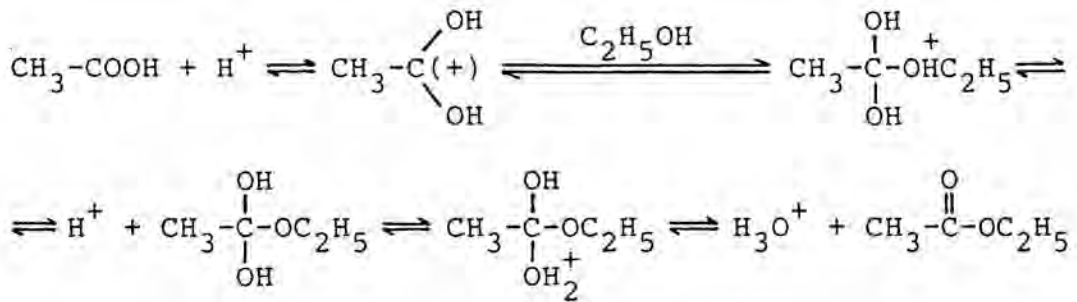
De los aspectos puestos de manifiesto en el apartado anterior, parece interesante profundizar en dos de ellos. Por un lado, en las condiciones en que se ha trabajado, la velocidad global de reacción puede expresarse por modelos sencillos del tipo $r=k'.p_1$ ó $r=k.p_1.p_2$, con la facilidad de aplicación que conlleva este tipo de modelos, por ejemplo, a la hora del diseño industrial. Un segundo aspecto a reseñar es la diferencia notable en el comportamiento de las resinas con un 8% de DVB con respecto a las del 12-20% de DVB.

5.3.1. Ecuaciones cinéticas.

Este tipo de modelos cinéticos sencillos, para esta reacción, ha sido ya propuesto también por otros autores, pero utilizando catalizadores convencionales (Sinisterra, J.V., 1979), aunque en este trabajo se propone que la etapa controlante es la reacción en la superficie mediante un mecanismo de doble centro. No obstante, y tal como se ha puesto de manifiesto en la tabla 1.1.4-1., hay mucha controversia en torno a cuál es la etapa controlante de la reacción y, según las condiciones de trabajo, se han propuesto distintos modelos de L-H-H-W. Tampoco queda claro en la bibliografía si la reacción se produce entre moléculas adsorbidas de ambos reactantes o entre una adsorbida y la otra en fase gas.

El modelo de reacción en la superficie mediante un mecanismo de un solo centro ha sido también propuesto por E. Santacesaria (1983), que, utilizando zeolitas como catalizador, ha encontrado, a su vez, bastantes dificultades para discernir entre el modelo de un solo centro y el de doble centro. Al final, propone el de un solo centro, basándose más en consideraciones físico-químicas que de ajuste estadístico de modelos, que

no le permite discernir con claridad entre uno y otro. En tal caso, reaccionaría una molécula de ácido acético adsorbida con una de alcohol sin adsorber, para justificar esto se basa en un mecanismo de reacción similar al que tiene lugar en fase líquida y que, a su vez, se basa en la protonación del ácido acético:



Tal como se ha puesto de manifiesto en el apartado 1.3.4, no hay muchos estudios cinéticos sobre esta reacción de esterificación utilizando resinas como catalizadores. En uno de ellos (Herrman, A.J., 1955), en que se ha utilizado la resina geliforme Dowex 50, se propone que la etapa controlante es la reacción en la superficie mediante un mecanismo de doble centro. No obstante, también le es muy dificultoso discernir entre este modelo y el de un solo centro y, además, linealiza el modelo con los errores que ello comporta, y más si se tiene en cuenta que utiliza velocidades iniciales de reacción. Es curioso destacar que, suponiendo que el modelo fuese de un solo centro, este autor propone el mecanismo contrario de E. Santacesaria, es decir, es el etanol el que está adsorbido y reacciona con el ácido acético gaseoso, para ello, se basa en que la constante de adsorción del etanol, previamente evaluada, es mayor que la del ácido acético. Por otra parte, este mecanismo entra en contradicción con el propuesto para la fase líquida y existen, además, muchos problemas en la determinación de la constante de adsorción del ácido acético. Hay que hacer constar también que A.J. Herrman trabaja, en los estudios cinéticos con diámetros

de partícula entre 0,8-1 mm y, según lo expuesto en el apartado 5.1.6, la difusión aún podría ser controlante.

Otros autores (Andrianova, T.I., 1960), para la resina geliforme KU-2, proponen que la ecuación de velocidad es de segundo orden. Este mismo autor, utilizando un exceso de alcohol, con lo cual la reacción pasa a ser de primer orden, obtiene una energía de activación negativa, que atribuye también a que al aumentar la temperatura disminuye la adsorción de los reactantes.

No ha sido posible establecer la comparación con trabajos realizados con resinas macroporosas porque en la bibliografía no se han encontrado, para esta reacción, estudios cinéticos con este tipo de resinas.

De lo expuesto en este apartado, se puede concluir que los datos obtenidos en esta investigación y la discusión que de los mismos se ha hecho encajan perfectamente dentro de lo que la bibliografía sobre el tema apuntaba. En este sentido, es interesante remarcar que, acudiendo a los modelos de L-H-H-W, es bastante difícil inclinarse, de una manera concluyente, por uno u otro mecanismo de reacción, sea cual sea el tipo de catalizador utilizado, resina o convencional. No obstante, tal como se ha visto en los apartados 5.1.4-7, en esta investigación, todos los datos apuntan hacia que la etapa controlante es la reacción en la superficie mediante un mecanismo de un solo centro.

5.3.2. Influencia del tipo de resina y porcentaje de DVB.

Para esta reacción, en fase gaseosa, solo se han encontrado estudios cinéticos con resinas de tipo geliforme.

En la Dowex 50, A.J. Herrman (1955) hace el estudio de la capacidad variando el porcentaje de DVB desde 1 hasta 16. Desde el 16 al 8%, la capacidad aumenta ligeramente. Del 8 al 4%, disminuye ligeramente y,

a partir de ahí, baja de manera brusca. Esto concuerda con lo observado, en este trabajo, para la resina macroporosa, en la que, desde el 20 al 8% se observa un ligero aumento de la capacidad, como se muestra en la tabla 3.1.3-1.

Este mismo autor estudia la conversión en función del porcentaje de DVB y observa que ésta aumenta ligeramente desde el 1 al 16% de DVB, a 120°C y para una presión parcial de etanol de 180 mm Hg. Para las resinas macroporosas estudiadas en este trabajo (8-20% de DVB) y tal como se muestra en la figura 5.2.3-3, la mayor velocidad de reacción para una presión parcial de etanol de 180 mm Hg, se obtendría para una resina del 12-14% de DVB. Para porcentajes mayores, la velocidad de reacción va disminuyendo ligeramente y, para porcentajes menores la velocidad disminuye de un modo más apreciable. El intervalo de porcentajes de DVB es distinto y, por tanto, no pueden establecerse comparaciones totalmente fiables con el trabajo de Herrman. Además, el propio Herrman aduce que esa parte de su trabajo es meramente aproximativa y los resultados no son concluyentes.

Según el estudio realizado por T.I. Andrianova (1964b), también para resina geliforme y a 130°C, la velocidad de reacción es mayor para una resina con un 1% de DVB que para una con un 20% de DVB. No obstante, sólo da esos valores extremos, lo cual no permite la comparación con lo desarrollado en este trabajo.

En lo que a las resinas geliforme y macroporosa con 8% de DVB respecta, es curioso constatar el hecho de que ambas hayan exhibido un comportamiento cinético idéntico, a pesar de tener áreas superficiales muy distintas (tabla 3.1.3-1), cosa que ha sido observada también por otros autores para distintas resinas geliformes y macroporosas con porcentajes muy parecidos de DVB (Prokop, Z., 1974; Setinek, K., 1973, 1977).

Por otra parte, como se muestra en la misma tabla 3.1.3-1, las capacidades de ambas resinas son muy

parecidas, lo cual ha sido observado también por los autores citados y explicaría, además, su comportamiento similar.

Así mismo, hay que constatar el hecho de que el valor obtenido para el área superficial de la resina geliforme ($0,6 \text{ m}^2/\text{g}$) es del orden de magnitud del que correspondería al área externa de la partícula de resina.

Todo parece, pues, indicar que, con la técnica utilizada, el adsorbato no podía penetrar en el interior de la partícula. Esto podría explicarse por la particular estructura de la resina geliforme, ya explicada en el apartado 1.2.3, que, en estado seco, puede sufrir un repliegue de las cadenas poliméricas sobre sí mismas (Brun, M., 1982; Kunin, R., 1962), impidiendo la accesibilidad al interior de la partícula de determinadas moléculas, lo cual avala lo ya reseñado en el apartado 3.1.3, e indicado por L. Liberti (1983), en el sentido de que las técnicas clásicas de determinación de áreas superficiales pueden no reflejar las características de las resinas en las condiciones de trabajo.

Por tanto, puede ser perfectamente explicable el hecho de que las resinas geliforme y macroporosa con 8% de DVB se comporten de la misma manera. Por ejemplo, Z. Prokop (1974) compara las velocidades de deshidratación del metanol en resinas macroporosas con 10-70% de DVB con resinas geliformes con 8-50% de DVB y observa valores bastante concordantes, excepto para la del 50% de DVB. Para el caso de la deshidratación del t-butanol obtiene valores más discrepantes. Así pues, según la naturaleza de los reactantes y el porcentaje de DVB, el comportamiento catalítico de la resina será el mismo, tanto si es macroporosa como geliforme. En este sentido, el propio Z. Prokop (1974) sugiere que las resinas macroporosas, con un porcentaje no muy elevado de DVB, no tienen una estructura excesivamente rígida y, así, para porcentajes de DVB inferiores a 10, pueden perder fácilmente esa estructura y comportarse como geliformes, lo cual explicaría la diferencia de

comportamiento observada entre la resina macroporosa del 8% de DVB y las restantes.

En las resinas macroporosas con 12-20% de DVB, se ha observado que la velocidad de reacción disminuye ligeramente al aumentar el porcentaje de DVB, lo cual podría explicarse por el ligero aumento en la rigidez de la estructura. Sin embargo, aún siguen presentando mucha mayor facilidad para el paso de reactantes que la del 8% de DVB, puesto que siguen conservando la estructura macroporosa. Esto podría explicar también lo apuntado en los apartados 5.2.5 y 5.2.7 acerca de que las constantes de adsorción sean mucho más pequeñas para las resinas con 8% de DVB que para las otras, puesto que, en el primer caso los reactantes tienen que penetrar a través de una estructura muy compleja y bastante enrevesada, mientras que, en el segundo caso los reactantes pueden pasar con más facilidad a través de una estructura menos compleja y relativamente amplia. En ambos casos, no obstante, es muy difícil aventurar el porcentaje de grupos activos ocupados.

6. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones de esta investigación, para las condiciones en que se ha trabajado y los catalizadores ensayados, son las siguientes:

- 1) El sistema se comporta en condiciones diferenciales hasta conversiones del 25-30%, como era de preveer, dado que el equilibrio se alcanza para conversiones muy altas (superiores al 80%).
- 2) La velocidad global de reacción no está controlada ni por la transferencia externa de materia ni por la difusión en el interior de la partícula en las condiciones en las que se ha estudiado la cinética (números de Reynolds entre 0,1 y 1,5 y diámetros de partícula inferiores a 0,065 mm). Para la resina geliforme con un 8% de DVB se ha observado que la difusión empieza a ser significativa para diámetros de partícula superiores a 0,08 mm, mientras que, para la macroporosa con un 20% de DVB, a partir de diámetros de partícula inferiores a 0,8 mm ya no es controlante.
- 3) Se ha comprobado que las relaciones altura-diámetro de lecho utilizadas y la dilución con inerte (cuarzo), hasta relaciones, en peso, inerte/catalizador de 25, no ejercen ninguna influencia sobre la velocidad global de reacción.
- 4) En la resina geliforme, dependiendo de las condiciones de trabajo, se observó una disminución paulatina de la actividad durante las primeras 3 h (aprox.), cosa que podría explicarse por una readaptación de la resina a las condiciones de trabajo. Este fenómeno era menos acusado en las resinas macroporosas. En ambos casos, una vez alcanzado un cierto valor, la actividad permanecía constante mientras se trabajara

de forma continuada, produciéndose una disminución irreversible de la misma después de largas paradas. Esta desactivación influye en el factor de frecuencia pero no en la energía de activación.

- 5) En las condiciones de trabajo sólo se ha observado la reacción de esterificación del ácido acético con etanol para dar acetato de etilo y agua:



No se ha observado la presencia de subproductos. Sólo a presiones parciales altas se notó la presencia de éter etílico, proveniente de la deshidratación del etanol, pero en cantidades no significativas.

- 6) En la resina geliforme con un 8% de DVB, el comportamiento cinético, en condiciones diferenciales, se describe bien por una ecuación global de velocidad del tipo:

$$r = k \cdot p_1 \cdot p_2$$

que es aplicable en condiciones integrales en la forma:

$$Y = k \cdot (Q/w_{1E})$$

siendo la constante cinética global k la misma en ambos casos.

