

Tesis de Posgrado

Cinética de la obtención de acetaldehído por hidratación de acetileno catalizada por resina de intercambio ácido-mercúrica

Menegalli, Florencia Cecilia

1976

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

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

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

Cita tipo APA:

Menegalli, Florencia Cecilia. (1976). Cinética de la obtención de acetaldehído por hidratación de acetileno catalizada por resina de intercambio ácido-mercúrica. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1495_Menegalli.pdf

Cita tipo Chicago:

Menegalli, Florencia Cecilia. "Cinética de la obtención de acetaldehído por hidratación de acetileno catalizada por resina de intercambio ácido-mercúrica". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1976.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1495_Menegalli.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Cinética de la obtención de acetaldehído
por hidratación de acetileno
catalizada por resina de intercambio ácido-mercúrica

FLORENCIA CECILIA MENEGALLI

Tesis presentada para optar al título de
Doctor en Química
(Orientación Química Industrial)

1976

a mis padres

Agradezco al Dr. Roberto E. Cunningham la dirección del presente trabajo, al Dr. Jorge J. Ronco el haber permitido que se realice en el sector de Tecnología Química, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por el apoyo económico para llevarlo a cabo.

Agradezco asimismo al Dr. Arturo Yeramian por su asesoramiento y valiosa colaboración en la resolución de problemas de computación.

Por último, agradezco a mis compañeros del sector Tecnología Química y a todos los que de una u otra manera han contribuido a la realización del mismo.

INDICE

I	Introducción general	1
I.1	Introducción.	1
I.2	Distintas rutas para la obtención de acetaldehído.	1
I.3	Antecedentes del uso de la resina de intercambio iónico como soporte de complejos metálicos	3
I.4	Mecanismo de hidratación de acetileno en solución	6
II	Parte experimental	11
II.1	Reactivos utilizados.	11
II.2	Estudios previos.	11
II.2.1	Selección del solvente	11
II.2.1.1	Dimetilformamida.	12
II.2.1.2	Acetona	13
II.3	Equipo utilizado.	14
II.3.1	Sistema de alimentación de gases . .	15
II.3.2	Absorbedor de acetileno y sistema de impulsión de líquidos	20
II.3.3	Sistema de precalentador y reactor. .	23
II.3.4	Termostato y control de tempera- tura	26
II.3.5	Toma de muestra.	26
II.4	Operación del reactor	28
II.5	Catalizador	30
II.5.1	Oxido de mercurio y resina ácida . .	30
II.5.1.1	Preparación de la resina en forma ácida	31
II.5.1.2	Determinación de la capacidad de intercambio de la resina ácida	32
II.5.2	Resina ácido-mercúrica	32
II.5.2.1	Preparación	33

II.5.2.2	Análisis de la resina ácido-mercúrica	34
II.6	Ensayos previos	41
II.6.1	Corridas exploratorias	41
II.6.2	Corridas con resina ácida.	41
II.6.3	Comportamiento del catalizador con respecto a los reactivos y al solvente.	42
II.7	Análisis cromatográfico	42
II.8	Procesamiento de la información experimental.	50
III	Análisis de los resultados	52
III.1	Sistema de reacción	52
III.2	Resultados obtenidos para la resina ácido-mercúrica	53
III.2.1	Influencia del ión hidronio e ión mercúrico.	54
III.2.2	Influencia del acetileno	57
III.2.3	Influencia del agua.	60
III.2.4	Influencia del acetaldehído.	60
III.2.5	Influencia de la temperatura	64
III.3	Resultados obtenidos con el sistema óxido de mercurio-resina ácida.	64
III.4	Interpretación de los resultados.	65
III.4.1	Resina ácido-mercúrica	65
III.4.2	Mezcla de óxido mercúrico y resina ácida.	76
IV	Conclusiones	81
Apéndice I.	83
AI.1	Efectos difusionales	83
AI.1.1	Evaluación de la caída de concentración en la capa límite	83
AI.1.2	Evaluación de la caída de concentración dentro del catalizador.	85

AI.3 Efectos térmicos.	88
AI.4 Condiciones de flujo en el reactor.	89
Apéndice II	90
AII.1 Catálisis heterogénea. Modelo de Langmuir-Hinshelwood	92
AII.2 Mecanismos propuestos.	93
AII.3 Linealización de las ecuaciones regresionadas.104
AII.4 Mecanismos equivalentes.105
Apéndice III107
AIII.1 Análisis estadístico de los resultados107
AIII.2 Cuadrados mínimos.107
AIII.3 Estimación de los parámetros iniciales110
Apéndice IV111
Estructura de los complejos π111
AIV.1 Complejos ligantes aceptores π111
AIV.2 Naturaleza de los enlaces (ácidos π) complejos con monóxido de carbono.112
AIV.3 Naturaleza de los complejos olefínicos y enlace de los mismos113
Nomenclatura.115
Bibliografía.119
Tabla I Propiedades físicas de reactivos y productos123
Tabla II Desactivación de la resina Amberlite IR-200 en presencia de dimetilforma- mida.124
Tabla III Capacidad mercúrica y ácida dosada en función de distintos eluyentes.125
Tabla IV Coeficientes de distribución en medio nitrato127

Tabla V	Experiencias con resina ácido-mercú- rica de distintas composiciones128
Tabla VI	Experiencias con mezclas de óxido de mercurio y resina ácida130
Tabla VII	Experiencias con resina ácido-mercú- rica.132
Tabla VIII	Concentración ácido-mercúrica del catalizador en función del tiempo de envejecimiento138
Tabla IX	Regresión lineal de la velocidad de reacción en función del tiempo de envejecimiento.139
Tabla X	Regresión lineal de los datos ciné- ticos extraídos en condiciones de reactor diferencial140
Tabla XI	Regresión no lineal de los datos extraídos en condiciones de reactor diferencial142
Tabla XII	Regresión no lineal sobre datos ciné- ticos extraídos en condiciones de reactor integral.143

I INTRODUCCION GENERAL

I.1 Introducción

La importancia industrial del acetaldehído ha ido en aumento desde que la primera guerra mundial creó la demanda de ácido acético, acetona y butanol. La mayor parte del acetaldehído producido es usado como intermediario para la obtención de otros productos. Se estima que la producción mundial es de 1.500.000 toneladas anuales.

En el presente trabajo se ha estudiado el comportamiento de un catalizador desarrollado al efecto, que trata de reproducir actividad y selectividad del catalizador homogéneo comúnmente utilizado y eliminar algunas de las desventajas de dicho sistema.

Se ha realizado un estudio cinético de la hidratación del acetileno en fase líquida, utilizándose como catalizador la resina sulfónica ácida Amberlite IR-200 parcialmente mercurizada.

Se ha comparado el comportamiento de dicho catalizador con el sistema catalítico óxido de mercurio-resina Amberlite IR-200 en forma ácida.

I.2 Distintas rutas para la obtención de acetaldehído

En 1881 Kutscherov encontró que soluciones sulfúricas de sales mercúricas catalizaban la hidratación del acetileno. Esta fue la base para los procesos de hidratación en fase líquida que se desarrollaron posteriormente. El proceso industrial clásico se lleva a cabo burbujeando el acetileno en una solución del catalizador a una temperatura comprendida entre 60 y 100°C. Este procedimiento tiene dos desventajas: el acetaldehído no debe acumularse en la solución catalítica ácida porque experimenta reacciones de condensación y el catalizador mercurico es rápidamente desactivado por reducción y formación de derivados

organometálicos insolubles.

Las primeras patentes (1) proponen la extracción con solventes, destilación al vacío y "salting out" por agregado de solutos inertes, para evitar la acumulación de acetaldehído. El método industrial adoptado, utiliza un exceso de acetileno para barrer el acetaldehído de la solución catalítica.

Patentes recientes proponen el agregado de aditivos tales como glicoles, glicol monoacetato, glicerol, etc.

Con respecto a la actividad del catalizador se ha tratado de alargar su vida útil por agregado de sales oxidantes conteniendo especies tales como: hierro, cromo, vanadio, cerio, manganeso, en su estado más alto de oxidación.

El método adoptado industrialmente es el agregado de sulfato férrico y a veces dióxido de manganeso. Otra opción es directamente oxidar electrolíticamente el depósito mercurio.

Como el mercurio es caro, volátil y tóxico, se han realizado muchos intentos para reemplazarlo (2), tales como la utilización de cloruro de cadmio y cinc a 150°C y 30 at. o de cloruro cuproso con distintos agregados, ya que dicho ión, si bien cataliza la dimerización del acetileno, en condiciones específicas provoca selectivamente su hidratación.

Agladze (3) investigó la hidratación en presencia de Mn^{+3} , obteniendo una conversión de 0,85 con un tiempo de vida del catalizador de 4 a 5 horas.

La reacción en fase vapor ha sido extensamente estudiada sin que se haya llevado a planta. Una gran variedad de catalizadores ha sido utilizada; Miller (2) presenta alrededor de treinta y cuatro sistemas catalíticos, en los cuales se ha estudiado la actividad de compuestos con triples ligaduras.

Además de obtenerse a través del acetileno, el acetaldehído es producido a partir de otras tres materias primas. Una de las vías más importantes es la oxidación catalítica del etanol con vapor de agua, utilizando como catalizador pastillas de cobre recubiertas de plata; la reacción se lleva a cabo de 300 a 575°C.

La oxidación del etileno en fase líquida es el método más recientemente desarrollado y ha comenzado a suplantar a los procesos vía acetileno. Actualmente se utilizan dos procesos: de una y de dos etapas. En el proceso de dos etapas el etileno a 10 at. se alimenta a una solución de ácido clorhídrico conteniendo cloruro de paladio y cloruro cúprico a 100°C aproximadamente; luego, la solución catalítica pasa a un regenerador donde es reoxidada con aire.

En el proceso de un paso, el etileno y el oxígeno son alimentados juntos a la torre de reacción a una presión de 3 at. y 120°C y todos los procesos ocurren simultáneamente.

Otro proceso de menor importancia consiste en la oxidación de hidrocarburos saturados en fase vapor.

I.3 Antecedentes del uso de resinas de intercambio iónico como soporte de complejos metálicos

Los nuevos avances en el conocimiento de la estructura de los complejos metálicos en solución, permitió el diseño de nuevos catalizadores, pudiéndose controlar su actividad y selectividad por apropiada selección del ión metálico y de los ligantes a él coordinados; se dio así origen a una nueva serie de catalizadores en fase homogénea. Una de las principales dificultades de estos procesos es la pérdida del catalizador debido a su alta fugacidad. Por lo tanto, más recientemente se está estudiando la posibilidad

de ligar químicamente dichos complejos a la superficie de polímeros orgánicos, de manera tal de combinar la potencial versatilidad y selectividad de catalizadores homogéneos con las ventajas prácticas asociadas al uso de materiales sólidos. En este sentido, podemos citar los trabajos de Allum y col. (4), que trabajaron en hidroformilación e hidrogenación de olefinas y cicloligomerización del fenilacetileno, desarrollando una serie de polímeros donde se ha introducido el grupo fosfino en poliestireno y luego utilizando éstos como soportes de $\text{Rh}(\text{ACAC})(\text{CO})_2$, $(\text{RhCl}(\text{COD}))_2$, CoCl_2 , NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{COD})_2$. Estos autores concluyeron que los complejos metálicos de transición podían ser fácilmente ligados a superficies sólidas y, más aún, era posible controlar el medio ambiente estérico y electrónico del metal coordinado a efectos de variar la selectividad de la reacción.

W. O. Haag y D. D. Whitehurst (5) realizaron sobre la reacción oxo un estudio comparativo de las actividades y selectividades de varios catalizadores homogéneos y heterogéneos y concluyeron que cuando un complejo de un metal de transición está confinado por coordinación a la superficie de un sólido, éste puede actuar muchas veces con idéntica actividad y selectividad que aquél catalizador compuesto por el complejo soluble; ello se debe a que la única diferencia entre catálisis homogénea y heterogénea es la forma física de las especies activas. En aquellos casos en que el metal soportado exhiba actividades y selectividades disímiles con respecto al catalizador homogéneo puede ser atribuido a las restricciones impuestas por el medio sólido a la especie catalítica o a la asociación de las moléculas de reactivo.

Con respecto a la hidratación del acetileno catalizada por iones mercurio en medio ácido, surge la posibilidad de lograr que ambas especies catalíticas sean fijadas a un soporte sólido utilizando resinas de intercambio iónico ácidas donde los sitios ácidos hayan sido reempla-

zados parcialmente por iones mercurio. Una de las primeras experiencias realizadas a tal efecto fue llevada a cabo por M. S. Newman (6) que utilizó resina poliestirensulfónica Dowex 50 mercurizada, hidratando acetileno a acetaldehído, burbujeando acetileno en una suspensión acuosa de la resina.

Grigorian y col. (7,8) realizaron la hidratación de acetileno y vinilacetileno en presencia de resina sulfónica y óxido de mercurio; en este caso la reacción transcurre simultáneamente con la mercurización de la resina. Los autores llevan a cabo la reacción por burbujeo de los reactivos en la solución catalítica y estudian cualitativamente la influencia de las variables de reacción.

María Fiti (10,11) ha realizado un estudio de la actividad y selectividad sobre hidratación de varios tipos de resina, donde se han adsorbido iones Cu^{+2} , Cu^{+} , Zn^{+2} , Cd^{+2} . Una resina de intercambio tipo CS-1 con cloruro cuproso y ácido clorhídrico resultó ser la óptima, obteniéndose conversiones de 0,35 a 95°C.

Vartan'yan y col. (12) compararon la actividad catalítica de resinas ácidas y parcialmente mercurizadas con respecto al catalizador de Kuscherov en la hidratación de acetileno y alcoholes acetilénicos, no detectando actividad en la resina ácida. Los autores señalan que la resina mercúrica es análoga al sistema de Kuscherov, pero no se puede realizar una comparación cuantitativa ya que los mismos no informan el contenido mercúrico de la resina.

Estudios similares fueron realizados por Travagli (9) quien realiza experiencias comparativas entre la resina sulfónica Amberlite IR-120 y una resina carboxílica Amberlite IRC-50 en presencia de óxido de mercurio, en la hidrólisis de urea, etiluretano y ácido antraquinonsulfónico, concluyendo que la reacción se ve acelerada en presencia de mercurio por la resina sulfónica y no por la carboxílica.

I.4 Mecanismos de hidratación del acetileno en solución

Las reacciones catalíticas de adición de moléculas, hidrocarburos halogenados, ácido cianhídrico, etc. pueden ser efectuados en fase vapor o líquida, utilizando sales mercúricas, cobre monovalente, sales de cadmio, cinc, plata y otros metales como catalizadores. Cuando la reacción se lleva a cabo en fase líquida, se agregan también ácidos y otras sales, a fin de aumentar la estabilidad del catalizador y eliminar la acumulación de acetaldehído en solución.

Se han realizado numerosas investigaciones tendientes a elucidar los distintos roles que cumplen las sales metálicas y ácidos en el mecanismo de activación, con el objeto de poder predecir el comportamiento de nuevos catalizadores.

En el caso de las reacciones de adición, varios compuestos organometálicos del mercurio precipitan desde la solución (15); estos compuestos pueden dividirse en tres grupos, de acuerdo con su estructura y mecanismo de formación:

- i. Acetiluros y compuestos acetilénicos, como HgC_2 , $\text{HgC}_2 \cdot \text{HgCl}_2 \cdot \text{HgCl}$ (formados en soluciones neutras y alcalinas);
- ii. Derivados clorovinílicos del tipo p-clorovinil cloruro de mercurio (formado en soluciones concentradas de sal mercúrica).
- iii. Compuestos organometálicos, productos de mercurización de aldehídos y cetonas, del tipo $\text{Hg}=\text{C}(\text{HgX})-\text{COH}$ donde X puede ser un halógeno.

A pesar del gran número de estos compuestos precipitables que se han aislado, se los ha descartado como intermediarios de la reacción de hidratación y se ha postulado en cambio la existencia de un complejo π del

acetileno con el mercurio (véase Apéndice IV). Flid (16) realizó una discusión crítica de los mecanismos supuestos hasta 1958 postulando la formación de un complejo soluble.

Dichos compuestos no serían intermediarios sino productos secundarios de reacción.

Sobre la base de aceptar la formación de un complejo π en las reacciones del acetileno, Temkin y Flid (17) trataron de correlacionar la estructura de los metales de transición y no transición con el mecanismo de activación del sustrato por parte del metal contenido en el complejo intermedio. Llegaron así a la conclusión que las reacciones de adición, entre las cuales se encuentra la hidratación, se hallan catalizadas por metales de configuración no ligante d^{10} , con grados de oxidación ≥ 1 . El carácter de los productos formados en el proceso catalítico estará determinado tanto por la naturaleza de l complejo que se forma durante la primer etapa de la reacción como por los productos de su conversión. El concepto de activación del acetileno y de olefinas se explica actualmente en base a la interpretación de los enlaces dadores-aceptores y dativos en los complejos.

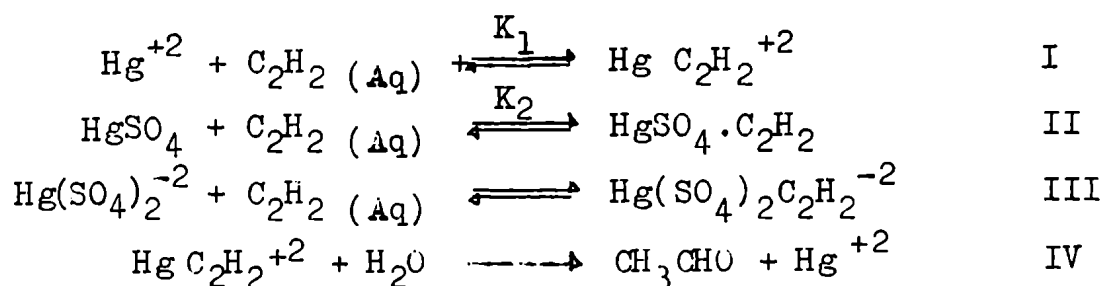
Puede suponerse que la especificidad de la acción de cada metal en las reacciones de acetileno correspondiente está relacionada con una cierta proporción entre los efectos dadores-aceptores y dativos.

Según Temkin (17) podría considerarse que la adición a la triple ligadura de moléculas HX (X = halógeno, HO⁻, CN⁻, RCOO⁻, RO⁻), son reacciones nucleofílicas que por consiguiente para realizarse, requieren la existencia de una densidad electrónica δ^+ sobre los átomos de carbono del acetileno. El catalizador se comporta como un agente electrofílico creando condiciones de baja densidad electrónica sobre los carbonos, a través de sus enlaces dadores-aceptores.

No existen datos cuantitativos de los complejos del acetileno y mercurio debido aparentemente a la excepcional tendencia de los mismos a sufrir ulteriores conversiones

de ahí la imposibilidad de utilizar métodos de absorción , distribución y espectrofotometría para determinar constantes de equilibrio. Varios autores utilizaron el método potenciométrico para estudiar la formación de dichos complejos (15, 18,19,20,21) en soluciones mercúricas, argénticas y cuprosas; dichos autores correlacionaron la velocidad de reacción en función de la variación de potencial reversible que se produce en el electrodo correspondiente con el pasaje de acetileno.

Se ha postulado la siguiente secuencia de reacciones:

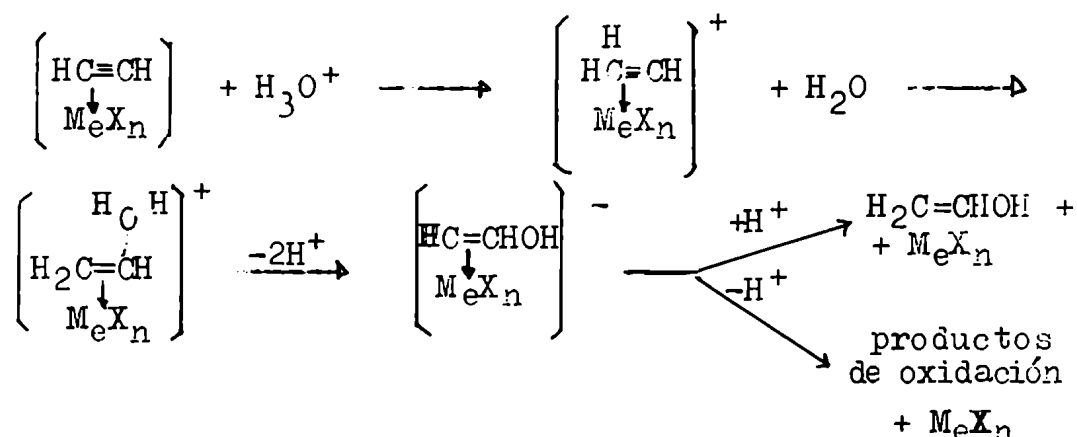


Para el intervalo de concentraciones de 0,0025-0,1 % en SO_4Hg y 10 % en SO_4H_2 , el paso controlante es la hidrólisis del complejo; en soluciones más concentradas algunos autores (18) comprueban que la reacción II no se encuentra en equilibrio.

Con respecto al rol que cumple el ión hidronio en el curso de la reacción, el mismo no ha sido suficientemente aclarado; algunos autores no detectan su influencia (18) seguramente debido a las condiciones experimentales en que llevan a cabo sus estudios cinéticos, asignándole un rol en lo que respecta a la inhibición de reacciones secundarias. Solkol'skii y col. (22) realizaron un estudio cinético a concentración de mercurio constante, obtenida colocando el sistema catalítico en un sistema electroquímico, manteniendo el potencial de oxidación fijo. En esas condiciones los autores obtienen una dependencia lineal de la velocidad de reacción

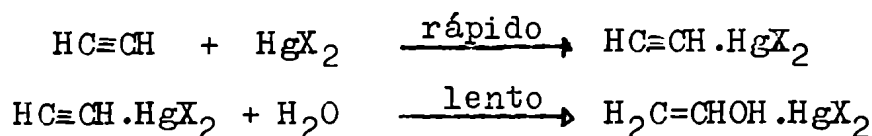
con la concentración de ión hidronio, concluyendo que el paso determinante de la velocidad de reacción en el sistema es la conversión monomolecular de la forma protonada del complejo acetilénico intermediario a compuesto carbonílico.

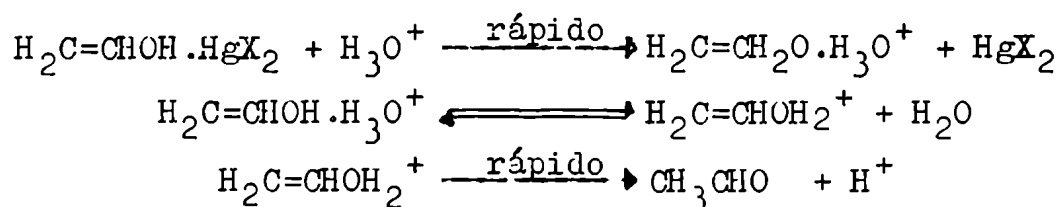
El rol del ácido no se limita al catalítico sino que la estabilidad del catalizador aumenta con la acidez. La secuencia de reacciones postulada por los autores es la siguiente:



Estos mismos autores realizaron un estudio cinético (23) variando la concentración mercúrica entre $1-8 \times 10^{-5}$ M y la concentración de ácido sulfúrico en un rango de 0,5-1,7 M, postulando que el paso controlante de la reacción es la descomposición del complejo metálico en fase acuosa. La velocidad de reacción en esas condiciones resulta de primer orden respecto del acetileno, dependiendo en forma compleja de las actividades del ión hidronio, agua, mercurio y concentración del mercurio.

Reskasheva y col. (24) trataron de elucidar el mecanismo realizando la hidratación con soluciones de D_2O y acetileno deuterado, postulando la siguiente serie de reacciones:





En este caso, la etapa determinante de la velocidad de la reacción es la adición de agua al complejo mercuríco. El ácido interviene en la posterior hidrólisis del complejo mercuríco, en la etapa siguiente a la determinante de la velocidad de adición de agua. Las condiciones experimentales utilizadas por los autores son muy distintas a las usadas por los anteriores.

Miocque y col. (26) han realizado una recopilación sobre la hidratación de compuestos acetilénicos, y de los subproductos obtenidos según se varían los sustituyentes de la triple ligadura.

Por lo expuesto anteriormente, podemos concluir que entre los posibles pasos de la reacción se pueden postular dos esenciales: primero una activación del acetileno por la sal metálica a través de un complejo π y posteriormente una hidrólisis del mismo, catalizada por el ión hidronio en algunas de sus etapas. La etapa más lenta que controla la secuencia puede ser una u otra dependiendo de las condiciones experimentales.

Con respecto a la desactivación que sufre el sistema catalítico por eliminación de iones mercurio de la solución, ésto se produce por formación de compuestos diversos, no activos, con el acetileno y por una progresiva reducción del ión mercuríco a mercurio metálico. Sokosl'kii (25) demostró que dicha acción era realizada por el acetileno y no por el acetaldehído, como se postulaba hasta el momento y sugiere (22) como posible mecanismo que el complejo $\text{Hg}(\text{SO}_4)_n (\text{H}_2\text{O})_m^{2-2n}$, responsable de la catálisis de la reacción principal, sufre una reacción de "intrasphere oxidation-reduction". La velocidad de estas reacciones decae con la acidez del medio.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1 Reactivos utilizados

Las propiedades físicas de los reactivos utilizados se detallan en la tabla I.

El acetileno utilizado fue provisto en tubos y era de calidad para uso técnico. El mismo es producido a través de la vía carburo de calcio y tiene como principales impurezas arsina, fosfina y ácido sulfhídrico. El acetileno, antes de su uso, fue purificado como se describe en la sección II.3 .

La acetona utilizada debía contener impurezas con una concentración menor de 200 ppm en compuestos volátiles. En la primer parte del trabajo se utilizó acetona "Baker Analyzed" para análisis; Luego se utilizó acetona "Sintorgan" para análisis; en el caso de esta última se realizaba un control cromatográfico antes de su utilización. En caso que el nivel de impurezas superara el admisible, se procedía a purificarla mediante una doble rectificación.

El agua desmineralizada utilizada era obtenida por deionización por resinas de intercambio iónico.

Los reactivos que se utilizaron para el análisis cuantitativo de catalizador y productos de reacción fueron de calidad pro-análisis.

II.2 Estudios previos

II.2.1 Selección del solvente

El solvente debía reunir una serie de características para poder ser utilizado: no desactivar el catalizador, disolver el acetileno en alto grado, ser miscible

con el agua, poseer un punto de ebullición que permitiera trabajar en el rango de temperaturas en que la reacción puede llevarse a cabo y además no debía reaccionar con ninguno de los reactivos y productos. Se realizó una selección entre los solventes que figuran en la bibliografía (1,2). Los dos líquidos con mayor poder disolvente del acetileno, la dimetilformamida y la acetona, cumplen con la mayoría de estos requisitos; la acetona tiene la desventaja de tener un punto de ebullición relativamente bajo que limita el rango de temperatura en que se podía llevar a cabo la reacción. Uno de los puntos a verificar era la reactividad de los mismos frente al catalizador, y en el caso de la acetona, comprobar si en el rango de temperatura accesible se obtenía un grado de hidratación apreciable del acetileno.

II.2.1.1 Dimetilformamida

Las amidas se hidrolizan en medio ácido dando la amina y el ácido correspondiente; podría entonces preverse una hidrólisis de la dimetilformamida catalizada por la resina ácida.

Se estudió la hidrólisis de la dimetilformamida siguiendo la técnica que figura en la bibliografía (29,30). El curso de la reacción de hidrólisis de la amida catalizada por la resina ácida se sigue por titulación del ácido liberado y se encuentra que la amida reacciona estequiométricamente con la resina coincidiendo la cantidad de ácido liberado, o sea la amida reaccionada, con la pérdida de equivalentes ácidos de la misma. Esto se podría explicar por una neutralización de los sitios ácidos de la resina por la dimetilamina formada.

Siguiendo el método que se detalla más adelante se verificó la desactivación de la resina. Dada la alta concentración de amida en las condiciones de trabajo experimen-

tales, la hidrólisis sería muy rápida y produciría la desactivación del catalizador así como consumo de uno de los reactivos; por lo tanto el uso de la misma como disolvente se hace inaceptable.

II.2.1.1.1 Método experimental

Se cargaron dos erlenmeyers de 25 cm³ con alrededor de 1 g de resina Amberlite IR-200 en forma ácida con 10 cm³ de mezcla de dimetilformamida y agua. Los mismos se colocaban en un baño termostático a 60°C y se dejaba que la mezcla reaccionara en régimen discontinuo variando el tiempo de reacción de 0 a 5 h 30 min. Una vez retirados los erlenmeyers del baño, la mezcla se enfriaba y se filtraba, inmediatamente para detener la reacción, la resina se lavaba y posteriormente se determinaba su capacidad eluyendo la misma con hidróxido de sodio y se valoraba éste con ácido clorhídrico utilizando fenolftaleína como indicador.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla II.

El método de valoración de la capacidad de la resina no es exacto, lo que explica los distintos valores obtenidos para un mismo tiempo de reacción, pero dichas variaciones no enmascaran la fuerte desactivación que sufre la misma.

II.2.1.2 Acetona

En este caso, se puede esperar una condensación de la acetona a diacetona alcohol y posterior deshidratación a óxido de mesitilo. Se realizaron corridas para verificar la actividad del catalizador en dicho disolvente y la reacción de la acetona en contacto con el catalizador.

II.2.1.2.1 Método experimental

Se realizaron corridas en el aparato de la fig. 1, que consta de un tren de dos erlenmeyers de 250 cm³, uno de ellos sumergido en un baño termostático y el otro en un baño de hielo; en el primero se lleva a cabo la reacción y el otro sirve como trampa para el acetaldehído que pudiera ser arrastrado por la corriente gaseosa. En los tapones de ambos erlenmeyers se colocó un tubo de 3 mm de diámetro interno que pescaba en la solución a través de la cual se podían extraer muestras mediante una jeringa.

Se trabajó a 25°C. Se cargaron los erlenmeyers de reacción con una mezcla de 100 cm³ de acetona al 10 % en peso de agua, 2 g de resina y 0,3 g de óxido de mercurio. En la trampa se colocó agua o acetona. Se extrajeron muestras del erlenmeyer de reacción y de la trampa, analizándose cromatográficamente las mismas a intervalos de media hora.

De estas experiencias se extrajeron las siguientes conclusiones: no se detecta reacción de la acetona para dar diacetona alcohol y óxido de mesitilo; el acetileno se hidrata en solución acetónica ya que se detecta acetaldehído en proporciones crecientes con el tiempo de reacción. En virtud de esto, la acetona parece ser un buen solvente para la reacción.

II.3 Equipo utilizado

El estudio cinético se llevó a cabo en un reactor continuo. Este se podía modificar de tal manera de poder trabajar en condiciones diferenciales o integrales.

El equipo utilizado, construido casi en su totalidad en vidrio, consta de una serie de partes básicas, interconectadas según el diagrama de flujo que se esquematiza

en la fig. 2 . Las mismas se describen seguidamente:

II.3.1 Sistema de alimentación de gases

El acetileno y el nitrógeno fueron provistos de cilindros. El caudal de los gases se regulaba con sendas válvulas aguja, construída en aluminio en el caso del acetileno para prevenir formación de compuestos explosivos. El caudal de cada gas se midió con un manómetro de ftalato de dioctilo que registraba la caída de presión del gas por circulación a través de un capilar de 1 mm de diámetro, y de

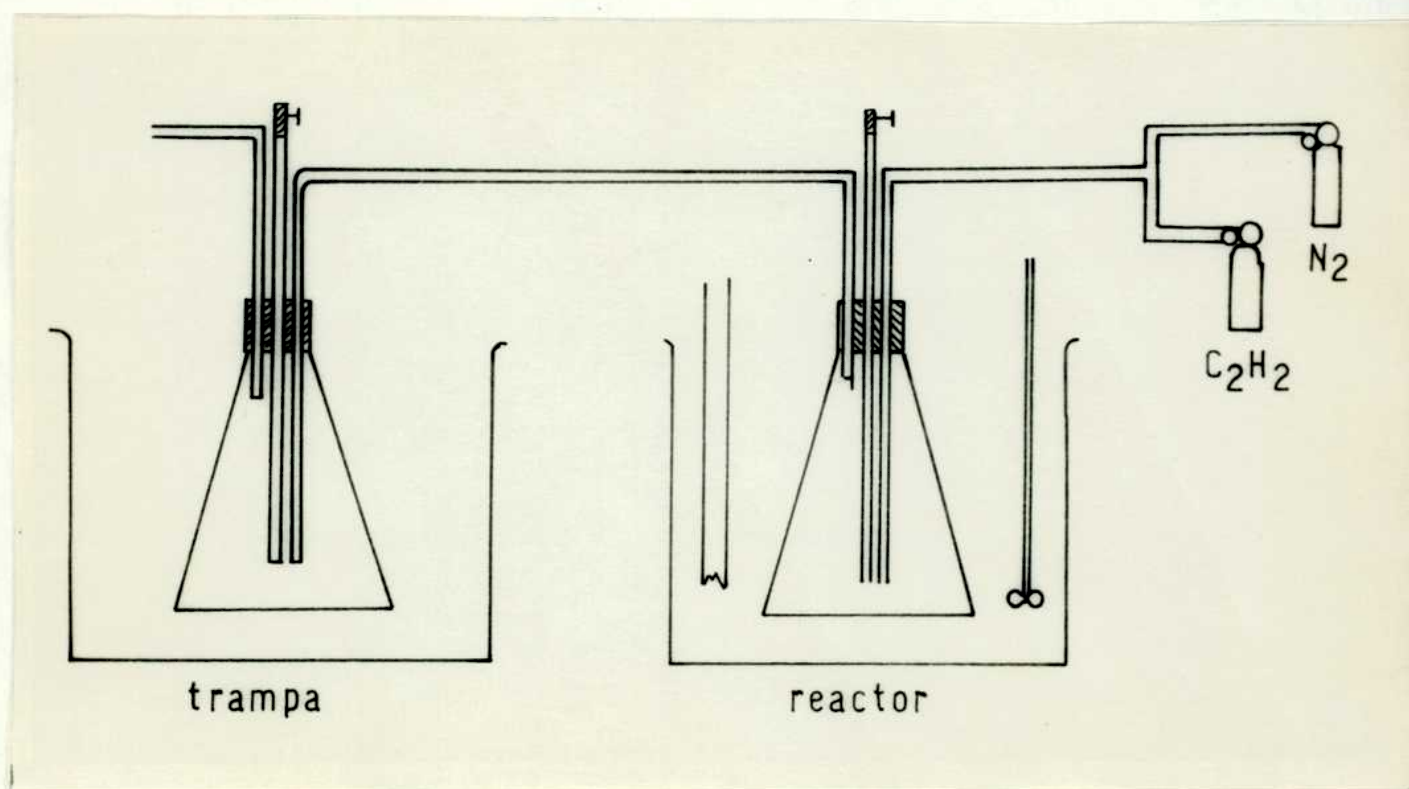


Fig. 1: Estudio de la reactividad de la acetona.

