

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

OXIDACION DEL METANOL SOBRE
CATALIZADORES DE PLATA

363

ARMANDO PIETRA SANTA TOSCANO

INGENIERIA QUIMICA

1 9 7 6



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS: Tesis
ADQ. 1976
FECHA 1976
PROC. M-1

348



QUINIO

PRESIDENTE: Enrique García López
VOCAL: Gildardo Acosta Segura
SECRETARIO: Enrico Mart Saenz
1er. SUPLENTE: Carlos H. Mena Brito
2do. SUPLENTE: José Luis Herce Vigil

Sitio donde se desarrolló el tema:

FACULTAD DE QUIMICA

SUSTENTANTE:

ARMANDO PIETRA SANTA TOSCANO

A. PIETRA SANTA

ASESOR:

ENRICO MARTINEZ SAENZ

Enrico Martinez

A mis Padres,

con amor y cariño,
porque ellos me formaron
les ofrezco esta tesis.

A mis Hermanos:

Eduardo

Jorge

Fernando y

Carlos

con cariño.

A Carmenchu, mi amor,

Gracias por toda la ayuda
que me diste para salir
adelante,
te ofrezco mi esfuerzo.

A mi Abuelita,

con

cariño.

A Enrico Martínez Saenz,

Agradeciéndote tus
valiosos consejos.

A Martín Hernández L.

Gildardo Acosta S.

Jorge Ramírez

Javier Valderravano R.

y a todo el grupo de Catálisis
de la Facultad de Química, por
la ayuda que me brindaron.

I N D I C E

	Página
Introducción.....	2
1.0 Objetivos.....	4
2.0 Antecedentes.....	5
3.0 Experimentación.....	13
4.0 Procedimiento de Cálculo.....	21
5.0 Presentación y discusión de resulta- dos.....	24
6.0 Conclusiones y recomendaciones.....	26
Lista de figuras.....	28
Apéndices.....	34
Bibliografía.....	74

I N T R O D U C C I O N

El mecanismo de la oxidación del metanol a formaldehído, que parece aparentemente simple, es de hecho complejo y existen muchas diferencias de opinión respecto al papel del oxígeno en la reacción. Thomas (1) sugiere que el proceso de oxidación en presencia de catalizadores de plata es en principio una deshidrogenación y que el papel del oxígeno es reaccionar con el hidrógeno liberado. También supone que el oxígeno es el responsable de mantener la actividad del catalizador y la temperatura necesaria.

Por otra parte, de acuerdo con Vledavets et al. (2), se supone que la reacción ocurre entre el oxígeno adsorbido en el catalizador y el metanol en fase gaseosa. Cualquier otra reacción lateral puede ocurrir en la fase gaseosa, pero el oxígeno es el único adsorbido en la superficie del catalizador.

La diferencia esencial entre estos dos conceptos está en la participación del oxígeno en la reacción, sin embargo, las ecuaciones de velocidad de reacción derivadas en ambos casos son muy parecidas.

En este trabajo se prepararon dos muestras de catalizador de plata con diferentes tratamientos térmicos, con el objeto de probar su efectividad y selectividad para la obtención de formaldehído a partir de la oxidación de metanol.

Se diseñó y construyó un sistema experimental para obtener los datos de conversión, selectividad y velocidad de reacción, a diferentes temperaturas, en un rango de 280 a 340° C. Se utilizó un reactor catalítico agitado continuo con el objeto de aislar el fenómeno químico.

Los resultados se interpretarán en función del tratamiento térmico, con el objeto de encontrar las posibles causas del mejoramiento en selectividad hacia el formaldehído y proponer así el método más adecuado para la preparación del catalizador de plata.

1.0 O B J E T I V O S :

El siguiente trabajo tuvo como objetivos particulares los siguientes:

1.1 La construcción y arranque de un sistema experimental con un reactor catalítico continuo de tanque agitado para estudiar el comportamiento de la plata en la oxidación del metanol.

1.2 Preparar dos muestras de catalizador de plata, variando su tratamiento térmico, la primera se preparó a 550° C y la segunda a 350° C.

1.3 Obtención de datos cinéticos y de conversión de metanol a diferentes temperaturas para las dos muestras de catalizador.

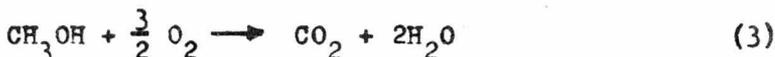
2.0 ANTECEDENTES

2.1 REACCIONES POSIBLES:

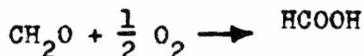
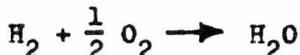
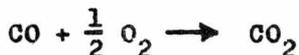
Aunque el mecanismo de reacción para la oxidación de metanol, depende de las condiciones de operación y la composición del catalizador, se ha demostrado que se llevan a cabo estas dos reacciones principalmente (2):



Y también como reacción secundaria tenemos:



Las reacciones laterales incluyen la destrucción o la combustión directa del metanol o la degradación o combustión del formaldehído producido



2.2 CATALIZADORES UTILIZADOS:

En la fabricación de formaldehído los catalizadores más comunmente usados son el de plata y el Fierro - Molibdeno.

Cuando se utiliza la plata, se debe trabajar con un exceso de metanol y sólo se obtendrá una conversión parcial del mismo.

En el otro caso se utiliza un exceso de aire y la conversión de metanol es casi total.

2.3 POSIBLES VENTAJAS DEL EMPLEO DE CATALIZADOR DE PLATA:

a) Desde el punto de vista de su preparación:

Disponibilidad de materias primas. En México podemos, por el momento, contar con plata, mientras que el Molibdeno es escaso; por lo tanto, desde este punto de vista puede ser conveniente el proceso con Plata.

b) Desde el punto de vista del proceso de producción:

Los catalizadores de cobre y plata operan a 600° C o más, con un exceso de metanol vs. aire. La energía de la reacción se remueve

del sistema con la capacidad calorífica de los gases obtenidos, por lo cual el reactor opera adiabáticamente. En este caso, el exceso de metanol actúa como acarreador y la falta de oxígeno frena la reacción, por eso la oxigenación de metanol es incompleta y normalmente la mezcla de gases resultantes de la oxidación con tiene 20% en volumen H_2 .

Los catalizadores de óxidos metálicos del tipo Fe-Mo operan alrededor de $400^{\circ} C$ con un máximo de $425^{\circ} C$. Esta es la temperatura límite para los catalizadores de Mo porque, pueden perder su compuesto activo por sublimación del Mo.

Por otra parte, estos catalizadores son inertes cuando hay un exceso de metanol y requieren una presión parcial alta del oxígeno para mantener su actividad. Por eso operan abajo del rango de flamabilidad y con exceso de aire.

Es posible operar un proceso adiabáticamente con un catalizador de plata limitando la temperatura con el metanol, o mezclas de metanol - agua, lo que no se puede hacer si se usa un catalizador de Fe-Mo por los altos costos debidos

a la comprensión del aire para mantener el rango de seguridad. En este caso, el balance de energía muestra incompatibilidad entre la elevación de la temperatura y un buen funcionamiento del catalizador, y se necesita un reactor con enfriamiento para remover del sistema el calor de la reacción.

Con un exceso de aire, la reacción (2) (al contrario que cuando se utiliza plata) es completa y hace reaccionar a todo el H_2 que se desprende durante la reacción. Este sistema reaccionante es más exotérmico que el que usa plata.

Un análisis de las condiciones de temperatura a las que el formaldehído en fase gaseosa permanece estable, muestran que la descomposición a CO y H_2O es muy lenta y casi despreciable abajo de los $300^{\circ} C$ y aumenta rápidamente a mayores temperaturas consecuentemente, habrá que:

a) limitar el tiempo de residencia en el reactor.

b) descender la temperatura al mínimo posible en el reactor y en áreas cercanas para evitar la descomposición del formaldehído.

Por esto, debido a que las condiciones de temperatura para la plata son más elevadas, en este aspecto, dicho catalizador es menos favorable.

Otra característica importante del catali-zador es la conversión de metanol a formaldehido; el catalizador de plata, da conversiones parciales de metanol. Sin embargo, un cataliza-dor más sofisticado y moderado con una adición de agua permite una conversión del 70% o más del metanol con una alta selectividad. En este caso la formación del formaldehido predomi-na y la investigación sobre un catalizador más activo se justifica.

A temperaturas menores de reacción la se-lectividad aumenta.

2.4 INVESTIGACION CON CATALIZADORES DE PLATA EN LA OXIDACION DE METANOL

Una de las contadas investigaciones realizadas sobre la oxidación de metanol, utili-zando catalizadores de plata, es la publicada por S. K. Bhatta Charyya, et al (3). En este estudio, la oxidación de metanol se llevó a ca-bo a niveles bajos de conversión (así que el e-fecto de los productos sobre las velocidades de reacción pudo ser despreciado), y bajo condicio-nes de efectos defusionales despreciables.

Se dedujo una ecuación de velocidad de reacción basada en un modelo tipo Langmuir Hinshelwood, que resultó satisfactoria para explicar los resultados experimentales.

Se utilizó un reactor tubular diferencial construido en vidrio pyrex, para obtener datos cinéticos, trabajando en un intervalo de temperaturas de 264°C a 290°C , a presión atmosférica.

El catalizador utilizado, se preparó por precipitación de óxido de plata, a partir de una solución normal de hidróxido de sodio y AgNO_3 , el óxido producido se redujo a una temperatura de 500°C - 600°C en atmósfera de Argón.

El alcohol metílico se diluyó con agua para evitar los efectos exotérmicos de la reacción, lo cual incidentalmente fue también la razón de haber escogido el rango de temperaturas tan bajo.