Esta constante cinética global varía con la temperatura según la expresión de Arrhenius:

$$k = 1,3 \cdot 10^{-5} \cdot e^{5000/RT}$$

donde la energía de activación viene dada en unidades de cal/mol y el factor de frecuencia en $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{eq}^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}$.

Todos los estudios se han hecho teniendo en cuenta, como indica la bibliografía, que, en fase gaseosa, el ácido acético se dimeriza.

De no haber tenido en cuenta este hecho, se obtendrían valores de la constante cinética global k un 40% inferiores, pero el modelo seguiría siendo el mismo.

- 7) Para la resina macroporosa con un 8% de DVB, las ecuaciones de velocidad son las mismas que para la geliforme con un 8% de DVB y la constante cinética global varía con la temperatura de acuerdo con la expresión:

$$k = 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot e^{5100/RT}$$

donde la energía de activación viene dada en unidades de cal/mol y el factor de frecuencia en $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{eq}^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}$.

El solapamiento de las regiones de confianza correspondientes al factor de frecuencia y a la energía de activación, para las resinas geliforme y macroporosa con un 8% de DVB, muestra que, estadísticamente, se puede decir que ambas resinas se comportan de modo idéntico, para esta reacción y en las condiciones estudiadas.

- 8) La ecuación global de velocidad, en condiciones diferenciales, para las resinas macroporosas con 12, 18 y 20% de DVB, se ajusta a un modelo del tipo:

$$r = k' \cdot p_1$$

generalizable a condiciones integrales en la forma:

$$Y' = k' \cdot (Q/w_{1E})$$

En este caso, el tener en cuenta o no la dimerización del ácido acético no afecta prácticamente al valor de la constante cinética global k' ni, por supuesto, al modelo.

La variación de la constante cinética global k' con la temperatura viene dada, en cada caso, por las expresiones:

$$k' = 31.e^{-2500/RT} \quad (12\% \text{ DVB})$$

$$k' = 32.e^{-2700/RT} \quad (18\% \text{ DVB})$$

$$k' = 115.e^{-3800/RT} \quad (20\% \text{ DVB})$$

donde la energía de activación viene dada en unidades de cal/mol y el factor de frecuencia en $\text{mol.h}^{-1}.\text{eq}^{-1}.\text{mm}^{-1}$.

A partir de las regiones de confianza del factor de frecuencia y la energía de activación, obtenidas para las tres resinas, se puede decir que las diferencias observadas no son, estadísticamente, significativas. No obstante, experimentalmente se ha observado un ligero aumento de la constante cinética global k' desde la resina del 20% a la del 12% de DVB.

- 9) Existen diferencias de comportamiento muy significativas entre las resinas con un 8% de DVB y las restantes. En las primeras la velocidad de reacción aumenta al disminuir la temperatura, mientras que en las otras ocurre lo contrario, aunque la energía de activación no es muy elevada y, por tanto, la temperatura no ejerce una influencia decisiva. Así pues, podría decirse que, a temperaturas altas, los mayores rendimientos se obtienen para la resina macroporosa con un 12% de DVB y, a temperaturas bajas, para las resinas con un 8% de DVB y presiones parciales altas de etanol. Es de destacar, de cara a una aplicación industrial de este tipo de catalizadores, la enorme ventaja que supone, desde el punto de vista energético, el hecho de obtener los mejores rendimientos a temperaturas más bajas.

- 10) El comportamiento cinético observado, descrito por ecuaciones cinéticas sencillas, como se ha indicado en las conclusiones 6 y 8, puede interpretarse también mediante los modelos de L-H-H-W. En base a ellos, el proceso global parece estar controlado por la velocidad de reacción superficial, y según un mecanismo de un solo centro, cuya ecuación cinética, en las condiciones ensayadas, sería:

$$r = \frac{k \cdot p_1 \cdot p_2}{1 + K_1 \cdot p_1 + K_2 \cdot p_2}$$

Como es lógico, de este modelo se pueden deducir las ecuaciones anteriores, del tipo $r = k \cdot p_1 \cdot p_2$ y $r = k' \cdot p_1$, suponiendo que las constantes de adsorción son relativamente pequeñas en el caso de las resinas geliforme y macroporosa con un 8% de DVB y relativamente grandes para las restantes resinas macroporosas.

- 11) Aunque el objetivo del trabajo no ha sido el estudio de la reacción en condiciones integrales, se dispone de datos que permiten preveer la validez de los modelos sencillos de primer y segundo orden en condiciones integrales. Todo ello facilita el diseño de reactores a nivel industrial.

7. RECOMENDACIONES

A lo largo del trabajo han aparecido una serie de cuestiones, que quedaban fuera de los objetivos del mismo, pero que parece que pueden ser interesantes de cara a posteriores trabajos. Como más significativas podrían citarse las siguientes:

- 1) Parecería interesante profundizar en el estudio de las razones que provocan la disminución de la actividad de las resinas, especialmente de la geliforme, que se ha observado en experimentos realizados con resina virgen. Habría que intentar ahondar en las causas de tipo estructural o funcional, en lo que respecta a las resinas, que provocan este comportamiento, buscando sus posibles relaciones con las condiciones de trabajo.
- 2) Podría ser oportuno, también, estudiar las causas de tipo estructural o funcional que provocan la pérdida de actividad de la resina después de períodos más o menos largos de inactividad. Por contraposición, sería de gran utilidad relacionar los resultados que se obtuvieran con el hecho, ya observado, de que esta pérdida de actividad no se produce mientras haya una utilización más o menos continuada de la resina. Todo ello proporcionaría datos de cara a profundizar en el comportamiento catalítico de las resinas y a evitar, si ello fuera posible, o recuperar esa pérdida de actividad.
- 3) El hecho, observado en este trabajo, de que las resinas geliforme y macroporosa con un 8% de DVB exhiben el mismo tipo de comportamiento no puede, con los datos de que se dispone, ser generalizado a otras reacciones o a resinas con otros porcentajes de DVB. Posiblemente, un estudio específico, encaminado a determinar las constantes de adsorción para la reacción

y las resinas aquí estudiadas, permitiría alguna predicción acerca de la influencia del tipo de estructura (geliforme o macroporosa) y del grado de reticulación (porcentaje de DVB) en el comportamiento de las resinas en otro tipo de reacciones.

- 4) Con objeto de explicar, a nivel microscópico, el comportamiento catalítico de las resinas, sería interesante aplicar a las mismas las modernas técnicas de caracterización de sólidos, teniendo presente la peculiar estructura de este tipo de catalizadores.

8. A P E N D I C E

8.1. Análisis.

Como se ha indicado en el apartado 3.2, para conocer la respuesta del detector, se prepararon distintos patrones con diversas relaciones molares acetato-etanol; concretamente, éstas variaban desde 0,01 hasta 5. Eluyendo diferentes cantidades de estos patrones, se obtuvieron una serie de valores de relaciones molares frente a relaciones de áreas de acetato de etilo y etanol. Se observó que la relación entre estos valores es lineal, siendo la ecuación de la recta ajustada:

$$n_4/n_1 = 2.10^{-3} + 0,6527.(A_4/A_1) \quad (8.1-1)$$

con un error probable en la ordenada de 0,001 y en la pendiente de 0,0003, siendo el coeficiente de correlación 0,99997.

Antes de realizar el ajuste, se comprobó que, dada una relación molar, la relación de áreas era independiente del valor absoluto de las mismas y del volumen eluido. Efectivamente, tal como muestra la gráfica 8.1-1, para cualquier relación molar n_4/n_1 , hay una relación lineal entre A_4/A_1 y el volumen eluido y, además, la pendiente de esas rectas es prácticamente cero (figura 8.1-2).

Se comprobó también que la correlación indicada en la ecuación 8.1-1 es independiente del volumen eluido. Así, en la gráfica 8.1-3 se muestran las pendientes de las rectas obtenidas al representar A_4/A_1 frente a n_4/n_1 , para cada volumen de elución. Se observa que son prácticamente las mismas e iguales al inverso de la pendiente de la ecuación 8.1-1.

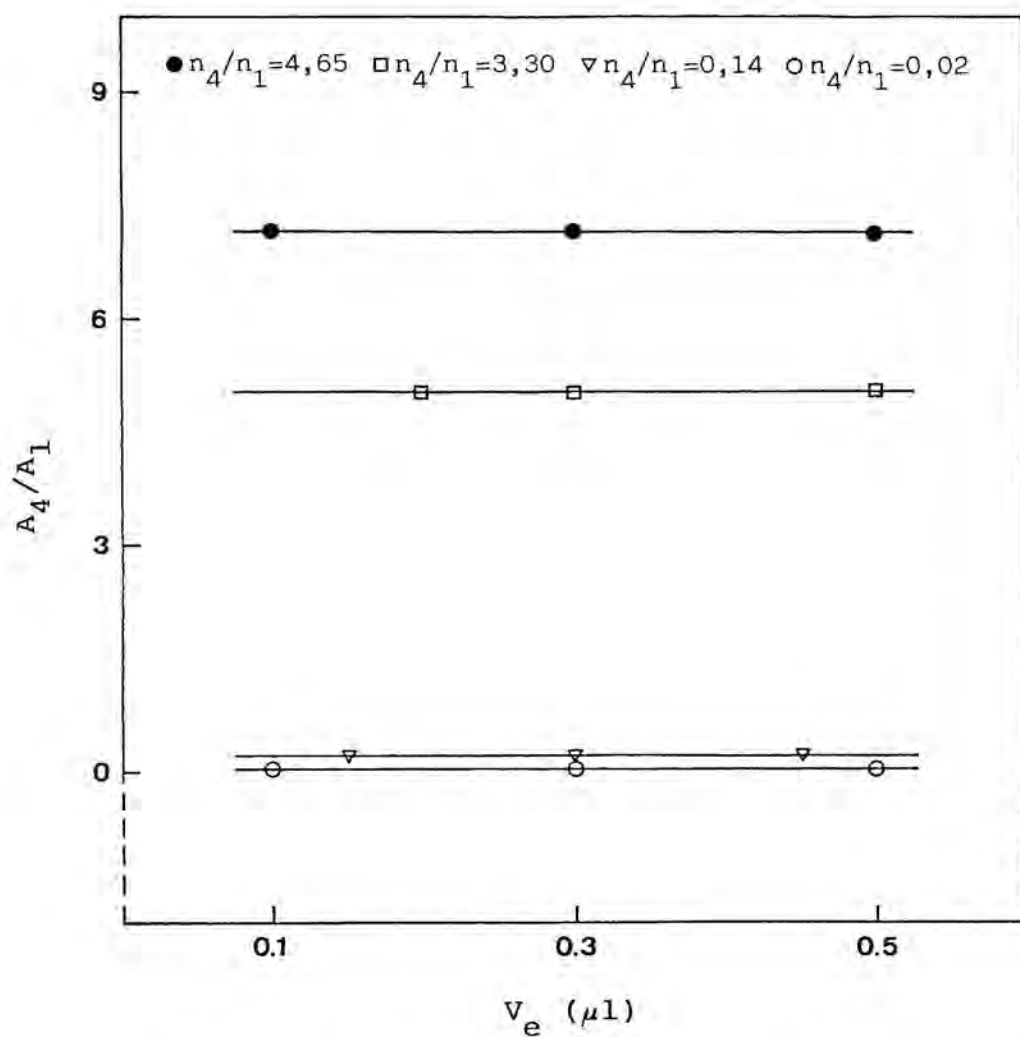


Fig. 8.1-1. Influencia del volumen eluido sobre la relación de áreas de respuesta, para distintas relaciones molares acetato/etanol.

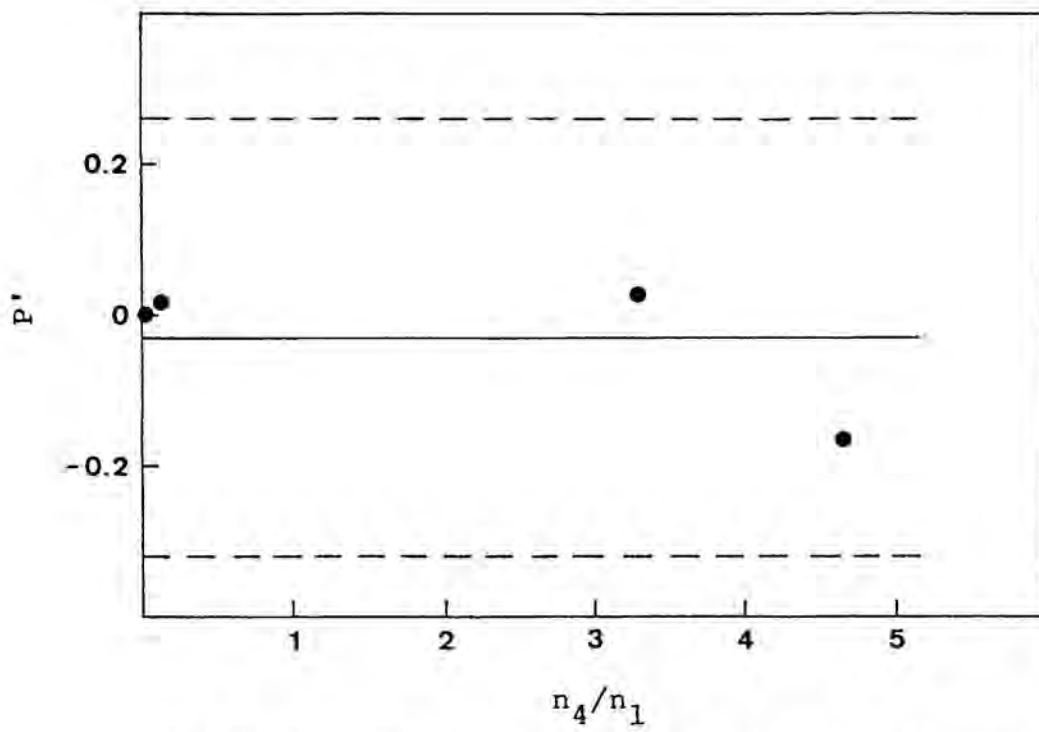


Fig. 8.1-2. Pendientes de las rectas obtenidas al representar A_4/A_1 frente al volumen eluido para distintas relaciones molares acetato/etanol.