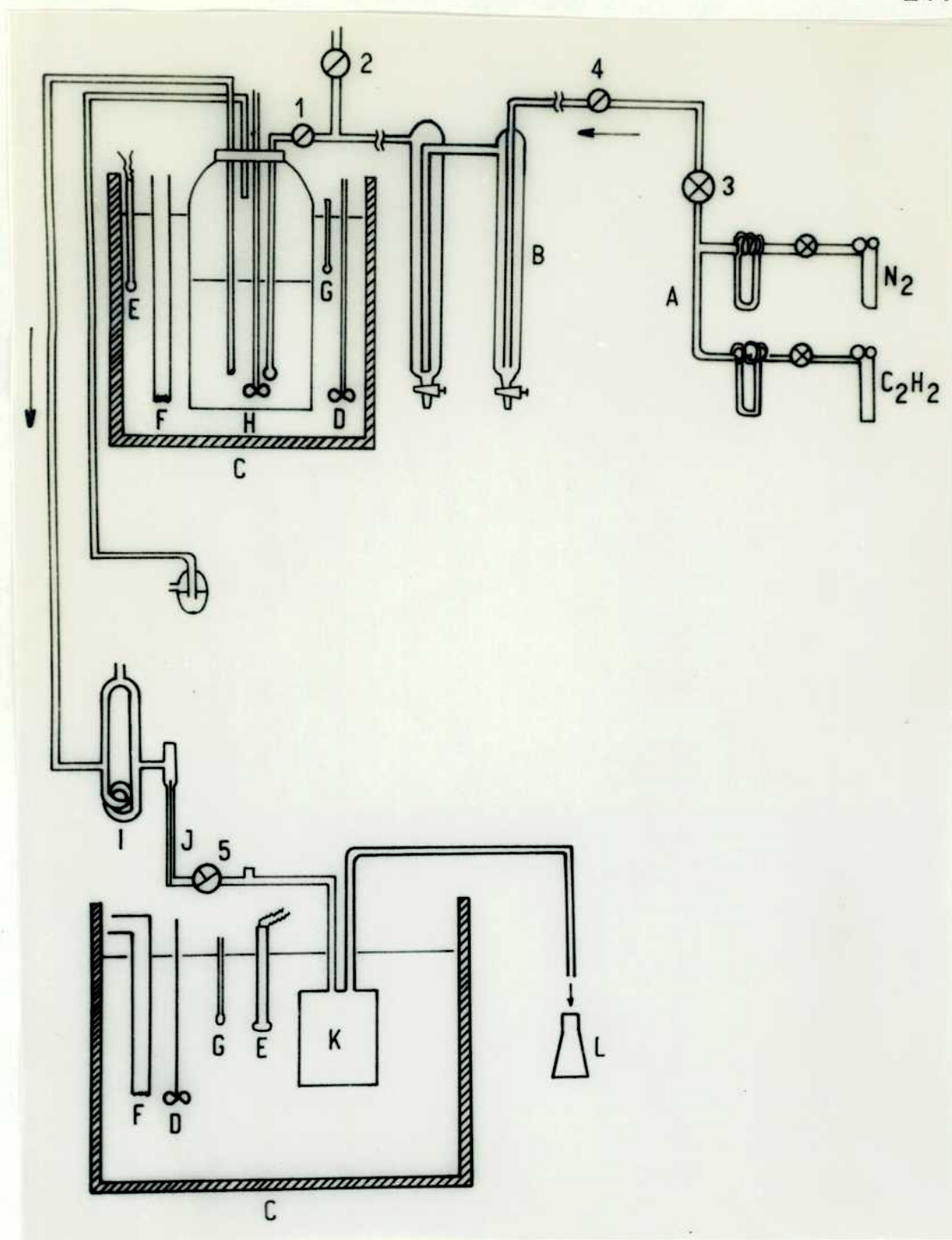


Fig. 2: Diagrama de flujo del equipo utilizado.

A: caudalímetros de gas; B: sistema de purificación; C: baño termostático; D: agitador; E: termorregulador; F: resistencia; G: termómetro; H: absorbedor; I: caudalímetro para líquido; J: válvula de control; K: reactor; L: toma de muestra; 1,2,4: llave de una vía; 3: válvula aguja; 5: llave de doble vía.

aproximadamente un metro de longitud (fig. 3). Luego de pasar por los caudalímetros, los gases se mezclaban y antes de ingresar al tren de purificación pasaban por una válvula aguja colocada a fin de evitar una fluctuación constante provocada por la formación y lento desprendimiento de burbujas en el tren de purificación, cuando el caudal era pequeño. La mezcla ingresaba luego a una serie de burbujeadores con soluciones adecuadas, que tenían como función eliminar sustancias que impurifican el acetileno, tales como ácido sulfhídrico, arsina y fosfina que pueden provocar la desactivación del catalizador, según se ha verificado experimentalmente (31,32). Se ha desarrollado bastante bibliografía al respecto debido a la alta pureza del acetileno requerido por la industria. Con estos datos (1,2,33-37) se seleccionó el siguiente sistema: primero el gas burbujea en una solución saturada de bisulfito de sodio para eliminar la acetona proveniente del tubo de acetileno, luego pasaba por dos o tres burbujeadores con una solución de ácido clorhídrico-cloruro férrico-sulfato cúprico, que eliminan la fosfina, arsina y ácido sulfhídrico; luego, por un lecho de silicagel-hidróxido de sodio-silicagel que seca el gas y elimina los vestigios de ácido clorhídrico.

Los burbujeadores que se han utilizado (fig. 4) son de aproximadamente 300 cm³ de capacidad, 2 cm de diámetro interno y 1 m de largo, con un relleno de esferas de vidrio de 4 mm de diámetro para aumentar el contacto gas-líquido. La tapa esmerilada superior y el robinete inferior nos aseguran el fácil reemplazo de las soluciones purificantes, una vez agotadas.

Las llaves 1 y 4 nos permitían separar el equipo en tres zonas cuando la corriente gaseosa era interrumpida. De producirse alguna rotura en el equipo, los líquidos de los burbujeadores y absorbedores retroceden inundando distintas zonas del equipo, de esta manera se sectorizaba este tipo de problemas. La llave 2 permitía purgar

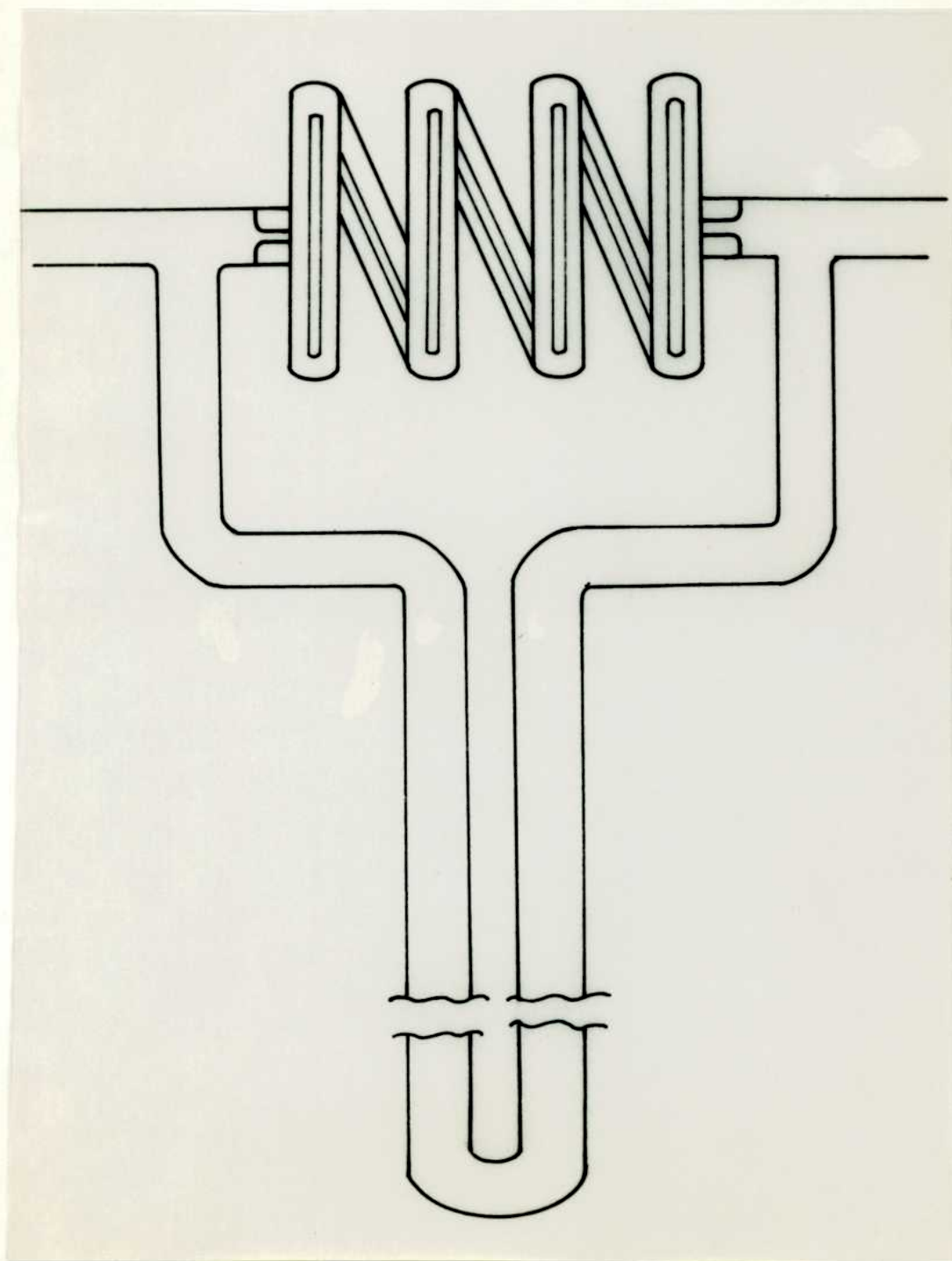


Fig. 3: Medidor de caudal para gas.

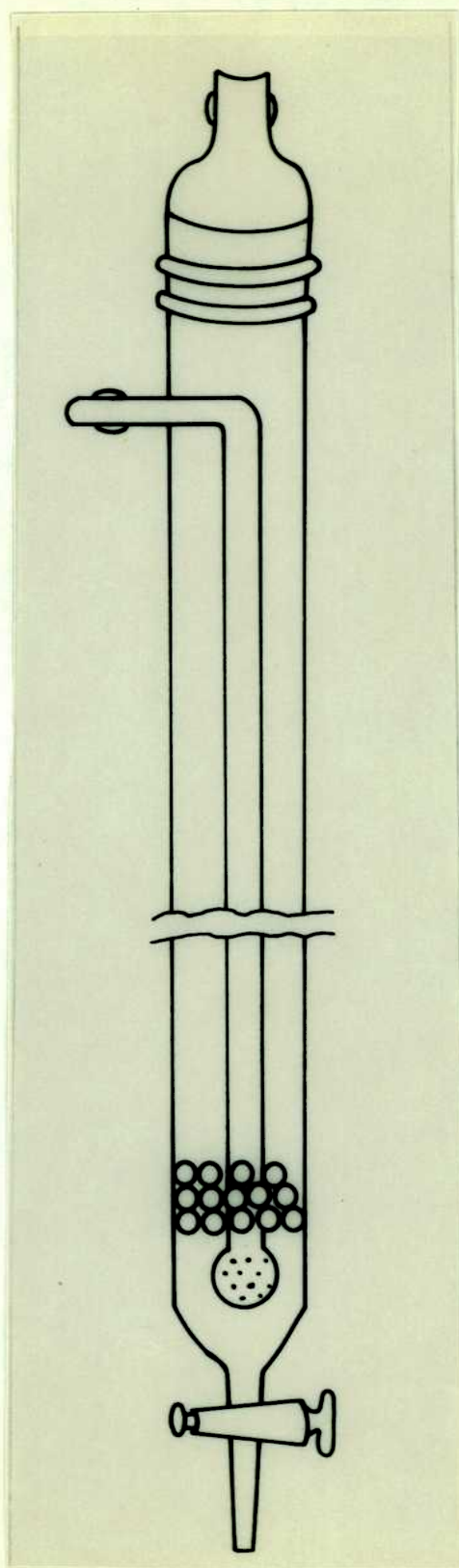


Figura 4

Frasco lavador

los burbujeadores sin pasar la corriente por el absorbedor. Esto era necesario cuando se dejaba cargado el sistema con acetileno en régimen discontinuo, pues el mismo reacciona en presencia de las soluciones purificantes y no resulta conveniente que los subproductos formados lleguen a la mezcla de alimentación. Por ello antes de realizar una corrida se purgaba el sistema con acetileno cerrando la llave 1 y abriendo la llave 2 .

II.3.2 Absorbedor de acetileno y sistema de impulsión de líquidos

La alimentación de la fase líquida, mezcla de acetona, agua y acetileno, se efectuaba por gravedad desde el absorbedor de acetileno (fig. 5). Dicho absorbedor consistía en un frasco de 5 litros que funcionaba como frasco de Mariotte, pero se eliminó la entrada a la atmósfera, ya que la admisión de aire hubiera hecho variar la presión parcial del acetileno en el recipiente; por lo tanto, habría modificado la concentración de acetileno en la corriente de alimentación al reactor cuyo caudal hubiese variado de no mantenerse constante la presión.

Con esta finalidad se proveyó un caudal de gas continuo, cerrándose la salida a la atmósfera mediante un cierre hidráulico. En principio, se pensó en construir un presostato que constaba de un manómetro de mercurio, "relay" y válvula solenoide, pero se pudo verificar que el control de presión que se obtenía con este dispositivo era insuficiente para mantener un caudal constante de líquido.

El absorbedor, además de poseer una entrada de gas y una salida de líquido, contaba con un agitador para uniformar la solución y asegurar la dispersión del acetileno; a su vez, se impidió el contacto con la atmósfera mediante un cierre de mercurio. Además, se adosó al tapón un

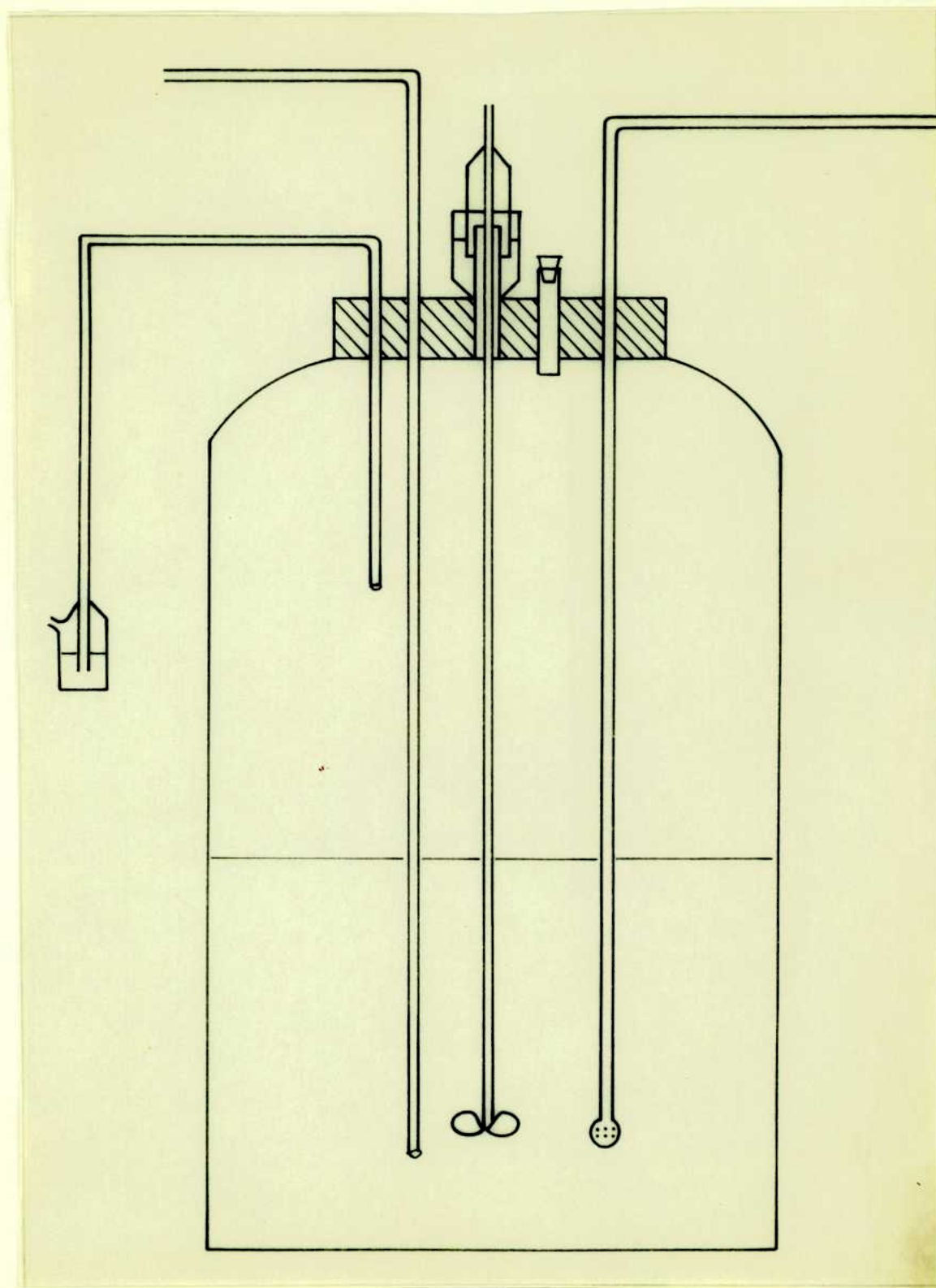


Fig. 5. Absorbedor de acetileno.

tubo de aproximadamente 2 cm de diámetro que servía para cargar el frasco sin necesidad de moverlo; esto último sólo se podía realizar quitando el motor del agitador que se encontraba sobre el absorbedor, siendo muy difícil su colocación y centrado del eje en el cierre de mercurio, en la posición que ocupaba el equipo.

El cierre hermético del tapón del absorbedor se lograba mediante una corona de chapa, que presiona el tapón por los bordes, la cual se sujetaba por medio de cuatro tornillos a un aro de hierro colocado en el cuello del frasco.

Para impedir que el empuje del líquido termostático hiciera flotar el absorbedor, se le colocaron cinco contrapesos de aproximadamente 350 g cada uno. Se impidió el contacto de la acetona con el tapón de goma pintando éste con solución de nylon 66 en ácido fórmico.

El absorbedor debe mantenerse a temperatura constante durante la corrida para asegurar el título invariante del acetileno, para ello el mismo se colocó en un baño termostático. Como la mezcla se alimenta por gravedad, para conseguir una diferencia de altura mínima de 1,50 m entre el absorbedor y el reactor, el baño termostático del absorbedor se montó sobre una mesa; así se podía tener acceso fácilmente al mismo por uno de los costados; el reactor se instaló en una tarima a unos 20 cm del suelo. El armazón que soporta el sistema termostato-absorbedor se aprovechó para montar en forma funcional los burbujeadores, válvulas y caudalímetros.

El contralor del líquido que abandona el absorbedor se logra con el dispositivo de la fig. 6, el principio de regulación es similar al de una válvula aguja con un número de equivalente de vueltas muy grande debido a que el diámetro del alambre no difiere en mucho del diámetro del capilar de vidrio. La caída de presión en el conducto anular es superior a cualquier otra en el sistema.

El caudal de líquido se mide mediante el dispositivo de la Fig. 7, basado en el mismo principio que el caudalímetro de gas.

II.3.3 Sistema de precalentador y reactor

La mezcla de alimentación se precalienta hasta la temperatura de reacción por pasaje a través de un serpentín de alrededor de 2 m de largo y 6 mm de diámetro interno según se ve en la fig. 8; posteriormente la mezcla entra en forma descendente al reactor para evitar problemas de fluidizado en el lecho. El reactor consiste de un tubo de 20 cm de largo y se cuenta con varios diámetros internos entre 9 y 12 mm; los de menor diámetro se emplearon para las corridas que requirieron menor cantidad de catalizador a fin de conseguir un lecho con la altura mínima indispensable y perfectamente dispuesto.

El lecho de catalizador estuvo soportado sobre una placa de vidrio poroso (porosidad = 3) cuando se trabajó con mezcla de óxido de mercurio y resina ácida; en el caso de la resina mercurizada, el lecho puede simplemente soportarse sobre un tapón de lana de vidrio.

El reactor se une al precalentador y a la salida por medio de dos uniones esmeriladas cónicas sujetas por medio de resortes.

La entrada A fue incluida a los efectos de introducir una termocupla en el lecho; la entrada lateral B se utiliza para cargar el catalizador con la termocupla colocada en la posición deseada.

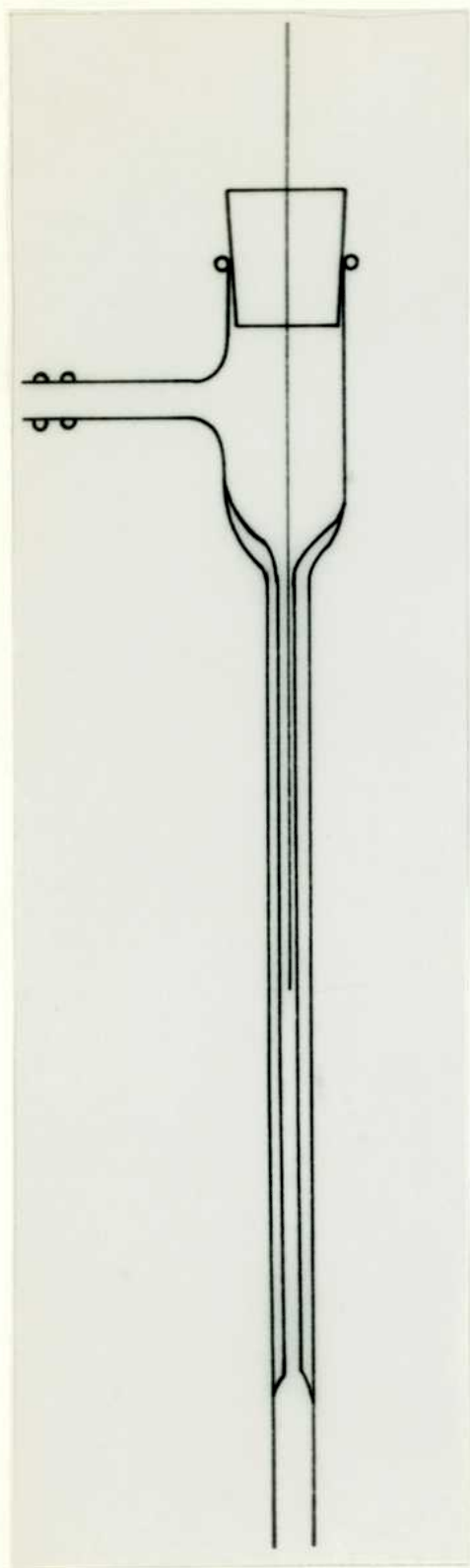


Figura 6
Válvula aguja

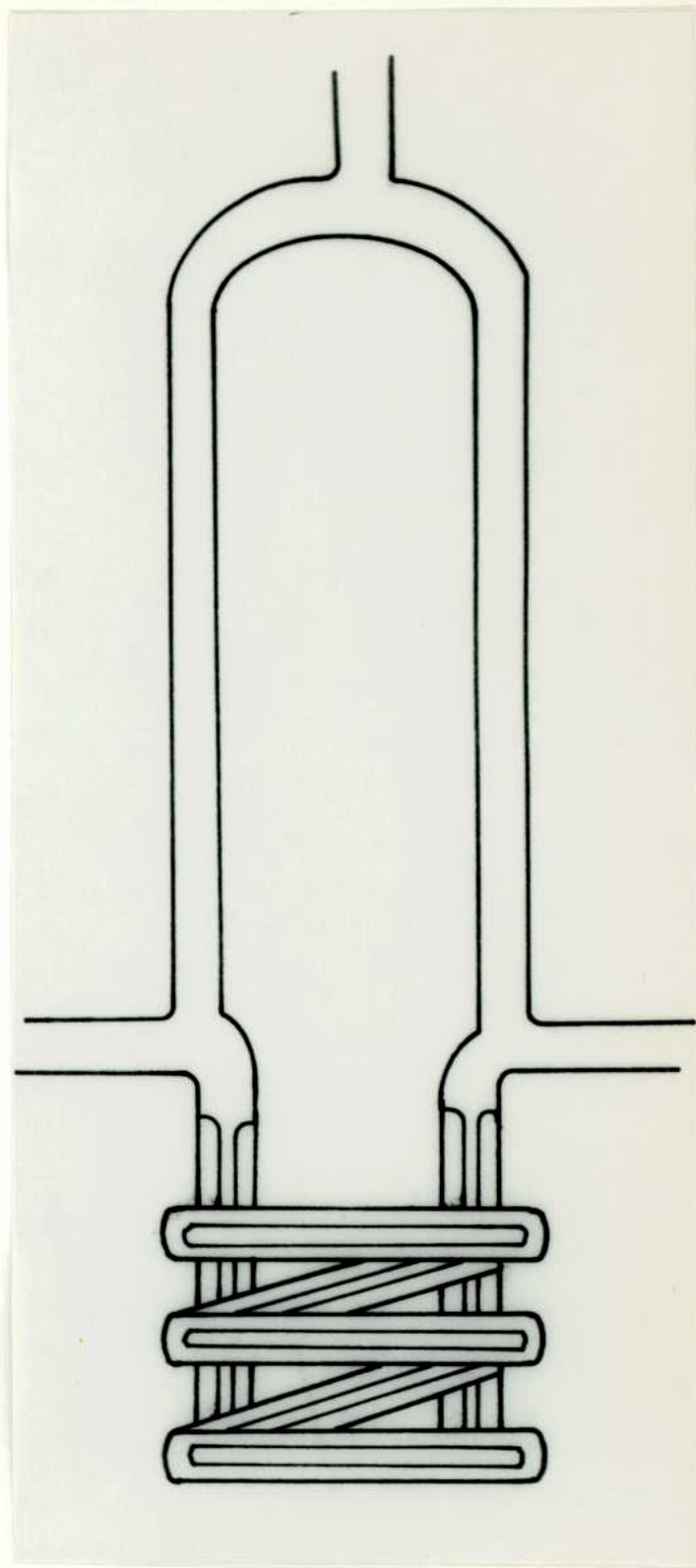


Figura 7
Caudalímetro

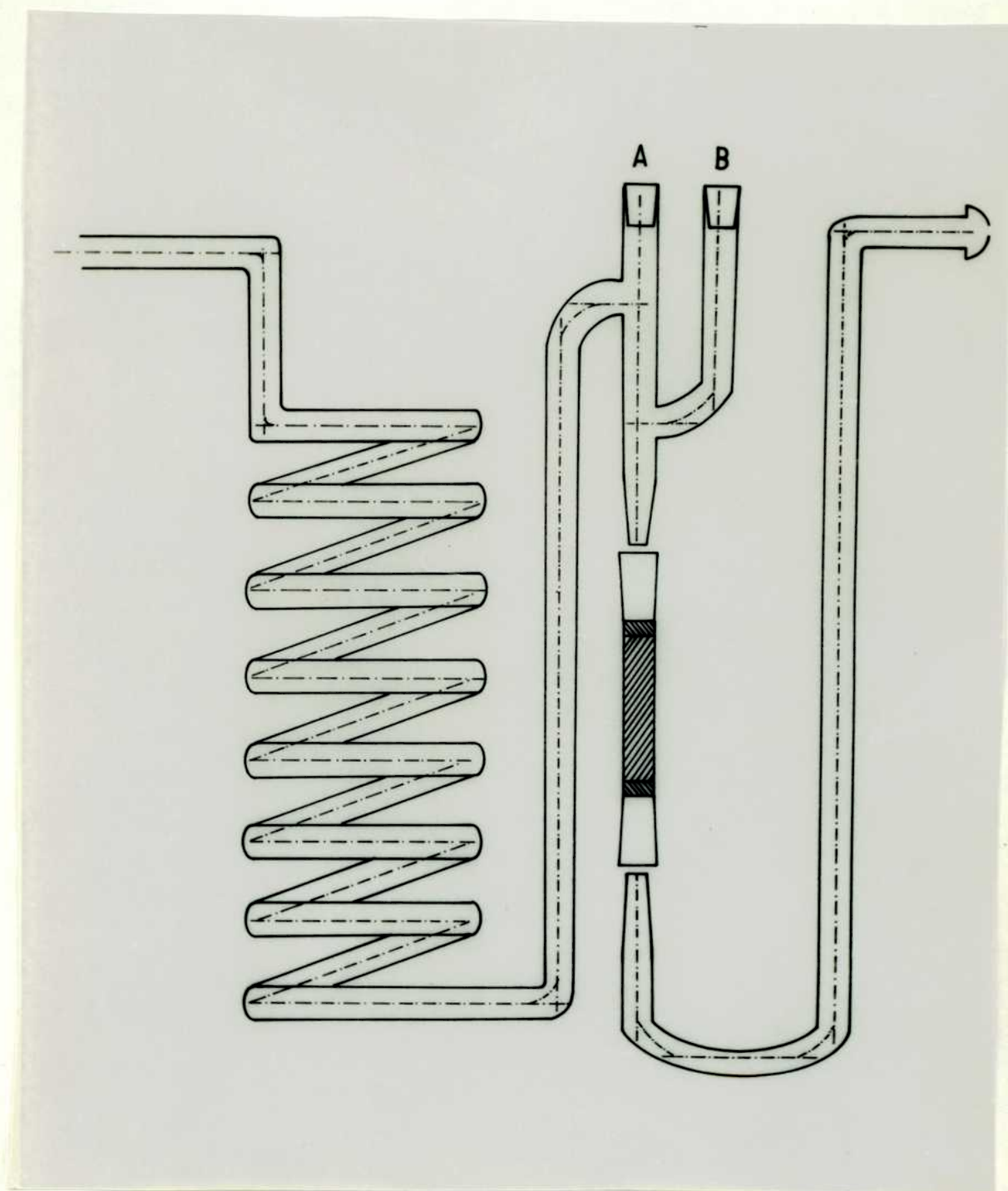


Fig. 8: Sistema de precalentamiento y reactor.

II.3.4 Termostato y control de temperatura

Tanto el absorbedor como el reactor están sumergidos en sendos baños termostáticos. Cada uno de ellos consta de las siguientes partes: un recipiente de aluminio de 30 l de capacidad que fue aislado térmicamente con una capa de lana de vidrio y sobre la que se dispuso otra de paño de lana. El líquido termostático utilizado en el baño del reactor fue vaselina, elegida por su estabilidad térmica y escasa acción corrosiva sobre las piezas metálicas. En el baño del absorbedor se utilizó agua, ya que algunas veces se requería enfriar el absorbedor y ésto se podía realizar rápidamente desagotando y volviendo a llenar el baño de agua fría. Cuando el equipo no estaba en uso, dicho baño se vaciaba para impedir la oxidación de las partes metálicas; las mismas estaban pintadas con pintura antioxidante.

Para uniformar la temperatura, el baño contaba con un agitador de velocidad variable conectado a un autotransformador variable. El baño se calentaba por medio de dos resistencias de 75 ohm cada una que podían conectarse en serie, en paralelo o aisladamente a 220 V; de esa manera se lograba regular la velocidad de calentamiento. Para regular la temperatura se utilizó un termómetro de contacto, que accionaba un sistema de "relay".

Se lograba un control en la temperatura del baño de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, utilizando la velocidad de calentamiento mínima. La temperatura se controlaba mediante un termómetro graduado en $0,1^{\circ}\text{C}$.

II.3.5 Toma de muestra

Los efluentes del reactor se recogían en frascos erlenmeyer de 50 cm^3 , conteniendo una cantidad pesada de la sustancia utilizada como patrón interno.

Para el caso del análisis del acetileno, como el mismo condensa a -84°C , para evitar pérdidas en el análisis se colocó una conexión en forma de T previa a la entrada del reactor donde se extraía directamente la muestra con la jeringa cromatográfica y se inyectaba inmediatamente en el cromatógrafo. Como los valores de concentración obtenidos por análisis coincidían con los dados en la bibliografía para la presión y temperatura de saturación utilizadas, se puede asegurar que no existían pérdidas de acetileno en el método de toma de muestra utilizado.

El primer accesorio para la toma de muestra utilizado fue una T hecha en vidrio cerrada por un tapón de goma; pero al inyectar, las gomas se perforaban rápidamente y comenzaban a formarse burbujas en la corriente líquida. Se reemplazó entonces la T de vidrio por otra construida en aluminio, con el mismo tipo de cierre de los inyectores del cromatógrafo (fig. 9) y se utilizó tapón de goma silicona

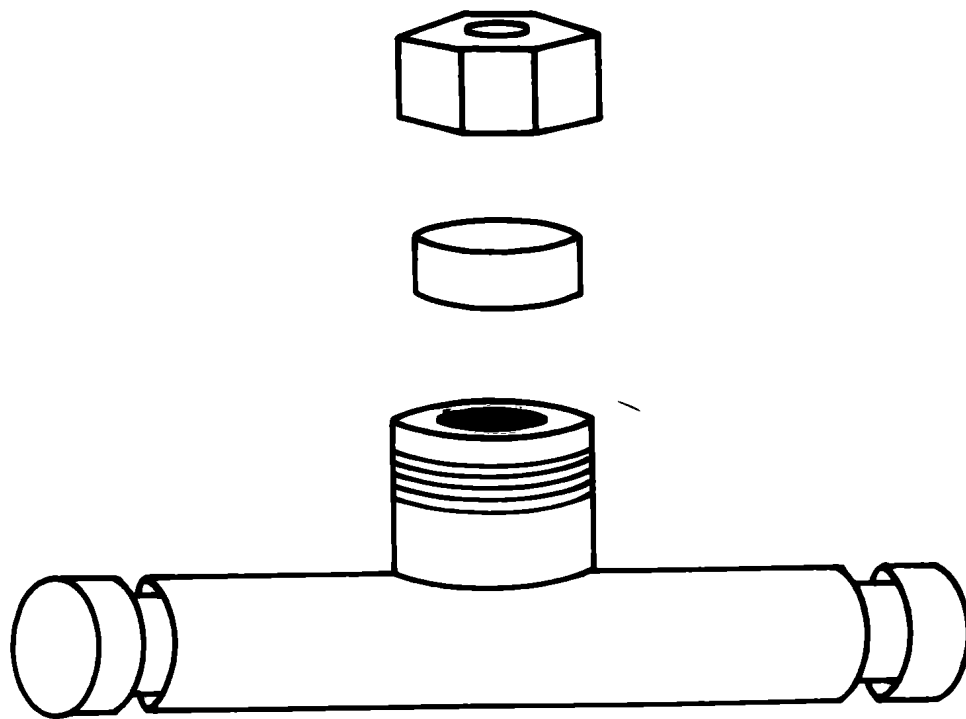


Fig. 9 : Unión "T" para toma de muestra.

para uso cromatográfico, que es adecuadamente elástico para soportar un número considerable de inyecciones.