En las condiciones arriba expuestas, los autores concluyen que como resultado de la reacción obtuvieron: Formaldehído y CO_2 , no se pudo detectar monóxido de carbono, ni ácido fórmico.

A partir de los datos obtenidos, los autores dicen que el formaldehído se produce por la reacción en la superficie entre el metanol y el oxígeno adsorbido, mientras que el CO_2 puede producirse por cualquiera de los tres siguientes caminos:

- a) Reacción del metanol con oxígeno adsorbido.
- b) Reacción consecutiva del formaldehído con oxígeno adsorbido.
- c) La oxidación del formaldehído en fase gaseosa.

Una cuarta posibilidad de oxidación no catalítica del metanol en fase gaseosa, se descarta por las condiciones específicas de esta reacción.

Por último, los datos cinéticos obtenidos, se ajustaron satisfactoriamente a la siguiente ecuación de velocidad:

$$r = \frac{2k_0 k_m p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} p_m}{k_m p_m + 2k_0 p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}$$

Donde:

$$r = \text{velocidad total} = r_{\text{CH}_2\text{O}} + r_{\text{CO}_2}$$

$$k_c = \text{constante específica de velocidad de adsorción del } \text{O}_2 \text{ (moles hr}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ atm}^{-1}\text{)}$$

$$k_m = \text{constante específica de velocidad de reacción entre el oxígeno adsorbido y el alcohol (moles hr}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ atm}^{-1}\text{)}$$

$$p_{\text{O}_2} = \text{presión parcial del } \text{O}_2 \text{ (atm)}$$

$$p_m = \text{presión parcial del metanol (atm)}$$

Lo cual nos indica que existe un mecanismo de adsorción disociativo para el O_2 .

3.0 EXPERIMENTACION

3.1 EQUIPO Y MATERIALES

3.1.1 SISTEMA EXPERIMENTAL:

En este trabajo se hicieron determinaciones de la conversión de metanol con catalizadores de plata en un Reactor Catalítico Continuo de Tanque Agitado (R C C T A). El principio del reactor así como su caracterización, se encuentran detallados en el trabajo de Gustavo A. Fuentes Zurita (4).

Nuestro sistema experimental se muestra en la fig. 1 y cuenta en primer lugar con un tanque de aire seco, a continuación se encuentra un medidor de flujo de orificio con un manómetro diferencial de tubo en "U", lleno de aceite Meriam No. D-2673, cuya gravedad específica es de 0.827. Este medidor de flujo sirve para tener una medida aproximada del flujo de aire, mientras que para la medición exacta del flujo, se utiliza un medidor de burbujas de jabón el cual se detalla en la fig. 2.

El funcionamiento de este medidor se encuentra descrito en detalle por Levy (5).

Después el aire pasa a través de un manómetro para medir la presión de operación y lue

go por un saturador que contiene metanol y esta sumergido en un baño de agua para mantener la temperatura constante y garantizar una fracción mol de metanol definida. Hasta aquí todas las interconexiones entre los aparatos se hicieron con manguera de plástico Tygon transparente de $\frac{3}{16}$ ''.

El baño para mantener la temperatura constante es marca Colora, modelo HT5; este baño controla la temperatura del agua con una precisión de 0.01°C para el rango de temperaturas que se utilizó ($25-100^{\circ}\text{C}$).

Para evitar la condensación en las paredes superiores del saturador, que quedan fuera del baño de agua se le enrolló una resistencia que llega hasta la entrada del reactor, con lo cual se mantiene la temperatura un poco superior a la del baño. Del saturador, la mezcla aire metanol entra al RCCTA por la parte inferior, dicho reactor constituyó la parte esencial de nuestro sistema experimental y se describe esquemáticamente en la fig. 3.

La mezcla de productos y reactivos sale por la parte superior del reactor, por una línea de aluminio calentada exteriormente por una resistencia eléctrica y aislada con tela de asbesto hacia el cromatógrafo. Se buscó que la

distancia de la salida del reactor a la entrada del cromatógrafo fuera la menor posible para reducir al mínimo el tiempo de respuesta del sistema después de cada toma de muestra. Antes de la entrada al cromatógrafo, hay una "T" que manda una parte del flujo hacia éste y otra hacia una trampa fría, con hielo seco para estar condensando la mezcla de productos y reactivos y a un tiempo determinado analizarla en el cromatógrafo por inyección.

Se usó un cromatógrafo Aerograph Autoprep, modelo A-700, la columna es de acero inoxidable empacada con Porapak Q, el diámetro de la columna es de $\frac{1}{4}$ " X 6' de longitud. El registrador del cromatógrafo es modelo Speeddomax H. de Leeds Northrup Co., con un tiempo de respuesta de 1.2 segundo a carta total y con una velocidad del papel de 30 pulgadas por hora.

El gas que se usó como arrastre en el cromatógrafo fue Helio grado A en un tanque de capacidad de 6m^3 de Liquid Carbonic con un control de presión para helio marca AGA, S.A., con un rango de 0-210 $\frac{\text{Kg.}}{\text{cm}^2}$ y con un control efectivo de 0-28 $\frac{\text{Kg.}}{\text{cm}^2}$.

3.1.2 EL REACTOR CATALITICO CONTINUO DE TANQUE AGITADO (RCCTA):

Este reactor esencialmente es el mismo que usó Fuentes Zurita, fue construido por Maquinaria y Servicios, S. A. de C. V., y se muestra en la fig. (3).

Tiene dos termopares Thermocoax TFA 20/50/2 que miden la temperatura a la entrada y a la salida de los gases. Para agitar tiene un motor de $\frac{1}{2}$ HP con tres poleas para variar la velocidad de agitación; en nuestro caso, se trabajó a 1400 rpm por ser esta la velocidad que asegura mezclado perfecto para el mayor rango de flujo de gas.

Todo el reactor es de acero inoxidable y para calentar el reactor se usó una resistencia de 700 watts con una funda de cordón de asbesto, con la cual se le dió tres vueltas aproximadamente, la longitud de la resistencia es de 1 m. Para evitar el sobre calentamiento en los soportes tubulares del reactor, se les adaptó un serpentín de cobre con tubo de $\frac{3}{16}$ " por el que se circula agua de enfriamiento continuamente, también hay un enfriador de agua sobre la grasera que esta en la parte baja del reactor.

En las primeras pruebas con calentamiento se observó que el sistema de sellado mecá

nico con bronce y grasa no trabajó adecuadamente por lo cual, se optó por cambiar el sello para evitar la utilización de grasa. El nuevo sello se basa en la compresión de la flecha con paquetes de asbesto grafitado, de sección cuadrada en forma de rondanas. El reactor se aisló con medias cañas de asbesto y polvo de vermiculita.

Dentro del reactor esta la canastilla y dos aspas para que el mezclado sea perfectamente homogéneo; la canastilla en forma de cruz lleva dentro el catalizador mezclado homogéneamente con esferas de vidrio y se muestra en la fig. (4).

3.1.3 REACTIVOS UTILIZADOS.

1.0 REACTIVOS UTILIZADOS EN EL PROCESO:

1.1 Aire Seco - Industrias Franco

1.2 Metanol, reactivo analítico - Merck

2.0 REACTIVOS UTILIZADOS EN LA PREPARACION DE LOS CATALIZADORES:

2.1 Hidróxido de sodio (en escamas) Q.P.

2.2 Nitrato de plata, reactivo analítico Merck.

3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:

3.2.1 PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE LAS MUESTRAS DE CATALIZADOR:

La única variable que se tomó en cuenta en la preparación del catalizador fué el tratamiento térmico. Se prepararon dos catalizadores, uno a 550°C y el otro a 350°C.

La preparación consistió en lo siguiente:

Se hicieron soluciones normales de NaOH y de AgNO₃ en agua. A la solución de AgNO₃ se le fué agregando la solución de NaOH y se dejó en agitación por una hora.

Después de ésto, se filtro el precipitado, color sepia y se lavó varias veces con agua destilada, de ahí, el precipitado, lo más seco posible, se metió a la estufa a 110°C por 20 hrs., y luego a la mufla a 550°C durante 6 hrs., para reducir el Ag₂O. Se obtuvieron 49.811 g., de Ag pura.

Este catalizador no se comprimió en pastillas sino que, se tamizó a un tamaño de partícula de y , y la canastilla del reactor se cargó con 20.0017 g., de sólido.

La preparación del catalizador B, fué muy similar a la descrita anteriormente para el catalizador A. En este caso, la carga en la canastilla del reactor fué de 40.0 g.

3.2.2 OBTENCION DE LOS DATOS DE CONVERSION Y VELOCIDAD DE REACCION:

A continuación se describe cómo se hicieron las corridas experimentales para obtener los datos:

1.- Mantener un flujo constante de aire, midiendo cada media hora el flujo con el medidor

2.- Mantener el nivel del metanol constante en el saturador y por debajo del nivel de agua; el baño COLORE tarda un promedio de una hora para llegar a una temperatura constante, que en este caso fue de 37.6°C equivalente a una fracción mol de metanol de 0.4. Para evitar condensaciones previas en la línea de entrada al reactor, antes de pasar el aire, hay que calentar la línea un poco arriba de la temperatura del saturador.

3.- El reactor está bajo calentamiento continuo normalmente 10°C abajo de la temperatura requerida para poder controlarlo más rápidamente cuando se pone en marcha la agitación.

Para alcanzar un régimen isotérmico casi perfecto, se debe tener el sistema en operación, es decir, un flujo constante de aire y con agitación; el reactor tarda aproximadamente 30 minutos para llegar a estas condiciones y se deja así por media hora más para alcanzar el régimen permanente. El rango de temperaturas al que se

trabajó fue de 280°C a 340°C.