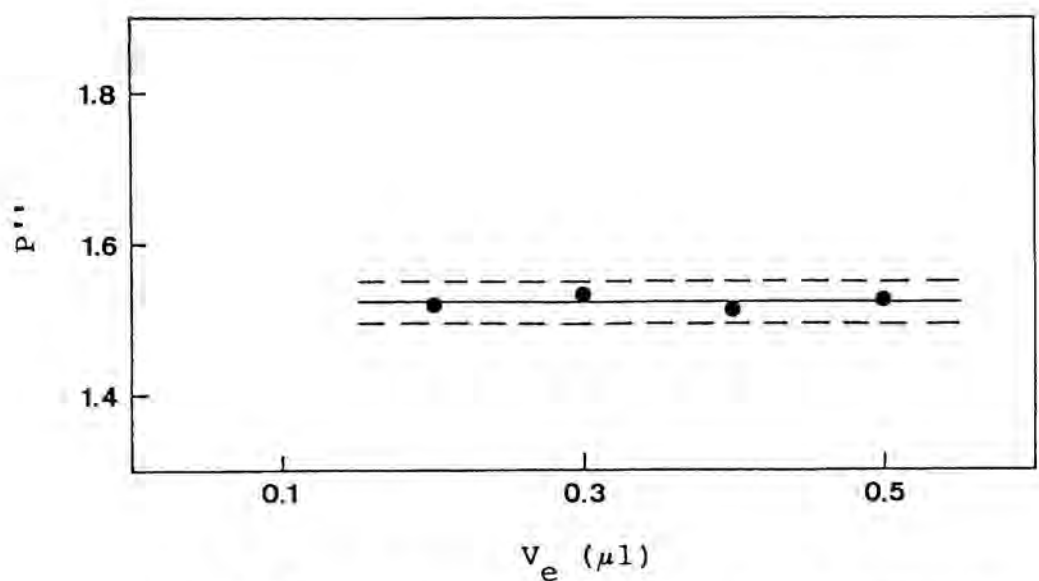


Fig. 8.1-3. Pendientes de las rectas obtenidas al representar A_4/A_1 frente a n_4/n_1 para distintos volúmenes de elución.¹

8.2. Calibrado de los medidores de orificio.

Los orificios medidores de área constante se basan en que la pérdida de energía, no cinética, que experimenta un fluido al atravesar un estrechamiento es proporcional al gasto o cantidad total descargada (Cervera, S., 1978).

Aplicando los balances de energía mecánica y de materia al dispositivo medidor en cuestión, por el que circula un fluido compresible de comportamiento ideal, se puede demostrar que se cumple la siguiente relación (Cervera, S., 1978):

$$\log \left(q \cdot \sqrt{\frac{P_{p.o.} \cdot M}{T_{p.o.}}} \right) = b + a \cdot \Delta h \quad (8.2-1)$$

siendo:

- q Caudal de gas circulante (l/h)
- $P_{p.o.}$ Presión a la salida del medidor (mm Hg)
- M Peso molecular del gas (g/mol)
- $T_{p.o.}$ Temperatura a la salida del medidor (K)
- Δh Diferencia de alturas manométricas entre la entrada y la salida del medidor (cm H₂O)
- a y b Parámetros del calibrado

Para proceder al calibrado, se fijaba una diferencia de alturas (Δh) en el manómetro de agua y se medía el caudal a la salida, mediante un medidor de caudal de 100 ml de volumen, repitiéndose el proceso para distintos caudales.

Los datos así obtenidos, para cada medidor, se ajustaban, mediante una regresión lineal, a la ecuación 8.2-1. En la tabla 8.2-1 se muestran los valores obtenidos para los parámetros a y b en los dos medidores utilizados.

Tabla 8.2-1. Calibrado de los medidores de orificio.

Capilar nº	b	a	ϵ_b	ϵ_a	r
1	2,117	0,656	0,005	0,004	0,998
2	2,083	0,526	0,002	0,001	0,9997

8.3. Calibrado de las jeringas de alimentación.

Para realizar este calibrado se pesaba la cantidad de agua contenida entre dos divisiones de la escala milimétrica adosada a la jeringa de alimentación. Corrigiendo el peso con el dato de la densidad del agua a esa temperatura, se obtiene una relación entre la distancia recorrida por el émbolo (L) y el volumen vertido (V). El procedimiento se repitió para varias cantidades de agua.

Se comprobó que el volumen vertido se relaciona con la distancia recorrida por el émbolo mediante una expresión del tipo:

$$V = b + a.L \quad (8.3-1)$$

donde, L viene dado en mm y V en ml.

En la tabla 8.3-1 se dan los valores obtenidos para los parámetros a y b para cada una de las jeringas utilizadas en la experimentación.

Tabla 8.3-1. Calibrado de las jeringas.

Jeringa	Volumen (ml)	b	a	ϵ_b	ϵ_a	r
A	100	0,12	0,8378	0,05	0,0006	0,999992
B	100	-0,06	0,8315	0,04	0,0005	0,999996
C	100	0,06	0,8282	0,05	0,0006	0,999993
D	50	-0,03	0,5048	0,02	0,0004	0,999990
E	50	0,09	0,5041	0,05	0,0006	0,999993

8.4. Calibrado del medidor de temperatura.

Para este calibrado se utilizó un reostato "Astra 30-18". Se situaba el cursor en una posición determinada y se medía su resistencia con un aparato "178 Digital Multimeter" de "keithley". A continuación, se acoplaba el reostato al sistema, en el punto en el que debía conectarse la sonda termométrica, y se leía la temperatura indicada por medidor "Clearspan P130L". A la vez, por medio de una tabla suministrada por "Fischer & Porter Ibérica, S.A.", se sabía a qué temperatura equivalía la resistencia suministrada por el reostato.

El calibrado se realizó en dos ocasiones, convenientemente espaciadas en el tiempo, y, así mismo, periódicamente se realizaron comprobaciones con resistencias patrón, y una de ellas con distintos termómetros.

Así pues, con todos los pares de valores de temperatura indicada por el aparato (T_a) frente a temperatura real (T), se procedió a un ajuste, mediante una regresión lineal, obteniéndose la siguiente ecuación:

$$T = -203 + 0,937.T_a \quad (8.4-1)$$

donde, T y T_a vienen dadas en °C.

El error probable en la ordenada es de 2 y en la pendiente de 0,006, siendo el coeficiente de correlación 0,998.

8.5. Estimación del número de Reynolds.

Para estimar el número de Reynolds en los distintos experimentos, se ha considerado que la mezcla está formada sólo por etanol, ácido acético monómero y nitrógeno. Esta simplificación se basa fundamentalmente en que, al trabajar en condiciones diferenciales, la influencia de la presencia de productos (agua y acetato de etilo) es mínima y, por tanto, trabajar en las condiciones de entrada es una buena simplificación. Efectivamente, se ha hecho el cálculo correspondiente, para algunos experimentos, y se obtiene prácticamente el mismo valor del número de Reynolds considerando los productos que sin considerarlos.

Por otra parte, habida cuenta de que la fracción molar de ácido acético de entrada no es nunca superior a 0,3, no es de esperar tampoco que el hecho de que se dimerice signifique una variación considerable en el valor de los parámetros que intervienen en el número de Reynolds.

Con estas premisas, el número de Reynolds se calcula a partir de la expresión:

$$Re = \frac{\rho_m \cdot v \cdot D_p}{\mu_m} = \frac{((w_{TE} \cdot M_m) / S) \cdot D_p}{\mu_m} \quad (8.5-1)$$

La viscosidad media de la mezcla se estima a partir de la ecuación (Froment, G.F., 1979):

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \mu_i \quad (8.5-2)$$

Algunos autores (Bird, R.B., 1973) recomiendan la expresión:

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \cdot \mu_i}{\sum_{j=1}^n x_i \cdot \Phi_{ij}} \quad (8.5-3)$$

siendo:

$$\Phi_{ij} = (1/\sqrt{8}) \cdot (1+M_i/M_j)^{-1/2} \cdot \left[1 + (\mu_i/\mu_j)^{1/2} \cdot (M_j/M_i)^{1/4} \right]^2 \quad (8.5-4)$$

No obstante, los valores obtenidos utilizando una y otra son prácticamente idénticos y, por tanto, se ha manejado la expresión 8.5-2 por ser más sencilla.

Los datos de viscosidad del etanol y del ácido acético puros se han obtenido a partir de la bibliografía (Gallant, R.W., 1968), mientras que la del nitrógeno se ha estimado a partir de la expresión (Bird, R.B., 1973):

$$\mu = 2,6693 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{\sqrt{M \cdot T}}{\sigma^2 \cdot \Omega_\mu} \quad (8.5-5)$$

siendo, para el nitrógeno (Bird, R.B., 1973):

$$\sigma = 3,681 \text{ \AA}$$

$$\epsilon/k = 91,5 \text{ K}$$

Así mismo, conociendo ϵ/k y la temperatura T de trabajo, se tiene el parámetro kT/ϵ y, en función de este parámetro, aparece tabulado en la bibliografía (Bird, R.B., 1973) el valor de Ω_μ .

Para estimar el peso molecular medio M_m se utiliza la expresión:

$$M_m = \sum_{i=1}^n x_i \cdot M_i \quad (8.5-6)$$

Por último, sólo indicar que S ($2,757 \text{ cm}^2$) es la sección anular de paso que queda entre la pared del reactor y la pared del tubo que contiene la sonda termométrica.

8.6. Programas de cálculo.

A continuación se presentan los programas utilizados en los distintos ajustes con sus listados correspondientes.

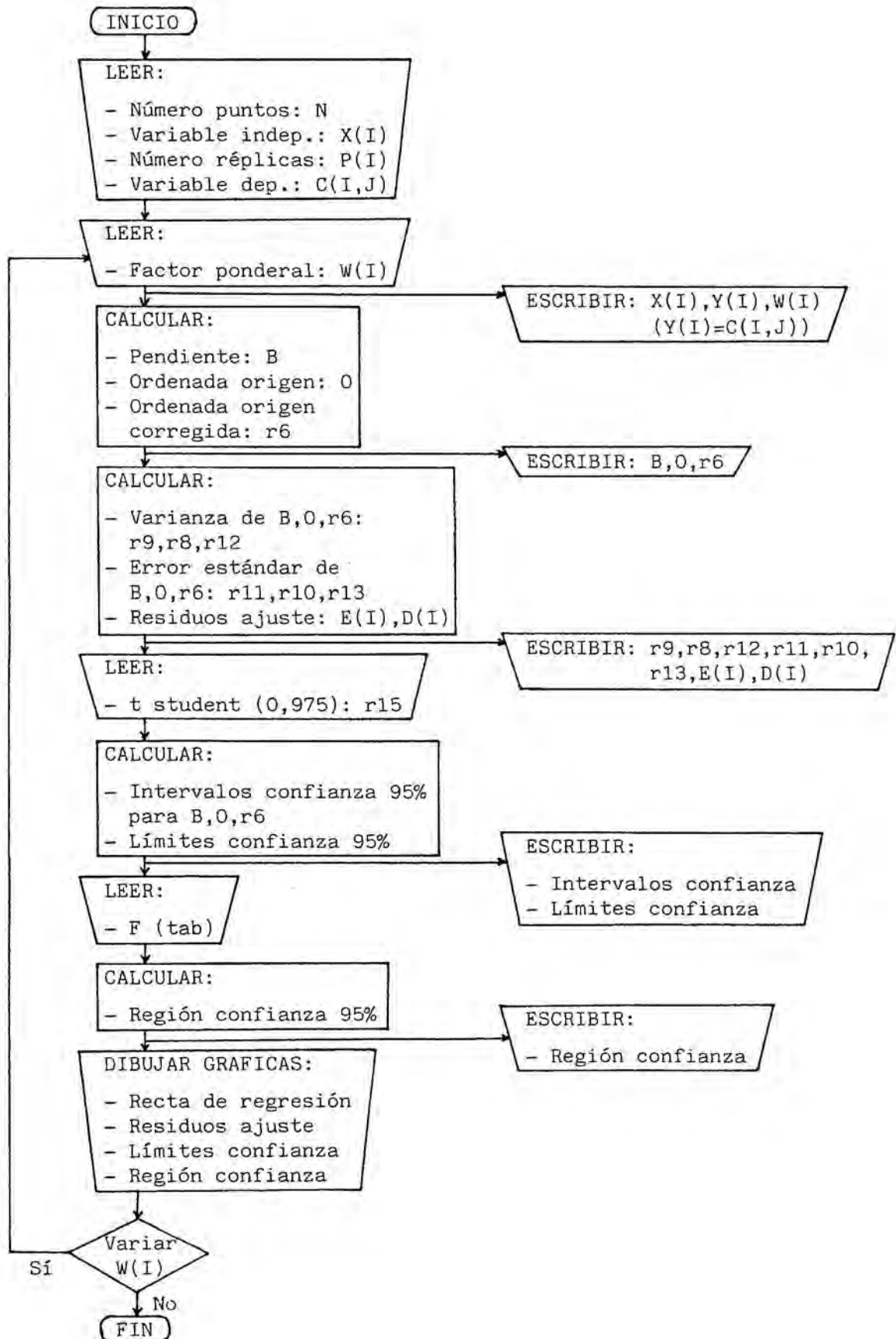
Todos los programas han sido elaborados en lenguaje HPL (Hewlett-Packard Language), que es el adecuado para el ordenador HP-9825A usado en los diferentes cálculos.