II.4 Operación del reactor

Mezclas con distintas proporciones de agua y acetileno se alimentaban al reactor. Para obtener las mismas se cargaba la acetona con la proporción de agua necesaria en el absorbedor; la concentración de acetileno requerida se conseguía fijando la temperatura del absorbedor y variando la proporción de acetileno a nitrógeno en la mezcla gaseosa que se hacía burbujear en la mezcla líquida.

La secuencia de operaciones era la siguiente: el día anterior a la experiencia se cargaba el absorbedor con dos o tres litros de mezcla, se purgaba con nitrógeno (caudal = $50 \text{ cm}^3/\text{min}$) cerca de dos horas para eliminar el oxígeno de todo el sistema a fin de evitar la formación de mezclas explosivas. Luego se comenzaba el pasaje de acetileno o de las mezclas acetileno-nitrógeno con el termostato a la temperatura ambiente durante 12 horas. La corriente gaseosa normalmente se mantenía sin interrupciones hasta finalizada la corrida, pero si por diversos factores se requería cortar la misma, debía tomarse una serie de precauciones si se dejaba el equipo lleno de acetileno ya que, debido seguramente a reacciones del acetileno en los burbujeadores, se producía una caída de presión en los mismos que provocaba un retroceso de la mezcla del absorbedor que inundaba los tubos secadores. Por lo tanto, una vez que se interrumpía el caudal de la mezcla gaseosa, se cerraba la válvula 1 (fig. 2), luego se purgaba con nitrógeno para eliminar el acetileno de las líneas cerrándose seguidamente la válvula 3. Posteriormente, al comenzar la experiencia, se purgaba con nitrógeno, luego con acetileno, se cerraba la válvula 2 y se abría la válvula 1. El acetileno (o mezcla de nitrógeno -

acetileno) comenzaba entonces a burbujear nuevamente por el absorbedor. La mezcla de alimentación se encontraba saturada a temperatura ambiente, en ese momento. Se conectaba entonces el termostato y se fijaba a la temperatura requerida por la experiencia. La temperatura en todo el sistema debía ser menor que la del absorbedor para evitar desorciones del acetileno disuelto. Se comprobó experimentalmente que no podía estabilizarse el sistema si la temperatura del mismo no superaba como mínimo en aproximadamente 7°C la temperatura ambiente; en caso contrario, comenzaba a desorberse el gas apenas el líquido entraba en contacto con alguna zona rugosa o porosa, cortándose la columna líquida.

Luego de cuatro horas de termostatización, la mezcla llegaba a concentración constante y se comenzaba a alimentar el reactor; previamente se había llenado toda la línea de alimentación con mezcla de acetona-agua del mismo título, cuidando de eliminar el aire de todo el sistema; de esa manera se obtenía una rápida estabilización del caudal.

Luego, mediante la válvula aguja, se fijaba un dado caudal y se dosaban cromatográficamente los efluentes del reactor para determinar el momento en que la mezcla de acetileno comenzaba a pasar a través del catalizador.

Desde el instante en que la mezcla comenzaba a pasar por el catalizador, se tomaban muestras de efluentes a intervalos definidos. A lo largo de toda la corrida se dosaba la concentración de acetileno a la entrada del reactor para poder asegurar constancia de ésta a lo largo de la experiencia.

Finalizada la corrida, se tomaban dos o tres muestras por la llave 5 de dos vías (fig. 2) y se analizaba la concentración de agua.

Según la calidad de la acetona utilizada, se debían dosar también las impurezas que por poseer igual tiempo de retención que las sustancias de interés, interferían en el cromatograma.

II.5 Catalizador

II.5.1 Mezcla de óxido de mercurio y resina ácida

En este caso se usó la mezcla directa de óxido de mercurio y resina ácida de intercambio iónico.

La resina utilizada fue Amberlite IR-200, provista por Rohm y Haas. Esta resina de intercambio iónico es un copolímero sulfonado de estireno y divinilbenceno al 20 %. Es de tipo ácido y posee una estructura macrorreticular con un diámetro de poro promedio de 200 Å, que la diferencia de las resinas más convencionales, llamadas microporosas o de tipo gel. La granulometría utilizada fue malla 50-70 Tyler.

Respecto al óxido, se utilizó calidad para análisis Merck, tanto en su forma roja como amarilla.

Según la bibliografía (38) dichas formas difieren solamente en su tamaño cristalino, siendo la forma roja de una granulometría mayor.

En las experiencias preliminares se vió que la forma amarilla era arrastrada por la corriente fluida debido a su pequeño tamaño de partícula y que debido a la gran diferencia de grano de la resina y el óxido y sus respectivas densidades, era casi imposible conseguir un catalizador de composición constante a lo largo del lecho.

Se trató entonces de obtener partículas de óxido de mayor tamaño por compactación, pero no se lograron resultados satisfactorios. Se intentó luego soportar el óxido sobre nylon. De esa manera se podían obtener partículas de tamaño y densidad equivalentes a la resina, pero los problemas técnicos de la preparación fueron bastante serios.

Por último, se solucionó en parte el problema utilizando el óxido de mercurio en su forma roja, aislando por tamizado su fracción más gruesa de malla 100-200 Tyler.

Hay que tener en cuenta que dicha forma debe protegerse de la luz para evitar su descomposición. Se trataron

obtener lechos lo más uniformes posibles por un adecuado mezclado de las dos sustancias, requerimiento que sólo se logró en parte.

II.5.1.1 Preparación de la resina en forma ácida

La resina Amberlite IR-200 provista por el fabricante en forma sódica debe llevarse a su forma ácida para su posterior utilización como catalizador. Para ello se procede de la siguiente forma: se toma la resina en forma sódica y se la tamiza aislándose la fracción que se ha de utilizar en los estudios cinéticos.

La regeneración de la resina se lleva a cabo en una bureta de 4 cm de diámetro cargada con 100 g aproximadamente; la resina se soporta por medio de una placa de vidrio fritada que se encuentra soldada a las paredes de la bureta. Las soluciones a percolar son colocadas en una ampolla de decantación insertada en un tapón de goma con el cual se cierra la parte superior de la bureta, pudiéndose alimentar el sistema en forma continua.

Se carga la resina en la bureta y se procede a su lavado con agua destilada, luego se eluye la misma con ácido clorhídrico 1 N, a un caudal de 3 cm³/min aproximadamente, intercambiándose de esta manera los iones Na⁺ por iones H⁺; se alimenta la resina con la cantidad necesaria de solución según la cantidad de resina cargada para la regeneración; se verifica la conversión total de la resina a la forma ácida determinando el título del efluente hasta que el mismo coincida con el de la solución alimentada. Luego se procede a lavar la resina con agua destilada para eliminar el ácido clorhídrico remanente hasta que los líquidos de lavado dan reacción negativa de ión Cl⁻ con nitrato de plata. Posteriormente se seca, conectando a la parte inferior

de la bureta una corriente suave de aire filtrado, proveniente de una línea de aire comprimido.

II.5.1.2 Determinación de la capacidad de intercambio de la resina ácida

El procedimiento es como sigue: se colocan 2 g aproximadamente de resina en una bureta y se percola alrededor de 250 cm³ de solución de NaCl o NaNO₃ 2 M, cantidad suficiente para eluir el total de ión H⁺; se verifica el pH del eluido con papel indicador universal de pH y se comprueba que se ha desplazado el total del ión H⁺.

Se lleva a 250 o 300 cm³ de volumen, se toma una alícuota y se titula con solución valorada de hidróxido de sodio, usando fenolftaleína como indicador. Las medidas de capacidad deben referirse en base a la masa de resina seca; por ello paralelamente se determina el contenido de humedad de la misma. Se toma una cantidad de resina pesada en un pesafiltro y se coloca en estufa a la temperatura de 100° C hasta peso constante, determinándose por la pérdida de peso la cantidad de agua retenida en la resina.

II.5.2 Resina ácida-mercúrica

En este caso, los agentes catalíticos, ión hidrógeno e ión mercúrico, se hallan retenidos sobre un mismo soporte. Esto se logra obteniendo una resina donde se encuentran simultáneamente utilizados como contraión el H⁺ y el Hg⁺².

II.5.2.1 Preparación

Se utiliza resina Amberlite IR-200 que se ha llevado a la forma ácida con la técnica descrita en la sección II.5.1.1. La mercurización parcial se lleva a cabo en régimen discontinuo en presencia de una solución de ácido sulfúrico y óxido de mercurio por ser ella (como se analiza luego) la técnica más satisfactoria. Para 60 g de resina ácida se colocan 14 g de óxido de mercurio y 20 cm³ de ácido sulfúrico concentrado; se diluye con agua destilada y se deja intercambiar durante 48 hs, con agitación. A medida que la resina se mercuriza, el óxido de mercurio se va disolviendo hasta solubilizarse totalmente; en estas condiciones se incorpora aproximadamente el 85 % del óxido de mercurio debido a la alta afinidad de la resina por el ión mercúrico.

Como se permite que el sistema llegue al equilibrio, se logra una masa de catalizador de características uniformes, pudiéndose además controlar la proporción de ión H⁺ a ión Hg⁺² por las cantidades relativas de óxido de mercurio, ácido sulfúrico y resina puestos en contacto.

Se realizaron también mercurizaciones en régimen continuo con soluciones de ácido nítrico y nitrato mercúrico, y ácido sulfúrico y sulfato mercúrico; se prefirieron éstas últimas por el poder oxidante del ácido nítrico sobre la resina.

La técnica utilizada era percolar estas soluciones hasta alcanzar el equilibrio, es decir, que la solución efluente mantuviera constante su título ácido y mercúrico.

Para controlar la cantidad de mercurio incorporada, se deben conocer los coeficientes de partición a efectos de determinar la relación de concentraciones de ión H⁺ a ión Hg⁺² en la mezcla de alimentación. Luego de varios intentos, se lograron resinas con un contenido grande de mercurio y se vió que el sistema discontinuo era más rápido ,

governable y reproducible, dado el alto coeficiente de reparto del ión mercuríco.

II.5.2.2 Análisis de la resina ácida-mercúrica

Para estudiar la cinética de hidratación del acetileno y desactivación del catalizador, debemos analizar el mismo a distintos tiempos de envejecimiento, o sea debemos analizar la cantidad de equivalentes ácidos y mercurícos remanentes. El problema consta de dos partes: la elución de los distintos componentes de la resina y su posterior valoración en solución. A un tiempo dado de envejecimiento, podemos considerar que sobre la resina tenemos iones hidronio, mercuríco y mercurio metálico ocluído. Las pruebas para detectar ión mercurioso fueron negativas.

Consideremos primeramente la elución de los distintos cationes de la matriz del catalizador. Existen teóricamente dos vías que pueden llevarse a cabo: una elución simultánea y posterior valoración de las distintas especies con métodos adecuados que permitan la determinación selectiva de los mismos, o si no, intentar una elución selectiva de tal manera que percolando distintas soluciones de concentraciones variables se pudiera lograr la separación y recuperación de los distintos cationes de la resina. Al intentar la elución del ión mercuríco de la resina, nos encontramos con un comportamiento totalmente anómalo de la Amberlite IR-200 frente a otras resinas sulfónicas. A pesar que estas resinas tienen una alta afinidad por el ión mercuríco, el mismo puede ser fácilmente eluído con soluciones de HNO_3 1N. Ello nos llevó en principio a pensar que los procedimientos llevados a cabo para mercurizar la resina pudieran provocar pérdida de grupos activos. Por lo tanto se llevaron a cabo mercurizaciones con distintas soluciones, en sistemas continuo y discontinuo, analizándose luego las resinas con una

serie distinta de eluyentes. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla III. Con la primer resina preparada se realizó una serie de eluciones, tratando de eliminar selectivamente primero el ión hidronio y luego el mercúrico. Como se ve, la elución no es selectiva, ni total. De la resina 2 en adelante se trató de lograr una elución total, aumentando la concentración de nitrato de sodio y ácido nítrico utilizadas, dosándose la cantidad de iones H^+ y Hg^{+2} ; la suma total de iones eluidos no coincide con la capacidad original de la resina. Las resinas 1, 2 y 3 fueron mercurizadas en medio nítrico; los resultados de capacidad total finales son muy bajos. En principio, ello se atribuyó a que el medio nítrico podría haber provocado pérdida de grupos activos; por lo tanto, se varió el medio y el tiempo de mercurización. En estas tres experiencias, el grado de mercurización obtenido fue variable y demasiado alto para su uso posterior como catalizador. En la resina 3, experiencia 1, luego de eluir con nitrato de sodio se volvió a regenerar con HCl 1 N y se eluyó nuevamente con $NaCl$ 2 M, detectándose un número muy bajo de equivalentes intercambiados. A este nivel el resultado era bastante sorprendente teniendo en cuenta las concentraciones y volúmenes de eluyentes utilizados.

Las resinas 4, 5 y 6 fueron preparadas en medio sulfúrico. Se repitieron en las mismas, los tratamientos elusivos anteriores; la resina 4 se preparó con un contenido de mercurio muy bajo, observándose que la capacidad total era mucho mayor. Por lo tanto, la aparente pérdida de capacidad aparecía directamente relacionada con la concentración de iones mercúricos. Como en principio no podía atribuirse ningún efecto degradativo al ión mercúrico, comenzó a vislumbrarse la posibilidad que la elución del ión mercúrico no fuera total. Se realizó entonces una serie de eluciones con la resina 6, aumentándose la concentración y el tiempo

de tratamiento, consiguiéndose una elución total del ión mercuríco, con tratamiento de la resina con ácido nítrico concentrado durante varios días. En esas condiciones la resina se ataca parcialmente degradándose y perdiendo coloración, quedando parcialmente destruída y de un color amarillo blanquecino. La capacidad obtenida en ese caso es mayor que la original. Este hecho se presenta a menudo cuando se reemplazan iones monovalentes por divalentes (42) y ha sido explicado por el hecho que el ión mercuríco puede estar neutralizando un solo grupo sulfonio por encontrarse una cierta proporción de los mismos acompañado por su contranión formando un complejo del siguiente tipo



En consecuencia, la elución del mercurio ligado a la resina, según los resultados anteriormente expuestos, se puede realizar según tres métodos: un ataque semidestructivo de la resina con ácido nítrico concentrado en caliente, elución con soluciones cuyos cationes formen complejos más estables con el ión mercuríco que el que éste forma con la resina, o bien eluir con soluciones cuyos contraniones compitan favorablemente con el ión Hg^{+2} por el grupo sulfonio. Cada uno de estos métodos implica, posteriormente, la elección y desarrollo de una técnica para el dosaje cuantitativo del ión mercuríco en solución que variará fundamentalmente según la vía utilizada.

En nuestro caso se intentaron las tres vías para resolver el problema con el fin de seleccionar aquélla que implicara un menor número de operaciones y por ende un resultado más exacto del número de equivalentes mercurícos.

En el caso de realizar un ataque de la resina con ácido nítrico concentrado en caliente, las determinacio

nes (tabla III) muestran que la elución es total. La operación es algo lenta, ya que debe mantenerse varios días la resina en contacto con el ácido cuidando que la temperatura del ácido nítrico no sea muy elevada pues se pueden producir pérdidas de mercurio por volatilización. Una vez el mercurio en solución, puede éste valorarse según técnicas convencionales ya que se encuentra, salvo que existiera contaminación de la solución, libre de interferencias. Sin embargo, en nuestro caso la situación se complica ya que el catalizador parcialmente desactivado queda impregnado con mercurio metálico, y al tratar la resina con HNO_3 (c), lo oxidaríamos a mercúrico y dosaríamos el total y no el mercúrico remanente. Este problema no se presenta en las otras vías de elución. En tal sentido se vió que se podía separar el mercurio metálico por métodos no químicos, ya que el mismo está simplemente ocluido en la resina por encontrarse en el estado de valencia cero. Así pues, se comprobó que si se extraía el lecho de catalizador del reactor y se colocaba en un erlenmeyer con agua y se agitaba intermitentemente, el mercurio metálico se iba desprendiendo lentamente. Asimismo, si se dejaba en estufa a 70°C , aproximadamente durante 10 días, la muestra perdía peso hasta estabilizarse, no registrándose pérdidas de peso aparte de las pérdidas normales provocadas por la evaporación de agua que son características de resinas sin desactivar. Las muestras tratadas con agua puestas en estufa llegaban a peso constante en el lapso normal de una resina sin mercurio ocluido.

La otra vía de ataque, la elución con solución fuertemente complejante del mercurio (como por ejemplo, tiocianato de potasio, ioduro de potasio o cianuro de potasio, cuyas constantes de disociación son, respectivamente, $K = 10^{-22}$, 10^{-30} , 10^{-42}) tienen el inconveniente que, aún pudiendo eluir el ión mercúrico, se lo debe dosar posteriormente a nivel de trazas en una solución fuertemente complejante. En tal sentido, la mayoría de los métodos analíticos

se basa en el desplazamiento de complejos del metal por complejos más estables; la valoración del mercurio en medio iódico o cianuro se hace más difícil y hay que utilizar métodos más elaborados, que implican primero la destrucción de dichos complejos.

Con relación a estos métodos, se realizaron algunas eluciones con tiocianato de potasio (tabla III). Se eluía con una cantidad medida de tiocianato de potasio y se valoraba la cantidad en exceso de éste con nitrato mercuríco. La concentración de la solución a utilizar debe cumplir con los requisitos de ser lo suficientemente alta como para desplazar al ión mercuríco pero no demasiado como para que la titulación por retorno se haga muy errónea. Como se ve, con tiocianato de potasio (0,05 N) no se alcanza a desplazar el total, con SCNK (0,1 N) el error del método enmascara los resultados, pero se puede concluir que eluyendo con SCNK (1 N) o bien con iódico de potasio o cianuro de potasio, se puede desplazar el Hg^{+2} de la resina, quedando condicionado su uso al método de valoración de ión mercuríco en soluciones de dichas sales que se aplique.

La tercera vía para encarar el problema es la elución con soluciones salinas conteniendo un coión cuya afinidad sea mucho mayor que la del ión mercuríco por la resina. Pese a que el comportamiento de la resina Amberlite MB-200 frente al ión mercuríco es, como vimos, completamente diferente al de las resinas sulfónicas elaboradas por otras compañías, y no habiéndose encontrado información sobre coeficientes de distribución de equilibrio de intercambio iónico (definido como: el contenido de ión en la resina por volumen de agua/contenido de ión en la fase acuosa por masa de resina seca) en la resina utilizada, se tomaron como referencia los suministrados por Strelow (40) para la resina poliestirensulfónica (Bio-Rad AG-50W x 8). A tal efecto, se supuso que aunque los valores de los coeficientes de distribución son distintos, en principio podía mantenerse la re-

lación para distintos cationes. El autor citado suministra valores de dichos coeficientes en medio nítrico y sulfúrico, a diferentes normalidades. Entre los iones que pueden llegar a competir se encuentran Cr^{+3} y Fe^{+3} , además de una serie de elementos del grupo de los lantánidos y actínidos, que no estaban a nuestra disposición.

Por lo tanto se realizaron eluciones con soluciones de nitrato crómico (0,2 N) en medio ácido nítrico (1 N); dichas condiciones se seleccionaron en virtud de los coeficientes de distribución que figuran en la bibliografía (40). Los mencionados valores se dan en la tabla IV.

Así pues, se eluyó una resina cuya capacidad mercúrica era de 1,2 meq/g con 200 cm³ de solución crómica, desplazando solamente 0,03 meq/g de resina ácida mercúrica. Esto constituye una nueva reafirmación del comportamiento totalmente diferente de la Amberlite IR-200. No es el objetivo de este trabajo seguir profundizando en el conocimiento de la interacción del ión mercúrico con la resina sulfónica, y de la selectividad de la resina frente a diferentes cationes, temas éstos que tendrían que haberse examinado vastamente para estudiar esta vía de elución.

Finalmente, el procedimiento elegido en nuestro caso fue el siguiente: una vez que se terminaba cada corrida, se enjuagaba la resina para congelar la reacción, se extraía el catalizador del reactor, se lo colocaba en un erlenmeyer con agua deionizada hasta que se desprendía el mercurio metálico remanente, luego se filtraba a través de una malla de acero inoxidable que retenía la resina y dejaba pasar las gotas de mercurio metálico, y se llevaba la muestra a 70°C hasta constancia de peso. La muestra se colocaba luego en una bureta y se eluía con aproximadamente 100 cm³ de NaNO_3 (2 M). En este eluido se dosaban el ión hidronio y el mercúrico, luego se realizaba un ataque con HNO_3 (c) en caliente hasta reacción negativa de mercurio y se dosaba mercurio en el eluido.

Por otro lado, para valorar el número de miliequivalentes ácidos en el eluido de nitrato de sodio debió modificarse la técnica convencional. En efecto, la presencia de mercurio en la solución hace que a partir de un $\text{pH} = 5$ comience la precipitación no cuantitativa del óxido de mercurio. Para eliminar ésto, se pensó en complejar el mercurio de tal manera que el mismo no fuera valorado conjuntamente con los protones. Para ello, se realizaron acidimetrías en mezclas de HNO_3 (0,1 N) - HgNO_3 (0,1 N) complejando alternativamente el ión mercúrico con ión tiocianato, ioduro y ferrocianuro, obteniéndose resultados satisfactorios con tiocianato y con ioduro; finalmente se eligió este último pues forma complejos más estables.

A una alícuota de solución ácida-mercúrica, se agregó entonces KI (s) hasta redisolución del precipitado rojo-naranja del ioduro mercúrico para dar el complejo incoloro tetraiodomercuriato y se procedió a titular con hidróxido de sodio en presencia de fenolftaleína.

La determinación de ión mercúrico se realizó luego por espectroscopía de fluorescencia en un espectrómetro de rayos X, marca Philips modelo PW 1540, con generador de rayos X PW 1010. El análisis se realizó utilizando un tubo anticátodo de molibdeno y un cristal de fluoruro de litio como analizador. Se realizó un barrido entre 20 y 60° (2θ). El pico principal que se utilizó para el análisis fue el ubicado en 35,89 (2θ) $K_{\alpha}\text{Hg}$. Las condiciones de operación fueron 40 KV y 16 mA y detector de centelleo PW 1964.

La curva de calibración de altura del pico en función de la concentración de ión mercúrico se realizó con soluciones patrón de Hg^{+2} de concentraciones 40, 80, 140 y 200 ppm en solución de NaNO_3 (2 M).

También se dosó el ión mercúrico cuando se hallaba en cantidades apreciables empleando las técnicas convencionales de titulación con tiocianato de potasio, y utilizando alumbre férrico como indicador (39).

II.6 Ensayos previos

II.6.1 Corridas exploratorias

Se realizó una serie de experiencias con el fin de analizar el comportamiento del sistema y las condiciones operativas adecuadas, tales como los caudales de nitrógeno y acetileno necesarios para obtener mezclas de la composición deseada, teniendo en cuenta los datos de solubilidad de la bibliografía (43) y la constancia de caudal de líquido a lo largo de la corrida. Se determinaron las cantidades de catalizador a ser utilizadas en cada caso, como así también se realizaron corridas para determinar el rango de tiempos de envejecimiento en los cuales tenía sentido realizar el estudio cinético. Asimismo, se estableció que no había diferencias entre las temperaturas del baño termostático, la mezcla de alimentación y a lo largo del lecho de catalizador.

II.6.2 Corridas con resina ácida

Se cargó el reactor con resina ácida tamizada entre mallas 80 y 100 Tyler, sin mercurizar y se realizó una experiencia con las condiciones indicadas en la tabla V, experiencia Nº D3; la misma nos permitió concluir que necesitábamos de las dos especies catalíticas, iones hidronio y mercuríco, para producir la reacción y que ninguna de las partes del equipo catalizaba la reacción.

II.6.3 Comportamiento del catalizador con respecto a los reactivos y al solvente

Se realizó una serie de ensayos para verificar cuál era el agente desactivante del catalizador. Para ello se cargaron en erlenmeyers mezcla de resina ácida y óxido de mercurio con acetona-agua y acetona-acetaldehído, respectivamente, y en un tercer erlenmeyer se colocó el catalizador y se burbujeó acetileno.

En los dos primeros no se detectó formación de mercurio metálico luego de dejar en contacto el óxido hasta 48 hs; filtrando la resina y el óxido se titularon los sobrenadantes, no detectándose productos mercurícos, lo que descarta la formación de compuestos organometálicos entre el acetaldehído, la acetona y el mercurio.

En cambio, en el erlenmeyer donde se burbujeó el acetileno se observó el característico oscurecimiento debido a la formación de mercurio metálico.

II.7 Análisis cromatográfico

Para realizar el análisis de los efluentes del reactor y de la mezcla de alimentación se utilizó la cromatografía en fase gaseosa. Este método es particularmente adecuado a nuestro sistema por su rapidez y sensibilidad, dadas las pequeñas concentraciones que se han manejado.

Se utilizó un cromatógrafo marca "Carlo Erba" modelo Fractovap 6 V-200. La señal del detector del mismo se recibió en un registrador Sargent-Welch modelo SRG, el cual tenía adosado un integrador a disco marca Disc modelo 204, con el cual se determinaban las áreas de los picos cromatográficos.

Durante el curso de la reacción se analizaba la concentración de acetileno y agua en la mezcla de ali-

mentación. Se realizó el dosaje cuantitativo de las mezclas utilizando el método del patrón interno, es decir, que a una cantidad pesada de muestra se agrega una cierta cantidad pesada de sustancia patrón; conociendo el factor de respuesta definido como:

$$K_i^p = \frac{A_{cp} \cdot n_i}{n_p \cdot A_{ci}} \quad (1)$$

Donde A_c y n son el área del cromatograma y el número de moles, respectivamente, de la sustancia patrón p y la sustancia a analizar i . Se tiene entonces que:

$$n_i = \frac{K_i^p \cdot n_p \cdot A_{ci}}{A_{cp}} \quad (2)$$

La puesta a punto del método cromatográfico implicó primeramente seleccionar columnas y condiciones operacionales tales que las sustancias a dosar y el patrón interno presentaran sus respectivos picos completamente resueltos de los demás picos de la mezcla, y de la forma más cercana a la curva gaussiana. Ello implica a su vez encontrar la sustancia que pueda ser utilizada como patrón interno. Una vez conseguido esto, se evalúan los factores de respuesta de las sustancias a dosar con respecto a las sustancias patrones seleccionadas, preparando mezclas pesadas de las mismas e inyectándolas; se evalúan A_{cp} y A_{ci} (el número de moles es conocido) y se evalúa K_i^p por la ec. 1 .

Pasaremos ahora a describir cómo se realizó el análisis de cada una de las sustancias.

Se dosó el agua utilizando una columna de polietilenglicol 1500 soportado sobre teflon de 3 m de longitud

y 4 mm de diámetro interno. Se utilizó como gas portador hidrógeno (caudal = $30 \text{ cm}^3/\text{min}$), operando a una temperatura de 50°C . Se usó detector de hilo caliente, siendo las condiciones de trabajo del mismo, 120°C y 120 mA ; la sustancia patrón utilizada fue isopropanol, donde $K_1^p = 0,436$.

El acetileno se comenzó analizando sobre una columna de Porapak-Q usando detector de llama; se observó que el valor obtenido era demasiado bajo si se tiene en cuenta la solubilidad del gas a la temperatura del absorbedor; esto se atribuyó a que la temperatura de trabajo de la columna era de 120°C y la presión de entrada a la misma era $1,5 \text{ at}$, sobre la atmosférica; trabajando en esas condiciones en el bloque de inyección se pensó que podían ocurrir pérdidas al inyectar la muestra. Además, en este caso, no se puede agregar patrón interno. En consecuencia se dosaba directamente el número de moles de acetileno por mol de acetona, midiendo las áreas de los picos de acetileno y acetona, respectivamente. Este método de evaluación puede tener un error alto si la diferencia de concentraciones entre las dos sustancias es grande. Por lo tanto, se optó por llevar a cabo este análisis en una columna de polietilenglicol 1500 sobre Teflon, dosándose el acetileno contra el agua, que en la mezcla están en proporciones similares. Las condiciones operacionales de la columna fueron de 30°C y una presión de entrada a la columna de $0,15 \text{ at}$ sobre la atmosférica. Se utilizó como gas portador hidrógeno a un caudal de $20 \text{ cm}^3/\text{min}$, usando detector de hilo caliente, siendo las condiciones operacionales del mismo, 120°C y 120 mA . Los resultados obtenidos son concordantes con las solubilidades tabuladas para las condiciones de trabajo del absorbedor.

El análisis de los efluentes del reactor resultó de más difícil solución debido a la baja concentración de acetaldehído (de hasta 200 ppm).

Básicamente, se debía separar los picos de acetileno, acetaldehído, acetona y el de una sustancia que se

utilizara como patrón; pero debido a la alta concentración de acetona, las impurezas de la misma interfieren en el cromatograma, haciendo este problema muy complejo.

Existen antecedentes bibliográficos en los cuales se menciona la separación de esta mezcla, pero en nuestro caso nos tuvimos que limitar a los soportes y líquidos de partición con que se contaba en el laboratorio.

Se construyeron y probaron varias columnas : polietilenglicol 400 sobre Chromosorb W, al 10 % en peso y al 20 % en peso, polietilenglicol 1500 sobre Teflon, aceite de silicona soportado sobre Chromosorb W, Porapak-Q tamizado entre 80 y 100 Tyler. A excepción de la última columna, que fue hecha de 80 cm de longitud, las demás eran de 3 m de largo, aproximadamente. La secuencia de elución era: acetileno, acetaldehído, acetona. Se consiguió una separación relativamente aceptable en la columna de polietilenglicol de 20 % en peso, usando como patrón n-propanol ($K_1^P = 0,408$).

En esta columna, el pico de acetaldehído muestra una larga cola. Además, las impurezas de la acetona interfieren en el cromatograma; otra desventaja accesoria es el rápido envejecimiento del relleno, que se reflejaba en un aumento de la cola del pico de acetaldehído. Sin embargo, esta columna se utilizó en las corridas preliminares, usando para ello acetona "para análisis" marca Baker Analyzed.

En la columna de Porapak-Q se logró una buena resolución de los picos de acetileno, acetaldehído y acetona. Esta columna tiene la ventaja que la mayoría de los compuestos volátiles (que en las demás columnas se eluyen siguiendo la secuencia de pesos moleculares y debido a ello salen delante de la acetona, interfiriendo el cromatograma) eluyen después de la acetona. Pero paralelamente, debido a la misma causa, fue muy difícil encontrar una sustancia adecuada para ser usada como patrón interno. Se probaron varias sustancias sin resultados satisfactorios. La bibliografía

indicaba que en las condiciones utilizadas podría separarse el etanol de acetona, sin embargo no se logró una resolución adecuada ni aún utilizando programación de temperatura. Dicha columna había sido utilizada con mezclas de residuos poliméricos provenientes de un trabajo anterior realizado en la misma; luego de sucesivos tratamientos se logró recuperar en parte la eficiencia, pudiéndose obtener una resolución aceptable. Más tarde se reemplazó esta columna por otra de mayor eficiencia también de Porapak-Q tamizada entre mallas 120 y 150 Tyler, de 1,25 m de largo y 4 mm de diámetro interno. La secuencia de elución fue: acetileno, acetaldehído, acetona. La temperatura de trabajo de las columnas de Porapak-Q oscilaron entre 90°C y 110°C y se utilizó nitrógeno como gas portador a un caudal de 25 cm³/min y detección a ionización de llama. Aunque las impurezas de la acetona no interfieren en el cromatograma cuando se utiliza columna de Porapak-Q, luego de cada inyección se debía mantener la columna a 150°C durante aproximadamente 15 min para limpiarla de todas las sustancias que eluyen luego de la acetona, las que, de otro modo, comienzan a superponerse con la siguiente inyección de muestra.

En las figuras 10, 11 y 12 se muestran los cromatogramas obtenidos en el análisis de agua, acetileno y acetaldehído, respectivamente.