Con un flujo de aire determinado se obtuvieron datos de conversión para las cuatro temperaturas estudiadas.

4.- Las condiciones de trabajo en el cromatógrafo de gases fueron las siguientes:

160°C en la columna

170°C en el inyector

170°C en el detector

Para evitar condensación de agua en la válvula de muestreo, se le colocó una resistencia, se mantuvo a un flujo constante de Helio de 50 ml/min., y se trabajó a 120 mA con una atenuación de 1 (la máxima).

Casi después de una hora de encendido, el reactor está listo para empezar a muestrear los gases a intervalos de 15 minutos, generalmente se tomaron 6 muestras reproducibles.

Los picos observados en los cromatogramas fueron los siguientes:

- 1) A los 30 segundos de la inyección se observó el Aire.
- 2) A los 150 segundos aparecia un pequeño pico, el formaldehído.
- 3) Encimado con el anterior, a los 180 segundos aparecia el agua.
- 4) A los 240 segundos el pico de metanol.

En la fig. (5) se muestra un cromatograma tipo.

Los datos de concentración de mezclas conocidas de metanol - aire se obtuvieron a partir de una curva de calibración preparada como se indica en el apéndice (C).

4.0 PROCEDIMIENTOS DE

CALCULO

4.1 CURVA QUE RELACIONA LA ALTURA DE PICO vs. FRACCIÓN MOL DE METANOL.

En el laboratorio se obtuvieron cromatogramas para una fracción mol de metanol definida. Se sacaron muestras hasta que por lo menos cuatro fueran reproducibles.

Así podemos relacionar la altura del pico en los cromatogramas para el metanol y su fracción mol.

Los datos experimentales así como la curva de correlación se muestran en el apéndice C.

Con esta curva y con los cromatogramas obtenidos para los diferentes condiciones de trabajo, se puede determinar para el metanol, la fracción mol a la salida de los gases.

4.2 CONVERSION DEL METANOL

Esta se calculó en base a la fracción mol a la entrada y salida de los gases de la siguiente forma:

$$x = (X_o - X_f) / X_o = \frac{\text{g mol reaccionados}}{\text{g mol iniciales.}}$$

4.3 CURVAS DE x vs. $\frac{W}{F}$

Con los datos obtenidos en el paso anterior se hizo la curva de conversión de metanol vs. W/F y se muestra en el apéndice D.

4.4 CURVAS DE $\ln r$ vs. $\ln x_f$

La velocidad de reacción se calculó de la siguiente forma:

$$r = \frac{x_f x_0}{W/F}$$

Donde:

r = Velocidad de reacción del metanol

x_0 = Fracción mol de alimentación de metanol

x_f = Fracción mol a la salida del reactor de metanol

W = Peso del catalizador en gramos mol

F = Flujo de alimentación de metanol ml/seg

Las curvas resultantes se muestran en el apén dice E.

5.0 PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS.

En este trabajo experimental se prepararon dos muestras de catalizador, variando su tratamiento técnico.

Debido a las dificultades encontradas al principio para mantener un régimen constante en el sistema experimental para el catalizador A, calcinado a 550°C , los datos experimentales obtenidos no pueden tomarse como representativos del comportamiento del catalizador.

Uno de los problemas principales encontrados, fue la falla en el sello de bronce con grasa de la flecha del reactor, debido a las temperaturas a las que se trabajó; por lo que el catalizador probablemente se contaminó y no se obtuvieron datos reproducibles.

Así también es necesario anotar, por tener gran importancia, que las variables manejadas fueron:

- a) Peso del catalizador.
- b) Gasto de alimentación de reactivos.
- c) Temperatura del reactor.

Como no se llevó a cabo el estudio de la influencia del tratamiento térmico, en la preparación del catalizador, para observar su comportamiento con respecto a la selectividad de la reacción al formaldehído; para el catalizador B, calcinado a 350°C , se obtuvieron datos de conversión de metanol para el rango de W/F a cuatro temperaturas distintas, esperando obtener datos suficientes para encontrar la energía de activación.

Los datos experimentales se muestran en el apéndice B, por lo general, se obtuvieron 4 o 5 muestras reproducibles para cada flujo de reactivos en las que se tomó la altura de pico promedio y se calculó la desviación absoluta y la relativa esperando que no excediera al 1.0%. Los resultados de la conversión de metanol están en el apéndice D, estos datos se obtuvieron de la altura de pico promedio para cada flujo, con la gráfica de calibración para el metanol.

Los datos y gráficas que muestran los resultados para las velocidades de reacción encontradas en el rango de temperaturas de 280°C a 340°C , están en el apéndice E.

6.0 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

El estudio de la selectividad del catalizador, variando el tratamiento térmico, no pudo llegar a buen fin debido a que no se obtuvieron datos suficientes para el catalizador A, por lo que debemos hacer especial énfasis en el arranque del sistema experimental para mantener el régimen permanente.

A continuación se exponen algunas recomendaciones para el mejor funcionamiento del sistema experimental.

- 1.- Revisar con agua jabonosa que no exista ninguna fuga en las líneas y partes de conexión en el sistema.
- 2.- Mantener con precalentamiento las líneas de entrada y salida del reactor para evitar condensación en las líneas.
- 3.- Cuidar el aislamiento del reactor para mantener un estado isotérmico.
- 4.- Se recomiendan empaques de teflón en lugar de asbesto para el sello de la flecha del reactor, ya que el asbesto se endurece con el trabajo y la temperatura.

5.- Usar otro tipo de columna en el cromató grafo para separar los picos del formaldehido y poder medirlo, así como el CO_2 producido.

6.- Revisar constantemente el flujo de alimentación de reactivos para evitar las variaciones debidas a un cambio de operación en la válvula reguladora de presión del tanque de aire.

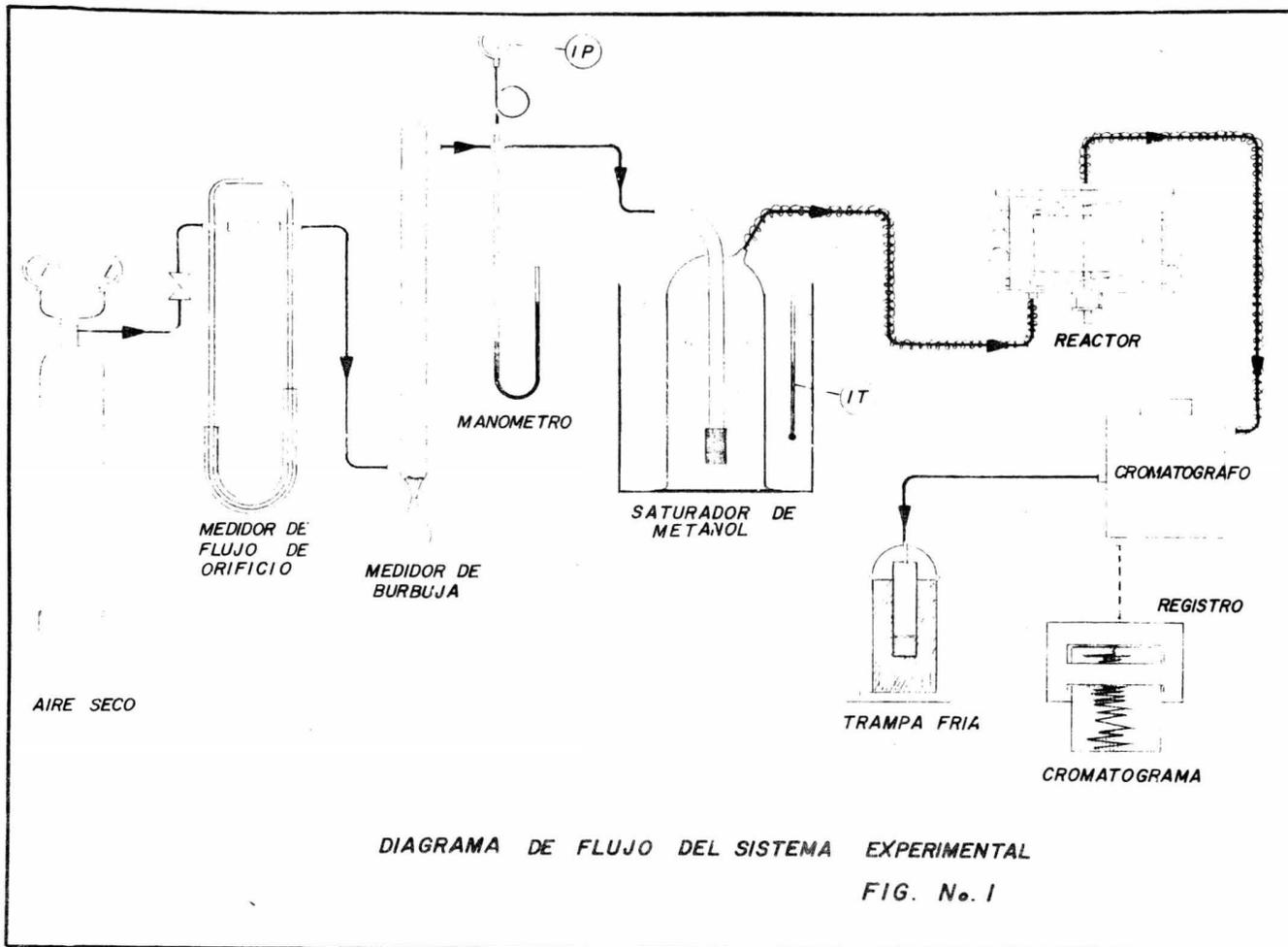
Para el catalizador B, los resultados se muestran en los apéndices D Y E de lo cual deducimos que las limitaciones del reactor y el rango reducido de operación, no permitieron obtener una variación adecuada de la concentración de metanol o de oxígeno, para obtener una expresión cinética.