8.6.1. Mínimos cuadrados ponderados.

Se ha utilizado un programa que permite el ajuste de datos experimentales con réplicas o sin ellas. En este caso, por las razones apuntadas en el apartado 5.2.1, no hay réplicas y, de ahí, que se muestre sólo el ordinograma correspondiente a este caso particular.

A continuación, se da este ordinograma y el listado correspondiente.

Ordinograma del programa de mínimos cuadrados ponderados:



Listado del programa de mínimos cuadrados ponderados:

```

0: fmt 25x,"AJUSTE DE DATOS EXPERIMENTALES";wrt 6
1: fmt 25x,30"-";wrt 6
2: fmt 25x,"MINIMOS CUADRADOS PONDERADOS";wrt 6
3: fmt 25x,28"-",3;/;wrt 6
4: ent "Numero de puntos?",N
5: 0#rl
6: dim X[N],C[N,5],P[N],Y[N],W[N],D[N],E[N],B[N],F[N],G[N]
7: fmt 25x,"X[I]",11x,"Y[I]",11x,"W[I]";wrt 6
8: fmt 21x,42"-",,;/;wrt 6;r1+l#rl;if r1>1;gto 16
9: for I=1 to N;ent X[I]
10: ent "Numero de replicas?",P[I];0#C
11: for J=1 to P[I]
12: ent C[I,J]
13: C+C[I,J]#C;next J
14: C/P[I]#Y[I]
15: next I
16: 0#K#Z#P
17: for I=1 to N
18: ent W[I]
19: K+W[I]*P[I]#K
20: Z+W[I]*P[I]*X[I]#Z
21: P+W[I]*P[I]*Y[I]#P
22: next I
23: Z/K#A;0#Q#R
24: for I=1 to N
25: Q+W[I]*P[I]*(X[I]-A)*Y[I]#Q
26: R+W[I]*P[I]*(X[I]-A)^2#R
27: fmt 21x,e10.3,6x,e10.3,6x,e10.3
28: wrt 6,X[I],Y[I],W[I]
29: next I
30: fmt 21x,42"-",3;/;wrt 6
31: P/K#O;Q/R#B;C-B*A#r6
32: fmt 25x,"PENDIENTE =",e22.3,;/;wrt 6,B
33: fmt 25x,"ORDENADA ORIGEN =",e16.3,;/;wrt 6,O
34: fmt 25x,"ORD. OR. CORR. =",e17.3,2;/;wrt 6,r6
35: for I=1 to N
36: if P[I]>1;jmp 3
37: next I
38: gto 81
39: 0#D#G#E#F
40: for I=1 to N
41: O+B*(X[I]-A)#E[I]
42: for J=1 to P[I]
43: D+W[I]*(C[I,J]-Y[I])^2#D
44: G+W[I]*(C[I,J]-E[I])^2#G
45: next J
46: E+W[I]*P[I]*(Y[I]-E[I])^2#E
47: F+P[I]#F
48: next I
49: E/(N-2)#M
50: D/(F-N)#L
51: M/L#S
52: fmt 25x,"Grados libertad:",11x,"(",f2.0,"",f2.0,")",,;/;wrt 6,N-2,F-N
53: ent "F(tab)",T;if S<T;fmt 25x,"ECUACION SIGNIFICATIVA",;/;wrt 6;jmp 2
54: fmt 25x,"Ecuacion NO significativa 95%",,;/;wrt 6;gto 195
55: O^2*K#r2
*7183

```

```

56: r2/Lr3
57: B*Qr4
58: r4/Lr5
59: G/(F-2)r7
60: r7/Kr8;r7/Rr9;qr8rl0;qr9rl1;r8+r9*A^2rl2;ql2rl3
61: fmt 25x,"Varianza desajuste =",e13.3;wrt 6,M
62: fmt 25x,"Varianza error =",e17.3;wrt 6,L
63: fmt 25x,"F-exp =",e26.3;wrt 6,S
64: fmt 25x,"S.C.de bo =",e22.3;wrt 6,r2
65: fmt 25x,"F-exp de bo =",e19.3;wrt 6,r3
66: fmt 25x,"S.C. de bl =",e21.3;wrt 6,r4
67: fmt 25x,"F-exp de bl =",e21.3;wrt 6,r5
68: fmt 25x,"VAR.EXP. =",e23.3;wrt 6,r7
69: fmt 25x,"Var. bo =",e24.3;wrt 6,r8
70: fmt 25x,"Var. b'o =",e23.3;wrt 6,rl2
71: fmt 25x,"Var. bl =",e24.3;wrt 6,r9
72: fmt 25x,"Grados libertad den.",f13.0,;/;wrt 6,F-N
73: ent "F(tab)",rl4;if r3>rl4;fmt 25x,"bo SIGNIFICATIVO",;/;wrt 6;jmp 2
74: fmt 25x,"bo NO significativo 95%",;/;wrt 6
75: if r5>rl4;fmt 25x,"bl SIGNIFICATIVO",;/;wrt 6;jmp 2
76: fmt 25x,"bl NO significativo 95%",;/;wrt 6
77: fmt 25x,"Error estandar bo =",e14.3;wrt 6,rl0
78: fmt 25x,"Error estandar b'o =",e14.3;wrt 6,rl3
79: fmt 25x,"Error estandar bl =",e14.3,2;/;wrt 6,rl1
80: gto 96
81: fmt 25x,"Experimento sin replicas",;/;wrt 6
82: 0E
83: for I=1 to N
84: O+B*(X[I]-A)E[I]
85: E+W[I]*(Y[I]-E[I])^2E
86: next I
87: E/(N-2)M
88: fmt 25x,"Var. Exp. sin repl. =",e12.3,;/;wrt 6,M
89: M/Kr8;M/Rr9;qr8rl0;qr9rl1;r8+r9*A^2rl2;ql2rl3
90: fmt 25x,"Var bo =",e25.3,;/;wrt 6,r8
91: fmt 25x,"Var. bl =",e24.3,;/;wrt 6,r9
92: fmt 25x,"Var. b'o =",e23.3,;/;wrt 6,rl2
93: fmt 25x,"Error estandar bo =",e14.3,;/;wrt 6,rl0
94: fmt 25x,"Error standar b'o =",e14.3,;/;wrt 6,rl3
95: fmt 25x,"Error estandar bl =",e14.3,2;/;wrt 6,rl1
96: dsp "CAMBIA LA FULLA";stp
97: fmt 35x,"RESIDUOS";wrt 6
98: fmt 35x,8"-",;/;wrt 6
99: fmt 28x,"E[I]",10x,"Y[I]-E[I]";wrt 6
100: fmt 25x,9"-",8x,9"-",;/;wrt 6
101: for I=1 to N
102: Y[I]-E[I]D[I]
103: fmt 24x,e10.3,7x,e10.3;wrt 6,E[I],D[I]
104: next I
105: fmt 2;/;wrt 6
106: fmt 20x,"INTERVALOS DE CONFIANZA DEL 95% DE bo,b'o y bl";wrt 6
107: fmt 20x,46"-",;/;wrt 6
108: dsp "Grados de libertad",F-2;stp
109: ent "t(0.975)",rl5
110: fmt 25x,e10.3,2x,"< bo <",2x,e10.3,/

```

```

111: wrt 6,0-r15*r10,0+r15*r10
112: fmt 25x,e10.3,2x,"<b`o <",2x,e10.3,/
113: wrt 6,r6-r15*r13,r6+r15*r13
114: fmt 25x,e10.3,2x,"< b1 <",2x,e10.3,2/
115: wrt 6,B-r15*r11,B+r15*r11
116: fmt 20x,"LIMITES DE CONFIANZA DEL 95% DEL AJUSTE";wrt 6
117: fmt 20x,39"-"/;wrt 6
118: fmt 23x,"X[I]",10x,"LIMITES DE CONFIANZA";wrt 6
119: fmt 20x,10"-"/,4x,27"-"/;wrt 6
120: for I=1 to N
121: r8+r9*(X[I]-A)^2*B[I];E[I]-r15*çB[I]*F[I];E[I]+r15*çB[I]*G[I]
122: fmt 20x,e10.3,3x,e10.3,1x,"<E[I]<",1x,e10.3
123: wrt 6,X[I],F[I],G[I]
124: next I;fmt 2;/wrt 6
125: fmt 20x,"REGION DE CONFIANZA DEL 95% PARA bo y b1";wrt 6
126: fmt 20x,40"-"/;wrt 6
127: dsp "Grados de libertad",2,F-2;stp
128: ent "F(tab)",r16
129: 2*M*r16*r17;K/r17*r18;R/r17*r19
130: fmt 41x,"2",27x,"2";wrt 6
131: fmt 15x,e10.3,"(",e10.3," -bo)",1x,"+",1x,e10.3,"(",e10.3," -b1) = 1"
132: wrt 6,r18,0,r19,B
133: dsp "GRAFICA RECTA DE REGRESION";stp
134: cll `dib`
135: for I=1 to N;cll `plt` (X[I],Y[I],111);next I
136: 0#I;for I=0 to r21 by r24/10
137: cll `plt` (I,B*I+r6,46);next I
138: cll `move` (r20+3*r24,r28)
139: wrt 6,"RECTA DE REGRESION"
140: dsp "GRAFICA RESIDUOS";stp
141: cll `dib`
142: for I=1 to N;cll `plt` (E[I],D[I],42);next I
143: cll `move` (r20+3r24,r28)
144: wrt 6,"RESIDUOS"
145: dsp "GRAFICA LIMITES DE CONFIANZA";stp
146: cll `dib`
147: for I=1 to N;cll `plt` (X[I],F[I],42);next I
148: for I=1 to N;cll `plt` (X[I],G[I],42);next I
149: 0#I;for I=0 to r21 by r24/10
150: cll `plt` (I,B*I+r6,46);next I
151: cll `move` (r20+3r24,r28)
152: wrt 6,"LIMITES DE CONFIANZA"
153: dsp "GRAFICA REGION CONFIANZA bo b1";stp
154: ç(1/r18)*r30;ç(1/r19)*r31
155: 0-r30*r32;0+r30*r33;B-r31*r34;B+r31*r35
156: dsp "VALORES MINIMO Y MAXIMO DE bo";stp
157: flt 3;dsp r32,r33;stp
158: dsp "VALORES MINIMO Y MAXIMO DE b1";stp
159: dsp r34,r35;stp
160: 6*r0
161: cll `form` (11,7,8.2)
162: cll `psiz` (7,11,.5,.5)
163: ent "VALOR MINIMO EJE X",r20
164: ent "VALOR MAXIMO EJE X",r21
165: ent "VALOR MINIMO EJE Y",r22