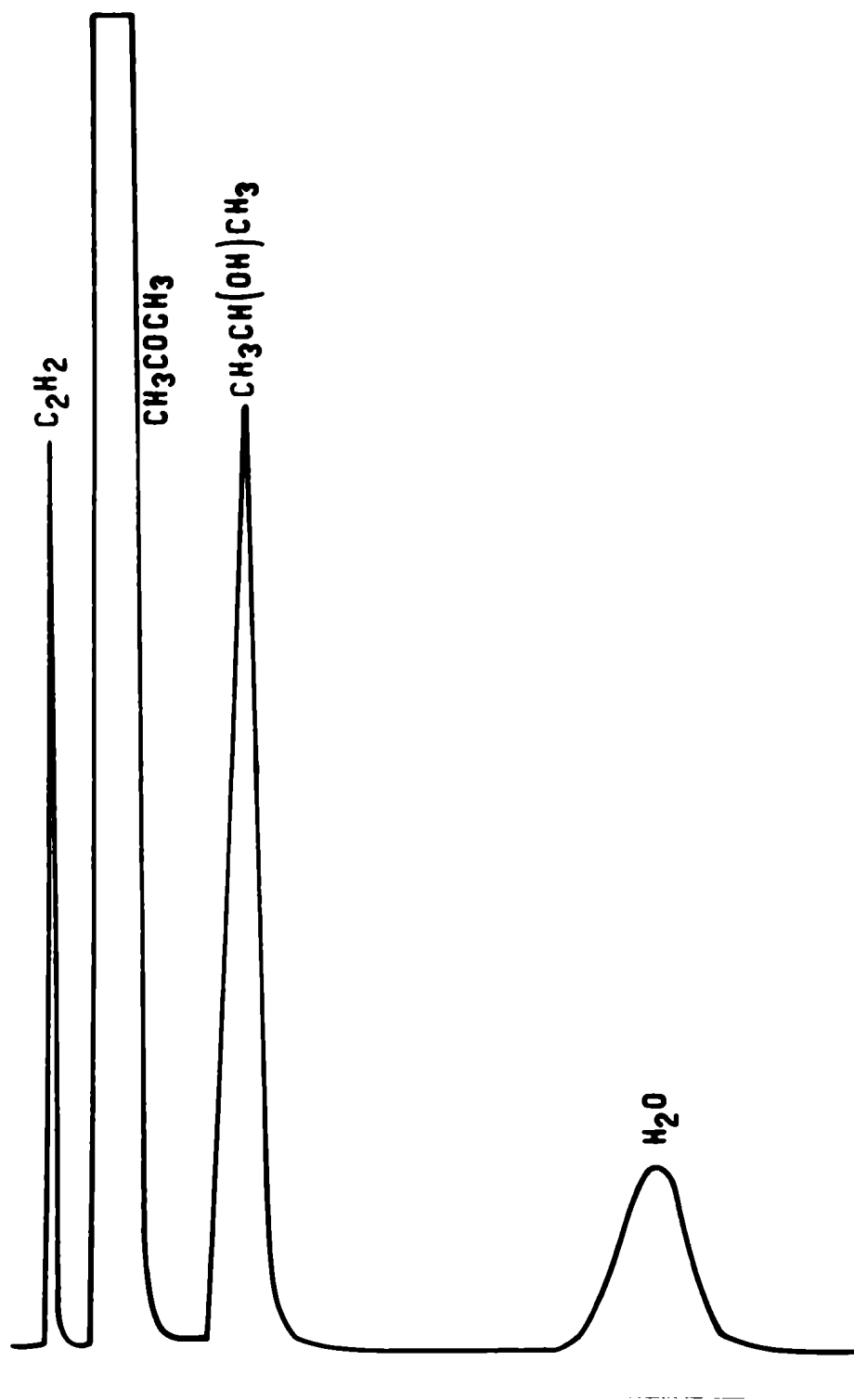


Fig. 10: Cromatograma para el análisis de agua.

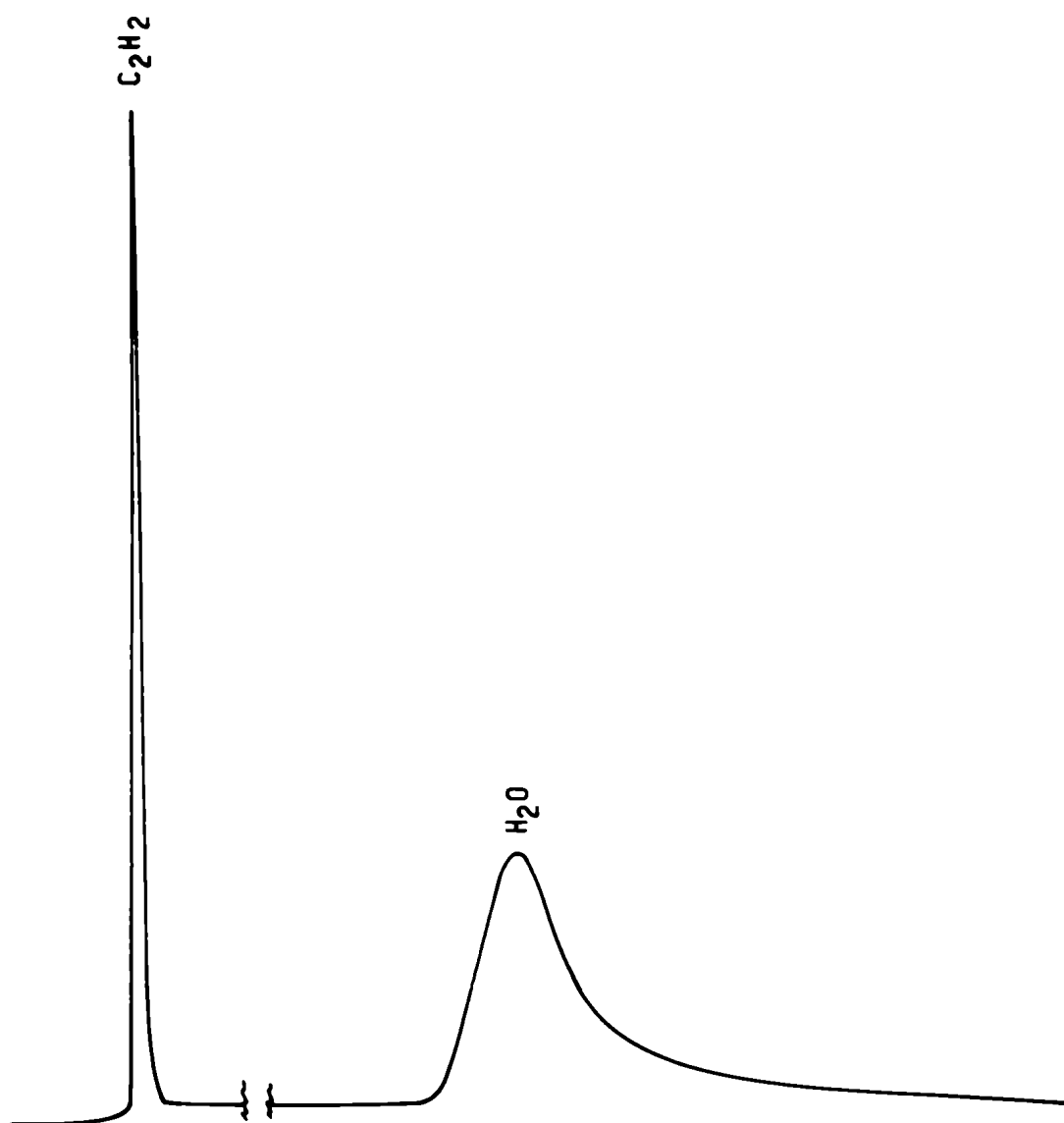


Fig. 11: Cromatograma para el análisis de acetileno.

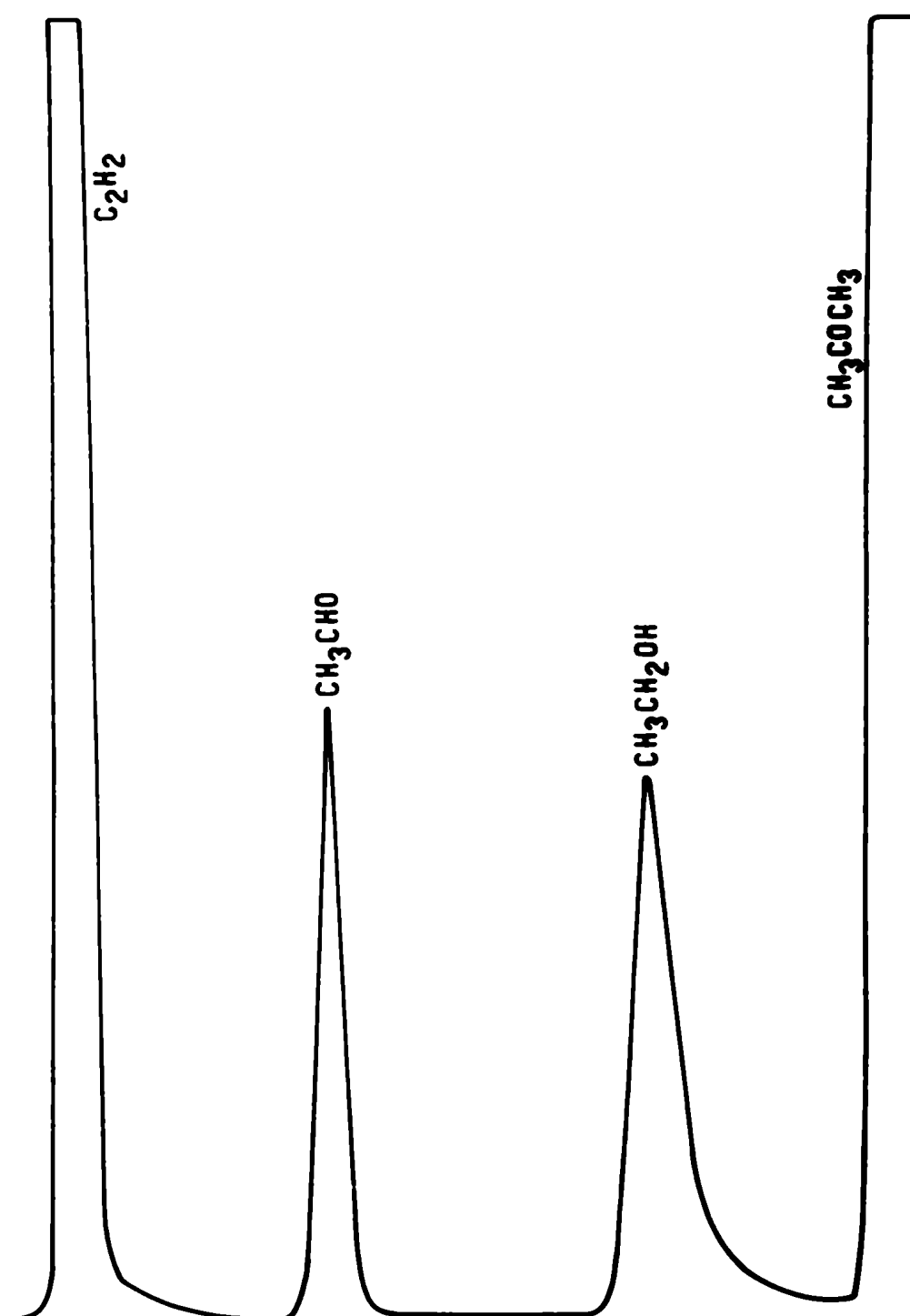


Fig. 12: Cromatograma para el análisis de acetaldehído.

II.8 Procesamiento de la información experimental

Se detalla a continuación cómo se elaboraron los datos obtenidos experimentalmente, para obtener la velocidad de reacción y grado de conversión, ya sea referido al agua o al acetileno.

Las variables determinadas experimentalmente son el tiempo de envejecimiento del catalizador, caudal de alimentación, número de moles de acetaldehído producido, masa de muestra, concentración de agua y acetileno, que son alimentados al reactor y la masa de catalizador utilizada.

Suponiendo válido el modelo de reactor diferencial y despreciando los efectos difusionales y térmicos, la velocidad de reacción por unidad de masa de catalizador puede calcularse como:

$$R = n_c / t_m m_c \quad (3)$$

donde n_c es el número de moles de acetaldehído producido en el tiempo t_m , utilizando la masa de catalizador m_c .

La conversión referida al acetileno se obtiene como:

$$X_A = n_c / c_{A0} m_m \quad (4)$$

La conversión referida al agua se calcula según

$$X_W = n_c / c_{W0} m_m \quad (5)$$

donde m_m es la masa de muestra.

Las composiciones medias de los reactivos y productos se calculan como:

$$\bar{C}_A = C_{A0}(1-X_A/2) = C_{A0} - \bar{C}_C \quad (6)$$

$$\bar{C}_C = C_{A0} X_A/2 \quad (7)$$

$$\bar{C}_W = C_{W0} - C_{A0} X_A/2 = C_{W0} - \bar{C}_C \quad (8)$$

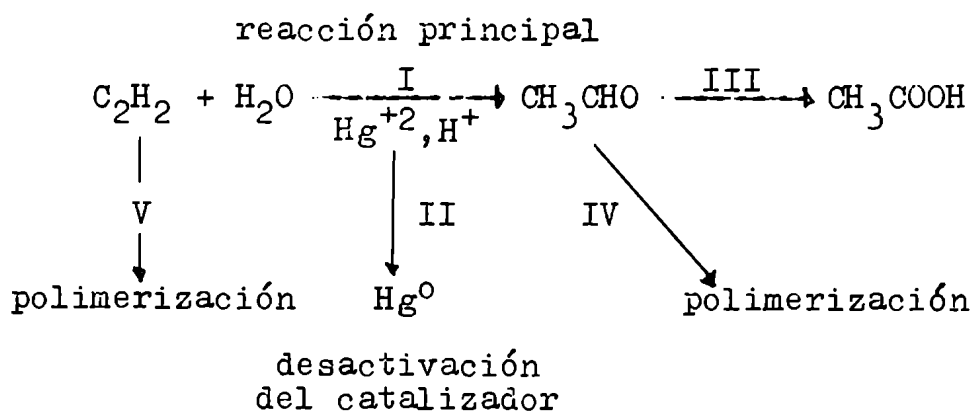
El reactor se considera como diferencial cuando se operó con conversiones por debajo de 0,10 , con lo cual se puede aceptar según Massaldi H. y col. (62) que el error introducido en la medición cinética es menor del 0,1 %.

El valor de la velocidad de reacción calculado por la ec. 3 , está afectado principalmente por el error de dosaje cromatográfico del número de moles de acetaldehído (n_c), pudiéndose despreciar el error de masa de catalizador (m_c) y de los tiempos de toma de muestra (t_m); en consecuencia, las velocidades de reacción han sido medidas con un error del 5 al 10 %.

III. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

III.1 Sistema de reacción

El sistema de reacción consta de las siguientes etapas:



Para los tiempos de residencia requeridos para conversiones de casi 0,70 no se detectaron productos de polimerización ni formación de ácido acético. La desactivación del catalizador por pérdida de mercurio activo es muy rápida y lleva a que la vida útil del mismo pueda considerarse entre tres y cuatro horas. En consecuencia, el sistema en estudio consta de una reacción principal, la hidratación del acetileno (reacción I) y acoplada a ella la reacción de de activación del catalizador (reacción II). Ambos fenómenos serán motivo de nuestra atención.

En este trabajo se ha estudiado la influencia de la temperatura, la concentración de acetileno, agua, acetaldehído, equivalentes ácidos y mercúricos, sobre las reacciones involucradas.

Para ello es necesario realizar corridas a distintos niveles de las variables independientes elegidas y analizar la conversión a acetaldehído para distintos tiempos

de residencia, y la concentración de iones mercurícos e hidronios remanentes en el catalizador, a distintos tiempos de envejecimiento.

Dado el trabajo experimental que ésto involucra se realizó un cuidadoso diseño de experiencias, considerando que no había interacción entre los factores, lo que implica suponer que no hay cambio en el mecanismo de reacción en el rango de las variables de trabajo. Las experiencias se realizaron siguiendo un diseño de "una variable por vez". Por ejemplo, se estudió la influencia del acetileno a un nivel de temperatura y concentración de agua, variando la concentración de acetileno y el tiempo de envejecimiento.

Realizados los primeros bloques de experiencias se vió que la reacción de envejecimiento del catalizador (reacción II) dentro del rango de operación de las variables, podía considerarse sólo función del tiempo de envejecimiento; en consecuencia, $R_{II} = R_{II}(t)$. Ello permitió reducir el número de experiencias, realizando las corridas a un tiempo de envejecimiento máximo de tres horas.

La influencia de la concentración de acetaldehído sobre la reacción se estudió llevando a cabo las corridas en reactor integral.

III.2 Resultados obtenidos para la resina ácido-mercúrica

Se realizaron corridas experimentales en un rango de temperatura comprendido entre 21 y 38°C, quedando fijado el máximo de temperatura a utilizar por el punto de ebullición del solvente.

Las concentraciones de agua y acetileno fueron variadas desde $3,6 \times 10^{-4}$ a $11,0 \times 10^{-4}$ g-moles/g de mezcla y de $2,3 \times 10^{-4}$ a $9,0 \times 10^{-4}$ g-moles/g de mezcla.

Se realizaron corridas en reactor integral y diferencial, siendo el rango de conversiones barrido desde 0,7

a 0,01 .

III.2.1 Influencia del ión hidronio e ión mercuríco

Como se ve en las figuras 14, 15 y 17, existe una caída de actividad del catalizador con el tiempo, atribuida en principio, según la bibliografía, a una caída de concentración del ión mercuríco, no quedando clara en la misma la influencia del ión hidronio.

En principio, la cinética de reacción debería depender de la concentración de reactivos y de la temperatura. Por otro lado, la caída de actividad es aproximadamente exponencial, verificándose que la variación temporal es independiente de la concentración de los reactivos y la temperatura. Por lo tanto, podemos postular que la velocidad de reacción se puede desdoblarse en dos términos, uno función del tiempo y otro función de las otras variables del sistema;

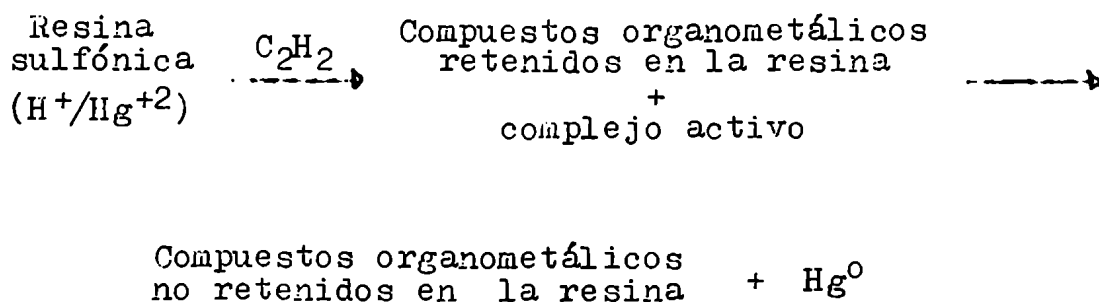
$$R = e^{-kt} f(C_A, C_W, C_C, C_E, T) \quad (9)$$

donde k es aproximadamente constante (tabla IX) para un rango de 30-180 min; fuera de dicho rango existen desviaciones de esta ley; a tiempos menores no sólo existe estado transitorio de la actividad del catalizador, sino que superpuesto a él se tiene el correspondiente a la puesta en marcha del reactor; además, al principio, el nivel de conversiones es lo suficientemente grande como para que en algunos casos nos apartemos del modelo de reactor diferencial. En casi todas las curvas, las velocidades observadas son ligeramente mayores que las calculadas. A tiempos más altos, la caída de actividad es más suave que la predicha por la ley, pero los niveles de conversión son ya muy bajos, y el catalizador se en

cuentra fuera del rango de utilidad práctica.

Así pues, se realizaron corridas a distintos tiempos de envejecimiento y se analizó el catalizador en su contenido de mercurio e ión hidrógeno (fig. 13) con el método analítico detallado oportunamente. Al tratar el catalizador usado, se comprobó que el comportamiento del mercurio remanente ligado a la resina, supuestamente como ión mercúrico, había variado totalmente, ya que podía ser eluido fácilmente con nitrato de sodio. Esto implica que la presencia de los reactivos modifican sustancialmente el mercurio ligado a la resina, no solamente por su reducción ulterior sino que alteran la naturaleza del ión que aún permanece como ión mercúrico ligado a la misma.

Al mismo tiempo, la concentración de ión mercúrico en función del tiempo de envejecimiento muestra la misma ley de variación que la velocidad de reacción (una caída exponencial con el tiempo) pero con una pendiente distinta a la de la funcionalidad de ésta. Ello nos lleva a suponer que el mercurio analizado no corresponde al realmente activo y que el remanente en la resina es una mezcla de compuestos organometálicos que siguen un complicado ciclo de reacciones del tipo



Por lo expuesto se decidió que el coeficiente k de la ec. 9 (que es una medida de la facilidad de desactivación del catalizador) surgiera de regresionar las medidas de

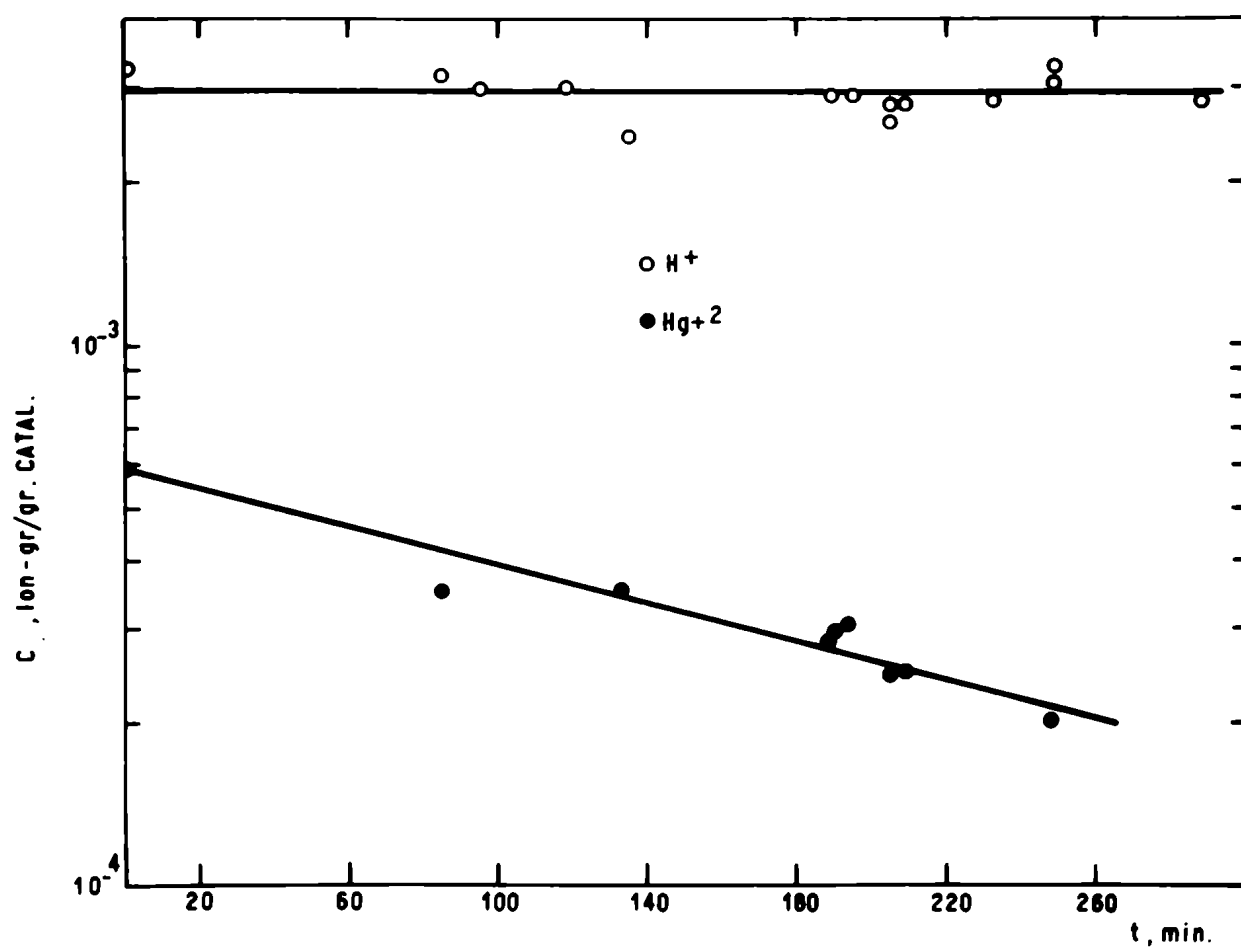


Fig. 13: Concentración de catalizador en función del tiempo.

néticas y no las medidas analíticas.

Con respecto al ión hidronio, se observó que su concentración se mantiene constante con el tiempo (tabla VIII); los valores algo bajos que proveen los análisis se pueden atribuir a que terminada la reacción se lavaba varias veces con agua y aunque su contenido en sales era muy bajo, no se puede evitar intercambio con la resina.

Para elucidar el papel que juega el ión hidronio en la reacción, se realizaron experiencias variando la relación ión hidronio a ión mercurico. En la figura 14 se representa gráficamente la velocidad de reacción por ión-gramo de ión mercurico en función del tiempo de envejecimiento, corroborándose su independencia de la concentración del ión hidronio.

Por lo tanto, la ecuación cinética será finalmente de la forma

$$R = e^{-kt} f(C_A, C_W, C_C, C_E, T) \quad (10)$$

donde k es una constante y f indica una función del tipo Langmuir-Hinshelwood.

III.2.2 Influencia del acetileno

La influencia del acetileno se estudió realizando medidas experimentales de la velocidad de reacción en reactor diferencial, a distintas composiciones de acetileno.

En la fig. 15, se observa cómo se ven afectadas por la concentración de acetileno las curvas de velocidad de reacción en función del tiempo de envejecimiento; se observa que la pendiente de la curva no cambia, produciéndose sin embargo un desplazamiento sistemático. Si se representa gráficamente

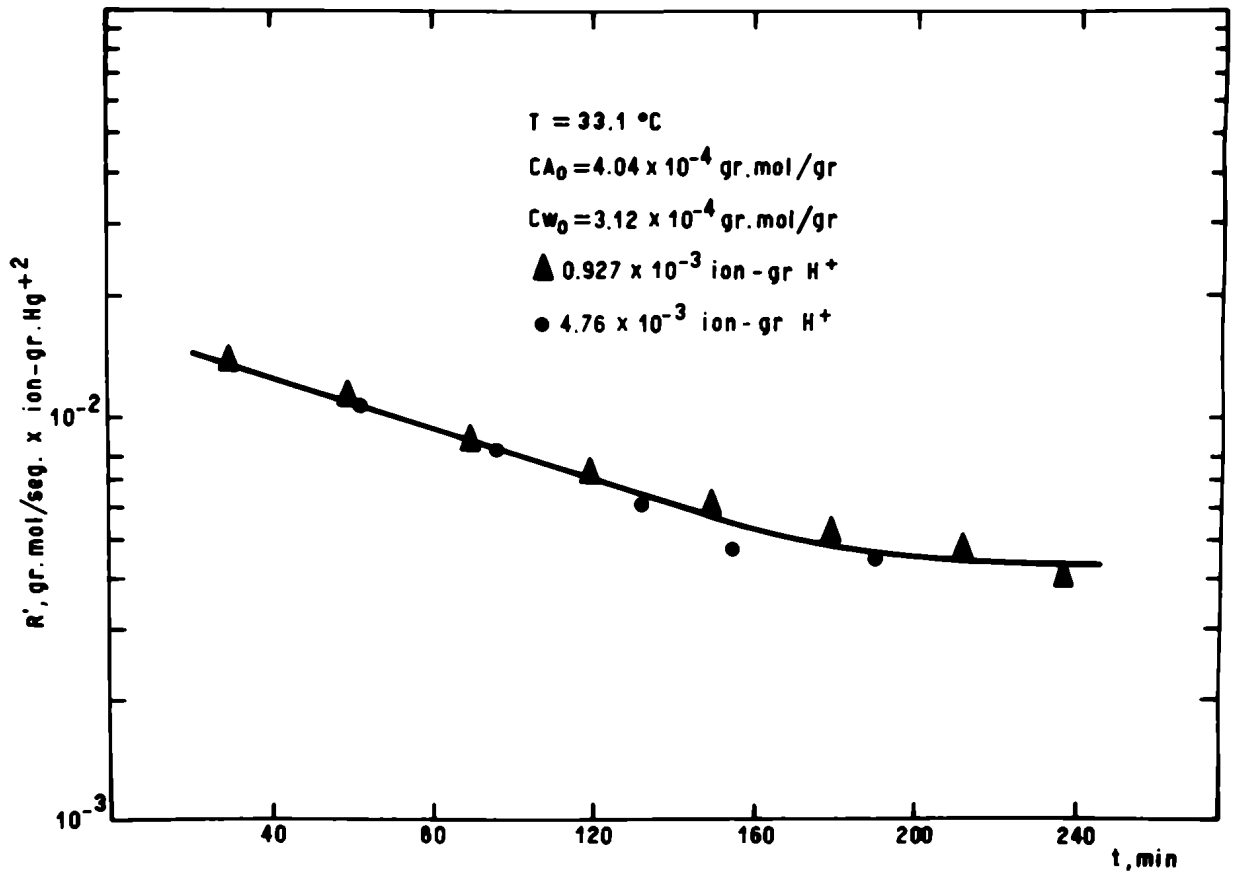


Fig. 14: Influencia de la composición del catalizador en la velocidad de reacción.

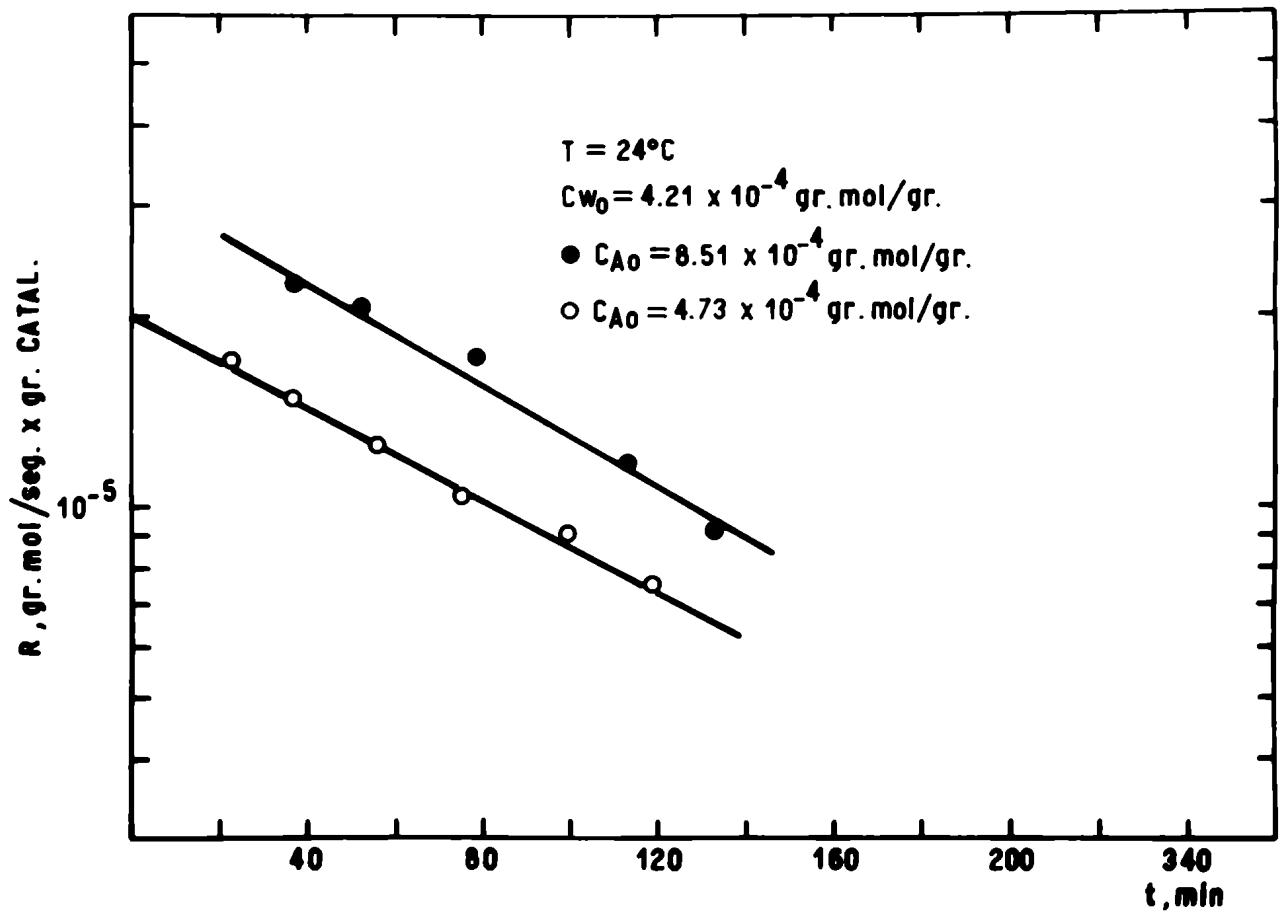


Figura 15

Influencia de la concentración de acetileno

ficamente la velocidad de reacción en función de la concentración de acetileno, manteniendo constantes las otras variables (en el caso de la temperatura varía ligeramente) se verifica que la velocidad de reacción es de orden uno respecto del acetileno (fig. 16).

III.2.3 Influencia del agua

Manteniendo constantes las otras variables, se alimentaron distintas concentraciones de agua al sistema. En la fig. 17 podemos verificar la influencia de la concentración acuosa sobre la velocidad de reacción en función del tiempo, la que manifiesta un fuerte efecto depresor.

En la fig. 18 se puede ver la influencia de la concentración acuosa, manteniendo las otras variables constantes.

III.2.4 Influencia del acetaldehído

Para poder medir la influencia de la concentración de acetaldehído en un reactor diferencial hubiera sido necesario alimentar mezclas de acetileno, agua y acetaldehído y luego dosar a la salida del reactor los cambios de composición del acetaldehído; como los mismos están dentro del error del método analítico, el procedimiento no resulta adecuado. Por lo tanto, se procedió a realizar experiencias en reactor integral. De tal manera se tenían datos cinéticos en zonas donde la concentración de acetaldehído fuera significativa.