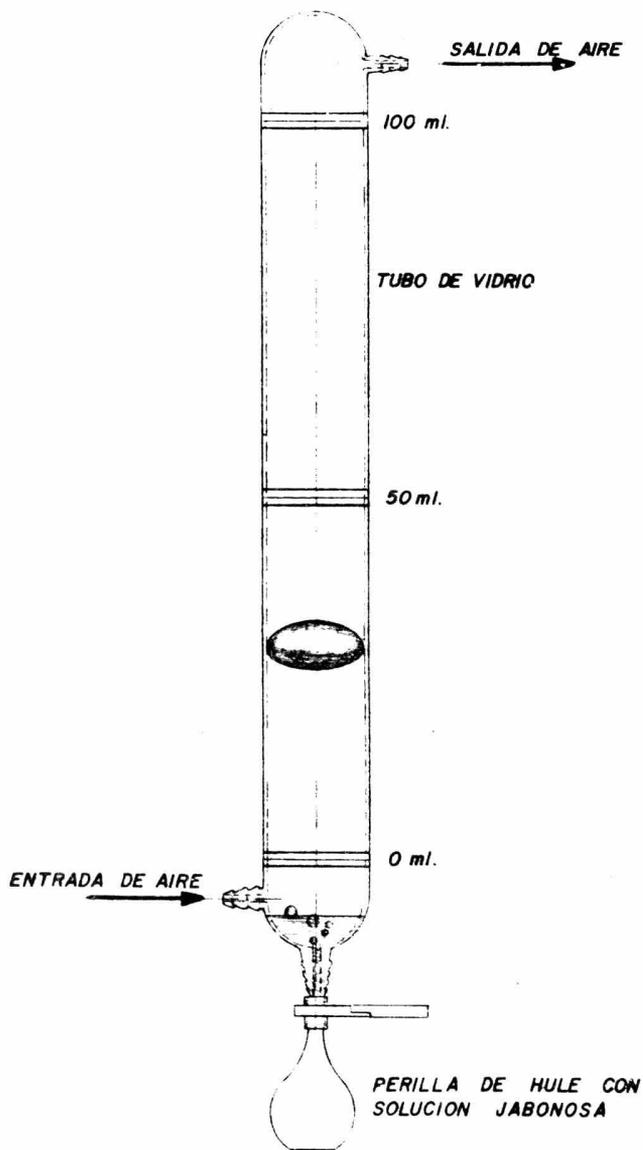
En realidad tenemos un rango muy pequeño de variación en el flujo de reactivos, podemos decir que corresponden sólomente a un punto de velocidad. Por lo que el rango de operación recomendado, no funcionó para este catalizador.

Tal vez la inhibición en la velocidad de reacción se debió a la gran cantidad de agua producida y se puede pensar en la existencia de reacciones paralelas a la oxidación total.

L I S T A D E F I G U R A S

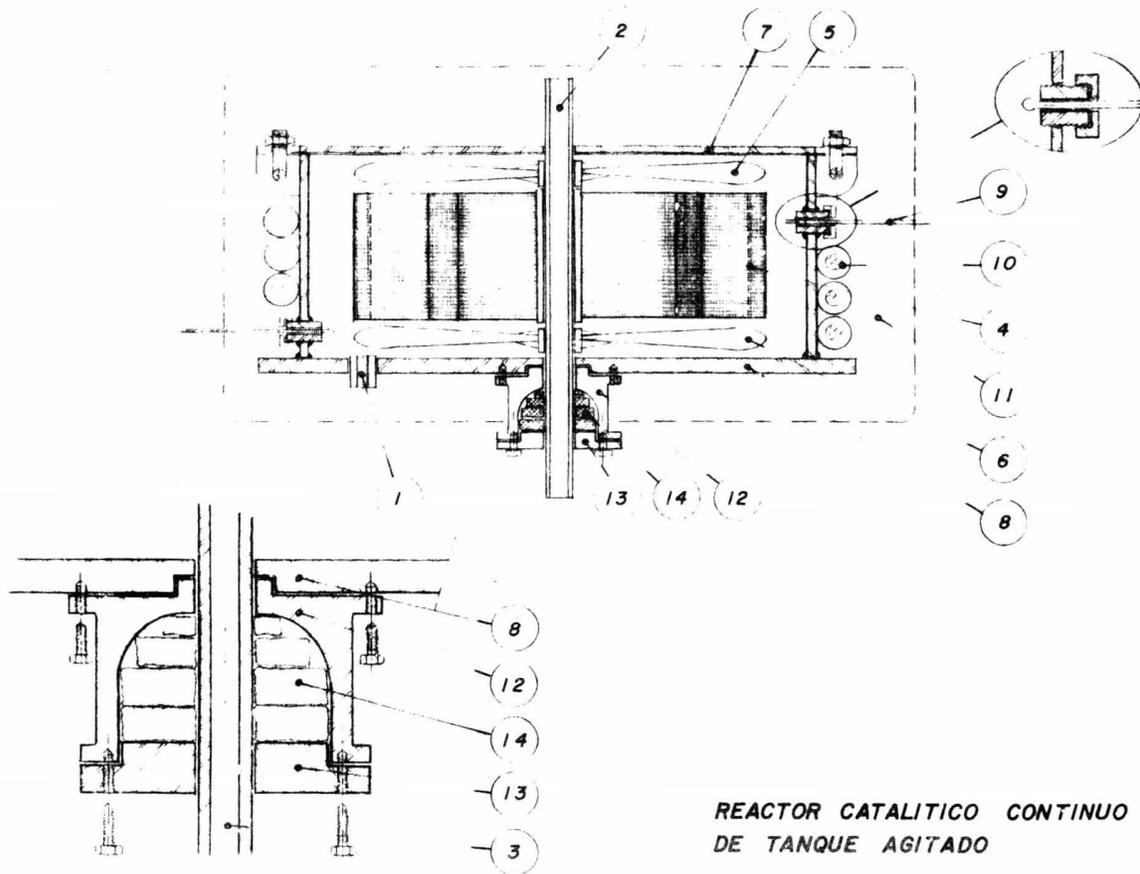
		Página
FIGURA No. 1	Diagrama de flujo del sistema experimental	29
FIGURA No. 2	Medidor de flujo de burbujas de jabón	30
FIGURA No. 3	Reactor catalítico continuo de tanque agitado	31
FIGURA No. 4	Canastilla para el soporte del catalizador del RCCTA	33
FIGURA No. 5	Cromatograma tipo	72





MEDIDOR DE FLUJO DE BURBUJAS DE JABON

FIG. No. 2

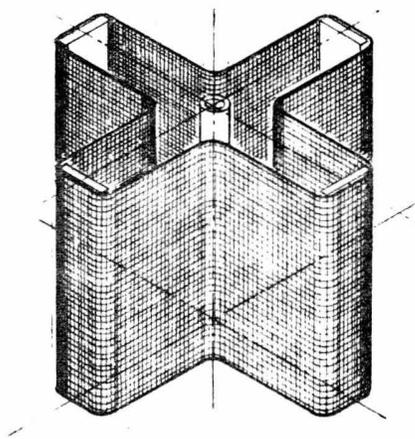
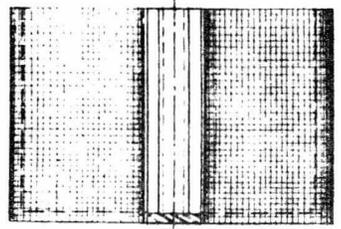
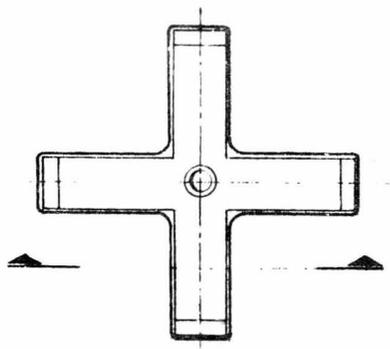


REACTOR CATALITICO CONTINUO
 DE TANQUE AGITADO

FIG. No. 3

LEYENDA DE LA
FIGURA 3

Núm.	Nombre
1	Entrada de reactivos.
2	Salida de la mezcla de productos y reactivos.
3	Flecha.
4	Canastilla para el soporte del catalizador.
5	Aspa superior de distribución.
6	Aspa inferior de distribución.
7	Tapa superior.
8	Tapa inferior.
9	Termopar.
10	Resistencia de calentamiento.
11	Aislamiento.
12	Cuerpo del sello mecánico.
13	Tapa del sello mecánico.
14	Empaque grafitado de asbesto.



CANASTILLA PARA EL SOPORTE
DEL CATALIZADOR DEL RCCTA

FIG. No. 4

A P E N D I C E S

- A. Condiciones de los datos experimentales.
- B. Cálculo de la altura de pico de la curva para conversiones de metanol entre 280°C y 340°C .
- C. Curva de calibración para fracciones mol conocidas de metanol - aire.
- D. Resultados de la conversión de metanol (en fracción mol).
- E. Resultados para la velocidad de reacción con el catalizador B en el rango de temperaturas de 280°C a 340°C .
- F. Gráfica de la presión de vapor de metanol vs. temperatura.
- G. Cromatograma tipo.

A P E N D I C E A

CONDICIONES DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

Para la obtención de estos datos se trabajó a las siguientes condiciones:

1.- El flujo de aire se varió de 5ml/seg a 10ml/seg.