```

```

166: ent "VALOR MAXIMO EJE Y",r23
167: ent "INCREMENTO EJE X",r24;r20-r24*r25;r21+r24*r26
168: ent "INCREMENTO EJE Y",r27;r22-r27*r28;r23+r27*r29
169: cll scl (r25,r26,r28,r29)
170: cll xaxis (r22,r24,r20,r21)
171: cll yaxis (r20,r27,r22,r23)
172: cll move (r20,r22)
173: r20#I;fmt e9.2,z
174: cll move (I,r22)
175: cll space (-5)
176: cll skip (1)
177: wrt r0,I;if (I+r24#I)<=r21;gto -3
178: r22#I;fmt e9.2,z
179: cll move (r20,I)
180: cll space (-9)
181: wrt r0,I;if (I+r27#I)<=r23;gto -2
182: r32#I
183:  $\zeta((1-r18(0-I)^2)/r19)$ #r36
184: cll plt (I,B+r36,46)
185: if (I+r24/20#I)<=r33;gto -2
186: r32#I
187:  $\zeta((1-r18(0-I)^2)/r19)$ #r36
188: cll plt (I,B-r36,46)
189: if (I+r24/20#I)<=r33;gto -2
190: cll plt (r33,B,46)
191: cll plt (0,B,42)
192: cll move (r20+2r24,r28)
193: wrt 6,"REGION DE CONFIANZA DE b0 y b1"
194: dsp "Variacion W[I]? gto7";stp
195: end
196: "dib":
197: 6#r0
198: cll form (11,7,8.2)
199: cll psiz (7,11,.5,.5)
200: ent "VALOR MINIMO EJE X",r20
201: ent "VALOR MAXIMO EJE X",r21
202: ent "VALOR MINIMO EJE Y",r22
203: ent "VALOR MAXIMO EJE Y",r23
204: ent "INCREMENTO EJE X",r24;r20-r24*r25;r21+r24*r26
205: ent "INCREMENTO EJE Y",r27;r22-r27*r28;r23+r27*r29
206: cll scl (r25,r26,r28,r29)
207: cll xaxis (0,r24,r20,r21)
208: cll yaxis (0,r27,r22,r23)
209: cll move (0,0)
210: r20#I;fmt e8.1,z
211: cll move (I,0)
212: cll space (-4)
213: cll skip (1)
214: wrt r0,I;if (I+r24#I)<=r21;gto -3
215: r22#I;fmt e8.1,z
216: cll move (0,I)
217: cll space (-9)
218: wrt r0,I;if (I+r27#I)<=r23;gto -2
219: ret
220: "move":
*26265

```

```

221: wtb r0,27,65,int((p1-X)U/64),int((p1-X)U),int((p2-Y)V/64),int((p2-Y)V)
222: ret
223: "plt":
224: wtb r0,27,65,int((p1-X)U/64),int((p1-X)U),int((p2-Y)V/64),int((p2-Y)V)
225: if p3=0;46#p3
226: if p3=46;wtb r0,27,82,0,0,0,6
227: wtb r0,p3;wtb r0,8
228: if p3=46;wtb r0,27,82,0,0,63,-6
229: ret
230: "psz":
231: pl#H;p2#W
232: wtb r0,27,79,int(p4*120/64),p4*120,int(p3*96/64),p3*96
233: ret
234: "scl":
235: 120W/(p2-p1)#U
236: 96H/(p4-p3)#V
237: pl#X;p3#Y
238: ret
239: "xaxis":
240: wtb r0,27,46,95,0,5,9
241: if p3=0 and p4=0;X#p3;X+120W/U#p4
242: if p2=0;p4-p3#p2
243: wtb r0,27,65,int((p3-X)U/64),int((p3-X)U),int((p1-Y)V/64),int((p1-Y)V)
244: p3#p5;wtb r0,43;wtb r0,8
245: wtb r0,27,114,int(p2U/64),int(p2U),0,0;wtb r0,43,8;jmp (p5+p2#p5)>=p4
246: ret
247: "yaxis":
248: wtb r0,27,46,124,0,3,0
249: if p3=0 and p4=0;Y#p3;Y+96H/V#p4
250: if p2=0;p4-p3#p2
251: wtb r0,27,65,int((p1-X)U/64),int((p1-X)U),int((p3-Y)V/64),int((p3-Y)V)
252: p3#p5;wtb r0,43;wtb r0,8
253: wtb r0,27,114,0,0,int(p2V/64),int(p2V);wtb r0,43,8;jmp (p5+p2#p5)>=p4
254: ret
255: "space":
256: if p1<0;gto +2
257: wtb r0,32;jmp 2((p1-l#p1)=0)
258: wtb r0,8;jmp (p1+l#p1)=0
259: ret
260: "skip":
261: if p1<0;gto +2
262: wtb r0,10;jmp 2((p1-l#p1)=0)
263: wtb r0,27,10;jmp (p1+l#p1)=0
264: ret
265: "form":
266: wtb r0,27,77
267: wtb r0,27,84
268: if p1=0;13.2#p1;11#p2#p3
269: wtb r0,27,87,int(120*p1/64),120*p1
270: wtb r0,27,76,int(96*p2/64),96*p2
271: wtb r0,27,70,int(96*p3/64),96*p3
272: ret

```

*22017

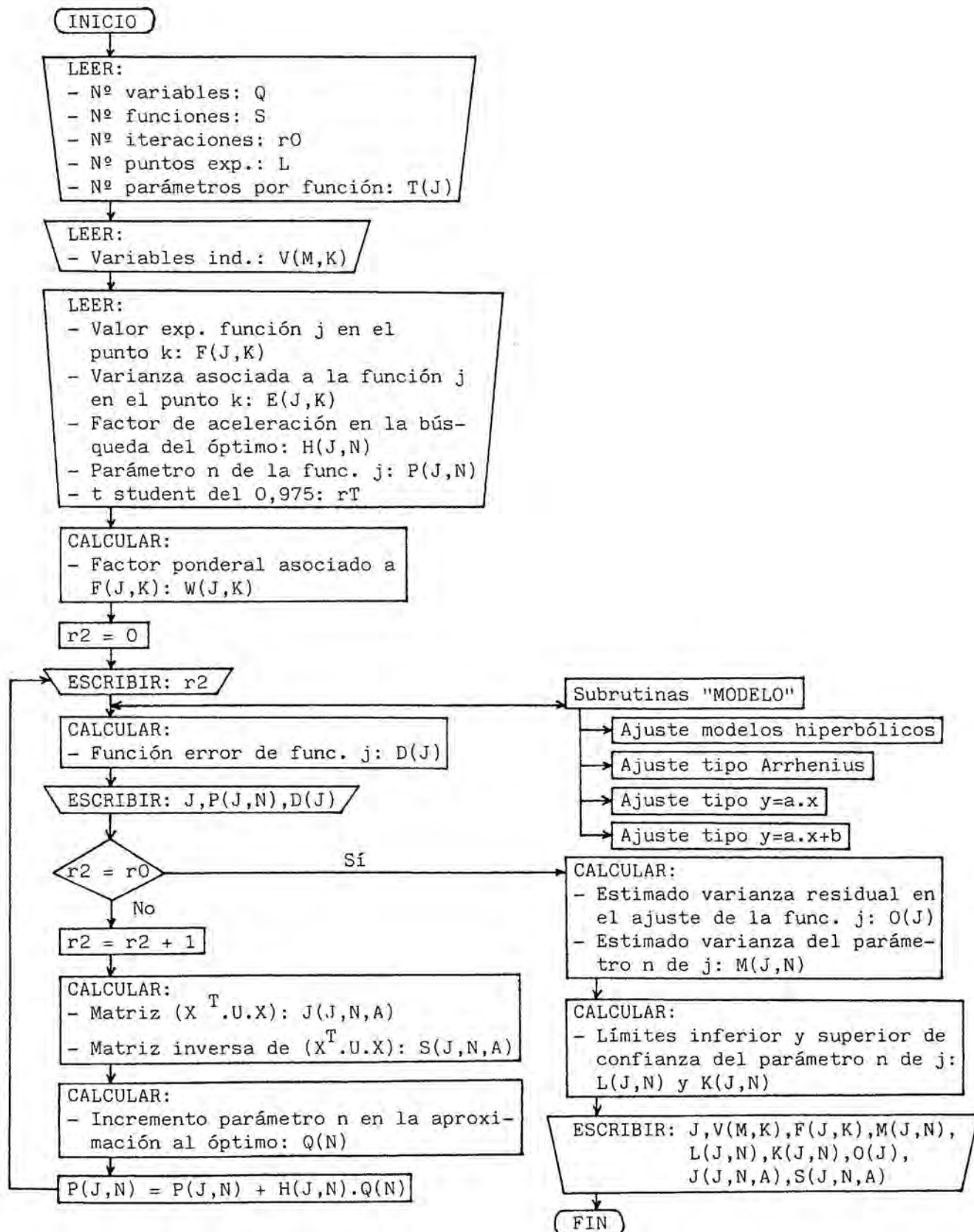
8.6.2. DIAMOL: Ajustes por el método de Gauss-Seidel.

El programa DIAMOL, dotado de las correspondientes subrutinas para cada caso particular, permite el ajuste de modelos lineales y no lineales por el método de Gauss-Seidel (Himmelblau, D.M., 1970).

La aplicación del método de Gauss-Seidel al ajuste de modelos cinéticos, mediante este programa, ha sido ya ampliamente desarrollada en otros trabajos realizados en este Departamento (Cervera, S., 1978; Simarro, R., 1982), por lo que, aquí, no se va a hacer más hincapié en el mismo.

A continuación, se muestran el ordinograma y el listado correspondientes.

Ordinograma del programa DIAMOL:



Listado del programa DIAMOL:

```

0: dsp "DIAMOL 8";stp
1: ent "No de variables",Q
2: ent "No de funciones",S
3: ent "No de iteraciones",r0
4: ent "No de puntos experimentales",L
5: dim T[S]
6: for J=1 to S;ent "No parametros por funcion",T[J];next J
7: dim A$[9],B$[7],C$[21],D$[14],E$[9],F$[10]
8: dim G$[11],H$[30],I$[44],J$[27],K$[29],L$[31]
9: dim M$[22],N$[10],O$[11]
10: "ITERACION" A$;"FUNCION" B$;"PARAMETROS AJUSTADOS:" C$
11: "FUNCION ERROR:" D$;"VARIABLES" E$;"(EXPERIM.)" F$
12: "(CALCULADA)" G$;"ESTIMADOS VARIANZA PARAMETROS:" H$
13: "LIMITES DE CONFIANZA: (INFERIOR) (SUPERIOR)" I$
14: "ESTIMADO VARIANZA RESIDUAL:" J$
15: "MATRIZ (YT.U.Y) DE LA FUNCION" K$
16: "MATRIZ (YT.U.Y)-1 DE LA FUNCION" L$
17: "-----" M$;"-----" N$;"-----" O$
18: max(T[*]) r1
19: dim A[r1,L],B[L],C[S,L],D[S],E[S,L],F[S,L],G[L,r1],H[S,r1],I[r1,r1]
20: dim K[S,r1],L[S,r1],M[S,r1],N[S,r1,r1],O[S],P[S,r1],Q[r1],R[r1]
21: dim U[L,L],V[5,L],X[r1,r1],Y[S,r1,L],Z[r1,L],W[S,L]
22: dim J[S,r1,r1],S[S,r1,r1]
23: for M=1 to Q
24: for K=1 to L
25: ent V[M,K]
26: next K
27: next M
28: for J=1 to S
29: for K=1 to L
30: ent F[J,K],E[J,K]
31: next K
32: next J
33: for J=1 to S
34: for N=1 to T[J]
35: ent H[J,N],P[J,N]
36: next N
37: 10+J T
38: ent rT
39: next J
40: for J=1 to S
41: for K=1 to L
42: 1/E[J,K] W[J,K]
43: next K
44: next J
45: 0 r2;0 r3
46: "A":gsb "MODELO"
47: if r2<r0;gto +22
48: 0 r2;r3+1 r3
49: fmt ,5x,c9,lx,f3.0,/
50: wrt 6,A$,r3
*23042

```

```

51: for J=1 to S
52: 0"D[J]
53: for K=1 to L
54: D[J]+W[J,K](F[J,K]-C[J,K])^2"D[J]
55: next K
56: fmt ,10x,c7,1x,f1.0,/,15x,c21
57: wrt 6,B$,J,C$
58: fmt ,36x,e11.4
59: for N=1 to T[J]
60: wrt 6,P[J,N]
61: next N
62: fmt ,/,15x,c14
63: wrt 6,D$
64: fmt ,29x,e11.4
65: wrt 6,D[J]
66: next J
67: if r3<r0;gto +3
68: gto "B"
69: r2+1"r2
70: for J=1 to S
71: for K=1 to L
72: F[J,K]-C[J,K]"B[K]
73: for N=1 to T[J]
74: Y[J,N,K]"G[K,N]
75: next N
76: for M=1 to L
77: if K-M=0;gto +2
78: gto +2
79: W[J,K]"U[K,M];gto +2
80: 0"U[K,M]
81: next M
82: next K
83: trn G"Z
84: mat ZU"A
85: mat AG'X
86: inv X"I
87: mat AB"R
88: mat IR"Q
89: for N=1 to T[J]
90: I[N,N]"N[J,N,N]
91: P[J,N]+H[J,N]Q[N]"P[J,N]
92: for A=1 to T[J];X[N,A]"J[J,N,A];I[N,A]"S[J,N,A]
93: next A;next N
94: next J
95: gto "A"
96: "B":gto +1
97: for J=1 to S
98: l0+J"T
99: D[J]/(L-T[J])"O[J]
100: for N=1 to T[J]
*3863