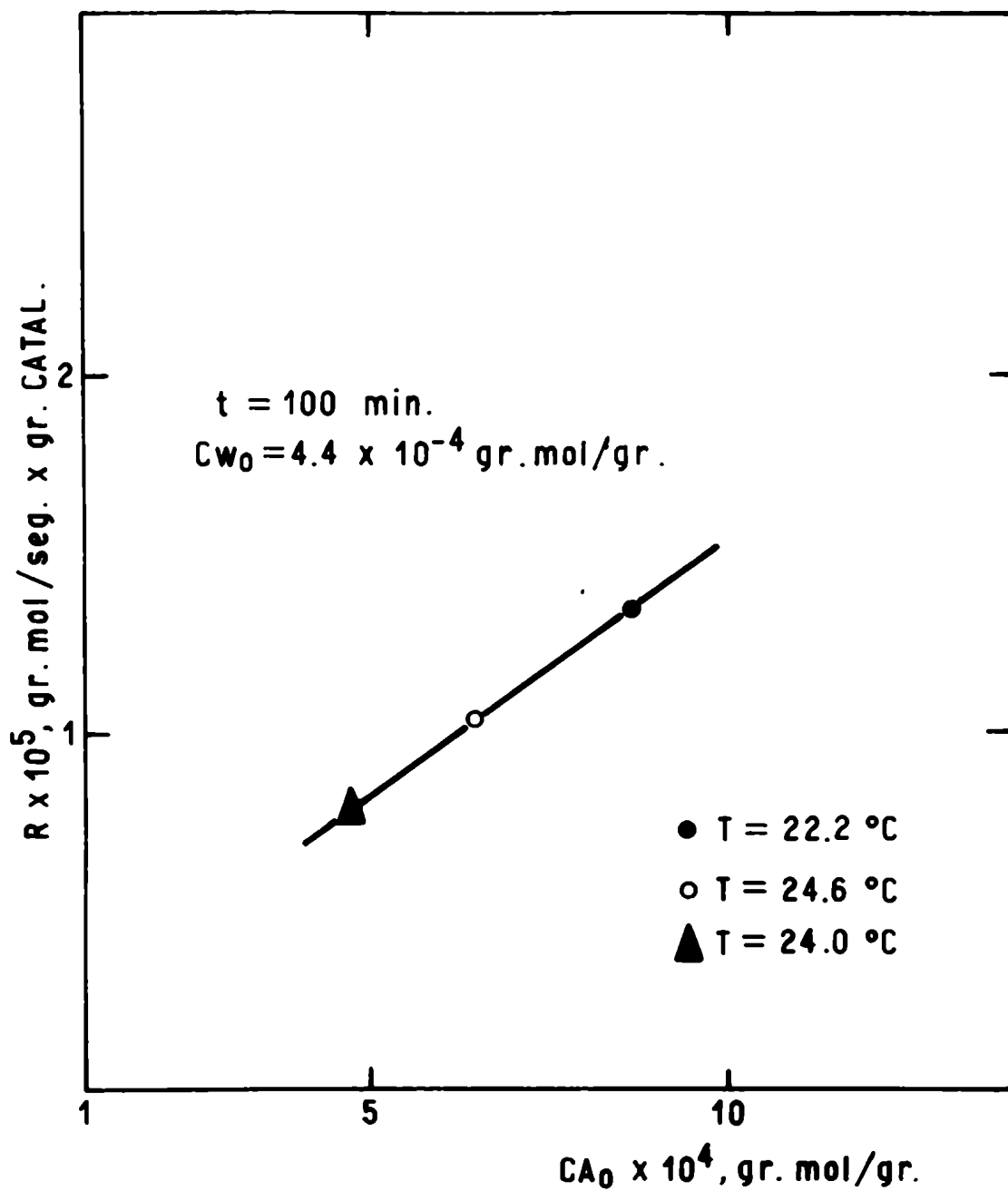


Fig. 16: Influencia de la concentración de acetileno sobre la velocidad de reacción.

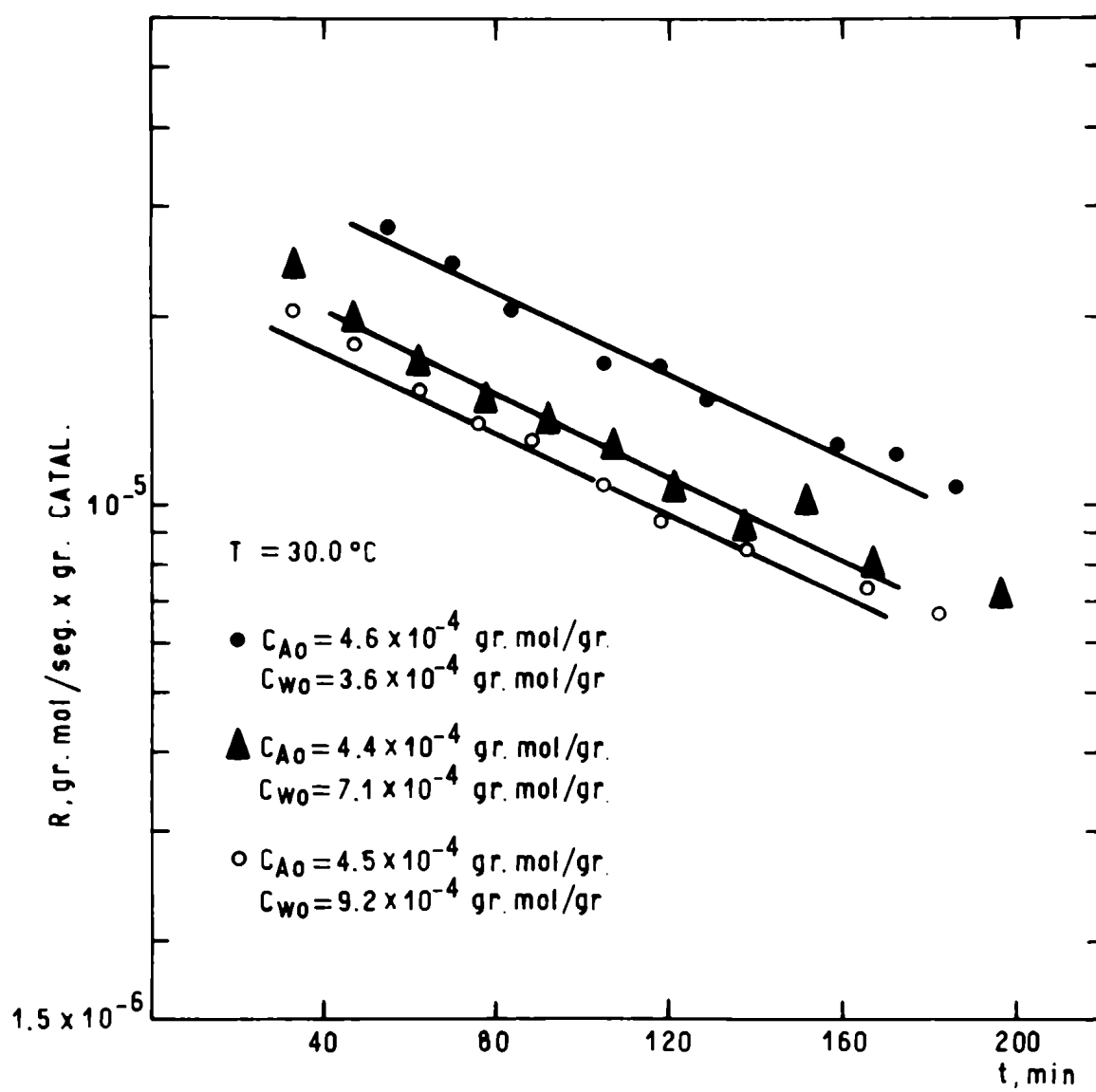


Figura 17

Influencia de la concentración acuosa

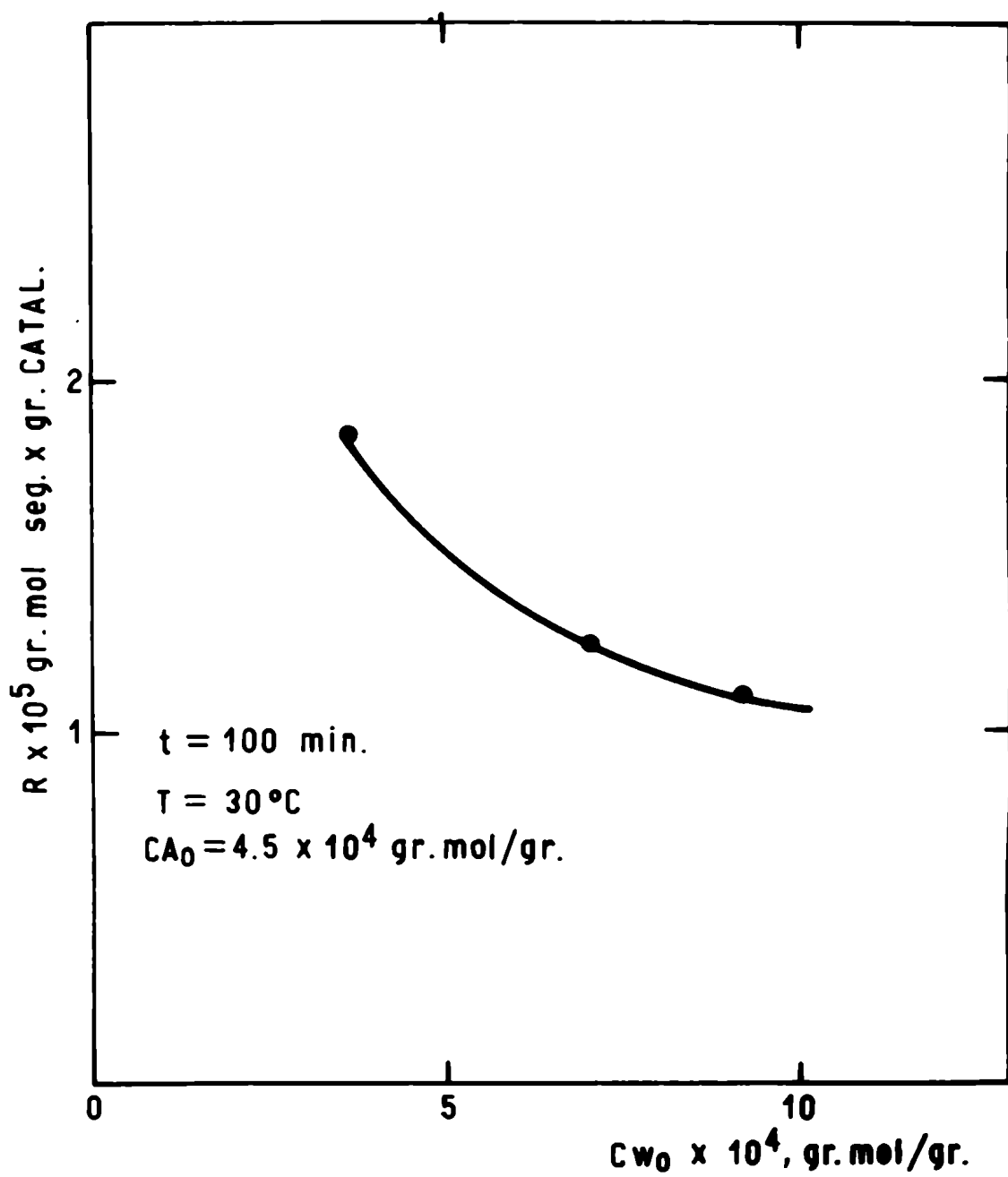


Fig. 18: Influencia de la concentración de agua sobre la velocidad de reacción.

III.2.5 Influencia de la temperatura

Representando gráficamente la velocidad de reacción en función de la inversa de la temperatura absoluta y manteniendo constantes las otras variables, se calcula una energía de activación de 20 Kcal/gmol (fig. 19).

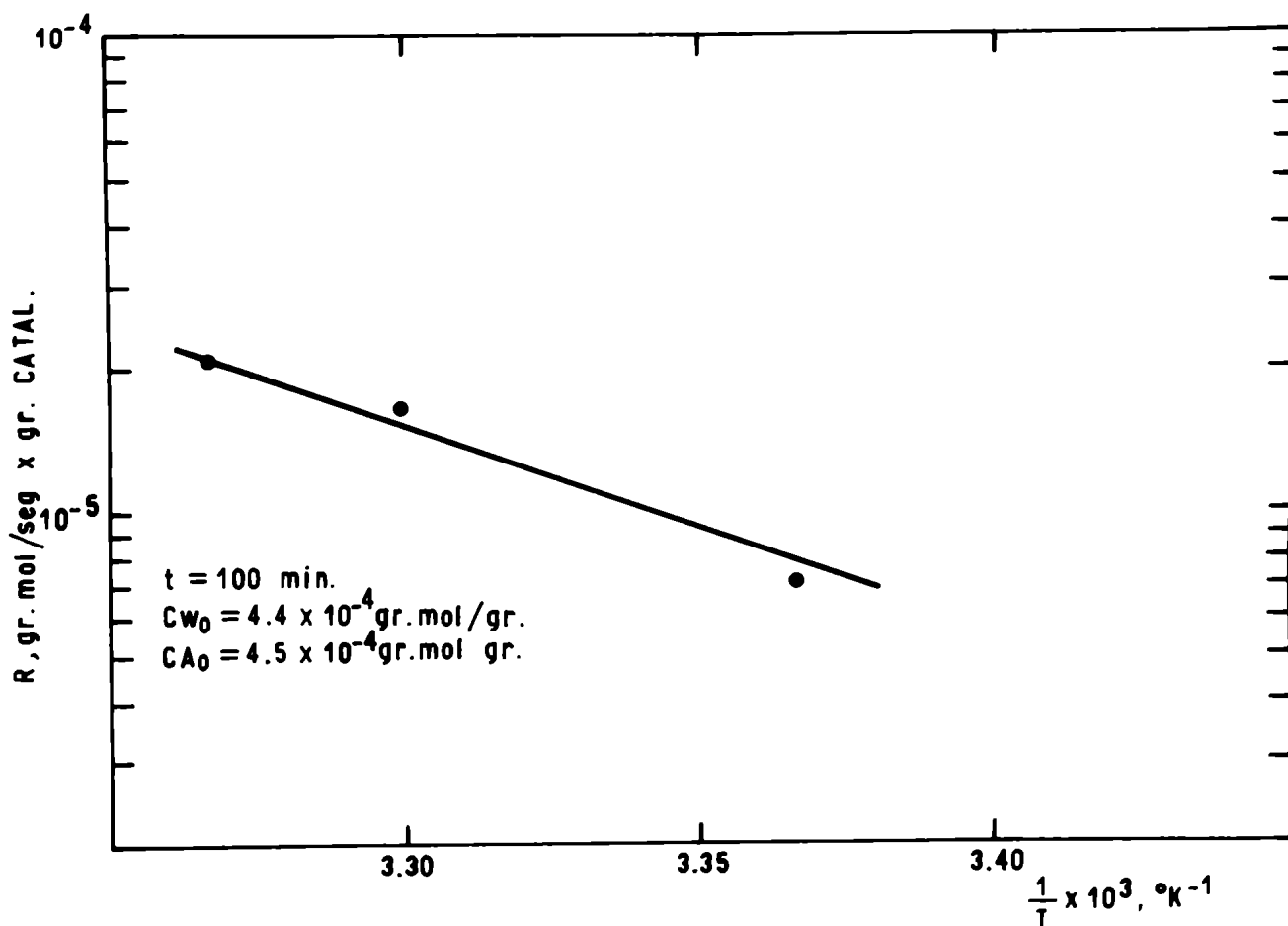


Fig. 19: Influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción.

III.3 Resultados obtenidos con el sistema óxido mercúrico-resina ácida

Se realizaron corridas empleando óxido de mercurio y resina ácida con el propósito de verificar el com-

portamiento de este sistema, tratar de encontrar condiciones de trabajo óptimas y obtener un catalizador más estable a la desactivación.

En la fig. 20 se representan gráficamente las curvas de envejecimiento de los dos sistemas catalíticos empleados, comprobándose que la resina mercurizada es 10 veces más activa que el otro sistema. En cuanto a la desactivación, la resina mercúrica muestra una caída de actividad exponencial con el tiempo, como se discute en la sección III.2.1, independiente de los otros parámetros del sistema. En cambio, en la mezcla óxido de mercurio-resina, se presenta también una caída de actividad con el tiempo, pero la misma varía para distintas cargas del reactor, siendo éstas de composición constante. Más aún, en curvas de envejecimiento como la 2, se observa que hasta los 120 min se tiene una caída de actividad más suave que la que se verifica a tiempos mayores. En la fig. 20, las curvas no son la representación de una función. Simplemente se las ha trazado en forma aproximada a través de los puntos experimentales para facilitar la lectura del gráfico.

Las corridas E1, E2, E3 y E4 (tabla VI) corresponden en ambos casos al mismo catalizador, el cual se utilizó en una corrida, se volvió a mezclar y a utilizar nuevamente.

Se observa que en el primer caso se mantiene la actividad final de la anterior corrida y en el segundo se recupera la actividad inicial.

III.4 Interpretación de los resultados

III.4.1 Resina ácida-mercúrica

Luego de obtener los resultados experimentales, es nuestro objetivo establecer la ecuación cinética que mejor represente el fenómeno y obtener los parámetros del mismo.

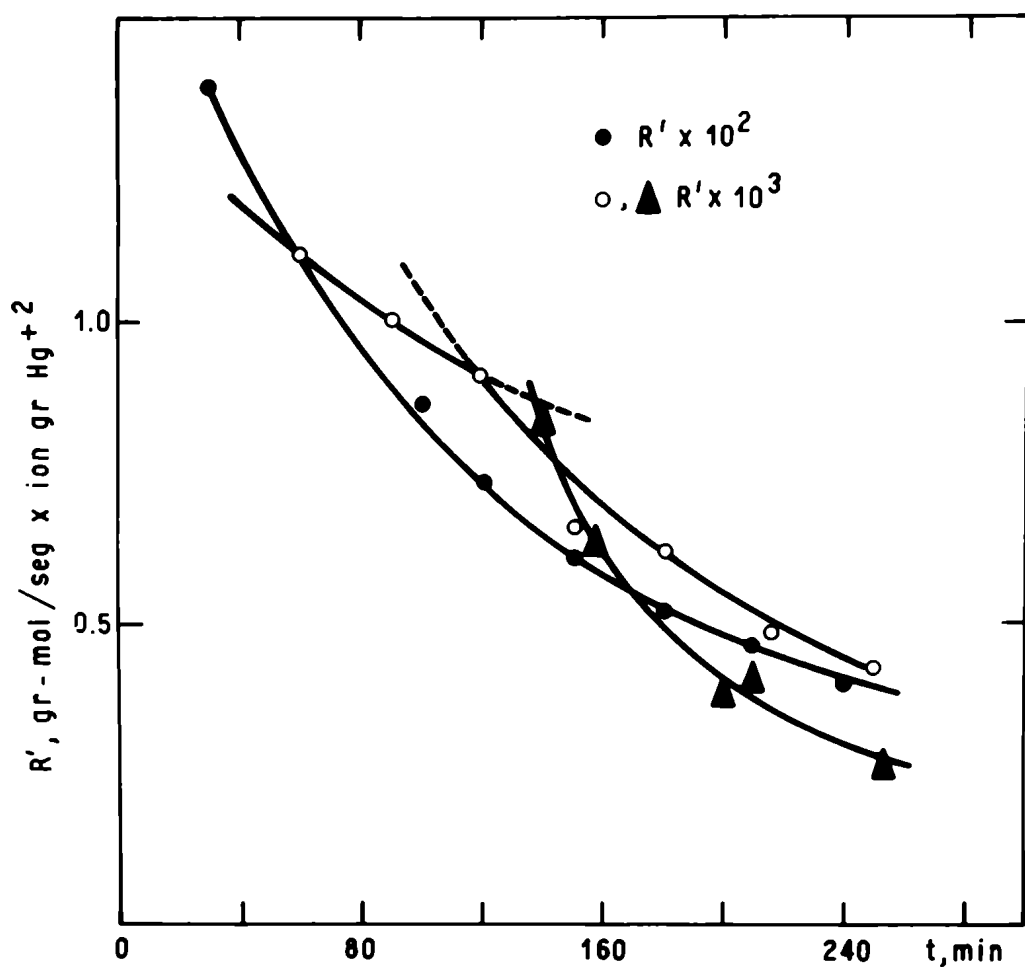


Fig. 20: Comparación de la desactivación de los dos tipos de catalizador empleados.

Mezcla de óxido de mercurio-resina ácida:

Curva 1 (\blacktriangle): $C_{A0} = 3,63 \cdot 10^{-4}$ gmol/g; $C_{W0} = 3,22 \cdot 10^{-3}$ gmol/g; $n_1 = 2,74 \cdot 10^{-3}$ íong/g; $n_2 = 1,41 \cdot 10^{-3}$ íong/g; $T = 33,0$ °C .

Curva 2 (\bullet): $C_{A0} = 3,64 \cdot 10^{-4}$ gmol/g; $C_{W0} = 4,22 \cdot 10^{-3}$ gmol/g; $n_1 = 2,65 \cdot 10^{-3}$ íong/g; $n_2 = 1,41 \cdot 10^{-3}$ íong/g; $T = 33,0$ °C.

Resina ácido-mercúrica:

Curva 3 (\bullet): $C_{A0} = 4,04 \cdot 10^{-4}$ gmol/g; $C_{W0} = 3,12 \cdot 10^{-3}$ gmol/g; $n_1 = 0,782 \cdot 10^{-3}$ íong/g; $n_2 = 0,927 \cdot 10^{-3}$ íong/g; $T = 33,0$ °C.

Aceptando como válido el modelo de Langmuir-Hinshelwood se plantearon primeramente todos los mecanismos de reacción posibles; no obstante de los numerosos mecanismos que pueden plantearse para el caso de dos moléculas de reactivo que pueden sorberse sobre dos tipos de centros activos, nos hemos limitado a aquellos que surgen como plausibles al efectuar el análisis de los mecanismos de hidratación en fase homogénea. Como se analiza en la sección I.3, en el caso de la resina de intercambio iónica metalizada, es posible aventurar que la naturaleza del centro activo puede cambiar debido a la presencia de la cadena hidrocarbonada, la cual no altera la secuencia de la reacción. Por lo tanto, basándonos en lo expuesto en la sección I.4, sólo se plantearon como válidos aquellos mecanismos que implican primero una activación de la molécula de acetileno por el sitio mercuríco y una ulterior hidrólisis catalizada por el sitio ácido. Bajo estas suposiciones se plantearon los mecanismos que figuran en el Apéndice II; en los mismos también se plantea en todos los casos la adsorción de agua en los centros activos, lo cual se verifica experimentalmente y está comprobado como regla general en todos los trabajos realizados en catálisis con resinas de intercambio iónico (28,44,45) debido a la gran afinidad de las resinas ácidas por el agua. En cambio, se admite como posibilidad la no adsorción del acetaldehído, hecho factible ya que, en resina Dowex 50-X8 para moléculas análogas, como ácido acético y formaldehído (27), se han determinado coeficientes de distribución molar pequeños.

El hecho experimental que la velocidad de reacción fuera independiente de la concentración de ión hidronio, nos permitió rechazar todos aquellos mecanismos en los cuales aparece la concentración total de sitios ácidos; por tal razón se eliminaron los casos 1, 3, 4, 5, 7, 11, 13, 14, 15, 17, 18, 21, 22, 25, 28 y 32.

De los mecanismos que restan, no todos son independientes, ya que como indicamos en el Apéndice II, redefiniendo adecuadamente los parámetros varios casos son equivalentes entre sí desde el punto de vista de la forma funcional que adopta

la expresión cinética. Por lo tanto se pueden considerar como mecanismos probables: el caso 2 (con sus equivalentes 10, 12 y 20); el caso 6 (16, 23, 30); el caso 8 (19, 29); el caso 24 (27, 31) y el caso 26.

Para seleccionar la ecuación cinética y los parámetros de la misma que mejor representen el fenómeno se recurrió a las técnicas de mínimos cuadrados no lineales (Apéndice III) . Para ello, se utilizó el método de Marquardt (46) y un método de búsqueda directa de mínimo aplicando el programa de Santiago-Malengé (47). Es importante señalar que la capacidad de estos programas para converger hacia el valor de los parámetros obtenidos así como la suma de los residuos en el valor convergido dependerán de las estimaciones de los parámetros iniciales que alimenten al programa.

Por ello, para obtener la estimación de estos parámetros iniciales, se procedió a linealizar el sistema, en varias etapas y se aplicó cuadrados mínimos lineales.

Primeramente se regresionaron las curvas de velocidad de reacción en función del tiempo de envejecimiento.

Como vimos anteriormente, podemos expresar la velocidad de reacción según la ec. 10

$$R = k_0 e^{-kt} e^{-E/RgT} f(C_A, C_W, C_C, C_E) \quad (11)$$

Aplicando logaritmos a la ec. 11 se obtiene

$$\ln R = \ln(k_0 e^{-E/RgT} f(C_A, C_W, C_C, C_E)) - kt \quad (12)$$

En condiciones de reactor diferencial, $f(C_A, C_W, C_C, C_E)$ puede considerarse constante, por consiguiente

$$\ln R = M - kt \quad (13)$$

Donde M es una constante característica para cada curva de envejecimiento. Así pues, se aplicó cuadrados mínimos a la expresión anterior para las distintas curvas de envejecimiento; los resultados obtenidos figuran en la tabla IX. La primera estimación de k se obtuvo promediando los primeros cuatro valores de la tabla que corresponden a corridas en condiciones de reactor diferencial.

El valor de la energía de activación se obtuvo gráficamente de la curva $\ln R$ en función de $1/T$, manteniendo las otras variables constantes (Sección III.2).

Dado el gran número de parámetros que figuran en todas las expresiones, se restringió el número de éstos aceptando que las constantes de equilibrio no dependen de la temperatura en el rango de trabajo.

Con el valor estimado de k y E , se pudieron linealizar las expresiones cinéticas seleccionadas, como se expone en el Apéndice II. Luego, mediante cuadrados mínimos lineales se regresionaron los mecanismos propuestos y se evaluaron los demás parámetros.

Los resultados figuran en la tabla X. A este nivel del análisis se suelen seleccionar los mecanismos más probables entre los correlacionados aplicando ciertos criterios, como la dispersión de los resultados (que se mide comparando la suma de los cuadrados de residuos de la velocidad de reacción con el valor medio cuadrático de la misma) y por el valor que asumen los parámetros, ya que las constantes de adsorción con valores negativos carecen de significado físico, siempre y cuando se verifique que no existe ningún valor positivo en el intervalo de confianza del parámetro.

Si examinamos nuestros datos, algunos de los mecanismos podrían ser desechados a la luz de estos criterios; pero unido a la incertidumbre del uso de cuadrados mínimos lineales en la ecuación linealizada (48), está el hecho que en esta primer regresión no se han variado simultáneamente todos los parámetros, sino que se han fijado dos de ellos, k y E . Por lo tanto, no se desechó ninguno de los modelos. Esta primera estimación de los parámetros sirve de punto inicial para

los mínimos cuadrados no lineales.

Se realizó entonces la regresión no lineal sobre los casos 2, 6, 8 y 24. En el caso 26, no se pueden calcular todos los parámetros por análisis lineal independientemente, y por análisis no lineal no se puede separar la influencia de los coeficientes K_7 y K_{10} ya que los mismos están afectados por la misma variable independiente; en consecuencia, no se pueden distinguir por este análisis estos pasos de la reacción y de hecho, si se funden estos coeficientes, este caso se reduce al caso 6.

En las expresiones cinéticas se ha eliminado el término de reversibilidad ya que del valor de la constante de equilibrio calculada termodinámicamente, puede considerarse la reacción como irreversible.

La regresión no lineal sobre todos los casos citados dio como resultado, para todos ellos, que la constante de adsorción de la acetona convergiera a valores negativos independientemente del valor adoptado como inicial; cabe notar que la acetona está en gran concentración y por lo tanto la misma se mantiene prácticamente constante; se concluye pues que el valor del coeficiente dado por la correlación no es bueno. Dado que los valores esperados para la constante de adsorción de la acetona son pequeños (44), se procedió a dar le distintos valores fijos, observándose que los cálculos convergían para valores pequeños de la constante de adsorción, y asimismo el valor de los demás parámetros era independiente del valor que asumía la citada constante. Entonces, se procedió a eliminar este término. Cabe aclarar que si la influencia no detectada de la acetona afecta en forma constante a la expresión, los parámetros involucrados son válidos en solución acetónica.

En la tabla XI figuran los resultados obtenidos de la regresión de los datos de reactor diferencial. En virtud de los mismos, los casos 2 y 6 aparecen como los mecanismos que mejor ajustan los datos. En las figuras 21 y 22 se representa gráficamente la velocidad de reacción observada en

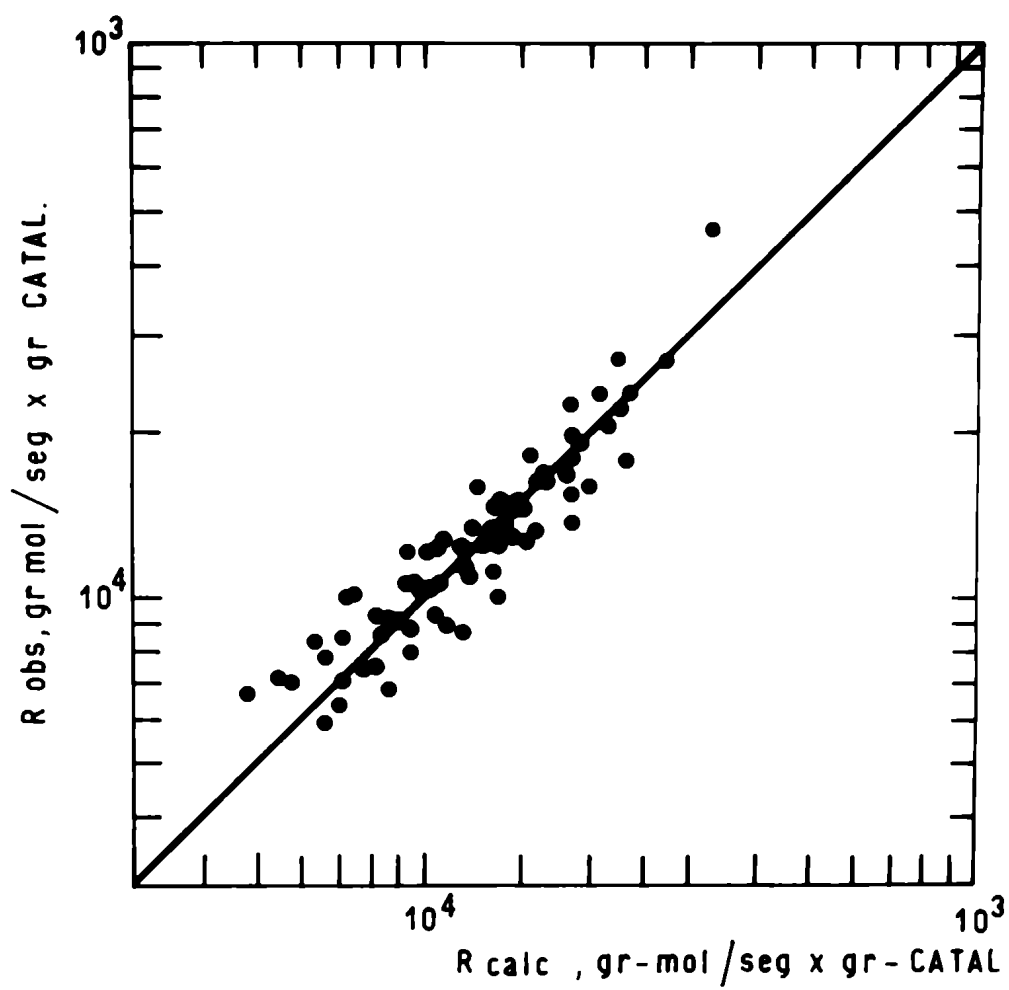


Fig. 21: Velocidad de reacción observada en función de la calculada para el caso 2.

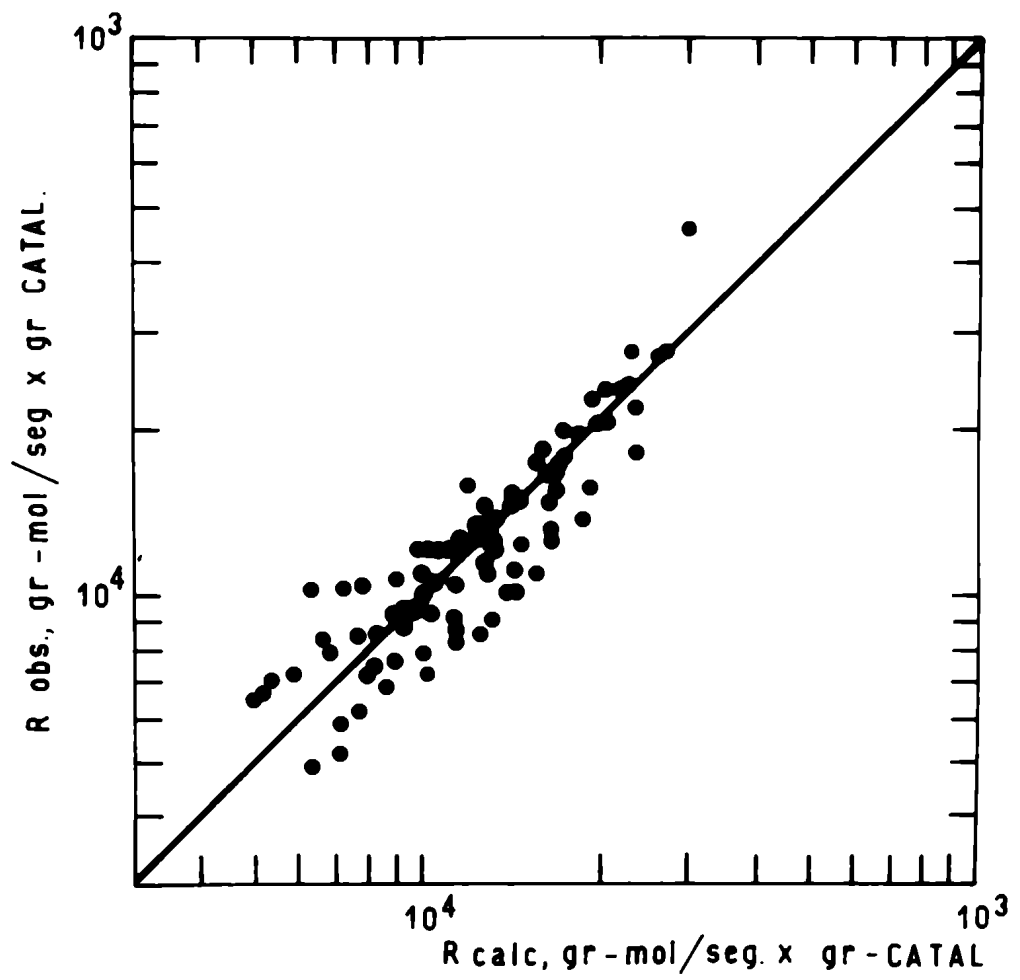


Fig. 22: Velocidad de reacción observada en función de la calculada para el caso 6.

función de la calculada por ambos modelos y se ve que la dispersión de los resultados es menor para el caso 2; no obstante ambos mecanismos quedan reducidos a la misma forma funcional para conversiones bajas, ya que el término de adsorción de acetaldehído puede desprejiciarse en comparación con los otros dos sumandos.

Como estos dos mecanismos pueden llegar a diferenciarse a altas concentraciones de acetaldehído, ello nos llevó a realizar experiencias en reactor integral. Los datos obtenidos se regresionaron para los mecanismos 2 y 6, optimizándose los parámetros afectados por el acetaldehído, manteniéndose constantes los demás parámetros en los valores optimizados por regresión no lineal correspondiente a los datos de reactor diferencial.