2.- La temperatura a la entrada y salida del reactor se varió de 280°C, 300°C, 320°C y 340°C.

3.- La presión del sistema fue de 600 mmHg.

4.- Presión del aire de 15 mmHg.

5.- Temperatura del saturador = 37.6°C.

6.- Fracción mol de metanol = 0.4.

7.- Las condiciones en el cromatógrafo fueron:

7.1 Flujo de Helio 50 ml/seg.

7.2 Temperatura en la columna de 150°C.

7.3 Temperatura en el inyector de 170°C.

7.4 Temperatura en el detector de 170°C.

7.5 Corriente de 120 mA.

7.6 Atenuación de 1

8.- Se hicieron corridas de 30 seg. de duración a intervalos de 15 min.

A P E N D I C E B

En este apéndice se calculó la altura de pico de la curva de los cromatogramas para las conversiones de metanol de 280°C a 340°C y entre un flujo de aire de 5 ml/seg y 10 ml/seg para una fracción de mol de metanol de 0.4.

B.1 Resumen de la altura de pico en mm. de las conversiones de metanol.

B.2 Desviación absoluta y relativa de la altura del pico para los flujos de aire de 5 ml/seg a 10 ml/seg.

B.3 Cálculo de la altura del pico de la curva para conversiones de metanol de 280°C a 340°C.

B.1 RESUMEN DE LA ALTURA DEL PICO EN mm
DE LAS CONVERSIONES DE METANOL

$\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{ml/seg}}$	5	6	7	8	9	10
280	78.75	76.00	74.33	75.75	64.08	70.66
300	95.90	71.25	73.75	68.91	66.75	71.58
320	73.80	66.83	62.12	63.83	65.16	67.00
340	65.60	64.42	55.75	59.83	59.33	63.66

B.2 DESVIACION ABSOLUTA Y RELATIVA DE LA ALTURA DEL PICO PARA LOS FLUJOS DE AIRE DE 5 ml/seg A 10 ml/seg.

B.2.1 5 ml/seg.

Temperatura °C	Altura de pico prom. mm.	Desviación Absoluta mm.	Desviación Relativa %
280	78.75	0.5	0.63
300	95.90	1.14	1.18
320	73.80	2.15	2.91
340	65.60	1.47	2.24

B.2.2 6 ml/seg.

Temperatura °C	Altura de pico prom. mm.	Desviación Absoluta mm.	Desviación Relativa %
280	76.00	1.61	2.12
300	71.25	1.50	2.10
320	66.83	0.48	0.61
340	64.42	0.53	0.82

B.2.3 7 ml/seg

Temperatura °C	Altura de pico prom. mm.	Desviación Absoluta mm.	Desviación Relativa %
280	74.33	2.48	3.34
300	73.75	1.03	1.40
320	62.13	0.06	0.10
340	55.75	0.52	0.94

B.2.4 8 ml/seg

Temperatura °C	Altura de pico prom. mm.	Desviación Absoluta mm.	Desviación Relativa %
280	75.75	1.40	1.85
300	68.92	0.58	0.85
320	63.83	1.44	2.25
340	59.83	0.51	0.85

B.2.5 9 ml/seg

Temperatura °C	Altura de pico prom. mm.	Desviación Absoluta mm.	Desviación Relativa %
280	64.08	0.66	1.04
300	66.75	0.75	1.12
320	65.17	0.75	1.15
340	59.33	0.51	0.86

B.2.6 10 ml/seg.

Temperatura °C	Altura de pico prom. mm.	Desviación Absoluta mm.	Desviación Relativa %
280	70.66	2.09	2.96
300	71.58	1.72	2.39
320	67.00	0.52	0.77
340	63.66	0.98	1.54

B.3 CALCULO DE LA ALTURA DEL PICO DE LA CURVA PARA CONVERSIONES DE ME TANOL DE 280° A 340° C.

DATOS EXPERIMENTALES PARA UN FLUJO DE 5ml/seg
A 10ml/seg.

280°C 5 ml/seg

Prueba	Altura de pico (X) mm.	$(X - \bar{X})$	$(X - \bar{X})^2$
1	79.0	0.25	0.0625
2	79.0	0.25	0.0625
3	79.0	0.25	0.0625
4	78.0	-0.75	0.5625
	<u>315.0</u>		<u>0.75</u>

280°C 6 ml/seg

Prueba	Altura de pico (X) mm.	$(X - \bar{X})$	$(X - \bar{X})^2$
1	79.0	3.0	9.0
2	76.0	0.0	0.0
3	74.0	-2.0	4.0
4	74.0	-2.0	4.0
5	77.0	1.0	1.0
6	76.0	0.0	0.0
	<u>456.0</u>		<u>18.0</u>

280°C 7 ml/seg

Prueba	Altura de pico (X) mm.	$(X - \bar{X})$	$(X - \bar{X})^2$
1	71.0	-3.33	11.0889
2	73.0	-1.33	1.7689
3	72.5	-1.83	3.3489
4	76.0	1.67	2.7889
5	76.5	2.17	4.7089
6	77.0	2.67	7.1289
	<u>446.0</u>		<u>30.8334</u>

280°C 8 ml/seg

Prueba	Altura de pico (X) mm.	$(X - \bar{X})$	$(X - \bar{X})^2$
1	75.0	-0.75	0.5625
2	74.0	-1.75	3.0625
3	75.0	-0.75	0.5625
4	76.5	0.75	0.5625
5	76.0	0.25	0.0625
6	78.0	2.25	5.0625
	<u>454.5</u>		<u>9.3750</u>

280°C

9 ml/seg

Prueba	Altura de pico (X) mm.	$(X - \bar{X})$	$(X - \bar{X})^2$
1	63.5	-0.58	0.3403
2	63.5	-0.58	0.3403
3	63.5	-0.58	0.3403
4	64.5	0.42	0.1736
5	64.5	0.42	0.1736
6	65.0	0.92	0.8403
	<u>384.5</u>		<u>2.2083</u>

280°C

10 ml/seg

Prueba	Altura de pico (X) mm.	$(X - \bar{X})$	$(X - \bar{X})^2$
1	67.5	-3.16	9.9856
2	70.0	-0.66	0.4356
3	70.5	-0.16	0.0256
4	71.0	0.34	0.1156
5	71.0	0.34	0.1156
6	74.0	3.34	11.1556
	<u>424.0</u>		<u>21.8336</u>

300°C 5 ml/seg

Prueba	Altura de pico (X) mm.	(X - \bar{X})	(X - \bar{X}) ²
1	96.0	0.1	0.01
2	94.0	-1.9	3.61
3	96.0	0.6	0.36
4	96.0	0.1	0.01
5	97.0	1.1	1.21
	<u>479.5</u>		<u>5.20</u>

300°C 6 ml/seg

Prueba	Altura de pico (X) mm.	(X - \bar{X})	(X - \bar{X}) ²
1	72.5	1.25	1.5625
2	72.5	1.25	1.5625
3	72.5	1.25	1.5625
4	71.0	-0.25	0.0625
5	70.0	-1.25	1.5625
6	69.0	-2.25	5.0625
	<u>427.5</u>		<u>11.3750</u>

300°C

7 ml/seg

Prueba	Altura de pico (X) mm.	$(X - \bar{X})$	$(X - \bar{X})^2$
1	75.0	1.25	1.5625
2	72.5	-1.25	1.5625
3	73.0	-0.75	0.5625
4	73.5	-0.20	0.0400
5	75.0	1.25	1.5625
6	74.0	0.25	0.0625
	<u>442.5</u>		<u>5.3525</u>

300°C

8 ml/seg

Prueba	Altura de pico (X) mm.	$(X - \bar{X})$	$(X - \bar{X})^2$
1	69.0	0.08	0.0069
2	70.0	1.08	1.1737
3	69.0	0.08	0.0069
4	68.5	-0.42	0.1736
5	68.5	-0.42	0.1736
6	68.5	-0.42	0.1736
	<u>413.5</u>		<u>1.7082</u>

300°C

9 ml/seg

Prueba	Altura de pico (X) mm.	$(X - \bar{X})$	$(X - \bar{X})^2$
1	66.5	-0.25	0.0625
2	65.5	-1.25	1.5625
3	67.5	0.75	0.5625
4	67.0	0.25	0.0625
5	67.5	0.75	0.5625
6	65.5	-0.25	0.0625
	<u>400.5</u>		<u>2.8750</u>

300°C

10 ml/seg

Prueba	Altura de pico (X) mm.	$(X - \bar{X})$	$(X - \bar{X})^2$
1	70.0	-1.58	2.5068
2	73.0	1.42	2.0070
3	72.5	0.92	0.8403
4	72.5	0.92	0.8403
5	70.5	-1.08	1.1735
6	71.0	-0.58	0.3402
	<u>429.5</u>		<u>7.7083</u>

320°C

5 ml/seg

Prueba	Altura de pico (X) mm.	$(X - \bar{X})$	$(X - \bar{X})^2$
1	76.0	2.2	4.8400
2	75.0	1.2	1.4400
3	75.0	1.2	1.4400
4	72.0	-1.8	3.2400
5	71.0	-2.8	7.8400
	<u>369.0</u>		<u>18.8000</u>

320°C

6 ml/seg

Prueba	Altura de pico (X) mm.	$(X - \bar{X})$	$(X - \bar{X})^2$
1	66.0	-0.83	0.6889
2	67.0	0.17	0.0289
3	67.0	0.17	0.0289
4	67.0	0.17	0.0289
5	67.0	0.17	0.0289
6	67.0	0.17	0.0289
	<u>401.0</u>		<u>0.8334</u>