```

```

101: O[J]N[J,N,N]"M[J,N]
102: P[J,N]-rTçM[J,N]"L[J,N]
103: P[J,N]+rTçM[J,N]"K[J,N]
104: next N
105: next J
106: for J=1 to S
107: fmt ,3/,5x,c9,33x,c7,2x,fl.0
108: wrt 6,E$,B$,J
109: fmt ,41x,c22
110: wrt 6,M$
111: fmt ,41x,c10,1x,c11
112: wrt 6,F$,G$
113: fmt ,5x,c10,26x,c10,1x,c11,/
114: wrt 6,N$,N$,O$
115: for K=1 to L
116: fmt ,4x,ell.4,1x,ell.4,13x,ell.4,1x,ell.4
117: wrt 6,V[1,K],V.[2,K],F[J,K],C[J,K]
118: next K
119: fmt ,3/,5x,c30
120: wrt 6,H$
121: for N=1 to T[J]
122: fmt ,35x,ell.4
123: wrt 6,M[J,N]
124: next N
125: fmt ,/,5x,c44
126: wrt 6,I$
127: for N=1 to T[J]
128: fmt ,26x,ell.4,1x,ell.4
129: wrt 6,L[J,N],K[J,N]
130: next N
131: fmt ,/,5x,c27
132: wrt 6,J$
133: fmt ,32x,ell.4
134: wrt 6,O[J]
135: next J
136: fmt 3/;wrt 6
137: for J=1 to S
138: fmt 5x,c29,3x,fl.0,2/;wrt 6,K$,J
139: for A=1 to T[J];for N=1 to T[J]
140: fmt 10x,el2.5;wrt 6,J[J,N,A]
141: next N
142: fmt /;wrt 6
143: next A
144: fmt 3/;wrt 6
145: fmt 5x,c31,3x,fl.0,2/;wrt 6,L$,J
146: for A=1 to T[J];for N=1 to T[J]
147: fmt 10x,el2.5;wrt 6,S[J,N,A]
148: next N
149: fmt /;wrt 6
150: next A
151: fmt 3/;wrt 6
152: next J
153: stp
*20011

```

Subrutina para el ajuste de modelos del tipo Arrhenius:

```
0: "MODELO":gto +1
1: if r2=0;gto +2
2: gto +8
3: ent "Temperatura media",r7
4: for J=1 to S
5: P[J,1]exp(-(P[J,2]/r7))"P[J,1]
6: next J
7: for K=1 to L
8: V[1,K]r7/(r7-V[1,K])"V[1,K]
9: next K
10: for K=1 to L
11: for J=1 to S
12: P[J,1]exp(-P[J,2]/V[1,K])"C[J,K]
13: C[J,K]/P[J,1]"Y[J,1,K]
14: -C[J,K]/V[1,K]"Y[J,2,K]
15: next J
16: next K
17: if r0=r2;gto +2
18: gto +4
19: for K=1 to L
20: r7V[1,K]/(r7+V[1,K])"V[1,K]
21: next K
22: ret
*18756
```

Nota: La variable r7 refiere a una temperatura intermedia del intervalo de trabajo.

Subrutina para el ajuste de modelos del tipo $y = a.x$:

```
0: "MODELO":gto +1
1: for K=1 to L
2: P[1,1]*V[1,K]^C[1,K]
3: V[1,K]^Y[1,1,K]
4: next K
5: ret
6: end
*5292
```

Subrutina para el ajuste de modelos del tipo $y = a.x + b$:

```
0: "MODELO":g to +1
1: for K=1 to L
2: P[1,1]+P[1,2]*V[1,K]"C[1,K]
3: l"Y[1,1,K]
4: V[1,K]"Y[1,2,K]
5: next K
6: ret
7: end
*22116
```

Subrutina para el ajuste de modelos hiperbólicos:

```
0: "MODELO":g to +1
1: for K=1 to L
2: 1+P[1,2]*V[1,K]+P[1,3]*V[1,K]*V[2,K]"r99
3: P[1,1]*V[2,K]*V[1,K]^2/r99^2"C[1,K]
4: V[2,K]*V[1,K]^2/r99^2"Y[1,1,K]
5: -2*P[1,1]*V[2,K]*V[1,K]^3*r99/r99^4"Y[1,2,K]
6: Y[1,2,K]*V[2,K]"Y[1,3,K]
7: 1+P[2,2]*V[1,K]+P[2,3]*V[1,K]*V[2,K]"r98
8: P[2,1]*V[2,K]*V[1,K]^2/r98"C[2,K]
9: V[2,K]*V[1,K]^2/r98"Y[2,1,K]
10: -P[2,1]*V[2,K]*V[1,K]^3/r98^2"Y[2,2,K]
11: Y[2,2,K]*V[2,K]"Y[2,3,K]
12: next K
13: ret
14: end
*15062
```

8.6.3. REGICON: Cálculo de las regiones de confianza.

Para estimar los contornos de las regiones de confianza de los parámetros de un determinado modelo, se han elegido los criterios desarrollados por D.M. Himmelblau (1970).

El programa REGICON plasma la aplicación de estos criterios y ha sido ya ampliamente comentado en otros trabajos realizados en este Departamento (Cervera, S., 1978; Simarro, S., 1982).

Así mismo, su listado hace indicación del significado de cada variable y permite el seguimiento de la estructura del programa, por lo cual no es necesario explicitar su ordinograma.

A continuación se ofrece el listado correspondiente.

Listado del programa REGICON:

```

0: dim A[2,2],E[2]
1: wrt 6,"Calculo de la region de confianza de los parametros de un modelo"
2: wrt 6,"bidimensional, o de las secciones bidimensionales de un modelo"
3: wrt 6,"polidimensional, de acuerdo con la expresion 6.4-5 de HIMMELBLAU"
4: wrt 6,"D.M., 1970."
5: wrt 6,"Se denota como:"
6: wrt 6,"b1 y b2, a los par. est. del vector[beta-b] en el modelo bidimen-"
7: wrt 6,"sional, o a los correspondientes a la seccion que se considere"
8: wrt 6,"del modelo polidimensional."
9: wrt 6,"a11,a12,a21,a22, a los terminos de la matriz [X*WX] en el ... "
10: wrt 6," ... polidimensional"
11: wrt 6,"c al segundo miembro de la ecuacion 6.4-5"
12: wtb 6,10
13: wrt 6,"Los valores de entrada son los arriba especificados"
14: wtb 6,10
15: ent A[1,1],A[1,2],A[2,1],A[2,2],B[1],B[2],C,N
16: 0#r21#r22
17: sfg 1;gto +2
18: cfg 1
19: -4A[1,1]*C/((A[1,2]+A[2,1])^2-4A[1,1]*A[2,2])#A;gto +1
20: çA#r3;-çA#r4;r3-r4#I
21: r4+B[2]-I/2#r24;r24+2I#r23
22: I/N#I
23: for J=0 to N
24: r4+I*J#P
25: (P*(A[1,2]+A[2,1]))^2-4*A[1,1]*(P^2*A[2,2]-C)#D;if D<0;0#D;wtb 6,7
26: (-P*(A[1,2]+A[2,1])+çD)/2A[1,1]#r1;r1+B[1]#Q
27: (-P*(A[1,2]+A[2,1])-çD)/2A[1,1]#r2;r2+B[1]#R
28: max(r21,Q)#r21;min(r22,Q)#r22
29: max(r21,R)#r21;min(r22,R)#r22
30: P+B[2]#P
31: fmt 1,20x,3e15.3,1/
32: if flg1=0;gto 37
33: if flg2=1;gto +2
34: wrt 6.1,P,Q,R
35: next J
36: if flg1=1;gto 18
37: 6#r0
38: if J#0;gto 60
39: wtb 6,10,10,10,10,10,10
40: (r21-r22)/4#r30
41: (r21-r22)/2#r40
42: r21+r40#r21
43: r22-r40#r22
44: cll #form#(12,6,9)
45: cll #psiz#(6,9,.5,.5)
46: cll #scl#(r24,r23,r22,r21)
47: cll #xaxis#(0,I*N/4,r24,r23)
48: cll #yaxis#(0,r30,r22,r21)
49: r24#L;fmt 1,f2.0,z
50: cll #move#(L,0)
*3725

```

```

51: cll #space#(-5)
52: cll #skip#(1)
53: fmt 3,e10.2
54: wrt 6.3,L;if (L+I*N/2#L)<=r23;gto -4
55: r22#L
56: cll #move#(0,L)
57: cll #space#(-11)
58: fmt 2,e10.2
59: wrt 6.2,L;if (L+2r30#L)<r21;gto -3
60: cll #move#(0,0)
61: cll #plt#(P,Q,46)
62: cll #plt#(P,R,46)
63: next J
64: cll #move#(r23+I*N/8,0)
65: wrt 6,"Beta 2"
66: cll #move#(0,r21+r30/6)
67: cll #space#(2)
68: wrt 6,"Beta 1"
69: wtb 6,27,69;cfg 1
70: end
71: "move":
72: wtb r0,27,65,int((p1-X)U/64),int((p1-X)U),int((p2-Y)V/64),int((p2-Y)V)
73: ret
74: "plt":
75: wtb r0,27,65,int((p1-X)U/64),int((p1-X)U),int((p2-Y)V/64),int((p2-Y)V)
76: if p3=0;46#p3
77: if p3=46;wtb r0,27,82,0,0,0,6
78: wtb r0,p3;wtb r0,8
79: if p3=46;wtb r0,27,82,0,0,63,-6
80: ret
81: "psiz":
82: p1#H;p2#W
83: wtb r0,27,79,int(p4*120/64),p4*120,int(p3*96/64),p3*96
84: ret
85: "scl":
86: 120W/(p2-p1)#U
87: 96H/(p4-p3)#V
88: p1#X;p3#Y
89: ret
90: "xaxis":
91: wtb r0,27,46,95,0,5,9
92: if p3=0 and p4=0;X#p3;X+120W/U#p4
93: if p2=0;p4-p3#p2
94: wtb r0,27,65,int((p3-X)U/64),int((p3-X)U),int((p1-Y)V/64),int((p1-Y)V)
95: p3#p5;wtb r0,43;wtb r0,8
96: wtb r0,27,114,int(p2U/64),int(p2U),0,0;wtb r0,43,8;jmp (p5+p2#p5)>=p4
97: ret
98: "yaxis":
99: wtb r0,27,46,124,0,3,0
100: if p3=0 and p4=0;Y#p3;Y+96H/V#p4
*28897

```

```

101: if p2=0;p4-p3#p2
102: wtb r0,27,65,int((p1-X)U/64),int((p1-X)U),int((p3-Y)V/64),int((p3-Y)V)
103: p3#p5;wtb r0,43;wtb r0,8
104: wtb r0,27,114,0,0,int(p2V/64),int(p2V);wtb r0,43,8;jmp (p5+p2#p5)>=p4
105: ret
106: "space":
107: if p1<0;gto +2
108: wtb r0,32;jmp 2((p1-l#p1)=0)
109: wtb r0,8;jmp (p1+l#p1)=0
110: ret
111: "skip":
112: if p1<0;gto +2
113: wtb r0,10;jmp 2((p1-l#p1)=0)
114: wtb r0,27,10;jmp (p1+l#p1)=0
115: ret
116: "form":
117: wtb r0,27,77
118: wtb r0,27,84
119: if p1=0;13.2#p1;11#p2#p3
120: wtb r0,27,87,int(120*p1/64),120*p1
121: wtb r0,27,76,int(96*p2/64),96*p2
122: wtb r0,27,70,int(96*p3/64),96*p3
123: ret
124: "space":
125: if p1<0;gto +2
126: wtb r0,32;jmp 2((p1-l#p1)=0)
127: wtb r0,8;jmp (p1+l#p1)=0
128: ret
129: "skip":
130: if p1<0;gto +2
131: wtb r0,10;jmp 2((p1-l#p1)=0)
132: wtb r0,27,10;jmp (p1+l#p1)=0
133: ret
134: "form":
135: wtb r0,27,77
136: wtb r0,27,84
137: if p1=0;13.2#p1;11#p2#p3
138: wtb r0,27,87,int(120*p1/64),120*p1
139: wtb r0,27,76,int(96*p2/64),96*p2
140: wtb r0,27,70,int(96*p3/64),96*p3
141: ret
*28158

```

8.6.4. Simulación de modelos hiperbólicos.

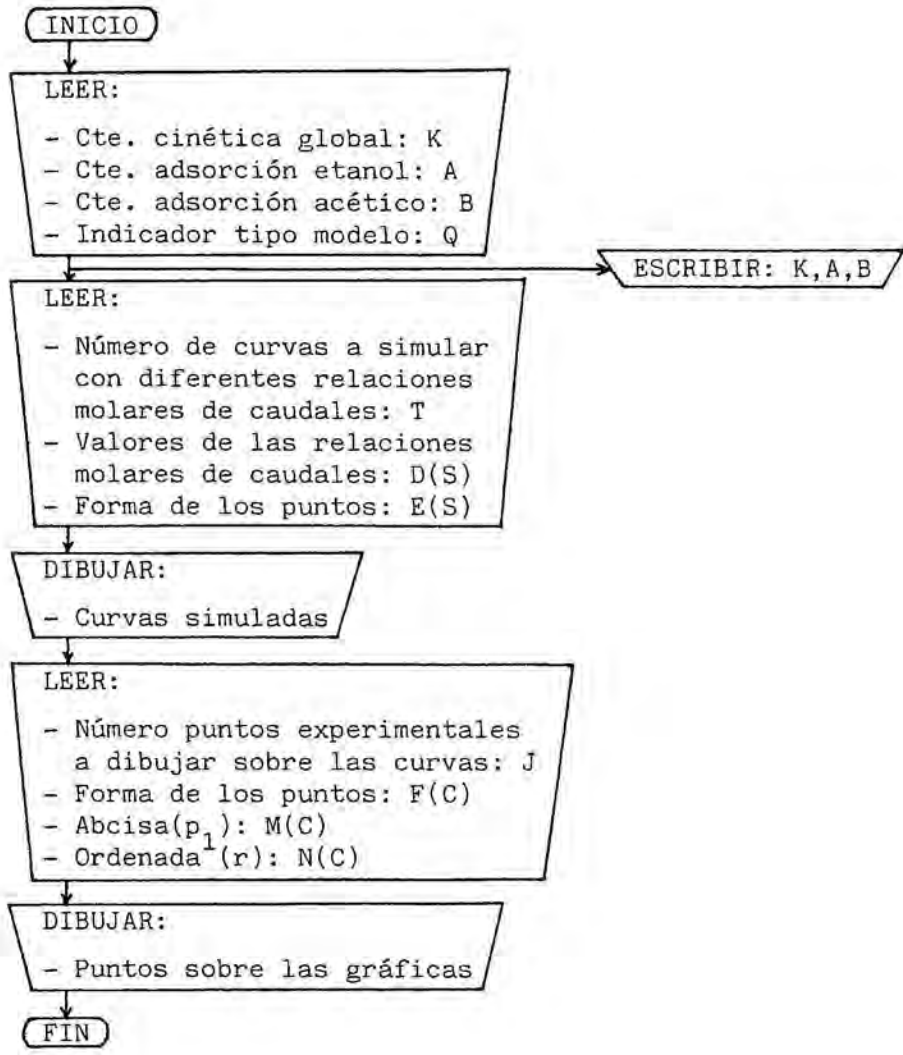
El programa desarrollado permite simular las curvas de velocidad de reacción frente a la presión parcial de uno de los reactantes para modelos cinéticos del tipo L-H-H-W.