La función objetivo a minimizar se definió como índice 0. Quiroga y col. (49), del siguiente modo:

$$S(b_i) = \sum_{i=1}^N (X_A - X_A^+)^2 \quad (14)$$

Donde X son los valores observados de la conversión y X^+ son los obtenidos por integración numérica de la ecuación cinética propuesta.

A su vez,

$$X^+ = \int_0^{m_c} \frac{R(X_A, a_i, b_i)}{C_{A0} W_g} dm_c \quad (15)$$

donde a_i son las constantes y parámetros fijos, b_i son los parámetros a optimizar y W_g el caudal másico.

La integración numérica se realizó con el método de Runge-Kutta de cuarto orden; los resultados obtenidos se representan gráficamente en la fig. 23; se observa que el caso 6 aparentemente ajusta mejor la curva integral que el caso 2.

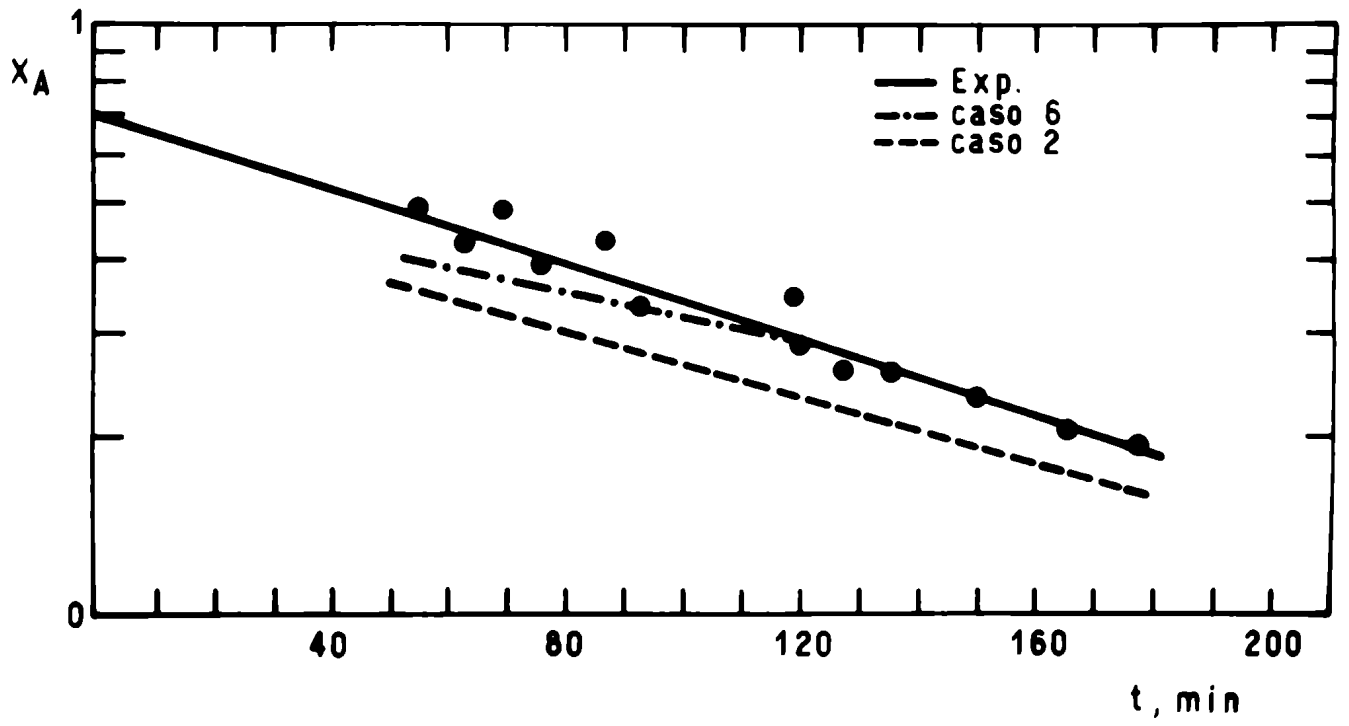


Fig. 23: Conversión en función del tiempo de envejecimiento para el reactor integral.

A continuación, se volvió a regresionar el caso 2, pero esta vez dejando optimizar también el término de adsorción de agua, y se observó que la curva teórica del caso 2 coincidía con la del caso 6.

Estos dos mecanismos difieren en el término de adsorción de acetaldehído. Con los valores obtenidos de los parámetros, puede verse que a bajas conversiones el término $K_7 C_C < K_7 C_C / K_1 K_3 C_W < K_5 C_W$ y que a altas conversiones $K_7 C_C < K_5 C_W << K_7 C_C / K_1 K_3 C_W$.

Por lo tanto, debido a la forma que adopta el modelo, no se puede discernir si hay adsorción o no de acetaldehído sobre un sitio mercúrico. En consecuencia, la diferencia de ajuste en los dos casos puede deberse simplemente a que existen distintos juegos de valores de los parámetros que ajustan la ecuación cinética en el reactor diferencial; por otra parte, los valores obtenidos en el caso 6 resultan más adecuados para describir los resultados del reactor integral.

Por consiguiente, los mecanismos que mejor ajustan los datos son aquellos en los cuales el paso determinante de la velocidad de reacción es la adsorción de una molécula de acetileno sobre un sitio mercúrico. Las reacciones ulteriores que se encuentran en equilibrio no pueden ser distinguidas por el modelo; así, el modelo 2 es equivalente al 10, 12 y 20 y el 6, al 16, 23 y 30.

Como es bien sabido, el ajuste de los datos a la forma funcional que adopta la velocidad de reacción para el mecanismo seleccionado, no puede ser utilizado como prueba de que tal mecanismo transcurre realmente; pero la selección del mismo nos provee un modelo adecuado, ya que al postular control por adsorción en un sitio mercúrico, desaparece la concentración de sitios ácidos de la expresión, la concentración de acetileno aparece en el numerador, resultando la cinética de orden uno respecto de éste y la concentración de agua aparece en el denominador en dos sumandos de modo tal que el orden global respecto del agua varía entre -1 y 1,

como lo requieren los datos experimentales.

En consecuencia, la ecuación cinética que mejor ajusta los datos experimentales de la reacción de hidratación del acetileno, catalizada por resina ácida-mercúrica cuya composición es $C_2 = 3,30 \cdot 10^{-3}$ ión-g/g res. y $C_1 = 0,59 \cdot 10^{-3}$ ión-g/g res. (donde C_1 y C_2 son las concentraciones de iones mercurícos y ácidos en la resina) resultó ser

$$R = \frac{k_0 e^{-kt} e^{-E/R_g T} C_A}{1 + K_7 C_C / K_1 K_3 C_W + K_7 C_C + K_5 C_W} \quad \text{g.mol/seg} \cdot \text{g catal.}$$

donde $k_0 = 0,1091 \cdot 10^{13}$ g/seg g_{catal}, $k = 0,8742 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$
 $E = 0,1753 \cdot 10^5$ cal/gmol ; $K_7 = 0,152 \cdot 10^4$ g/gmol ; $K_1 K_3 =$
 $= 0,226 \cdot 10^3$ g/gmol ; $K_5 = 0,382 \cdot 10^4$ g/gmol .

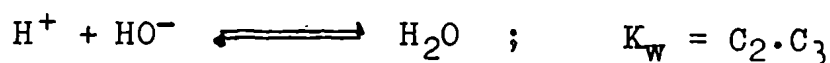
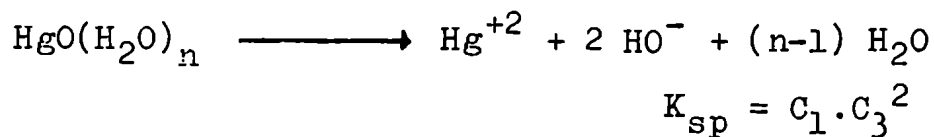
Por lo tanto, se puede calcular la velocidad de reacción por unidad de concentración de ión mercuríco

$$R' = \frac{R}{C_1} = \frac{R \cdot 10^3}{0,59} \quad \text{g mol/seg} \cdot \text{g ión}_{\text{Hg}^{+2}}$$

III.4.2 Oxido mercuríco-resina ácida

El comportamiento del sistema catalítico compuesto por óxido mercuríco y resina ácida puede explicarse si analizamos la serie de reacciones que se establecen en dicho sistema catalítico cuando se lo coloca en contacto con la corriente de reactivos.

En presencia del medio ácido el óxido mercuríco se disuelve estableciéndose un intercambio iónico entre el ión Hg^{+2} y el ión H^+ de la resina, que a su vez neutraliza al coión del mercurio.



donde K_{sp} es el producto de solubilidad del óxido, K_{w} el producto iónico del agua, C_1 , C_2 y C_3 las concentraciones de los iones Hg^{+2} , H^+ y HO^- .

Simultáneamente tanto en la capa límite como en la partícula de resina, ambos iones catalizan la reacción de hidratación del acetileno y el ión mercuríco se elimina a través de la reacción de desactivación.

Este tipo de reacciones de intercambio iónico entre un sólido poco soluble y la resina, como lo establece Helfferich (27), son usualmente controladas por difusión en la capa límite que rodea la partícula de resina.

Si quisiéramos predecir la velocidad de reacción de hidratación en este sistema, previamente deberíamos evaluar los campos de concentración del ión mercuríco.

El flujo de mercurio que llega a la partícula de resina sólo se puede calcular analíticamente por resolución de la ecuación de cambio de masa para dos casos: iones de igual movilidad, para cualquier selectividad o con distinta movilidad, e igual valencia cuando la resina es no selectiva. Este no es nuestro caso, ya que la movilidad de Hg^{+2} e H^+ son distintas y la resina es altamente selectiva al mercurio; además, a la reacción de intercambio iónico se acopla la reacción de desactivación del mercurio, tanto en la capa límite como en el interior del catalizador.

A continuación se plantean las ecuaciones diferenciales que gobiernan el sistema, las cuales no han sido resueltas, pero nos ayudan a establecer completamente el con

junto de procesos que gobiernan al mismo.

En la capa límite se verifica el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$C_2 + 2 C_1 = C_3 \quad \text{electroneutralidad (16)}$$

$$J_2 + 2 J_1 = J_3 \quad \text{corriente eléctrica nula (17)}$$

$$\rho_m \frac{\delta C_1}{\delta t} = \nabla \cdot J_1 + R_d \quad (18)$$

$$J_1 = -D_1 \rho_m (\nabla C_1 + (2 C_1 F/RgT) \nabla \psi) \quad (19)$$

donde ψ es el potencial eléctrico generado por difusión, R_d la velocidad de desactivación del mercurio, J_1 el flujo difusivo, F la constante de Faraday. Las condiciones de contorno son

$$0 \leq r \leq L \quad C_1 = 0 \quad t = 0 \quad (20)$$

$$r = L \quad C_1 = C_1(L) \quad t \geq 0 \quad (21)$$

$$r = \frac{dp}{2} \quad C_1 = \frac{\alpha \bar{C}_1 \sum_{i=1}^2 C_i/z_i}{\sum_{i=1}^2 C_i/z_i} \quad t \geq 0 \quad (22)$$

donde L es el espesor de la capa límite; \bar{C}_1 y C_1 son las concentraciones de mercurio en la resina y en la solución respectivamente, α el coeficiente de partición, z_i la valencia electroquímica.

En la partícula de resina, que se supone sin gradientes de concentración de ión mercurio las ecuaciones de cambio del ión Hg^{+2} está dada por

$$\rho_s \frac{d\bar{C}_1}{dt} = J_1 \Big|_{r=r_p} A_p + R_d (\bar{C}_1) \quad (23)$$

y las condiciones de contorno son

$$0 \leq r \leq dp/2 \quad C_1 = 0 \quad t = 0 \quad (24)$$

Si en nuestro lecho de resina la cantidad de óxido de mercurio estuviera en exceso tal que pudiéramos considerar que $C_1(L)$ es una constante dada por la concentración de equilibrio del producto de solubilidad, podría llegarse a una concentración estacionaria en la resina toda vez que se logre el estado estacionario en la capa límite y a su vez en la resina la velocidad de difusión sea igual a la de reacción.

En este caso podríamos, en principio, lograr una velocidad de hidratación constante, pero, aún así, la velocidad de reacción podría disminuir en el tiempo ya que la cinética de hidratación es independiente de la concentración de centros ácidos por encima de una dada concentración de los mismos; como a su vez la concentración de iones mercurio crece a costa de los iones hidronios, es dable esperar, para una dada relación de concentraciones, un cambio de mecanismo.

La obtención de un período en el cual la actividad del catalizador se estabiliza, sería el resultado de numerosos pasos, pero ello no se observa experimentalmente. La fracción de mercurio activa es mucho menor que en el caso de la resina mercurizada, cuya concentración es máxima en el borde de la capa límite y, en el mejor de los casos, es la de equilibrio. Ello explica la obtención de velocidades de reacción diez veces menores.

El hecho de obtener distintos comportamientos con el tiempo de envejecimiento de corrida en corrida y variaciones obtenidas en la velocidad de reacción por remezclado del lecho nos indica que $C_1(L)$ no es una constante sino que la misma varía con el mezclado del lecho y que pueden existir zonas del óxido que no queden en contacto con la resina y que dicha concentración sea por lo tanto función del tiempo de envejecimiento.

Agregado a ésto, se puede sospechar que en este caso se aña de un nuevo mecanismo de pérdida de mercurio, ya que a medida que las partículas de HgO se van disolviendo por debajo de un cierto diámetro, las mismas son arrastradas por la corriente fluida.

IV. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha analizado el comportamiento de dos catalizadores para la hidratación de acetileno en fase líquida: resina sulfónica de intercambio iónico en forma ácido-mercúrica y mezcla de óxido de mercurio y la misma resina sulfónica en forma ácida solamente. En el primer sistema se realizó un estudio cinético de la reacción de hidratación; seleccionando el mecanismo más probable por medio de Langmuir Hinshelwood se ha propuesto una forma funcional para la velocidad de reacción que ajusta tanto los datos de reactor diferencial como integral; por lo tanto, dicha expresión es útil para predecir conversión en reactores y su diseño.

En el caso de la mezcla de óxido de mercurio y resina ácida sólo se puede predecir aproximadamente la conversión en reactores debido a la poca reproductibilidad de la actividad del catalizador.

El catalizador utilizado, como asimismo la mezcla de resina ácida y óxido de mercurio, al igual que el sistema convencional industrial presentan pérdida de actividad con el tiempo. Independientemente de cómo se presente la sal mercúrica, la misma se desactiva, no presentando en este aspecto nuestro sistema ventajas respecto al convencional.

Respecto de la rápida eliminación del acetaldehído, la posibilidad de utilizar el catalizador sólido en un reactor continuo, soluciona este aspecto. La resina ácido-mercúrica presenta una gran actividad aún a temperatura ambiente y la posibilidad de su uso está determinada por la recuperación del mercurio desactivado de la mismas, que en su mayor parte es arrastrado por la corriente fluida.

Futuros trabajos sobre esta reacción pueden estar orientados a estudiar el comportamiento de sistemas catalíticos consistentes en algunos otros metales como plata o cobre, soportados sobre resinas de intercambio iónico, a fin de mejorar la estabilidad del catalizador.

Podemos concluir que los metales soportados sobre resinas pueden considerarse como eficaces sustitutos de los catalizadores metálicos en solución, pudiéndose mantener las características químicas del catalizador y todas las ventajas de los catalizadores heterogéneos.

APENDICE IAI.1 Efectos difusionales:

Para poder expresar la velocidad de reacción en función de la concentración en la fase líquida, debemos verificar que los efectos difusionales son despreciables. Las etapas controladoras difusionales pueden estar determinadas por la difusión en la capa límite o dentro de la partícula de resina.

En el primer caso, la aparición de un control difusional dependerá de la relación entre la velocidad de la reacción química y la difusión en la capa límite, gobernada por la fluidodinámica del sistema. En el segundo caso, la caída de concentración dentro del catalizador dependerá de las velocidades de difusión efectiva de las especies y de reacción química.

AI.1.1 Evaluación de la caída de concentración en la capa límite.

Siguiendo un razonamiento similar al efectuado en anteriores trabajos (28,44,45), podemos plantear el balance de materia para el acetileno en estado estacionario (que es el reactivo que se encuentra en defecto) en la partícula de catalizador

$$R = \frac{-D_{\Delta} S_e \nu_m dC_{\Delta}}{dr} \quad \text{AI-1}$$

Siendo D_{Δ} la difusividad de la especie considerada en la capa límite de espesor L que rodea al sólido catalítico.

Integrando la ec. AI-1, reordenando se obtiene

$$C_{AL} - C_{AS} = -RL/S_e D_A \rho_m \quad \text{AI-2}$$

Donde C_{AL} y C_{AS} son las concentraciones en el borde de la capa límite y la superficie del catalizador, respectivamente.

Para partículas esféricas de diámetro d_p se tiene que

$$S = 6 \rho_s d_p \quad \text{AI-3}$$

donde ρ_s es la densidad aparente del sólido, por lo tanto introduciendo la ecuación AI-3 en la AI-2, se llega a

$$C_{AS} - C_{AL} = R \rho_s d_p L / 6 D_A \rho_m \quad \text{AI-4}$$

Tomando el espesor de la capa límite como la mitad del diámetro de la partícula, podemos calcular la caída de concentración en la misma como:

$$C_{AS} - C_{AL} = R \rho_s d_p^2 / 12 D_A \rho_m \quad \text{AI-5}$$

Cálculos: se realizaron los mismos con los datos de la corrida experimental 12-2, seleccionada por poseer las condiciones más desfavorables de trabajo; si podemos asegurar control químico en estas condiciones, el mismo se cumplirá también para condiciones menos estrictas. Las condiciones de trabajo correspondientes para este caso son

$$\begin{aligned}
 d_p &= 2 \times 10^{-2} \text{ cm} \\
 R &= 2,72 \times 10^{-5} \text{ g mol/seg } g_{\text{catal.}} \\
 t &= 62,4 \text{ min} \\
 T &= 306,2 \text{ K} \\
 C_W &= 0,395 \times 10^{-3} \text{ g mol/g} \\
 C_A &= 0,371 \times 10^{-3} \text{ g mol/g} \\
 C_C &= 0,101 \times 10^{-3} \text{ g mol/g} \\
 \rho_m &= 0,784 \text{ g/cm}^3 \\
 \rho_s &= 0,8 \text{ g/cm}^3 \\
 D_A &= 5,74 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg} \text{ (estimada según método dado} \\
 &\text{ en (50))}.
 \end{aligned}$$

Reemplazando estos valores en la ecuación AI-5 obtenemos

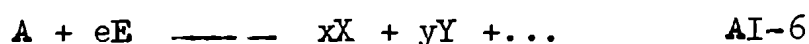
$$C_{AS} - C_{AL}/C_{AL} = 0,04$$

Por lo tanto la caída de concentración en la capa límite en el caso más desfavorable es menor del 4 %. En consecuencia, concluimos que no ha habido control difusional en la capa límite.

AI.1.2 Evaluación de la caída de concentración dentro del catalizador.

La importancia de la difusión intraparticular se puede determinar evaluando el factor de efectividad. Si el valor del mismo es mayor de 0,95 nos aseguramos un error menor del 5 % en la determinación cinética.

El cálculo del factor de efectividad, se basa en el trabajo de C. Satterfield y G. Roberts (51), que desarrollan el mismo para placa plana con una reacción de tipo



para una cinética de tipo Langmuir-Hinshelwood, donde

$$R_V = k_T p_A / (1 + K_A p_A + \sum_i K_i p_i) \quad \text{AI-7}$$

Los autores representan gráficamente el factor de efectividad en función de la variable adimensional Φ_L definida como

$$\Phi_L = (L^2 / D_{Aef} C_{AS}) \quad \text{AI-8}$$

(velocidad de reacción
por unidad de volumen observada)

y para distintos valores del parámetro $K \cdot p_{AS}$, donde

$$K = \frac{K_d \cdot D_{Aef} \sum_i (K_i v_i / D_{ief})}{1 + \sum_i K_i (p_{i,s} + p_{d,s} v_i D_{Aef} / D_{ief})} \quad \text{AI-9}$$

En nuestro caso se han reemplazado las presiones parciales por concentraciones (g mol/g), y se ha sustituido el espesor de la placa L por una longitud característica definida como

$$L_c = V_p / A_p = d_p / \delta \quad \text{AI-10}$$

Cálculos: considerando nuestra ecuación cinética

$$R = \frac{k_0 e^{-kt} e^{-E/Rg T} C_A}{1 + K_7 / K_3 K_1 C_C / C_W + K_5 C_W + K_7 C_C} \quad \text{AI-11}$$

en donde

$$\begin{aligned}
 D_{Aef} &= 0,86 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg} \\
 K_7 &= 0,152 \times 10^3 \text{ g/mol} \\
 k_0 &= 0,109 \times 10^1 \text{ g/seg } g_{\text{catal.}} \\
 k &= 0,874 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \\
 E &= 0,175 \times 10^5 \text{ cal/g mol} \\
 K_7/K_3 K_1 &= 6,7 \text{ g/g mol} \\
 K_5 &= 0,382 \times 10^4 \text{ g/g mol}
 \end{aligned}$$

A su vez, el cociente C_C/C_W se considera definiendo una sustancia hipotética producto de reacción, tal que $C_C/C_W = C_i$.

Reemplazando nuestros datos, calculamos.

$$\begin{aligned}
 K &= 2,18 \times 10^3 \\
 \text{y } K C_{AS} &= 0,86
 \end{aligned}$$

El cálculo de Φ_L es pues

$$\Phi_L = d_p R \rho_s / 36 \rho_m C_{AS} D_{Aef} = 0,10$$

Con estos valores se puede calcular η de las curvas (51) de η en función de Φ_L , siendo el valor en este caso de $\eta = 1,00$.

Concluimos pues que el error introducido en las medidas de velocidad de reacción por efectos difusivos intraparticulares es despreciable.

AI.3 Efectos térmicos

Al realizar el análisis de nuestro sistema hemos supuesto que el mismo era isotérmico. Vamos a verificar la isotermia de la pastilla utilizando el criterio de Anderson (52); este criterio establece una relación entre la velocidad de reacción media en la pastilla y la velocidad en la superficie, considerando una distribución parabólica de la temperatura

$$\bar{R} / R_s = 1 \pm 2/5 \gamma E / R_g T_s^2 \quad \text{AI-12}$$

donde

$$\gamma = \frac{\Delta H \bar{R} d_p^2 \rho_s}{24 \lambda_{ef}} \quad \text{AI-13}$$

siendo ΔH el calor de reacción, y λ_{ef} la conductividad térmica efectiva del catalizador.

Si aceptamos una diferencia del 5 % entre la velocidad de reacción media y la imperante en la superficie se cumple que

$$2/5 \gamma E R_g T_s^2 \leq 0,05 \quad \text{AI-14}$$

o sea

$$\frac{\bar{R} \Delta H d_p^2 \rho_s}{4 T_s \lambda_{ef}} \leq \frac{3 R_g T_s}{4 E} \quad \text{AI-15}$$

Cálculos: Reemplazando los datos particulares de nuestra reacción en la ec. AI-14

$$\begin{aligned} \bar{R} &= 2,72 \times 10^{-5} \text{ g mol/seg } g_{\text{catal.}} \\ \Delta H &= 36 \text{ Kcal/g mol} \\ T_s &= 306,2^\circ \text{K} \\ E &= 17,5 \text{ Kcal/g mol} \\ \lambda_{ef} &= 1 \times 10^{-4} \text{ cal/cm seg } ^\circ \text{C} , \end{aligned}$$

se obtiene que

$$\frac{\bar{R} \Delta H d_p^2 \rho_s}{T_s \lambda_{ef}} = 10^{-2}$$

$$3 R_g T_s / E = 9,2 \times 10^{-2}$$

con lo que se cumple que

$$Da_{IV} \leq 3 R_g T_s / E$$

Concluimos pues que podemos garantizar la isoterminia en una partícula de resina. Con respecto a posibles gradientes radiales y longitudinales de temperatura en el lecho catalítico, su ausencia fue previamente verificada como se describe en la sección II.6.1 .

AI.4 Condiciones de flujo en el reactor

En el presente trabajo se ha supuesto válido el modelo de flujo pistón. En la medida que nuestro sistema real se aparte de este modelo, podrá ser representado por un modelo de flujo pistón con dispersión axial que nos permitirá cuantificar el error introducido en el uso del modelo de flujo pistón.

El modelo de flujo pistón con dispersión axial (53) consiste en el modelo de flujo pistón al cual se agrega un término que caracteriza la dispersión axial por medio de un coeficiente D_L , que entra en la ecuación de cambio en un término difusivo.

La ecuación de cambio del componente A que provee el modelo puede ser resuelta para cinéticas de primer

orden dando como resultado

$$\frac{C_{AL'}}{C_{AO}} = \frac{4q}{(1+q)^2 \exp(-N'(1-q)) - (1-q)^2 \exp(-N'(1+q))} \quad \text{AI-16}$$

en donde $C_{AL'}$ y C_{AO} son las concentraciones de salida y entrada al reactor, respectivamente, y

$$q = (1 + 2k\bar{t}_r/N')^{\frac{1}{2}} ; \quad N' = \bar{v}L'/2D_L \quad \text{AI-17}$$

siendo \bar{t}_r el tiempo de residencia medio de la mezcla reaccionante en el reactor, k el coeficiente de velocidad de reacción, \bar{v} la velocidad media en el reactor y L' la longitud del reactor. Cuando $N' \gg 1$ y $\gg k\bar{t}_r$ la ecuación AI-15 se reduce a

$$\frac{C_{AL'}}{C_{AO}} = (1 + k\bar{t}_r/2N') \exp(k\bar{t}_r) \quad \text{AI-18}$$

La ecuación AI-18 describe el comportamiento del sistema cerca del cumplimiento del modelo de flujo pistón.

Podemos calcular la desviación relativa con respecto al modelo de flujo pistón como

$$\Delta C_{AL'}/C_{AL'} = \ln^2(C_{AL'}/C_{AO})/2N' \quad \text{AI-19}$$

donde $\Delta C_{AL'}$ es la diferencia entre la concentración predicha por el modelo y la que resulta de considerar flujo pistón.

Cálculos

El grado de dispersión longitudinal se puede evaluar de un gráfico del grupo $D_L \epsilon' / V d_p$ en función de $Re_p = d_p V R_m / \mu$ (54), para lechos rellenos, donde ϵ' es la porosidad del lecho, ρ_m y μ la densidad y viscosidad de la mezcla reaccionante. Para nuestras condiciones particulares de trabajo tenemos que

$$\begin{aligned} d_p &= 0,02 \text{ cm} \\ V &= 4,87 \text{ cm/min} \\ \mu &= 0,3 \text{ cp} \\ L' &= 1,5 \text{ cm} \\ \epsilon' &= 0,3 \end{aligned}$$

Por lo tanto $Re_p = 0,214$, de donde se puede evaluar que $D_L / V d_p = 2$.

En consecuencia, $N' = 5,56$.

Reemplazando valores en la ec. AI-17 para una conversión de 0,5, obtenemos

$$\Delta C_{AL'} / C_{AL'} = \ln^2 90,5 / 2 \times 5,56 = 0,04$$

Por lo tanto concluimos que, si la reacción fuera de primer orden, podría esperarse un error máximo del 4 % en las medidas de reactor integral. Este es el máximo error que puede esperarse ya que para conversiones más bajas el mismo disminuye, tendiendo a cero para conversiones diferenciales.

APENDICE IIAII.1 Catálisis heterogénea. Modelo de Langmuir-Hinshelwood

En una reacción que se produce por contacto entre una fase fluida y un catalizador sólido puede suponerse que la misma se produce a través de una serie de etapas.

1. Difusión de los reactivos desde el seno del fluido a la interfase sólido-fluido.
2. Difusión de los reactivos desde dicha interfase hacia los centros activos del mismo.
3. Adsorción de reactivos sobre dichos centros.
4. Reacción química superficial.
5. Desorción de productos.
6. Difusión de productos hasta la interfase sólido-fluido.
7. Difusión de productos desde la interfase al seno del fluido.

Cuando se realiza un estudio cinético, el investigador trata de colocarse en condiciones tales que los pasos 1, 2, 6 y 7 no controlen la velocidad global del proceso (Apéndice I). Por lo tanto la velocidad de reacción media tomará en cuenta los pasos 3, 4 y 5 .

El modelo de Langmuir-Hinshelwood que representa dichas etapas parte de los siguientes supuestos (56):

1. Constancia del número total de centros activos y uniformidad de los mismos, que está implícito en el hecho de suponer que los reactivos y productos siguen una isoterma de adsorción de tipo Langmuir.
2. Estado estacionario, todas las etapas tienen la misma velocidad:

Con la suposición de Hougen y Watson que una de las etapas es la intrínsecamente lenta y las demás se postulan en el equilibrio, se puede plantear una relación funcional entre la velocidad de reacción y la composición

de la fase fluida. Uno de los puntos más discutidos del modelo ha sido el uso de la isoterma de adsorción de Langmuir ya que es usual que experimentalmente se verifique la inhomogeneidad energética de la superficie; sin embargo, dado el amplio uso de dicha isoterma en numerosas reacciones, algunos autores han sugerido que la inhomogeneidad de la superficie para la adsorción de una especie no implica necesariamente que los sitios químicamente activos no sean homogéneos. Dichos sitios corresponden sólo a una fracción de los sitios totales, de manera que las constantes de adsorción que figuran en los modelos no tienen que coincidir con las medidas independientes de adsorción.

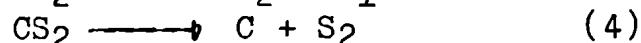
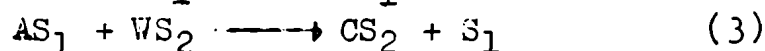
El modelo de Langmuir-Hinshelwood ha sido ampliamente utilizado en la mayoría de los trabajos realizados sobre resinas, siendo un modelo que representa adecuadamente los resultados experimentales.

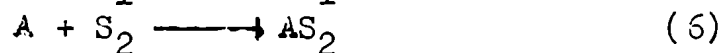
III.2 Mecanismos propuestos

Seguidamente se indican las ecuaciones correspondientes a los distintos mecanismos propuestos, basados los mismos en las consideraciones realizadas en la sección I.4. Asimismo se indica la linealización de las ecuaciones cinéticas en los mecanismos luego regresionados. En lo que sigue, S indica sitio activo.

Mecanismo A

Reacción principal



Reacciones en paralelo

Caso 1: Control por la reacción 1, adsorción de agua en un sitio ácido.

$$R = \frac{k_1 CT_2 (C_W - C_C / (C_A K))}{1 + (K_4 / K_3 K_2) (C_C / C_A) + K_6 C_A + K_9 C_E + K_4 C_C}$$

Caso 2: Control por reacción 2, adsorción de acetileno sobre un sitio mercuríco.

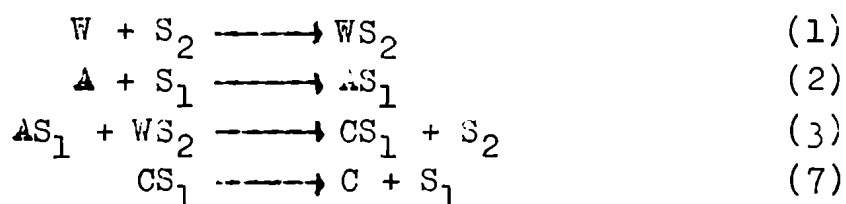
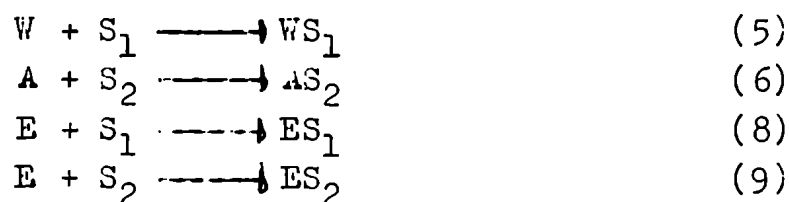
$$R = \frac{k_2 CT_1 (C_A - C_C / (C_W K))}{1 + K_4 / (K_3 K_1) C_C / C_W + K_5 C_W + K_8 C_E}$$

Caso 3: Control por reacción 3, reacción química en su superficie.

$$R = \frac{k_3 K_1 K_2 CT_1 CT_2 (C_W C_A - C_C / K)}{(1 + K_2 C_A + K_5 C_W + K_8 C_E) (1 + K_1 C_W + K_4 C_C + K_6 C_A + K_9 C_E)}$$

Caso 4: Control por reacción 4, desorción del acetaldehído de un sitio ácido.

$$R = \frac{k_4' K_1 K_2 K_3 CT_2 (C_W C_A - C_C / K)}{(1 + K_1 K_2 K_3 C_W C_A + K_1 C_W + K_6 C_A + K_9 C_E)}$$

Mecanismo BReacción principal:Reacciones en paralelo.

Caso 5. Control por reacción 1, adsorción de agua sobre el sitio ácido.

$$R = \frac{k_1 CT_2 (C_W - C_C / C_A \cdot 1/K)}{1 + K_7 / (K_2 K_3) C_C / C_A + K_6 C_A + K_9 C_E}$$

Caso 6. Control por reacción 2, adsorción del acetileno sobre el sitio mercuríco.

$$R = \frac{k_2 CT_1 (C_A - C_C / C_W \cdot 1/K)}{1 + K_7 / (K_1 K_3) C_C / C_W + K_7 C_C + K_8 C_E + K_5 C_W}$$

Caso 7: Control por reacción 2, reacción química.

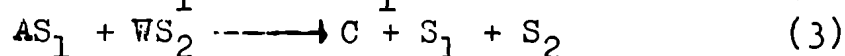
$$R = \frac{k_1 k_2 k_3 CT_1 CT_2 (C_A C_W - C_C / K)}{(1 + K_2 C_A + K_7 C_C + K_5 C_W + K_8 C_E)(1 + K_1 C_W + K_6 C_A + K_9 C_E)}$$

Caso 8: Control por reacción 7, desorción del acetaldehído de un sitio mercúrico.

$$R = \frac{k_7 K_1 K_2 K_3 C_{T_1} (C_A C_W - C_C / K)}{1 + K_2 C_A + K_1 K_2 K_3 C_W C_A + K_5 C_W + K_8 C_E}$$

Mecanismo C

Reacción principal:



Reacciones secundarias:



Caso 9: Control reacción 1, adsorción de agua sobre un sitio ácido.

$$R = \frac{k_1 C_{T_2} (C_W - C_C (K C_A))}{1 + C_C / (K_2 K_3 C_A) + K_6 C_A + K_9 C_E}$$

Caso 10: Control por reacción 2, adsorción de acetileno sobre un sitio mercúrico.