320°C 7 ml/seg

Prueba	Altura de pico (\bar{x}) mm.	($x - \bar{x}$)	($x - \bar{x}$) ²
1	62.0	-0.13	0.0156
2	62.0	-0.13	0.0156
3	62.5	0.38	0.1406
4	62.0	-0.13	0.0156
	<u>248.5</u>		<u>0.1874</u>

320°C 8 ml/seg

Prueba	Altura de pico (\bar{x}) mm.	($x - \bar{x}$)	($x - \bar{x}$) ²
1	65.0	1.16	1.3612
2	64.5	0.67	0.4445
3	64.5	0.67	0.4445
4	64.0	0.17	0.0278
5	64.0	0.17	0.0278
6	61.0	-2.83	8.0276
	<u>383.0</u>		<u>10.3332</u>

320°C

9 ml/seg

Prueba	Altura de pico (X) mm.	(X - \bar{X})	(X - \bar{X}) ²
1	65.0	-0.17	0.0277
2	66.0	0.83	0.6945
3	66.0	0.83	0.6945
4	65.0	-0.17	0.0277
5	65.0	-0.17	0.0277
6	64.0	-1.17	1.3609
	<u>391.0</u>		<u>2.8333</u>

320°C

10 ml/seg

Prueba	Altura de pico (X) mm.	(X - \bar{X})	(X - \bar{X}) ²
1	67.0	0.0	0.0000
2	67.0	0.0	0.0000
3	67.0	0.0	0.0000
4	66.5	-0.5	0.2500
5	66.5	-0.5	0.2500
6	68.0	1.0	1.0000
	<u>402.0</u>		<u>1.5000</u>

340°C

5 ml/seg

Prueba	Altura de pico (\bar{x}) mm.	($x - \bar{x}$)	($x - \bar{x}$) ²
1	68.0	2.4	5.7600
2	66.0	0.4	0.1600
3	65.5	0.1	0.0100
4	65.5	0.1	0.0100
5	63.0	-2.6	6.7600
	<u>328.0</u>		<u>12.7000</u>

340°C

6 ml/seg

Prueba	Altura de pico (\bar{x}) mm.	($x - \bar{x}$)	($x - \bar{x}$) ²
1	65.0	0.58	0.3364
2	65.0	0.58	0.3364
3	64.5	0.08	0.0064
4	64.0	-0.42	0.1764
5	63.5	-0.92	0.8464
6	64.5	0.08	0.0064
	<u>386.5</u>		<u>1.7084</u>

340°C 7 ml/seg

Prueba	Altura de pico (X) mm.	(X - \bar{X})	(X - \bar{X}) ²
1	56.5	0.75	0.5625
2	56.0	0.25	0.0625
3	55.5	-0.25	0.0625
4	55.5	-0.25	0.0625
5	55.0	-0.75	0.5625
6	56.0	0.25	0.0625
	<u>334.5</u>		<u>1.3750</u>

340°C 8 ml/seg

Prueba	Altura de pico (X) mm.	(X - \bar{X})	(X - \bar{X}) ²
1	59.0	-0.83	0.6944
2	60.0	0.17	0.0278
3	60.5	0.67	0.4445
4	59.5	-0.33	0.1111
5	60.0	0.17	0.0278
6	60.0	0.17	0.0278
	<u>359.0</u>		<u>1.3333</u>

340°C

9 ml/seg

Prueba	Altura de pico (X) mm.	$(X - \bar{X})$	$(X - \bar{X})^2$
1	59.5	0.17	0.0278
2	60.0	0.67	0.4445
3	59.5	0.17	0.0278
4	59.5	0.17	0.0278
5	59.0	-0.33	0.1111
6	58.5	-0.83	0.6944
	<u>356.0</u>		<u>1.3055</u>

340°C

10 ml/seg

Prueba	Altura de pico (X) mm.	$(X - \bar{X})$	$(X - \bar{X})^2$
1	64.0	0.34	0.1156
2	65.0	1.34	1.7956
3	64.5	0.84	0.7056
4	63.0	-0.66	0.4356
5	63.0	-0.66	0.4356
6	62.5	1.16	1.3456
	<u>382.0</u>		<u>4.8336</u>

A P E N D I C E C

CURVA DE CALIBRACION PARA FRACCIONES MOL CONOCIDAS DE METANOL - AIRE

- C.1 Con datos del Chemical Engineering Handbook (6) se graficó la presión de vapor de metanol vs temperatura. (Apéndice D)
- C.2 Se colocó el baño Colora a las temperaturas donde la fracción mol del metanol es conocida (0.1, 0.2, 0.3, 0.4) y se circuló aire de 5 ml/seg a 10ml/seg.
- C.3 Se conectó directamente el saturador al cromatógrafo, con una línea de vidrio y se sobrecalentó el trayecto para evitar condensaciones en la línea.
- C.4 Se calculó la altura de los picos obtenidos en los cromatogramas y se hizo una gráfica para correlacionar la altura de pico con la fracción mol de metanol.
- C.5 Cálculo de la altura de pico en los cromatogramas para el metanol.
- C.6 Gráfica de correlación.

C.5 CALCULO DE LA ALTURA DE PICO EN LOS CROMATOGRAMAS PARA EL METANOL

Fracción mol de metanol	Altura prom. de pico (\bar{X}) mm.	Desviación Absoluta mm.	Desviación Relativa %
0.1	25.25	0.27	1.06
0.2	44.75	0.50	1.11
0.3	71.375	2.28	3.18
0.4	1132.0	15.31	1.35

FRACCION MOL DE METANOL = 0.1 Y FLUJO DE AIRE = 7 ml/seg.

Prueba	Altura de pico (X) mm.	$X - \bar{X}$	$(X - \bar{X})^2$
1	25.0	-0.25	0.0625
2	25.0	-0.25	0.0625
3	25.5	0.25	0.0625
4	26.0	0.75	0.5625
5	25.0	-0.25	0.0625
6	25.0	-0.25	0.0625
	<u>151.5</u>		<u>0.3750</u>

FRACCION MOL DE METANOL = 0.2 Y FLUJO DE
 AIRE = 7 ml/seg.

Prueba	Altura prom. de Pico (\bar{X}) mm.	$X - \bar{X}$	$(X - \bar{X})^2$
1	45.0	0.25	0.0625
2	44.0	-0.75	0.5625
3	45.0	0.25	0.0625
4	45.0	0.25	0.0625
	<u>179.0</u>		<u>0.7500</u>

FRACCION MOL DE METANOL = 0.3 Y FLUJO DE
 AIRE = 7 ml/seg.

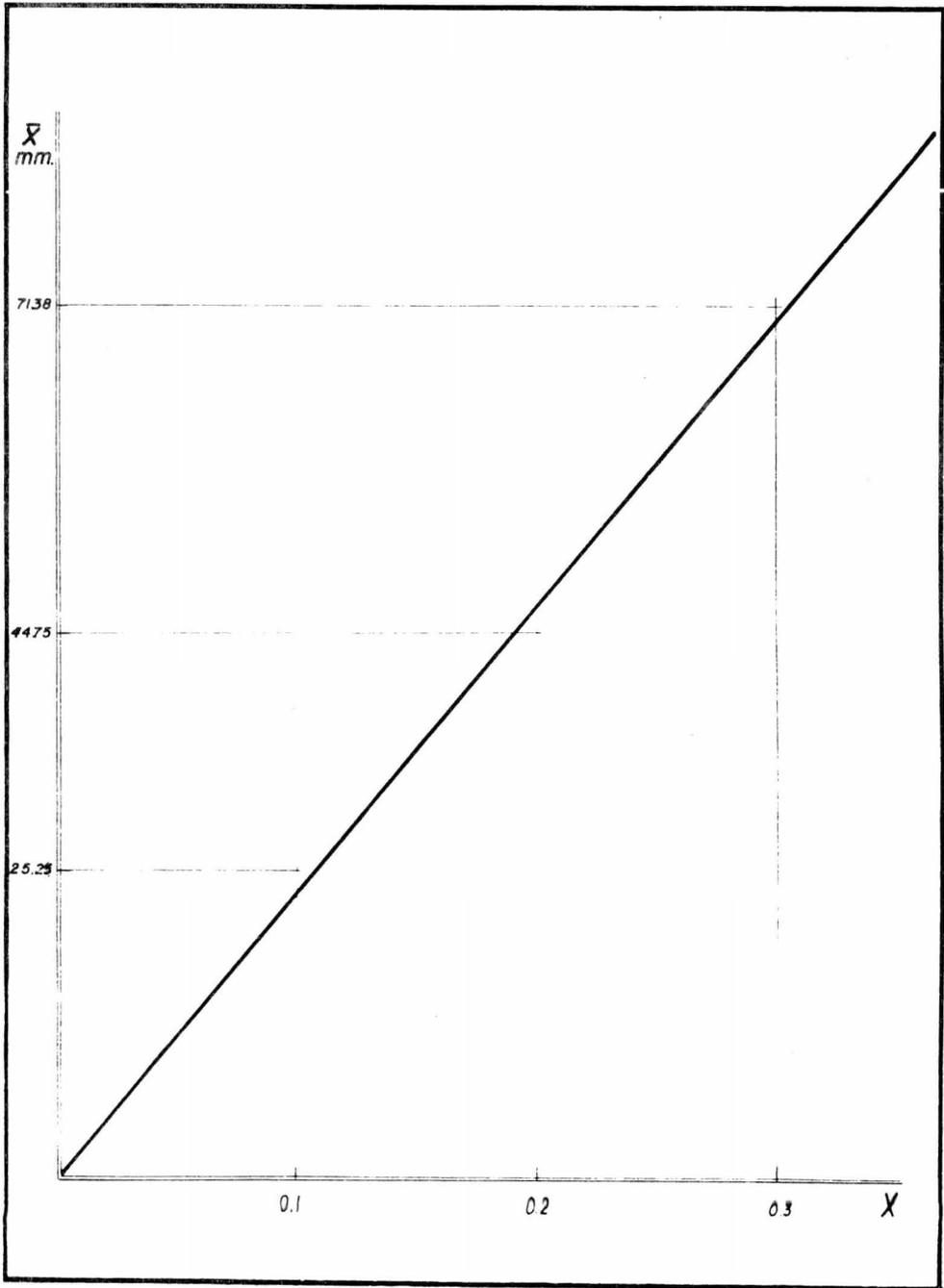
Prueba	Altura prom. de pico (\bar{X}) mm.	$X - \bar{X}$	$(X - \bar{X})^2$
1	68.0	-3.375	11.3906
2	72.0	0.625	0.3906
3	73.0	1.625	2.6406
4	72.5	-1.125	1.2656
	<u>285.5</u>		<u>15.6874</u>

FRACCION MOL DE METANOL = 0.4 Y FLUJO DE
 AIRE 7 ml/seg.