Concretamente, aquí se desarrollan los casos en los que la etapa controlante de la velocidad global de reacción es la reacción en la superficie mediante un mecanismo de un solo centro o de doble centro, para una reacción del tipo $A+B \rightleftharpoons M+N$.

Este programa permite también representar los puntos experimentales sobre las curvas simuladas para su comparación visual directa.

A continuación, se dan el ordinograma y el listado correspondientes.

Ordinograma del programa de simulación de modelos hiperbólicos:



Listado del programa de simulación de modelos hiperbólicos:

```

0: fmt 5x,"SIMULACION MODELOS HIPERBOLICOS";wrt 6
1: ent K,A,B,Q
2: fmt 5x,"k' =",x,e9.3;wrt 6,K
3: fmt 5x,"KA =",x,e9.3;wrt 6,A
4: fmt 5x,"KB =",x,e9.3,;/;wrt 6,B
5: cll 'dib'
6: ent T;dim D[T],E[T]
7: for S=1 to T;ent D[S],E[S]
8: 0"P
9: if P<300;P+1"P
10: if Q=1;K*P^2*D[S]/(1+A*P+B*P*D[S])"R
11: if Q=2;K*P^2*D[S]/(1+A*P+B*P*D[S])^2"R
12: if R>300;gto 15
13: cll 'plt'(P,R,E[S])
14: if P<300;gto 9
15: if P=300;gto +1
16: if S=T;gto +2
17: next S
18: ent J;dim F[J],M[J],N[J]
19: for C=1 to J;ent F[C],M[C],N[C]
20: cll 'plt'(M[C],N[C],F[C])
21: next C
22: end
23: "dib":
24: 6"r0
25: cll 'form'(11,7,8.2)
26: cll 'psiz'(7,11,.5,.5)
27: ent "VALOR MINIMO EJE X",r20
28: ent "VALOR MAXIMO EJE X",r21
29: ent "VALOR MINIMO EJE Y",r22
30: ent "VALOR MAXIMO EJE Y",r23
31: ent "INCREMENTO EJE X",r24;r20-r24"r25;r21+r24"r26
32: ent "INCREMENTO EJE Y",r27;r22-r27"r28;r23+r27"r29
33: cll 'scl'(r25,r26,r28,r29)
34: cll 'xaxis'(r22,r24,r20,r21)
35: cll 'yaxis'(r20,r27,r22,r23)
36: cll 'move'(0,0)
37: r20"I;fmt e8.1,z
38: cll 'move'(I,r22)
39: cll 'space'(-4)
40: cll 'skip'(1)
41: wrt r0,I;if (I+r24" I)<=r21;gto -3
42: r22"I;fmt e8.1,z
43: cll 'move'(r20,I)
44: cll 'space'(-9)
45: wrt r0,I;if (I+r27" I)<=r23;gto -2
46: ret
47: "move":
48: wtb r0,27,65,int((p1-X)U/64),int((p1-X)U),int((p2-Y)V/64),int((p2-Y)V)
49: ret
50: "plt":
*26793

```

```

51: wtb r0,27,65,int((p1-X)U/64),int((p1-X)U),int((p2-Y)V/64),int((p2-Y)V)
52: if p3=0;E[S]"p3
53: if p3=E[S];wtb r0,27,82,0,0,0,6
54: wtb r0,p3;wtb r0,8
55: if p3=E[S];wtb r0,27,82,0,0,63,-6
56: ret
57: "psiz":
58: p1"H;p2"W
59: wtb r0,27,79,int(p4*120/64),p4*120,int(p3*96/64),p3*96
60: ret
61: "scl ":
62: 120W/(p2-p1)"U
63: 96H/(p4-p3)"V
64: p1"X;p3"Y
65: ret
66: "xaxis":
67: wtb r0,27,46,95,0,5,9
68: if p3=0 and p4=0;X"p3;X+120W/U"p4
69: if p2=0;p4-p3"p2
70: wtb r0,27,65,int((p3-X)U/64),int((p3-X)U),int((p1-Y)V/64),int((p1-Y)V)
71: p3"p5;wtb r0,43;wtb r0,8
72: wtb r0,27,114,int(p2U/64),int(p2U),0,0;wtb r0,43,8;jmp (p5+p2"p5)>=p4
73: ret
74: "yaxis":
75: wtb r0,27,46,124,0,3,0
76: if p3=0 and p4=0;Y"p3;Y+96H/V"p4
77: if p2=0;p4-p3"p2
78: wtb r0,27,65,int((p1-X)U/64),int((p1-X)U),int((p3-Y)V/64),int((p3-Y)V)
79: p3"p5;wtb r0,43;wtb r0,8
80: wtb r0,27,114,0,0,int(p2V/64),int(p2V);wtb r0,43,8;jmp (p5+p2"p5)>=p4
81: ret
82: "space":
83: if p1<0;gto +2
84: wtb r0,32;jmp 2((p1-l"p1)=0)
85: wtb r0,8;jmp (p1+l"p1)=0
86: ret
87: "skip":
88: if p1<0;gto +2
89: wtb r0,10;jmp 2((p1-l"p1)=0)
90: wtb r0,27,10;jmp (p1+l"p1)=0
91: ret
92: "form":
93: wtb r0,27,77
94: wtb r0,27,84
95: if p1=0;l3.2"p1;l1"p2"p3
96: wtb r0,27,87,int(120*p1/64),120*p1
97: wtb r0,27,76,int(96*p2/64),96*p2
98: wtb r0,27,70,int(96*p3/64),96*p3
99: ret
*21644

```

NOTACION

Las dimensiones de las magnitudes se denotan como:

M - Masa, L - Longitud, T - Tiempo, θ - Temperatura.

A	Factor de frecuencia ($\text{mol}\cdot\text{eq}^{-1}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{T}$ ó $\text{mol}\cdot\text{eq}^{-1}\cdot\text{M}^{-2}\cdot\text{L}^2\cdot\text{T}^3$).
A'	Factor de frecuencia obtenido en el ajuste por Gauss-Seidel, utilizando una temperatura media ($\text{mol}\cdot\text{eq}^{-1}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{T}$ ó $\text{mol}\cdot\text{eq}^{-1}\cdot\text{M}^{-2}\cdot\text{L}^2\cdot\text{T}^3$).
A_i	Area de respuesta cromatográfica del compuesto i.
a	Pendiente en un modelo lineal.
b	Ordenada en el origen en un modelo lineal.
\bar{c}	Concentración de centros activos (mol/M).
DVB	Divinilbenceno
D_p	Diámetro de partícula (L).
E	Energía de activación ($\text{M}\cdot\text{L}^2\cdot\text{T}^{-2}/\text{mol}$).
E'	E/R (θ).
F	Distribución de la razón de varianzas.
f	Factor adimensional que relaciona la presión en un punto cualquiera del reactor con la presión a la entrada y la conversión.
h	Altura de lecho (L).
Δh	Lectura manométrica (L)
K	Constante de equilibrio para la reacción en estudio.
K_d	Constante de equilibrio para la reacción de dimerización del ácido acético ($\text{M}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{T}^2$).
K_i	Constante de adsorción del compuesto i ($\text{M}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{T}^2$).
k	Constante cinética global en el modelo del tipo $r=k\cdot p_1\cdot p_2$ ($\text{mol}\cdot\text{eq}^{-1}\cdot\text{M}^{-2}\cdot\text{L}^2\cdot\text{T}^3$).
k	Constante cinética global en el modelo hiperbólico.

k	Constante de Boltzmann ($M.L^2.T^{-2}.\theta^{-1}$).
k_i	Constante cinética de reacción directa referida al compuesto i .
k'	Constante cinética global en el modelo del tipo $r=k'.p_1$ ($mol.eq^{-1}.M^{-1}.L.T$).
k''	Constante cinética global en el modelo hiperbólico simplificado.
L	Longitud recorrida por el émbolo de la jeringa (L).
L-H-H-W	Modelos de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson.
M_i	Peso molecular del compuesto i (M/mol).
m	Masa de catalizador o de inerte (M).
n_i	Número de moles del compuesto i (mol).
P	Presión total ($M.L^{-1}.T^{-2}$).
P'	Pendiente de la recta obtenida al ajustar las relaciones de áreas cromatográficas frente a los volúmenes eluidos.
P''	Pendiente de la recta obtenida al ajustar las relaciones de áreas cromatográficas frente a las relaciones molares.
p_i	Presión parcial del compuesto i ($M.L^{-1}.T^{-2}$).
Q	Equivalentes ácidos de catalizador (eq).
Q'	Peso de catalizador (M).
q_i	Caudal volumétrico del compuesto i ($L^3.T^{-1}$).
R	Constante de los gases ($M.L^2.T^{-2}.mol^{-1}.\theta^{-1}$).
Re	Número de Reynolds.
r	Velocidad de reacción referida a equivalentes de catalizador ($mol.eq^{-1}.T^{-1}$).
r'	Velocidad de reacción referida a peso de catalizador ($mol.M^{-1}.T^{-1}$).
S	Sección de paso del reactor (L^2).
T	Temperatura (θ).

T_a	Temperatura indicada por el aparato medidor (θ).
T_m	Temperatura media en el ajuste de la expresión de Arrhenius por el método de Gauss-Seidel (θ).
t	t de student.
t	Tiempo (T).
t_e	Tiempo de estancia de la resina en el reactor (T).
V	Volumen de reactante inyectado (L^3).
V_e	Volumen eluido (L^3).
w	Caudal molar total ($\text{mol}\cdot\text{T}^{-1}$).
w_i	Caudal molar referido al compuesto i ($\text{mol}\cdot\text{T}^{-1}$).
X_i	Conversión fraccional referida al compuesto i .
x	Variable independiente en los modelos lineales.
x_i	Fracción molar del compuesto i .
Y	Parámetro utilizado en el cálculo integral para el modelo sencillo de segundo orden, según la ec. 5.2.1-7 ($M^2\cdot L^{-2}\cdot T^{-4}$).
Y'	Parámetro utilizado en el cálculo integral para el modelo sencillo de primer orden, según la ec. 5.2.3-4 ($M\cdot L^{-1}\cdot T^{-2}$).
y	Variable dependiente en los modelos lineales.

Subíndices:

1	Etanol.
2	Acido acético monómero.
3	Acido acético dímero.
4	Acetato de etilo.
5	Agua.
6	Nitrógeno.
C	Cuarzo.
E	Entrada.

I	Refiere al límite inferior.
i	Componente i.
j	Componente j.
M	Refiere al límite superior.
m	Valor medio.
p.o.	Punto situado a la salida del medidor de orificio.
R	Resina.
S	Salida.
T	Subíndice que indica que el ácido acético se considera todo como monómero.

Símbolos griegos:

α	Nivel de significación = 1-Coeficiente de confianza.
ϵ	Energía máxima de atracción entre dos moléculas ($M.L^2.T^{-2}$).
ϵ_n	Error probable del parámetro n
μ_i	Viscosidad del compuesto i ($M.L^{-1}.T^{-1}$).
ρ_i	Densidad del compuesto i ($M.L^{-3}$).
σ	Diámetro de colisión (L).
σ_n	Límite de confianza del parámetro n.
Φ_{ij}	Parámetro adimensional utilizado en el cálculo de la viscosidad de mezclas.
Ω_μ	Integral de colisión para viscosidades.