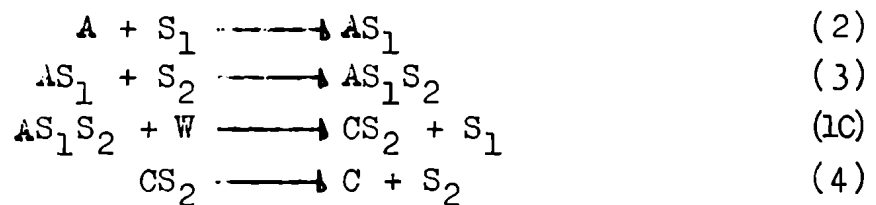
$$R = \frac{k_2 CT_1 (C_A - C_C/C_W \cdot 1/K)}{1 + C_C/(K_3 K_1 C_W) + K_5 C_W + K_8 C_E}$$

Caso 11: Control por reacción 3, reacción química.

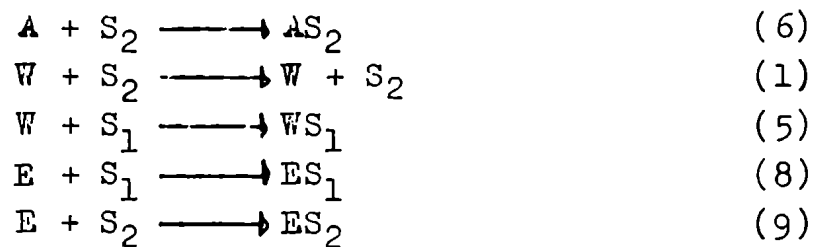
$$R = \frac{k_3 K_1 K_2 CT_1 CT_2 (C_A C_W - C_C/K)}{(1 + K_2 C_A + K_5 C_W + K_8 C_E)(1 + K_1 C_W + K_6 C_A + K_9 C_E)}$$

Mecanismo D

Reacción principal



Reacciones secundarias



Caso 12: Control por reacción 2, adsorción de acetileno sobre sitio mercurico.

$$R = \frac{k_2 CT_1 (C_A - C_C/(K C_W))}{1 + C_C/C_W K_4/(K_3 K_{10}) + K_5 C_W + K_8 C_E}$$

Caso 13: Control por reacción 3.

$$R = \frac{k_3 K_2 CT_2 CT_1 (C_A - C_C / (C_W K))}{(1 + K_2 C_A + K_5 C_W + K_8 C_E)(1 + K_4 C_C + K_6 C_A + K_9 C_E + K_1 C_W)}$$

Caso 14: Control por reacción 10, reacción química.

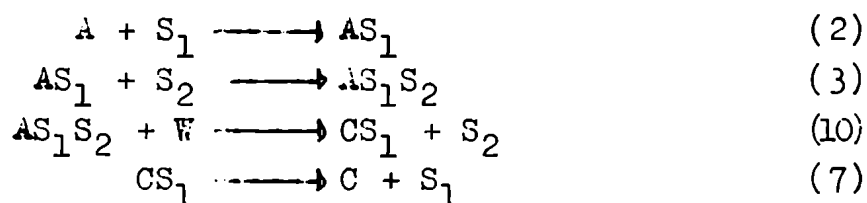
$$R = \frac{k_{10} K_3 K_2 CT_1 CT_2 (C_W C_A - C_C / K)}{(1 + K_2 C_A + K_5 C_W + K_8 C_E)(1 + K_4 C_C + K_6 C_A + K_9 C_E + K_1 C_A)}$$

Caso 15: Control por reacción 4, desorción del acetaldeído de un sitio ácido.

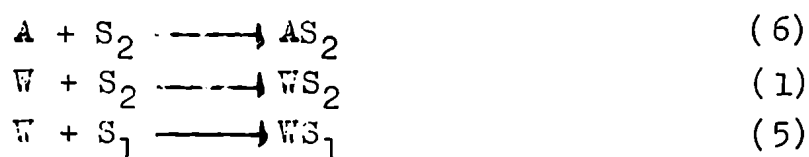
$$R = \frac{k'_4 K_{10} K_3 K_2 CT_2 (C_A C_W - C_C / K)}{1 + K_{10} K_3 K_2 C_A C_W + K_5 C_A + K_9 C_E + K_1 C_W}$$

Mecanismo E

Reacción principal



Reacciones secundarias





Caso 16: Control por reacción 2, adsorción de acetileno sobre un sitio mercúrico.

$$R = \frac{k_2 C_{T1} (C_A - C_C / (C_W K))}{(1 + C_C / C_W (K_7 / K_{10} K_3) + K_7 C_C + K_5 C_W + K_8 C_E)}$$

Caso 17: Control por reacción 3.

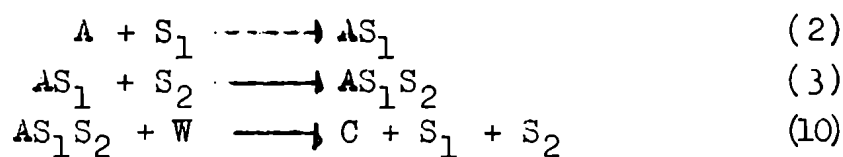
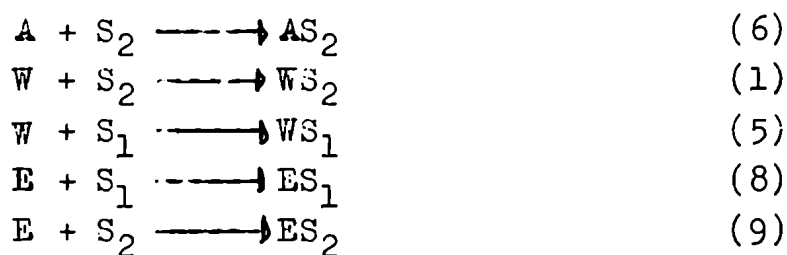
$$R = \frac{k_3 K_2 C_{T1} C_{T2} (C_A - C_C / (C_W K))}{(1 + K_2 C_A + K_7 C_C + K_5 C_W + K_8 C_E) (1 + K_6 C_A + K_9 C_E + K_1 C_W)}$$

Caso 18: Control por reacción 10.

$$R = \frac{k_{10} K_3 K_2 C_{T1} C_{T2} (C_A C_W - C_C / K)}{(1 + K_2 C_A + K_7 C_C + K_5 C_W + K_8 C_E) (1 + K_6 C_A + K_9 C_E + K_1 C_W)}$$

Caso 19: Control reacción 7.

$$R = \frac{k_7' K_{10} K_3 K_2 C_{T1} (C_A C_W - C_C / K)}{1 + K_2 C_A + K_{10} K_3 K_2 C_A C_W + K_5 C_W + K_8 C_E}$$

Mecanismo FReacción principalReacciones secundarias

Caso 20: Control por reacción 2.

$$R = \frac{k_2 CT_1 (C_A - C_C / (C_W K))}{1 + C_C / (K_{10} K_3 C_W) + K_5 C_W + K_8 C_E}$$

Caso 21: Control reacción 3.

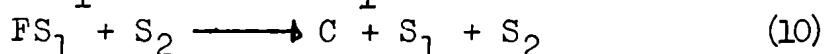
$$R = \frac{k_3 K_2 CT_1 CT_2 (C_A - C_C / (K C_W))}{(1 + K_2 C_A + K_5 C_W + K_8 C_E) (1 + K_6 C_A + K_9 C_E + K_1 C_W)}$$

Caso 22: Control por reacción 10.

$$R = \frac{k_{10} K_3 K_2 CT_1 CT_2 (C_A C_W - C_C / K)}{(1 + K_2 C_A + K_1 C_W + K_8 C_E) (1 + K_6 C_A + K_1 C_W + K_9 C_E)}$$

Mecanismo G

Reacción principal: Donde F es un compuesto intermedio.



Reacciones secundarias:



Caso 23: Control reacción 2.

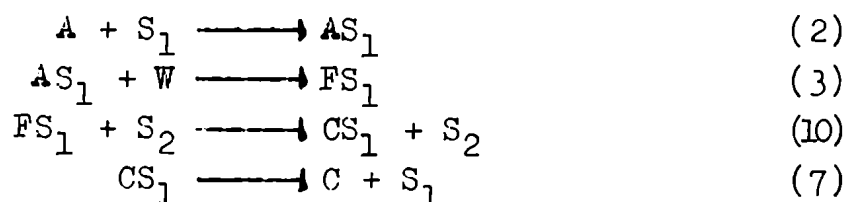
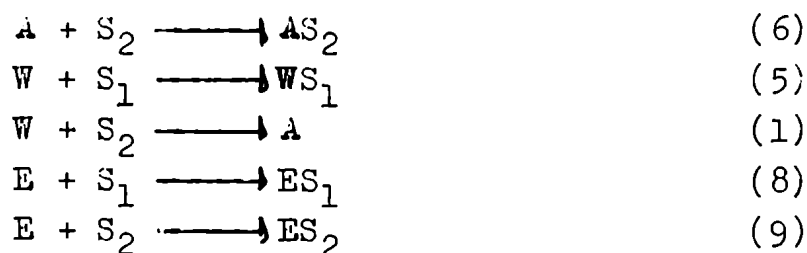
$$R = \frac{k_2 CT_1 (C_A - C_C / (C_W K))}{1 + C_A / (C_W K_3 K_{10}) + C_C / K_{10} + K_5 C_W + K_8 C_E}$$

Caso 24: Control reacción 3.

$$R = \frac{k_3 K_2 CT_1 (C_A C_W - C_C / K)}{1 + K_2 C_A + C_C / K_{10} + K_5 C_W + K_8 C_E}$$

Caso 25: Control reacción 10.

$$R = \frac{k_{10} K_3 K_2 CT_1 CT_2 (C_A C_W - C_C / K)}{(1 + K_2 C_A + K_2 K_3 C_A C_W + K_5 C_W + K_8 C_E) (1 + K_1 C_W + K_6 C_A + K_9 C_E)}$$

Mecanismo HReacción principal:Reacciones secundarias:Caso 26: Control reacción 2.

$$R = \frac{k_2 CT_1 (C_A - C_C / (C_W K))}{1 + K_7 C_C / (K_3 K_{10} C_W) + K_7 C_C / K_{10} + K_5 C_W + K_8 C_E + K_7 C_C}$$

Caso 27: Control reacción 3.

$$R = \frac{k_3 K_2 CT_1 (C_A C_W - C_C / K)}{1 + K_2 C_A + C_C K_7 / K_{10} + K_7 C_C + K_5 C_W + K_8 C_E}$$

Caso 28: Control reacción 10.

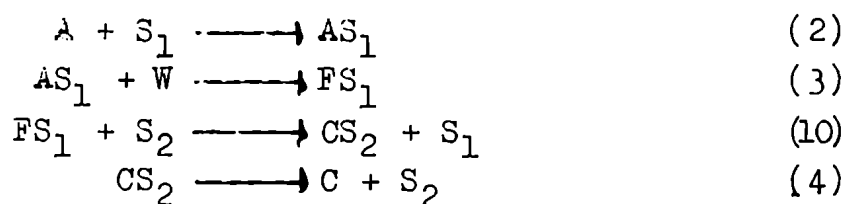
$$R = \frac{k_{10} K_3 K_2 CT_1 CT_2 (C_A C_W - C_C / K)}{(1 + K_2 C_A + K_3 K_2 C_W C_A + K_7 C_C + K_5 C_W + K_8 C_E) (1 + K_1 C_W + K_9 C_E + K_6 C_A)}$$

Caso 29: Control reacción 10.

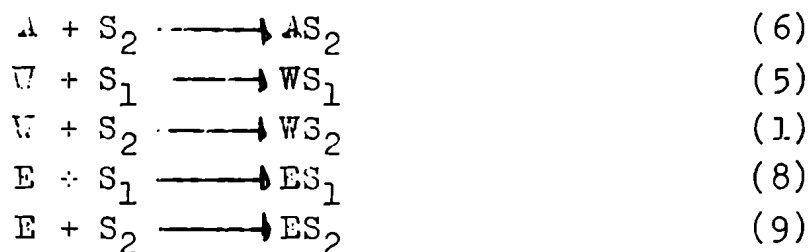
$$R = \frac{k_7' K_{10} K_3 K_2 CT_1 (C_A C_W - C_C/K)}{(1 + K_2 C_A + K_3 K_2 C_A C_W + K_{10} K_3 K_2 C_A C_W + K_5 C_W + K_8 C_E)}$$

Mecanismo H

Reacción principal



Reacciones secundarias



Caso 30: Control reacción 2.

$$R = \frac{k_2 CT_1 (C_A - C_C/(C_W K))}{1 + K_4 C_C/(C_W K_3 K_{10}) + K_4 C_C/K_{10} + K_5 C_W + K_8 C_E}$$

Caso 31. Control reacción 3.

$$R = \frac{k_3 K_2 CT_1 (C_A C_W - C_C/K)}{1 + K_2 C_A + C_C K_4/K_{10} + K_5 C_W + K_8 C_E}$$

Caso 32: Control reacción 10.

$$R = \frac{k_{10} K_3 K_2 CT_1 CT_2 (C_A C_W - C_C / K)}{(1 + K_2 C_A + K_2 K_3 C_A C_W + K_5 C_W + K_8 C_E) (1 + K_4 C_C + K_1 C_W + K_9 C_E + K_6 C_A)}$$

Caso 33: Control reacción 4.

$$R = \frac{k'_4 K_{10} K_3 K_4 CT_2 (C_A C_W - C_C / K)}{1 + K_{10} K_3 K_4 C_A C_W + K_6 C_A + K_1 C_W + K_9 C_E}$$

III.3 Linealización de las ecuaciones regresionadas

Caso 2.

$$C_A \exp(-kt) \exp(-E/R_g T) / R = 1/k_0 + K_4 / (K_3 K_1 k_0) C_C / C_W + (K_5 / k_0) C_W + K_8 C_E / k_0$$

$$\text{donde } k_0 \exp(-kt) \exp(-E/R_g T) = k_2 CT_1$$

Caso 6:

$$\exp(-kt) \exp(-E/R_g T) C_A / R = 1/k_0 + K_7 / (K_1 K_3 k_0) C_C / C_W + K_7 C_C / k_0 + K_5 C_W / k_0 + K_8 C_E / k_0$$

$$\text{donde } k_0 \exp(-kt) \exp(-E/R_g T) = k_2 CT_1$$

Caso 8:

$$\frac{1}{R} \exp(-kt) \exp(-E/R_g T) C_A C_W = 1/(k_0 K_1 K_2 K_3) + C_A / (K_1 K_3 k_0) +$$

$$+ C_A C_W / k_0 + K_5 / (k_0 K_1 K_2 K_3) C_W + K_8 / (K_1 K_2 K_3) C_E$$

$$\text{donde } k_0 \exp(-kt) \exp(-E/R_g T) = k_7 CT_1$$

Caso 24:

$$\frac{1}{R} \exp(-kt) \exp(-E/R_g T) C_A C_W = 1/(k_0 K_2) + C_A / k_0 + C_C / (k_0 K_{10} K_2) +$$

$$+ K_5 / (k_0 K_2) C_W + K_8 / (k_0 K_2) C_E$$

$$\text{donde } k_0 \exp(-kt) \exp(-E/R_g T) = k_3 CT_1$$

AII.4 Mecanismos equivalentes

Se puede observar que distintos casos se reducen a la misma forma funcional, resultando de esta manera que los valores obtenidos por regresión pueden representar distintos conjuntos de parámetros.

Así pues, tenemos:

Casos equivalentes al caso 2:

Caso 10

$$K_4 / K_3 K_1 \equiv 1 / K_3 K_1$$

Caso 12

$$K_1 \equiv K_{10}$$

Caso 20

$$K_4 / K_1 \equiv 1 / K_{10}$$

Casos equivalentes al caso 6.

Caso 16

$$K_1 \equiv K_{10}$$

Caso 23

$$K_7 \equiv 1/K_{10}$$

$$K_3 \equiv K_3 K_1$$

Caso 30

$$K_7 \equiv K_4/K_{10}$$

$$K_3 \equiv K_3 K_1$$

Casos equivalentes al caso 8.

Caso 19

$$K_1 \equiv K_{10}$$

Caso 29

$$k'_7 \equiv k'_7 K_{10}/K_{10}+1$$

$$K_1 \equiv K_{10}+1$$

Casos equivalentes al caso 24:

Caso 27

$$1/K_{10} \equiv K_7/K_{10}+K_7$$

Caso 31

$$K_{10} \equiv K_{10}/K_4$$

APENDICE IIIAIII.1 Análisis estadístico de los resultados

En este apéndice se analizan brevemente las técnicas estadísticas utilizadas en el presente trabajo.

Cuando se realiza un estudio cinético, debe cumplirse una serie de dos etapas, una experimental que nos conduce a determinar la forma funcional más apropiada (modelo) de la expresión cinética y una de cálculo ulterior que nos conduce a la estimación de los parámetros del modelo con el menor error posible.

En reacciones catalizadas en fase heterogénea se utiliza frecuentemente el modelo de Langmuir-Hinshelwood (Apéndice II) que conduce a ecuaciones cinéticas no lineales en los parámetros del modelo.

Para la obtención de la mejor estimación de los parámetros, debe acudirse a cuadrados mínimos no lineales; ésto ha sido discutido en detalle por distintos autores (44, 45, 57, 58).

AIII.2 Cuadrados mínimos

Dada la variable dependiente y , relacionada funcionalmente con las variables independientes g_j y los parámetros b_s , con un dado error ϵ , se tiene que

$$y = f(g_1, g_2, g_3 \dots g_m, b_1 \dots b_p) + \epsilon \quad \text{AIII-1}$$

Suponemos que ϵ tiene un valor esperado nulo, no correlacionado, de variancia constante $\epsilon \sim N(0, \sigma^2)$.

Si definimos la suma de errores cuadráticos como

$$S(b_s) = \sum_{i=1}^n (y_i - f(g_{j_i}, b_s))^2, \quad \begin{matrix} i=1, n \\ j=1, m \\ s=1, p \end{matrix} \quad \text{AIII-2}$$

donde n es el número total de observaciones, m el de variables independientes y p el de parámetros; la mejor estimación de los parámetros surgirá de los b_s que minimicen la ecuación AIII-2

Cuadrados mínimos lineales: Si el modelo es lineal en los parámetros, se sustituye el modelo en la ec. AIII-2, se hallan las derivadas parciales con respecto a los b_s y se igualan a cero, lo que genera p ecuaciones normales, con p incógnitas.

Si G es la matriz $n \times p$ de las variables independientes y B es el vector $p \times 1$ de la estimación de los parámetros, Y el vector $n \times 1$ de las variables dependientes, la mejor estimación de los parámetros está dada por \bar{B}

$$\bar{B} = (G'G)^{-1}G'Y \quad \text{AIII-3}$$

El valor estimado para el error "standard" de los parámetros está dado por:

$$\text{est} - (\bar{B}) = ((G'G)^{-1}S(\bar{B})/N-p)^{0,5} \quad \text{AIII-4}$$

Cuadrados mínimos no lineales: Se puede aplicar aún el criterio de minimización de la sumatoria de cuadrados de residuos. Tomando las derivadas parciales de $S(B)$ con respecto a los parámetros e igualando a cero se obtiene un conjunto de p ecuaciones normales, no fácilmente resolubles

$$\sum_{u=1}^n (y_u - f_u(g_j, \bar{b}_s)) \left(\frac{\partial f(g_j, b_s)}{\partial b_s} \right)_{b=\bar{b}} = 0 \quad \text{AIII-5}$$

Entre los métodos más utilizados de resolución, mencionaremos el de linealización, el del gradiente y el de Marquardt, que se encuentran ampliamente detallados en la bibliografía.

En este trabajo se utilizó el método de Marquardt, que calcula un vector corrección de los parámetros, b_c

$$b_c = (W'W + \lambda I)^{-1} W' H \quad \text{AIII-6}$$

Donde λ es un parámetro que decrece continuamente si la iteración es convergente; W es la matriz de la derivada de la función con respecto a los parámetros y H es la matriz formada por los elementos

$$h_u = y_u - f_u(g_j, b_s^0) \quad \begin{array}{l} \text{con } u=1, n \\ \quad \quad j=1, m \\ \quad \quad s=1, p \end{array} \quad \text{AIII-7}$$

El método de Santiago-Malangé (59) es un método de búsqueda directa, con el algoritmo de búsqueda alrededor de un punto de base Hookes y Jeves y el algoritmo de adaptación de paso de cálculo de Vignes. Partiendo de un punto de base \bar{g}_b , siendo $y_b = f(g_b)$, se investiga variando una variable por vez incrementándola en Δg_j . Si se tiene éxito, pasa a ser un nuevo punto de base; esto se repite para todas las variables.

De acuerdo con la perturbación, se modifica los Δg_j según el algoritmo de Vignes que adecúa la proporción de los intervalos a la topología de la función respuesta.

AIII.3 Estimación de parámetros iniciales

La posibilidad de convergencia del valor de los parámetros y suma de cuadrados de residuos depende fuertemente de los parámetros alimentados inicialmente.

Kiltrel y Masaki (57) analizan varios métodos posibles que varían según el problema específico a resolver. Entre las alternativas posibles, se puede utilizar: información previa, tal como medidas físicas que puedan realizarse independientemente; estimación cíclica de parámetros: se deja un cierto número de parámetros fijos y el resto se deja variar libremente, luego el primer conjunto se deja variar, manteniendo los segundos en su valor convergido; se transforma la ecuación de forma no lineal a lineal y se aplica cuadrados mínimos lineales; otro método es la búsqueda en grilla, donde se calculan los cuadrados de los residuos en una grilla donde se varían sistemáticamente los parámetros y finalmente otro de los métodos utilizables es el de simulación analógica.

Cualquiera de los métodos utilizados debe proveer en un principio valores adecuados para comenzar el análisis no lineal.

APENDICE IVESTRUCTURA DE LOS COMPLEJOS π AIV.1 Complejos con ligantes aceptores π (ácidos π) (50)

Un aspecto característico de los metales de transición del grupo d , es la capacidad para formar complejos con numerosas moléculas neutras tales como el monóxido de carbono, isocianuros, fosfinas sustituidas o moléculas que poseen orbitales π delocalizados.

En muchos de estos compuestos los átomos metálicos se encuentran en estados de oxidación inferiores; estos ligantes se caracterizan por estabilizar dichos estados, propiedad que está relacionada con el hecho que los átomos dadores de estos ligantes poseen orbitales vacantes, además de pares de electrones solitarios. Estos orbitales vacantes aceptan una densidad electrónica de orbitales ocupados del metal para formar un tipo de enlace π que suplementa al enlace σ generado por la donación de un par solitario. Ello permite que una alta densidad electrónica localizada en un átomo metálico pueda delocalizarse en los ligantes. La capacidad de los ligantes de aceptar densidad electrónica en sus orbitales π de baja energía puede denominarse acidez π .

Además de estos ligantes también se conocen numerosas moléculas orgánicas no saturadas que forman complejos más o menos estables con metales de transición en estados de oxidación inferiores. Entre ellos se encuentran los denominados complejos π . La definición puede justificarse desde el punto de vista estructural en base a diferencias cualitativas en la naturaleza de los enlaces. Los ácidos π forman enlaces con el metal empleando orbitales σ y manifiestan su acidez π empleando orbitales π cuyos planos nodales contienen al eje de unión σ . En cambio, en los

complejos π el ligante emplea orbitales π tanto para la donación como para la retroacepción π . Por lo tanto, en los complejos π el átomo metálico se encuentra ubicado fuera del plano molecular del ligante.

AIV.2 Naturaleza de los enlaces (ácidos π) complejos con monóxido de carbono

En estos complejos existe una superposición dativa del orbital s ocupado del carbono con un orbital vacante del metal y una segunda superposición dativa de un orbital lleno $d\pi$ del átomo metálico con un orbital $p\pi$ anti ligante vacío del monóxido de carbono (fig. 24).

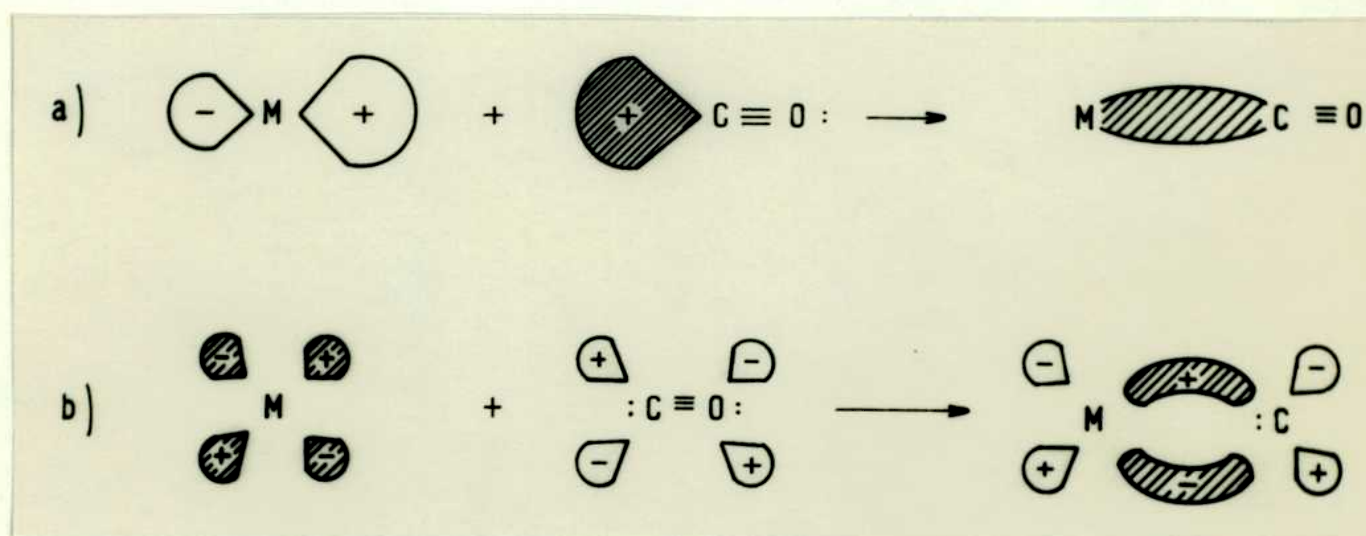


fig. 24 a) formación de un enlace σ metal --- carbono utilizando un par no compartido localizado sobre el átomo de C.

b) formación de un enlace π metal --- carbono.

Este mecanismo de enlace es cinérgico, ya que el drenaje de electrones del metal hacia los orbitales del CO hace que el CO considerado como un todo adquiera carga negativa, lo que incrementa su basicidad vía el orbital σ del carbono. Al mismo tiempo, el drenaje de electrones por parte del metal a través del enlace σ , hace que el carbono adquiera una cierta carga positiva, lo que incrementa su capacidad aceptora de los orbitales π . Por lo tanto, los efectos causados por la formación del enlace σ fortalece el enlace π y viceversa.

AIV.3 Naturaleza de los complejos olefínicos y enlace de los mismos

La naturaleza de los enlaces de las olefinas con los átomos metálicos aún no está del todo aclarada pero es evidente que no existen enlaces σ localizados entre los átomos metálicos y el carbono. Los enlaces se atribuyen en general a la interacción entre electrones π de la molécula no saturada con orbitales híbridos del metal.

La forma habitual de encarar los enlaces en la teoría de los enlaces moleculares se ilustra en la figura 25. Se supone que el enlace del metal con la olefina consta de dos partes: a) superposición de la densidad electrónica de la olefina con un orbital aceptor de tipo π del metal (unión aceptora-donora); b) una unión por retrodonación que resulta del flujo de densidad electrónica de los orbitales d_{xy} ocupados u otros orbitales híbridos $d_{\pi}-p_{\pi}$ a orbitales antienlazantes del átomo de carbono (unión dativa).

Este esquema, que involucra componentes σ y π , puede aplicarse para todos los complejos π -olefínicos y π -acetilénicos de metales de transición donde la contribución de cada componente y la estabilidad general del complejo

depende de la naturaleza del metal, la electronegatividad de los sustituyentes y sus características π -aceptoras, la unión múltiple, y la unión múltiple carbono-carbono (61).

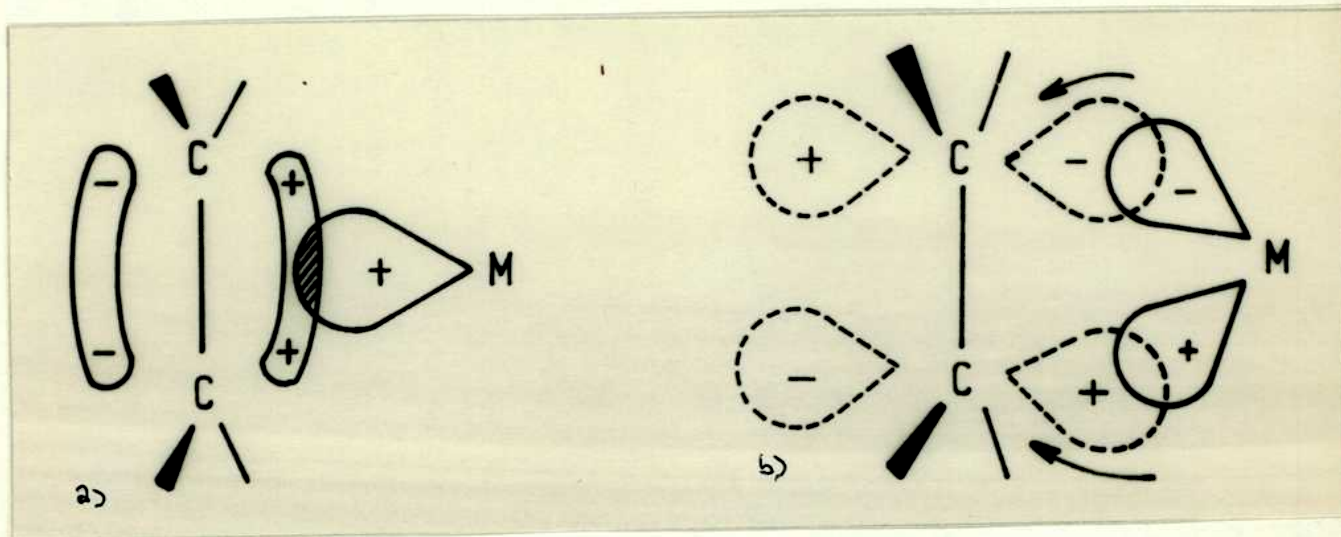


fig. 25 a) donación de orbitales π ocupados a orbitales metálicos vacíos.

b) Retrodonación de orbitales metálicos ocupados a orbitales π aceptores.

NOMENCLATURA

A_p	Área externa de una partícula de catalizador	cm^2
A_c	Área del cromatograma	
B	Vector de los parámetros	
b	Parámetro	
C	Concentración molar	gmol/g
CT	Concentración de centros activos	gmol/g
D	Difusividad molecular	cm^2/seg
D_{ef}	Difusividad efectiva	cm^2/seg
D_L	Coefficiente de dispersión axial	cm^2/min
D_{aIV}	Parámetro adimensional	
	$D_{aIV} = R \Delta H d_p^2 \rho_s / (T_s \wedge_{ef}^4)$	
d_p	Diámetro de la partícula de catalizador	cm
E	Energía de activación	cal/gmol
F	Constante de Faraday	cal/volt equiv
G	Matriz de las variables independientes	
g_j	Variable independiente	
ΔH	Cambio de entalpía de reacción	cal/gmol
H	Matriz definida por la ec. AIII-7	
J_i	Flujo difusivo de la especie i	gmol/seg cm^2
k	Parámetro definido por la ec. (9)	min^{-1}
K_w	Constante de disociación del agua	
K_{sp}	Producto de solubilidad	
K_j	(j=1,10) Constante de equilibrio de la reacción j	
K_i	Constante de adsorción de la especie i	at^{-1}
K	Constante definida por la ec. AI-9	
k_j	Coefficiente de velocidad de reacción, adsorción o desorción, de la reacción j (j=1,10)	
k_0	Coefficiente de velocidad de reacción definido en la sección A.II.4	
k_r	Coefficiente de velocidad de reacción	$\text{gmol/cm}^3 \text{ at}$

K_i^D	Factor de rewpuesta definido por la ec. 1	
L_c	Longitud característica	cm
L	Espesor de capa límite que rodea a una partícula de catalizador	
L'	Longitud de lecho de catalizador	cm
m	Número de variables independientes	
m_c	Masa de catalizador	g
m_m	Masa de muestra	g
n	Número de observaciones	
n_i	Número de moles de la especie i	
N'	Parámetro adimensional definido en ec. AI.17	
p	Número de parámetros	
q	Parámetro adimensional definido por la ec. AI.17	
r	Radio	
R_g	Constante de los gases	cal/gmol °K
R	Velocidad de reacción por unidad de masa de catalizador	gmol/seg g _{cat}
R_v	Velocidad de reacción por unidad de volumen	gmol/seg cm ³
R'	Velocidad de reacción por mol de agente catalítico	gmol/seg ión g _{cat} ²
R_d	Velocidad de desactivación	ión/seg cm ³
S	Suma de cuadrados de residuos	
S_e	Superficie específica	cm ² /g cat
T	Temperatura	°K
t_m	Tiempo de toma de muestra	min
t	Tiempo de envejecimiento	min
\bar{t}_r	Tiempo de residencia medio en el reactor	min
V	Velocidad media de circulación de la corriente flúida por el reactor	cm/min
V_p	Volumen de partícula	cm ³
X	Conversión	
X^+	Conversión calculada por la ec. 15	

Y	Matriz de las variables dependientes	
y	Variable dependiente	
W	Matriz definida en la ec. AIII.6	
Wg	Caudal másico	g/min

Letras griegas

α	Coefficiente de partición del ión Hg ⁺² , entre la solución y la partícula de resina.	
ϵ	Error experimental	
ϵ'	Porosidad del lecho de resina	
σ	Variación	
η	Factor de efectividad	
ν	Coefficiente estequiométrico	
$\frac{\rho}{L}$	Módulo adimensional definido por la ec. AI.8	
ϕ	Potencial eléctrico difusivo	volt
ρ_s	Densidad aparente del sólido	g/cm ³
ρ	Densidad de solución	g/cm ³
λ_{ef}	Conductividad térmica efectiva	cal/cm seg °C
λ	Parámetro definido en la ec. AII.6	
γ	Parámetro adimensional definido en la ec. AI.13	

Subíndices

i	Componente general
A	Acetileno
C	Acetaldehido
E	Acetona
W	Agua
1	Ión mercuríco
2	Ión hidronio
3	Ión hidroxilo
p	Sustancia patrón
S	Valor en la superficie

L Valor a la distancia L
o Valor inicial
calc Valor calculado
obs Valor observado

Supraíndices

- Valor medio
= Valor en la resina

BIBLIOGRAFI

1. Niewland J., Vogt R., "The chemistry of acetylene", Reinhold Publishing Co., New York, 1945.
2. Miller S. A., "Acetylene. Its properties, manufacture and uses", Vol II, Ed. Academic Press, New York-London, 1966, pág. 140.
3. Agladze R. I., Gegechkort V. L., Sookshch Akad. Nauk Guz SSR 49(1), 110-114 (1968).
4. Allum K. G., Hancock R. D., McKenzie S., PitKehly P., Proceedings of the Fifth International Congress on Catalysis, Amsterdam, 1972. Preprint 31,(1-10).
5. Haag W. O., Whitehurst D. D., Ibid 30(1-8).
6. Newman M. S., J. Am. Chem. Soc. 75. 4740 (1953).
7. Panfilov A. A., Grigorian J. A., Isaguliants V. I., Doklady Akad. Nauk. Arm. 35(1), 63-66 (1962).
8. Panfilov A. A., Grigorian J. A., Isaguliants V. I., Ibid 35(1), 33-36 (1962).
9. Travagli G., Ann. Chim. 56(11), 1351-7, (1966).
10. Fiti M., Akad. Rep. Populare Romine Rev. Phys. 8(3) 239-46, (1963).
11. Fiti M., Akad. Rep. Pop. Rom. Studii Cecetori Chim. 10, 243-9,(1962).
12. Vartan'yan S. A., Pyren'yan S. K., Manas'yan N. G., Zhurn. Obschei. Khim. 31, 1269-72 (1961).
13. Vogt R., Niewland J., J. Am. Chem. Soc. 43, 2071 (1921).
14. Friedman R., Kennedy E., Lucas H., 59, 722 (1937).
15. Temkin O., Flid R. M., Malakhov A. I., Kinetika i Kataliz. 4(2), 270-276 (1963).
16. Flid R. M., Zhurnal Fiz. Khim. 32, 2339-46 (1958).
17. Temkin O., Flid R. M., Probl. Kinet. Katal. Akad. Nauk. SSR 13, 98-108 (1968).
18. Flid R. M., Moiseev I. I., Kalmykova E. M., Zhurnal Fiz. Khim. 31(4), 904-10 (1957).
19. Kalfus M. K., Sokols'kii D. V., Vestnik Akad. Nauk. Kazakh 13(9) 74-90 (1957).