Prueba	Altura prom. de pico (\bar{X}) mm.	$X - \bar{X}$	$(X - \bar{X})^2$
1	70 X 16 = 1120	-12.0	144.0
2	70 X 16 = 1120	-12.0	144.0
3	71 X 16 = 1136	4.0	16.0
4	72 X 16 = 1152	20.0	400.0
	<u>4528</u>		<u>704.0</u>

A P E N D I C E C.6

G R A F I C A D E
C O R R E I A C I O N



A P E N D I C E D

RESULTADOS DE LA CONVERSION DE METANOL

En este apéndice se muestra la gráfica de x vs. W/F en donde $x = (X_0 - X_f)/X_0$ y $W/F [=] \frac{\text{g mol seg}}{\text{ml}}$

F = Alimentación de metanol en ml/seg.

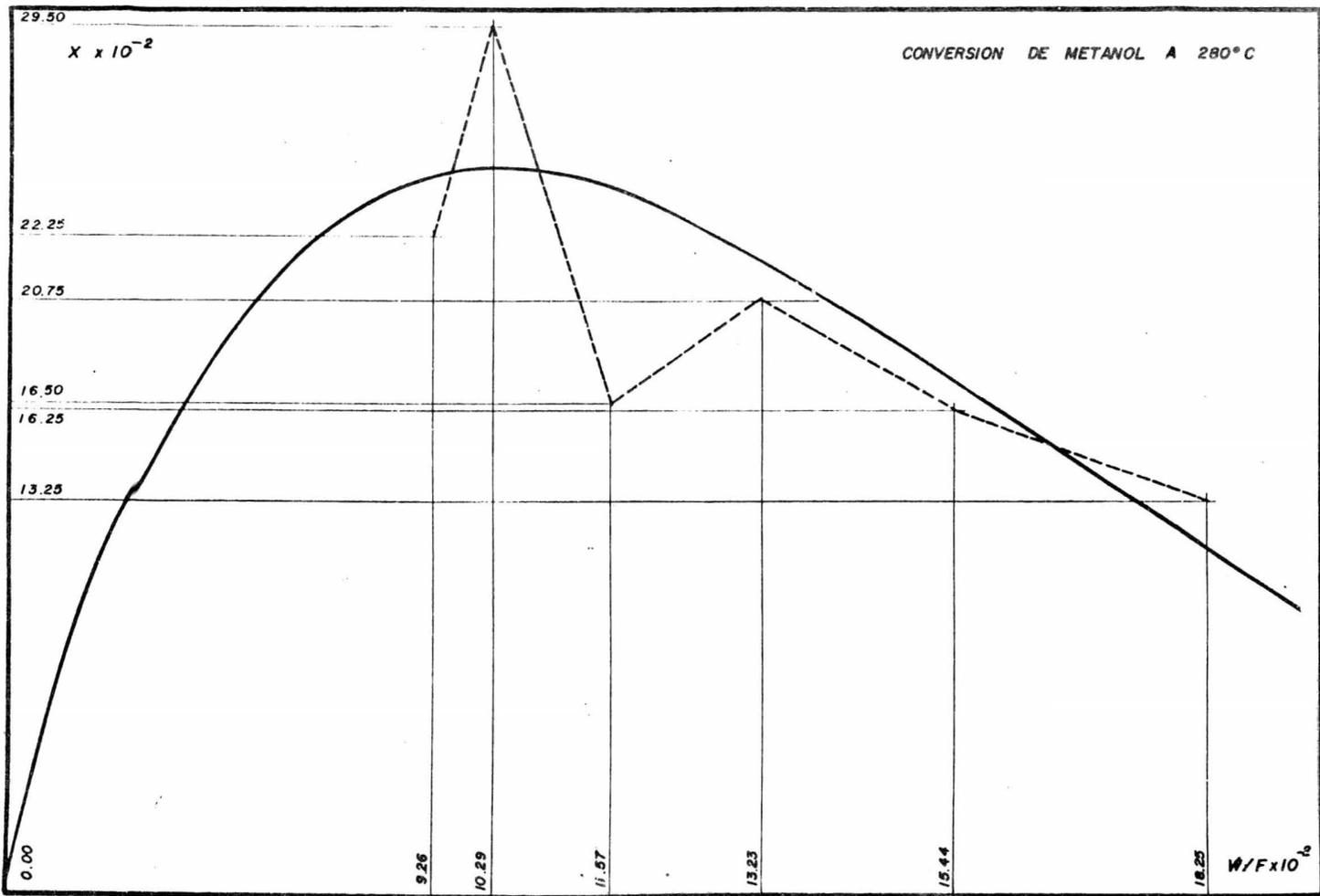
W = 40.0 g de catalizador de plata.

X_0 = Fracción mol de alimentación de metanol.

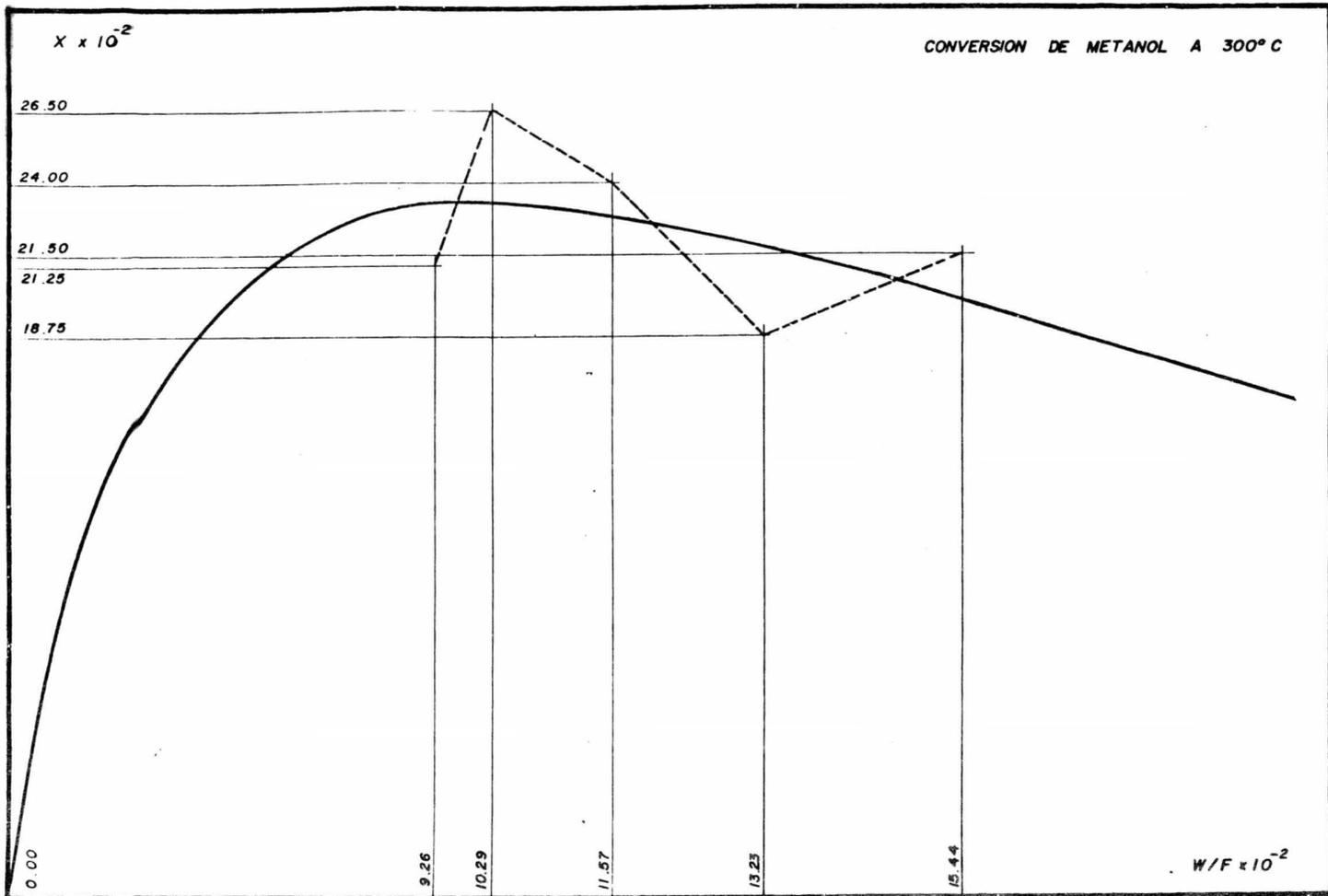
X_f = Fracción mol de metanol que no reaccionó.