BIBLIOGRAFIA

- ADAMS, B.A. (1935), *J. Soc. Chem. Ind.*, 54, 1-6T
 Agency of Industrial Sciences and Technology (1983), *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58.144.347*
 ALBEROLA, A. (1972), *An. Quim.*, 68, 1399
 AMUNDSON, N.R. (1959), PB Rept. 136776
 ANDRIANOVA, T.I. (1960), *Kinetika i Kataliz*, 1, 440
 ANDRIANOVA, T.I. (1962), *Kataliticheskie Reaktsii v Zhidkoi Faze*, Akad. Nauk Kaz. SSR, Kazakhsk. Gos. Univ., Kazakhsk. Resp. Pravlenie Mendeleevskogo Obshchestva, Tr. Vses. Konf. Alma-Ata, 428
 ANDRIANOVA, T.I. (1964), *Kinetika i Kataliz*, 5, 724
 ANDRIANOVA, T.I. (1964b), *Kinetika i Kataliz*, 5, 927
 Anon. (UK) (1984), *Res. Discl.*, 237, 10
 AUSTIN, G.T. (1984), "Shreve's Chemical Process Industries", 5^a ed., New York, McGraw-Hill
 BALLANTINE, J.A. (1984), *J. Mol. Catal.*, 26(1), 57
 BALLESTEROS, A. (1967), *An. Quim.*, 63, 179
 Bayer (1975), Report OC/I 20333 esp
 Bayer (1984), Report OC/I 20392 e
 BERANEK, L. (1977), *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 16(1), 1
 BERANEK, L. (1979), *Acta Polym.*, 30(12), 744
 BHAGADE, S.S. (1977), *Chem. Petro-Chem. J.*, 8(1), 21
 BHAGADE, S.S. (1977b), *Chem. Petro-Chem. J.*, 8(5), 9
 BHAGADE, S.S. (1977c), *Chem. Petro-Chem. J.*, 8(12), 15
 BHAGADE, S.S. (1978), *Chem. Petro-Chem. J.*, 9(7), 3
 BHAGADE, S.S. (1980), *Chem. Petro-Chem. J.*, 11(7), 23
 BHAGADE, S.S. (1981), *Chem. Petro-Chem. J.*, 12(6), 21, 22A, 22C, 22D, 23
 BIEDRZYCKA, Z. (1978), *Przem. Chem.*, 57(12), 633
 BIRD, R.B. (1973), "Fenómenos de Transporte", Barcelona, Reverté
 BOGOCZEK, R. (1978), *Przem. Chem.*, 57(2), 51
 BP Chemicals Ltd. (1980), *Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80 38.399*
 BRACA, G. (1982), *J. Mol. Catal.*, 17(2-3), 323
 BRACA, G. (1982b), *Eur. Pat. Appl. EP 63.105*
 BRACA, G. (1984), *C₁ Mol. Chem.*, 1(1), 9
 BRACA, G. (1984b), *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 23(3), 409
 BROWN, B. (1951), M.S. Thesis, University of Washington
 BRUN, M. (1982), *Makromol. Chem.*, 183, 1523
 BUCKLEY, R.A. (1951), *Chem. Eng. Progress*, 47, 243
 CARLYLE, R.M. (1982), *Chem. Ind. (London)*, (16), 561
 CERVERA, S. (1978), Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona
 CLAYTON, R.C. (1974), *Rep. Prog. Appl. Chem.*, 59, 253
 COSTA, J., CERVERA, S. y GIMENEZ, J. (1984), *Afinidad*, 41, 323
 CHASHCHIN, A.M. (1963), *Sb. Tr. Tsentr. Nauchn.-Issled. i Proektn. Inst. Lesokhim. Prom.*, (15), 30
 CHASHCHIN, A.M. (1966), *Sb. Tr. Tsentr. Nauchn.-Issled. i Proektn. Inst. Lesokhim. Prom.*, (17), 55
 CHIODI, F.A. (1961), *Rev. Fac. Ing. Quim., Univ. Nacl. Litoral, Santa Fe, Arg.*, 30, 61
 Chisso Corp. (1983), *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58 38.233*
 DELMAS, M. (1982), *J. Mol. Catal.*, 17(1), 35
 DELMAS, M. (1982b), *J. Mol. Catal.*, 17(1), 51
 DETTMER, M. (1983), *Chem.-Ing.-Tech.*, 55(2), 146
 DIEMER, R.B.Jr. (1982), *J. Catal.*, 74(2), 373
 DOMBEK, B.D. (1982), *Eur. Pat. Appl. EP 64.287*
 DOOLEY, K.M. (1982), *J. Catal.*, 74(2), 361

- DRENT, E. (1983), Eur. Pat. Appl. EP 72.055
 DRENT, E. (1983b), Eur. Pat. Appl. EP 75.335
 DRENT, E. (1983c), Eur. Pat. Appl. EP 75.337
 DRENT, E. (1983d), Eur. Pat. Appl. EP 83.121
 ESSEX, H. (1932), J. Am. Chem. Soc., 54, 1290
 FEDOROV, V.A. (1979), Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 52(5), 1042
 FEIQUE (Federación empresarial de la industria química española) (1984), Madrid
 FROLICH, K. (1930), J. Am. Chem. Soc., 52, 1565
 FROMENT, G.F. (1979), "Chemical Reactor. Analysis and Design", New York, John Wiley & Sons
 GALLANT, R.W. (1968), "Physical properties of hydrocarbons", Houston, Gulf Publishing Company
 GARCIA de la BANDA, J.F. (1963), An. Quim., 59, 13
 GATES, B.C. (1972), J. Catal., 24, 320
 GATES, B.C. (1973), J. Catal., 31, 27
 GRANBERG, N.A. (1951), M.S. Thesis, University of Washington
 GREGORY, R. (1983), Clay Miner., 18(4), 431
 HAWES, R.W. (1968), AIChE J., 14(4), 606
 HAWTHORNE, R.D. (1949), B.S. Thesis, University of Washington
 HELFFERICH, F. (1954), J. Am. Chem. Soc., 76, 5567
 HELFFERICH, F. (1962), "Ion exchange", New York, McGraw-Hill
 HELFFERICH, F. (1977), Ullmanns Encykl. Tech. Chem., 4^a ed., Vol. 13, pág. 279 y sig.
 HELLMIG, R. (1971), Chem. Tech. (Leipzig), 23(1), 28
 HERRMAN, A.J. (1955), Doctoral Dissertation Series, Publ. No. 12.131, University Microfilms, Ann Arbor, Michigan
 HESTER, A.S. (1959), Ind. Eng. Chem., 51(12), 1424
 HIDAI, M. (1982), Bull. Chem. Soc. Jpn., 55(12), 3951
 HIMMELBLAU, D.M. (1970), "Process Analysis by Statistical Methods", New York, John Wiley & Sons
 HOERIG, H.F. (1943), Ind. Eng. Chem., 35, 575
 HOPP, V. (1983), "Handbook of Applied Chemistry", New York, McGraw-Hill
 IZQUIERDO, J.F. (1983), Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona
 JATKAR, S.K.K. (1937), J. Am. Chem. Soc., 59, 798
 JENNER, G. (1983), J. Mol. Catal., 18(1), 61
 JERABEK, K. (1980), Chem. Prum., 30(2), 87
 JOHNSON, E.W. (1950), J. Am. Chem. Soc., 72, 547
 KEARBY, K. (1940), Ind. Eng. Chem., 32(12), 1607
 KEYES, D.B. (1932), Ind. Eng. Chem., 24, 1096
 KIRK-OTHMER (1984), "Encyclopedia of Chemical Technology", New York, John Wiley & Sons
 KNIFTON, J.F. (1982), U.S. US 4.366.259
 KNIFTON, J.F. (1982b), U.S. US 4.362.822
 KNIFTON, J.F. (1984), Organometallics, 3(1), 62
 KNIFTON, J.F. (1984b), Prepr.-Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., 29(2), 586
 KNOX, W.J.Jr. (1943), J. Am. Chem. Soc., 65, 999
 KNOZINGER, E. (1972), Z. Physik. Chem. (Frankfurt), 79, 130
 KRESSMAN, T.R.E. (1970), Rep. Prog. Appl. Chem., 55, 66
 KRESSMAN, T.R.E. (1974), Rep. Prog. Appl. Chem., 59, 235
 KUHNE, G. (1972), Chem. Ztg., 96(5), 239
 KUKUSHKIN, Yu.N. (1983), Zh. Obshch. Khim., 53(10), 2393
 KUNIN, R. (1962), J. Am. Chem. Soc., 84, 305
 KUNIN, R. (1972), "Ion Exchange Resins", New York, R.E. Krieger
 LASH, E.I. (1949), B.S. Thesis, University of Washington
 LEVESQUE, Ch. L. (1948), Ind. Eng. Chem., 40(1), 96
 LIBERTI, L. (1983), "Mass Transfer and Kinetics on Ion Exchange", NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences - No. 71, The Hague, Martinus Nijhoff Publishers

- LIN, J.J. (1983), U.S. US 4.414.410
- LINARTE, R. (1976), Rev. Inst. Mex. Pet., 8(1), 54
- LOWENHEIM, F.A. (1975), "Faith, Keyes and Clark's Industrial Chemicals", 4^a ed., New York, John Wiley & Sons
- MALINOWSKI, M. (1977), Wiad. Chem., 31(2), 83
- MARTINEC, A. (1978), J. Catal., 51(1), 86
- MATO, F. (1984), An. Quim., 80(2), 239
- Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd. (1982), Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 57.130.934
- Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd. (1983), Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58.192.850
- MOCHIDA, I. (1971), Bull. Chem. Soc. Jpn., 44, 2326
- Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. (1982), Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 57.176.926
- Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. (1982b), Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 57.183.743
- Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. (1983), Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58.183.640
- NOVOTNY, M. (1981), Chem. Ind. (Dekker), 5 (Catal. Org. React.), 249
- OLAH, G.A. (1978), Synthesis, (12), 929
- PATLASOV, V.P. (1980), Soversh. Term. Pererab Drevesiny, M., 72
- PATLASOV, V.P. (1981), USSR 857.109
- PATLASOV, V.P. (1982), Gidroliz. Lesokhim. Prom-st, (7), 12
- PISARENKO, Yu.A. (1982), Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 55(5), 1055
- POLYANSKII, N.G. (1962), Uspekhi Khim., 31, 1046
- POLYANSKII, N.G. (1970), Uspekhi Khim., 39, 504
- POLYANSKII, N.G. (1970b), Khim. Prom. (Moscow), 46(2), 87
- POLYANSKII, N.G. (1973), "Catalysis by Ion Exchangers", Moscow, Khimiya
- POLYANSKII, N.G. (1976), "Methods for Studying Ion Exchangers", Moscow, Khimiya
- POLYANSKII, N.G. (1977), Usp. Khim., 46(3), 445
- POTTER, A.E.Jr. (1955), J. Phys. Chem., 59, 250
- PROKOP, Z. (1974), Collect. Czech. Chem. Commun., 39, 1253
- PROKOP, Z. (1977), Collect. Czech. Chem. Commun., 42(11), 3123
- PUJOL, F. (1979), Tesina de Licenciatura, Universidad de Barcelona
- RITTER, H.L. (1945), J. Am. Chem. Soc., 67, 757
- RODRIGUEZ, O. (1975), J. Catal., 39(3), 449
- SALETAN, D.I. (1952), Chem. Eng. Progress, Symposium Ser. 48, No. 4, Reaction Kinetics and Transfer Processes, 59
- SANTACESARIA, E. (1983), J. Catal., 80(2), 427
- SCHMIDT, R.J. (1983), U.S. US 4.384.148
- SETINEK, K. (1973), Acta Cient. Venez., Supl., 24, 86
- SETINEK, K. (1977), Collect. Czech. Chem. Commun., 42(3), 979
- SHARIPOVA, Sh. (1967), Katal. Pererak. Uglevodorodn. Syr'ya, No. 1, 108
- Shell Internationale Research Maatschappij B.V. (1983), Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58.118.527
- SIMARRO, R. (1982), Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona
- SINISTERRA, J.V. (1979), Afinidad, 36(362), 305
- SIVANAND, S.P. (1981), J. Catal., 69(2), 502
- SNELL, F.D. (1972), "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", New York, John Wiley & Sons
- SUSSMAN, S. (1946), Ind. Eng. Chem., 38, 1228
- TAYLOR, M.D. (1951), J. Am. Chem. Soc., 73, 315
- THORNTON, R. (1974), J. Catal., 34, 275
- TIDWELL, H.C. (1931), J. Am. Chem. Soc., 53, 4353
- Tokuyama Soda Co., Ltd. (1982), Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 57.130.954
- VARA, E. (1980), Afinidad, 37(368), 327

- VENKATESWARLU, C. (1958), *Ind. Eng. Chem.*, 50(6), 973
WATSON, W.B. (1949), M.S. Thesis, University of Washington
WELTNER, W.Jr. (1955), *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3941
WHYMAN, R. (1983), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (23), 1439
WINNACKER, K. (1958), "Tecnología Química", Barcelona, Gustavo Gili
WU, Z. (1981), *Chengdu Keji Daxue Xuebao*, (3), 19
XU, Y. (1983), *Huaxue Tongbao*, (5), 14