20. Temkin O., Flid R. M., German E. D., Kinetika i Kataliz. 2, 205-13 (1961).
21. Temkin O., Flid R. M., Malakhov A., Ibid. 3 (6), 915-9, (1962).
22. Sokol'kii D. V., Dorfman Ya. A. y col., Zhurnal Prikladnoi Khimii 43(3), 502-7 (1970).
23. Sokol'ski D. V., Dorfman Ya. A., Kvon S. S., Zhurnal Organicheskoi Khimii 7(8), 1759-61 (1971).
24. Reskesheva A. F., Samchenko I. P., Doklady Akademii Nauk. 133(6), 1340-3 (1960).
25. Dorfman Ya., Sokol'kii D. V., Conferencias de la Academia de Ciencias de la URSS (1965) 163(1).
26. Miocque M., Manh Hung N., Quang Yen V., Ann. Chim. 8, 15, 74 (1963).
27. Hellferich F. "Ion exchange" Mc Graw Hill Book Co. Inc. New York, 1962.
28. Gottifredi J. C., Yeramian A. A., Cunningham R. E., J. Catal. 14, 69 (1968).
29. Bottom P., Henshall T., J. Chem. Soc., 1226-9 (1962).
30. Bottom P., Henshall T., Ibid 3369 (1962).
31. Medonos V., Kadlec M., Chem. Průmysl 6, 92-5 (1956).
32. Medonos V., Kadlec M., Ibid 8, 344-9 (1958).
33. Meville H., Gowenlock B. "Experimental methods in gas absorptions" Mc Millan & Co. Ltd., St Martin Press, New York 1964.
34. Conn J. B., Kitiakowsky G. B., Smith E. A., J. Am. Soc. 61, 1868-86 (1939).
35. Wesselhoft R. D., Woods J. M., Smith J. M., AIChE Journal 5, 361 (1959).
36. Dodd R. E., Robinson P. L., "Química Exparimental e Inorgánica", Reverté, Barcelona, 1965.
37. Weissberger A., "Techniques of Organic Chemistry" Part II Vol III, Laboratory Engineering. Interscience. New York (1960).
38. Garret A. B., Hirschler A. E., J. Am. Chem. Soc. 60, 299 (1968).

39. Kolthoff I. M., Sandell E. B., "Tratado de química analítica", Nigar, Buenos Aires, 1956.
40. Shelow F. W., Reshemeyer R., Boltrna J. C., Anal. Chem. 37, 106-10 (1965).
41. Hogfeldt E., Mulhammed M., Acta Chim. Scand. 24(7), 2660-2661 (1970).
42. Gregor H., Bregman J., J. Coll. Sci. 6, 20-32 (1951).
43. Seidell A. "Solubilities of organic compounds" Vol II, Van Nostrand Co. New York, 1941.
44. Lemcoff N. O., Cunningham R. E., J. Catal. 23(1), 81, (1972).
45. Apecetche M. A., Tesis Doctoral. Departamento de Tecnología Química, Facultad de Ciencias Exactas UNLP, 1974.
46. Marquardt D. W., J. Soc. Ind. Appl. Math. 2, 227 (1964).
47. "de Santiago-Malengé, Programa de búsqueda directa de un mínimo de una función de dos o más variables". Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería, UNLP; 1972.
48. Kiltrell J. R., Hunter W. G., Watson C. C., AIChE Journal 11(6), 1051-7 (1965).
49. Quiroga O. D., Gottifredi J. C., Mercado Fuentes L., Castillo M., "Estimación de parámetros" Departamento de Ciencias Tecnológicas. Universidad Nacional de Salta.
50. Satterfield C. N., Sherwood T. K., "The role of diffusion in catalysis" Addison Wexley, Reading, Mass., 1963.
51. Roberts G., Satterfield C., Ind. & Ing. Chem. Fundamentals 4(3), 288 (1965).
52. Anderson J. B., Chem. Eng. Sci. 18, 147 (1963).
53. Kramers H., Westerterp K. R., "Elements of Chemical Reactor Design and Operation", Netherlands Univ. Press. Amsterdam, 1963.
54. Levenspiel O., "Chemical Reaction Engineering", John Wiley & sons Inc., New York, 1962.
55. Howard K. S., McAllister R. A., AIChE Journal 362-6 Sept. (1958).

56. Hougen O. A., Watson K. M., "Chemical Process Principles" Vol III, Kinetics and Catalysis, John Wiley & sons Inc. New York, 1947.
57. Kilttrel J. R., Mesaki R., Watson C. C., Ind. & Eng. Chem. 57(12), 18-27 (1965).
58. Drapper N., Smith H., "Applied Regression Analysis" , John Wiley & sons Inc. New York, 1966.
59. De Santiago M., Iglesias O., Santinelli R., "Apuntes sobre técnicas de optimización", Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería UNLP, 1972.
60. Cotton A., Wilkinson O., "Química Inorgánica Avanzada", Limusa-Wiley, Mexico, 1966.
61. Gusev A. I., Struchkov Yu. T., Zhurnal Structurnoi Khimii 11(2), 368-400 (1970).
62. Massalsi H. A., Maymó J. A., J. Catal. 14, 61 (1969).

Tabla IPropiedades físicas de reactivos y productos

	acetileno	agua	acetaldehido	acetona
Peso molecular	26,04	18,02	44,05	58,08
Densidad (g/cm ³) (20°C, 1 at)	1,108 10 ⁻³	0,9982	0,7780	0,7899
Temperatura de ebullición (°C) (1 at)	-84	100,0	20,16	56,2
Viscosidad (cp) (1 at, 20°C)	0,0101	1,0020	0,2456	0,3148
Solubilidad en acetona (g/Kg)				
0°C	58,0			
5°C	48,7			
10°C	41,1			
15°C	34,0			
25°C	27,9			
30°C	22,4			
35°C	17,9			
40°C	10,4			

Tabla IIDesactivación de la resina Amberlite IR-200 en presencia de dimetilformamida

capacidad de la resina (Meq. ácidos/g res. húmeda)	tiempo de reacción (min)
4,07	0
3,82	0
2,50	60
2,10	110
1,72	170
1,42	180
2,49	180
1,72	210
1,45	270
1,36	330

Tabla III

Capacidad mercúrica y ácida dosada en función de distintos tratamientos eluyentes

Experiencia	Tratamiento eluyente	Concentraciones dosadas		
		C_1 <u>meq</u> g res merc.	C_2 <u>meq</u> g res merc.	C_3 <u>meq</u> g res merc.
1. Método de preparación: $(NO_3)_2Hg(0,12M) + HNO_3(0,15M)$.				
1	Res+NaNO ₃ (0,1N)	0,0155	1,47	1,50
2	Res+NaNO ₃ (0,1N)	0,0455		
3	Res+ HNO ₃ (1N)	0,094		
4	Res+ HNO ₃ (5N)	0,578		
2. Método de preparación: Idem anterior.				
1	Res+NaNO ₃ (c) + + HNO ₃ (5N)	0,317 <u>0,54</u> 0,857	0,39	2,10
2	Res+ HNO ₃ (c)	0,89		
3. Método de preparación: Idem				
1	Res+NaNO ₃ (4M)+ ClH + NaCl	0,63	0,145 1,18	
4. Método de preparación: $4 SO_4H_2 () + HgSO_4$				
1	Res+NaNO ₃ (2M)+ HCl + NaCl(2M)	0,79	0,75 2,07	2,33
2	Res+NaCl(2M) + HCl(1M)+NaCl(2M)		0,88 2,29	2,29
3	Res+ HNO ₃ (1M)+ HNO ₃ (c)	0,304 <u>0,194</u> 0,498		

Tabla III (cont.)

Experiencia	Tratamiento eluyente	Concentraciones dosadas		
		C_1 meq <u>g res merc.</u>	C_2 meq <u>g res merc.</u>	C_3 meq <u>g res merc.</u>
4	Res+NaNO ₃ (2M) + HNO ₃ (c)	0,167 <u>0,636</u> 0,803	1,45	2,95
5. Método de preparación: en discontinuo, H ₂ SO ₄ (0,2M) + HgSO ₄ .				
1	Res+NaCl(2M)		4,59	
2	Res+HNO ₃ (c)	0,073		
3	Res+NaNO ₃ (2M)	0,011	4,81	
6. Método de preparación: Idem				
1	Res+NaCl(2M) + HCl(1N) +NaCl(2M) +HCl(1N) +NaCl(2M)		3,05 3,79 3,89	
2	Res+NaNO ₃ + HNO ₃ (4N) + HCl(1N) +NaCl(2M)	0,065 <u>0,146</u> 0,211	3,40 3,51	
3	Res+HNO ₃ (c)	0,31		
4	Res+HNO ₃ (c)	0,21		
5	Res+NaCl			2,95
6	Res+HNO ₃ (5N)	0,117		
7	Res+HNO ₃ (c) 1 día + HNO ₃ (c) 4 días	0,29 <u>0,46</u> 0,75	4,51	
8	SCNK(0,005N)	0,58		
9	SCNK(0,01N)	0,40		

Capacidad máxima dosada (Resina 6, Exp. 7) = 4,51 meq/gres merc.
= 5,17 meq/gres ácida

Capacidad inicial = 4,84 meq/gres. ácida

Tabla IVCoefficiente de distribución en medio nítrico

Catión	Cr(III)	Fe(III)	Hg(II)
0,1 N	5100	10 ⁴	4700
0,2 N	1620	4100	1090
0,5 N	418	362	121
1,0 N	112	74	16,9
2,0 N	27,8	14,3	5,9
3,0 N	19,2	6,2	3,9
4,0 N	10,9	3,1	2,8

Tabla V

Experiencias con resina ácida-mercúrica de distintas composiciones

Nº	Wg g/min	t min	$\bar{R} \cdot 10^5$ $\frac{\text{gmol}}{\text{seg g cat.}}$	$\bar{R}' \cdot 10^5$ $\frac{\text{gmol}}{\text{seg ión-g Hg}^{+2}}$
D1 $m_c = 0,631 \text{ g}$; $C_1 = 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ ióng/gres}$; $C_2 = 1,47 \cdot 10^{-3} \text{ ióng/gres}$. $T = 33,0^\circ\text{C}$; $C_{A0} = 4,04 \cdot 10^{-4} \text{ gmol/g}$; $C_{W0} = 3,12 \cdot 10^{-3} \text{ gmol/g}$				
D1-1	2,50	30	1,09	1,39
D1-2	2,49	60	0,877	1,12
D1-3	2,69	90	0,677	0,865
D1-4	2,66	120	0,574	0,734
D1-5	2,66	150	0,472	0,603
D1-6	2,65	180	0,409	0,523
D1-7	2,63	210	0,369	0,471
D1-8	2,62	240	0,318	0,406
D1-9	2,61	315	0,233	0,299
D1-10	2,93	375	0,164	0,210
D1-11	2,92	405	0,153	0,195
D1-12	2,89	430	0,156	0,200
D1-13	2,89	471	0,096	0,122
D1-14	2,89	491	0,097	0,124
D2 $m_c = 0,9913 \text{ g}$; $C_1 = 0,07 \text{ ióng/g}$; $C_2 = 4,81 \text{ ióng/g}$; $T = 33,2^\circ\text{C}$; $C_{A0} = 4,05 \cdot 10^{-4} \text{ gmol/g}$; $C_{W0} = 3,12 \cdot 10^{-3} \text{ gmol/g}$				
D2-1	2,96	62	0,108	1,07
D2-2	2,90	97	0,083	0,831
D2-3	2,93	132	0,060	0,602
D2-4	2,69	155	0,047	0,472
D2-5	2,67	190	0,045	0,443

Tabla V (cont.)

Nº	Wg g/min	t min	$\bar{R} \cdot 10^5$ $\frac{\text{gmol}}{\text{seg g cat.}}$	$\bar{R}' \cdot 10^5$ $\frac{\text{gmol}}{\text{seg ión-g Hg}^{+2}}$
D3 $m_c = 0,7948 \text{ g}$; $C_1 = 0$; $C_2 = 4,81 \cdot 10^{-3} \text{ ión/g}$; $T = 33,2^\circ\text{C}$; $C_{A0} = 4,05 \cdot 10^{-4} \text{ gmol/g}$; $C_{W0} = 3,12 \cdot 10^{-3} \text{ gmol/g}$.				
D3-1	2,74	70		
D3-2	2,84	96	no se detecta reacción	
D3-3	2,83	112		

Tabla VI

Experiencias con mezclas de óxido de mercurio y resina ácida

<u>Nº</u>	<u>\bar{W} g/min</u>	<u>t min</u>	<u>$\bar{R} 10^7$ g-mol/seg g cat.</u>
E1 $m_A = 0,4512$ g ; $m_B = 0,2339$ g ; T = 32,6°C ; $C_{A0} = 2,92 \cdot 10^{-4}$ gmol/g ; $C_{W0} = 4,2 \cdot 10^{-3}$ gmol/g .			
E1-1	3,44	57	15,5
E1-2	3,50	98	8,65
E1-3	3,50	122	6,67
E1-4	3,72	145	2,17
E1-5	3,38	190	2,51
E1-6	2,86	225	2,39
E1-7	3,31	300	2,00
E2 $m_A = \text{idem}$; $m_B = \text{idem}$; T = 32,6°C ; $C_{A0} = 2,60 \cdot 10^{-4}$ gmol/g ; $C_{W0} = 6,63 \cdot 10^{-3}$ gmol/g .			
E2-1	3,37	398	1,89
E2-2	3,35	410	0,53
E2-3	3,30	460	0,26
E3 $m_A = 0,5723$ g ; $m_B = 0,2850$ g ; T = 33,0°C ; $C_{A0} = 3,64 \cdot 10^{-4}$ gmol/g ; $C_{W0} = 4,22 \cdot 10^{-3}$ gmol/g .			
E3-1	3,83	140	22,3
E3-2	3,80	155	16,6
E3-3	3,71	200	10,1
E3-4	3,73	210	11,7
E3-5	3,67	253	6,68
E3-6	3,58	260	8,9

Tabla VI (cont.)

No -----	Wg g/min -----	t min ---	$\bar{R} 10^7$ g-mol/seg g cat. -----
E4	$m_A = \text{idem} ; m_B = \text{idem} ; T = 33,0^\circ\text{C} ; C_{A0} = 3,72 \cdot 10^{-4} \text{gmol/g}$ $C_{W0} = 4,43 \cdot 10^{-3} \text{gmol/g}.$		
E4-1	2,61	405	18,1
E4-2	2,62	432	16,4
E4-3	2,59	466	12,4
E4-4	2,54	510	10,0
E5	$m_A = 0,5930 \text{ g} ; m_B = 0,2868 \text{ g} ; T = 33,2^\circ\text{C} ; C_{A0} = 3,63 \cdot 10^{-4} \text{gmol/g} ; C_{W0} = 3,22 \cdot 10^{-3} \text{gmol/g} .$		
E5-1	2,59	50	30,6
E5-2	2,65	90	27,9
E5-3	2,67	120	25,1
E5-4	2,64	150	18,2
E5-5	2,64	180	17,2
E5-6	2,60	216	13,2
E5-7	2,60	250	11,7

m_A : g de óxido de mercurio; m_B : g de resina ácida.

TABLA VII

Experiencias con resina ácido-mercúrica

N	Wg g/min	X _A	X _W	t min	R 10 ⁵ gmol/seg g catal
C ₁ = 0,59 10 ⁻³ ión/g ; C ₂ = 3,30 10 ⁻³ ión/g ; T = 33,1°C C _{A0} = 0,46 10 ⁻³ gmol/g ; C _{W0} = 0,50 10 ⁻³ gmol/g ; m _c = 0,3905 g					
11-1	3,03	0,718	0,663	39,8	4,27
11-2	3,07	0,493	0,456	54,8	2,97
11-3	3,05	0,495	0,457	68,4	2,96
11-4	3,00	0,439	0,4056	86,7	2,59
11-5	3,04	0,353	0,326	118,0	2,10
11-6	2,96	0,252	0,233	127,2	1,46
C _{A0} = 0,47 10 ⁻³ gmol/g ; C _{W0} = 0,50 10 ⁻³ gmol/g ; m _c = 0,3898 g T = 33,1°C					
12-1	3,08	0,504	0,479	45,5	3,14
12-2	3,13	0,429	0,408	62,4	2,71
12-3	3,10	0,394	0,374	75,7	2,47
12-4	3,08	0,338	0,321	90,6	2,10
12-5	3,06	0,283	0,268	120,5	1,75
12-6	3,07	0,252	0,240	135,2	1,56
12-7	3,04	0,237	0,222	150,2	1,44
12-8	3,31	0,211	0,191	165,7	1,34
12-9	3,04	0,194	0,184	178,0	1,19
C _{A0} = 0,40 10 ⁻³ gmol/g ; C _{W0} = 0,60 10 ⁻³ gmol/g ; m _c = 0,1006 g T = 33,1°C					
13-1	3,42	0,072	0,0489	29,2	4,61
13-2	3,56	0,041	0,0277	47,0	2,72
13-3	3,57	0,036	0,0244	63,9	2,40
13-4	3,57	0,0238	0,0161	80,4	1,58
13-5	3,53	0,0255	0,0173	94,7	1,68

Tabla VII (cont.)

N	$\frac{Wg}{g/min}$	X_A	X_W	t min	$R \cdot 10^5$ $\frac{gmol}{seg \cdot g \cdot catal}$
13-6	3,56	0,0264	0,0179	107,8	1,75
13-7	3,57	0,0206	0,0139	125,3	1,37
13-8	3,55	0,0244	0,0169	138,7	1,61
13-9	3,55	0,0160	0,0109	154,2	1,06
13-10	3,53	0,0133	0,009	168,7	0,88
13-11	3,53	0,0131	0,009	182,7	0,86
13-12	3,53	0,0156	0,010	198,5	1,02
13-13	3,51	0,0166	0,011	212,6	1,09
13-14	3,51	0,0154	0,010	237,6	1,00
$C_{A0} = 0,85 \cdot 10^{-3} \text{ gmol/g} ; C_{W0} = 0,46 \cdot 10^{-3} \text{ gmol/g} ; m_c = 0,1381 \text{ g}$ $T = 21,8^\circ\text{C}$					
21-1	3,21	0,067	0,125	37,5	2,22
21-2	3,24	0,062	0,114	52,5	2,05
21-3	3,05	0,055	0,102	79,5	1,72
21-4	3,31	0,034	0,063	111,9	1,16
21-5	3,29	0,036	0,067	133,5	1,23
$C_{A0} = 0,90 \cdot 10^{-3} \text{ gmol/g} ; C_{W0} = 0,46 \cdot 10^{-3} \text{ gmol/g} ; m_c = 0,1878 \text{ g}$ $T = 22,0^\circ\text{C}$					
22-1	2,85	0,131	0,259	13,0	3,00
22-2	2,51	0,139	0,274	32,5	2,81
22-3	2,72	0,104	0,207	50,9	2,29
22-4	2,94	0,055	0,108	88,6	1,29
22-5	2,92	0,047	0,094	98,5	1,11
22-6	2,95	0,046	0,092	112,5	1,10
22-7	2,94	0,039	0,077	129,4	0,93
22-8	2,92	0,033	0,064	158,7	0,76
22-9	2,91	0,030	0,059	172,8	0,70

Tabla VII (cont.)

N	$\frac{Wg}{g/min}$	X_A	X_W	t min	$R \cdot 10^5$ $\frac{gmol}{seg \cdot g \cdot catal}$
$C_{A0} = 0,47 \cdot 10^{-3} \text{ gmol/g} ; C_{W0} = 0,42 \cdot 10^{-3} \text{ gmol/g} ; m_c = 0,2604 \text{ g}$ $T = 24^\circ C$					
23-1	3,28	0,171	0,193	22,5	1,70
23-2	3,32	0,147	0,166	37,6	1,48
23-3	3,27	0,127	0,143	55,9	1,26
23-4	3,27	0,105	0,118	75,5	1,04
23-5	3,22	0,093	0,104	100,8	0,90
23-6	3,21	0,077	0,086	118,9	0,74
$C_{A0} = 0,65 \cdot 10^{-3} \text{ gmol/g} ; C_{W0} = 0,44 \cdot 10^{-3} \text{ gmol/g} ; m_c = 0,1323 \text{ g}$ $T = 24,6^\circ C$					
24-1	3,12	0,151	0,222	22,9	3,88
24-2	3,19	0,093	0,099	32,9	1,77
24-3	3,18	0,053	0,078	61,4	1,39
24-4	3,17	0,050	0,073	77,5	1,30
24-5	3,17	0,030	0,057	93,6	1,00
24-6	3,16	0,035	0,051	107,9	0,90
24-7	3,16	0,034	0,050	123,5	0,89
24-8	3,14	0,031	0,451	139,8	0,79
24-9	3,00	0,025	0,371	171,9	0,62
24-10	3,03	0,023	0,342	179,9	0,58
$C_{A0} = 0,23 \cdot 10^{-3} \text{ gmol/g} ; C_{W0} = 1,11 \cdot 10^{-3} \text{ gmol/g} ; m_c = 0,0922 \text{ g}$ $T = 38^\circ C$					
41-1	3,13	0,105	0,022	25,5	1,36
41-2	3,17	0,084	0,017	38,7	1,10
41-3	3,52	0,069	0,014	50,6	1,01
41-4	3,22	0,065	0,014	63,5	0,87
41-5	3,25	0,061	0,013	77,3	0,82

Tabla VII (cont.,)

<u>N</u>	<u>Wg</u> <u>g/min</u>	<u>X_A</u>	<u>X_W</u>	<u>t</u> <u>min</u>	<u>R 10⁵</u> <u>gmol/seg g cat</u>
C _{A0} = 0,23 10 ⁻³ gmol/g ; C _{W0} = 1,10 10 ⁻³ gmol/g ; m _c = 0,12 T = 38°C					
42-2	3,20	0,154	0,032	22,9	1,54
42-3	3,09	0,129	0,026	41,2	1,24
42-4	3,18	0,122	0,025	55,1	1,21
42-5	3,24	0,085	0,018	72,8	0,86
42-6	3,26	0,072	0,015	89,6	0,73
42-7	3,25	0,066	0,014	108,1	0,68
42-8	3,24	0,051	0,011	129,3	0,52
42-9	3,23	0,049	0,010	144,1	0,49
42-10	3,23	0,041	0,009	158,7	0,42
42-11	3,23	0,045	0,009	171,5	0,46
C _{A0} = 0,25 10 ⁻³ gmol/g ; C _{W0} = 1,10 10 ⁻³ gmol/g ; m _c = 0,21 T = 24,2°C					
43-1	3,14	0,144	0,033	16,7	0,878
43-2	3,16	0,122	0,028	33,3	0,752
43-3	3,11	0,114	0,026	50,7	0,683
43-4	3,09	0,085	0,019	91,2	0,510
43-5	3,09	0,071	0,016	125,0	0,431
43-6	3,06	0,060	0,014	165,6	0,358
43-7	3,02	0,058	0,013	184,7	0,343
43-8	3,03	0,066	0,015	206,0	0,390
43-9	3,03	0,053	0,012	240,0	0,312

Tabla VII (cont.)

N	$\frac{Wg}{g/min}$	X_A	X_W	t min	$R \cdot 10^5$ gmol/seg g cata.
$C_{A0} = 0,46 \cdot 10^{-3}$ gmol/g ; $C_{W0} = 0,36 \cdot 10^{-3}$ gmol/g ; $m_c = 0,0979$ $T = 30,8^\circ C$					
51-1	3,06	0,180	0,228	22,0	4,33
51-2	3,09	0,135	0,172	38,3	3,28
51-3	3,06	0,115	0,146	55,0	2,76
51-4	3,05	0,094	0,119	70,0	2,24
51-5	2,84	0,090	0,115	83,4	2,02
51-6	3,02	0,072	0,091	104,8	1,70
51-7	3,01	0,071	0,090	118,0	1,69
51-8	3,01	0,063	0,079	129,3	1,48
51-9	3,01	0,062	0,079	142,1	1,48
51-10	3,00	0,052	0,066	159,5	1,23
51-11	2,98	0,052	0,0660	173,0	1,22
51-12	2,93	0,047	0,060	187,1	1,09
51-13	2,99	0,046	0,058	203,1	1,07
$C_{A0} = 0,44 \cdot 10^{-3}$ gmol/g ; $C_{W0} = 0,71 \cdot 10^{-3}$ gmol/g ; $m_c = 0,0696$ $T = 30,0^\circ C$					
52-1	2,79	0,094	0,059	21,7	2,80
52-2	2,87	0,077	0,048	33,5	2,35
52-3	3,06	0,061	0,038	47,1	1,98
52-4	3,07	0,051	0,032	62,0	1,68
52-5	3,06	0,044	0,028	77,5	1,43
52-6	3,05	0,041	0,026	92,0	1,34
52-7	3,06	0,037	0,023	117,0	1,20
52-8	3,05	0,032	0,020	122,0	1,03
52-9	3,03	0,028	0,018	137,0	0,91
52-10	3,02	0,031	0,020	152,0	1,01
52-11	2,74	0,027	0,017	167,0	0,79
52-12	2,98	0,022	0,014	197,0	0,70

Tabla VII (cont.)

N	$\frac{Wg}{g/min}$	X_A	X_W	t min	$R \cdot 10^5$ gmol/seg g c.c.c.
$C_{A0} = 0,45 \cdot 10^{-3}$ gmol/g ; $C_{W0} = 0,90 \cdot 10^{-3}$ gmol/g ; $m_c = 0,1080$ $T = 30,0^\circ C$					
53-1	2,74	0,209	0,053	33,0	2,00
53-2	3,10	0,083	0,042	46,6	1,81
53-3	3,16	0,068	0,034	62,1	1,51
53-4	3,18	0,061	0,031	76,1	1,35
53-5	3,17	0,057	0,029	87,5	1,28
53-6	3,14	0,048	0,025	104,0	1,07
53-7	3,11	0,043	0,021	119,4	0,93
53-8	3,01	0,040	0,020	136,1	0,85
53-9	3,11	0,039	0,019	151,0	0,84
53-10	3,08	0,033	0,017	167,3	0,72
53-11	3,09	0,031	0,016	181,0	0,67
53-12	3,08	0,030	0,015	183,0	0,65
---	---	---	---	---	---

Tabla VIII

Concentración ácido-mercúrica del catalizador en función del tiempo de envejecimiento

$C_1 \cdot 10^3$ ión/g	$C_2 \cdot 10^3$ ión/g	t min
0,590	3,30	0
0,350	3,20	85
0,350	2,97	128
0,284	2,88	189
0,289	2,89	190
0,302	2,86	194
0,244	2,75	205
0,245	2,76	209
0,205	3,28	248

Tabla IX

Regresión lineal de la velocidad de reacción en función del tiempo de envejecimiento

<u>Experiencia</u>	<u>k (min⁻¹)</u>	<u>S</u>	<u>σ</u>
41-42	0,856 10 ⁻²	0,2066 10 ⁻¹	0,082 10 ⁻²
31	0,8513 10 ⁻²	0,8983 10 ⁻³	0,037 10 ⁻²
21-22	0,957 10 ⁻²	0,5465 10 ⁻²	0,043 10 ⁻²
32	0,7388 10 ⁻²	0,2853 10 ⁻²	0,0384 10 ⁻²
11-12	0,6350 10 ⁻²	0,7041 10 ⁻¹	0,15 10 ⁻²

Tabla X

Regresión lineal de los datos cinéticos extraídos en condiciones de reactor diferencial

Caso 2

$1/k_0$	σ	$K_4/K_3K_1k_0$	σ
$-0,628 \cdot 10^{-13}$	$0,72 \cdot 10^{-12}$	$0,207 \cdot 10^{-12}$	$0,24 \cdot 10^{-12}$
K_5/k_0	σ	K_8/k_0	σ
$0,139 \cdot 10^{-9}$	$0,021 \cdot 10^{-9}$	$0,318 \cdot 10^{-11}$	$4,4 \cdot 10^{-11}$
$S = 0,419 \cdot 10^{-27}$			

Caso 6

$1/k_0$	σ	$K_7/K_1K_3k_0$	σ
$0,2089 \cdot 10^{-12}$	$0,333 \cdot 10^{-12}$	$0,21 \cdot 10^{-11}$	$0,041 \cdot 10^{-11}$
K_7/k_0	σ	K_5/k_0	σ
$0,189 \cdot 10^{-9}$	$0,014 \cdot 10^{-9}$	$-0,144 \cdot 10^{-10}$	$0,20 \cdot 10^{-10}$
K_8/k_0	σ		
$-0,457 \cdot 10^{-8}$	$0,035 \cdot 10^{-8}$		
$S = 0,336 \cdot 10^{-27}$			

Caso 8

$1/k_0K_1K_2K_3$	σ	$1/K_1K_3k_0$	σ
$-0,461 \cdot 10^{-15}$	$0,19 \cdot 10^{-15}$	$0,289 \cdot 10^{-12}$	$0,017 \cdot 10^{-12}$
$1/k_0$	σ	$K_5/K_1K_2K_3k_0$	σ
$-0,619 \cdot 10^{-9}$	$0,031 \cdot 10^{-9}$	$0,389 \cdot 10^{-12}$	$0,011 \cdot 10^{-12}$

Tabla X (cont.)

$$K_8/K_1K_2K_3k_0 \quad \circ$$

$$0,1818 \cdot 10^{-13} \quad 1,12 \cdot 10^{-12}$$

$$S = 0,933 \cdot 10^{-34}$$

Caso 24

$1/K_2k_0$	\circ	$1/k_0$	\circ
$-0,217 \cdot 10^{-15}$	$0,46 \cdot 10^{-16}$	$-0,272 \cdot 10^{-13}$	$0,193 \cdot 10^{-13}$
$1/k_0K_1K_2$	\circ	K_5/k_0K_2	\circ
$0,274 \cdot 10^{-12}$	$0,31 \cdot 10^{-12}$	$0,126 \cdot 10^{-12}$	$0,14 \cdot 10^{-12}$
K_8/k_0K_2	\circ		
$0,64 \cdot 10^{-14}$	$2,7 \cdot 10^{-14}$		
$S = 0,523 \cdot 10^{-33}$			

Tabla XI.

Regresión no lineal sobre datos extraídos en condiciones de reactor diferencial

Caso 2

k_0	k	E	K_4/K_3K_1	K_5
$0,457 \cdot 10^{14}$	$0,886 \cdot 10^{-2}$	$0,195 \cdot 10^5$	$0,7200 \cdot 10$	$0,7243 \cdot 10^4$
$S = 0,7188 \cdot 10^{-9}$				

Caso 6

k_0	k	E	K_7	K_1K_3
$0,1091 \cdot 10^{13}$	$0,8742 \cdot 10^{-2}$	$0,1753 \cdot 10^5$	$0,5272 \cdot 10^3$	$0,1435 \cdot 10^3$
K_5				
$0,3818 \cdot 10^4$				
$S = 0,755 \cdot 10^{-9}$				

Caso 8

k_0	k	E	K_1K_3	K_2
$0,543 \cdot 10^{12}$	$0,7134 \cdot 10^{-2}$	$0,1952 \cdot 10^5$	$0,1060 \cdot 10^6$	$0,2067 \cdot 10^3$
K_5				
$0,1628 \cdot 10^7$				
$S = 0,2274 \cdot 10^{-8}$				

Caso 24

k_0	k	E	K_2	K_5
$0,224 \cdot 10^{15}$	$0,741 \cdot 10^{-2}$	$0,1723 \cdot 10^5$	$0,4914 \cdot 10^4$	$0,6479 \cdot 10^7$
$S = 0,1833 \cdot 10^{-8}$				

Tabla XII

Regresión no lineal sobre datos cinéticos extraídos en condiciones de reactor integral

Caso 2

K_4/K_1K_3

S

8,8

0,223

Caso 6

K_7

K_1K_3

S

 $1,52 \cdot 10^3$ $0,226 \cdot 10^3$

0,1638

Caso 2 (con K_5 variable)

K_4/K_3K_1

K_5

S

13,99

 $0,32 \cdot 10^4$

0,176