TABLA D.1

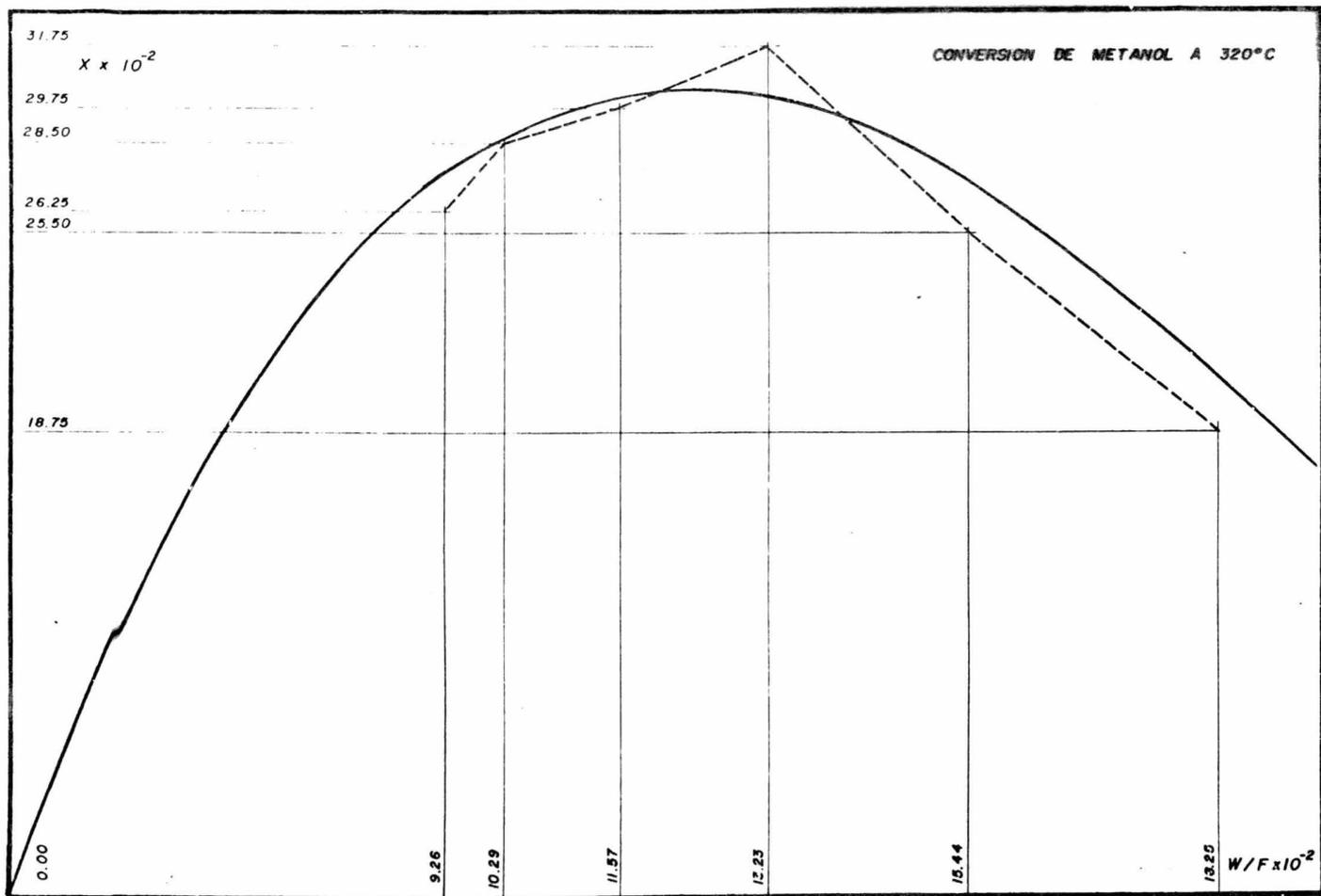
$^{\circ}\text{C}$ \ / \ W/F	0.1825	0.1544	0.1323	0.1157	0.1029	0.0926
280	0.1325	0.1625	0.2075	0.1650	0.2950	0.2225
300		0.2150	0.1875	0.2400	0.2650	0.2125
320	0.1875	0.2550	0.3175	0.2975	0.2850	0.2625
340	0.2775	0.2925	0.3875	0.3425	0.3500	0.3000

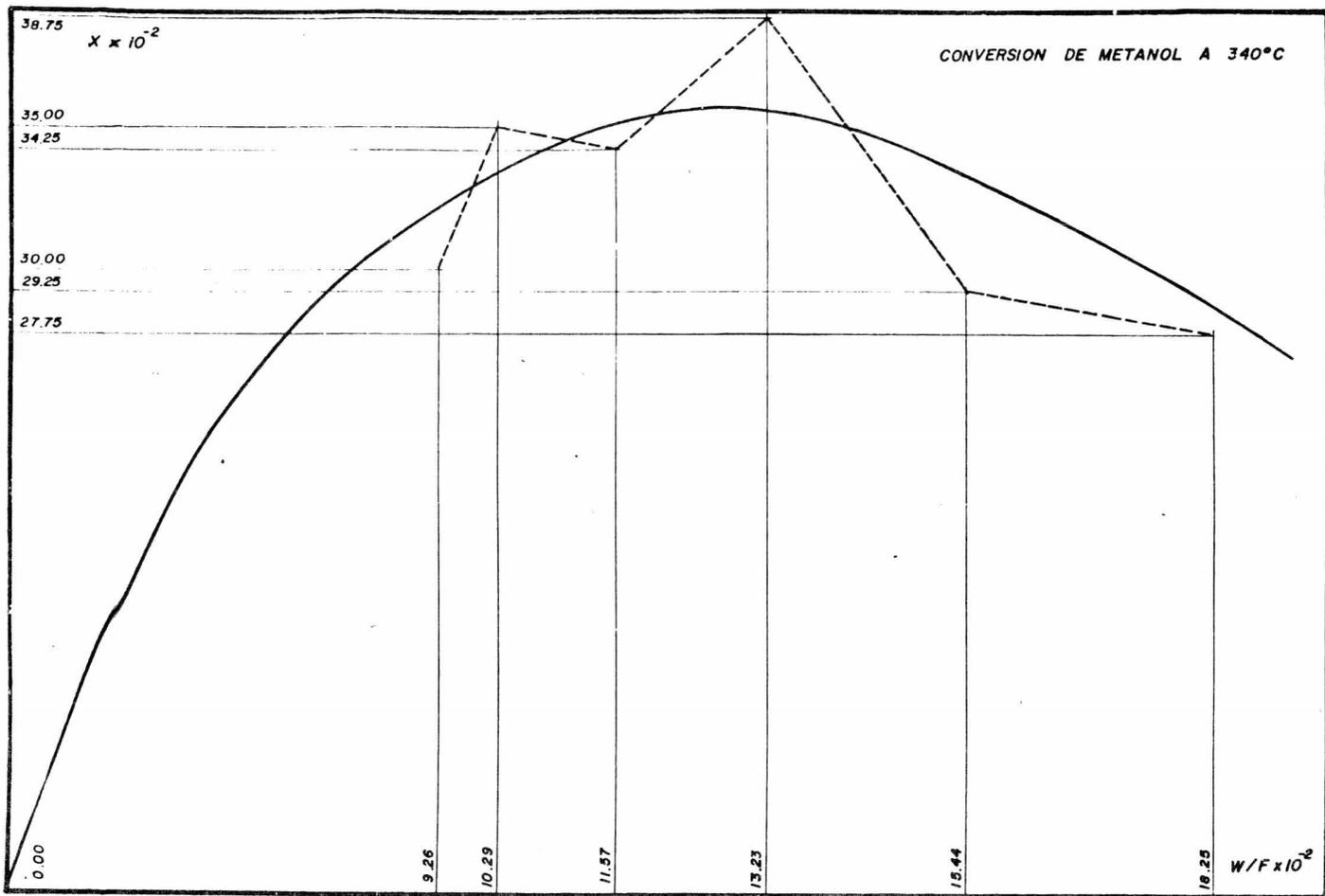


CONVERSION DE METANOL A 300° C



CONVERSION DE METANOL A 320°C





A P E N D I C E E

1.- VELOCIDAD DE REACCION A 280°C (553°K);

$$I/T = 0.00181$$

x_{n_o} = fracción mol de metanol a la
entrada = 0.4

x_{n_f} = fracción mol de metanol a la
salida.

r = velocidad de reacción del me
tanol.

flujo de reactivo ml/seg	x_{n_f}	$\ln x_{n_f}$	r	$\ln r$
5.0	0.347	-1.0584	0.2862	-1.2511
6.0	0.335	-1.0936	0.4209	-0.8652
7.0	0.317	-1.1489	0.6274	-0.4662
8.0	0.334	-1.0966	0.5704	-0.5613
9.0	0.282	-1.2658	1.1467	+0.1369
10.0	0.311	-1.1680	0.9611	-0.0397

2.- VELOCIDAD DE REACCION A 300°C (573°K);

$$I/T = 0.00174$$

flujo de reactivos ml/seg.	x_{n_f}	$\ln x_{n_f}$	r	$\ln r$
5.0	0.289	-1.2413	---	---
6.0	0.314	-1.1584	0.5570	-0.5852
7.0	0.325	-1.1239	0.5669	-0.5679
8.0	0.304	-1.1907	0.8297	-0.1867
9.0	0.294	-1.2242	1.0301	0.0297
10.0	0.315	-1.1552	0.9179	-0.0856

3.- VELOCIDAD DE REACCION A 320°C (593°K);

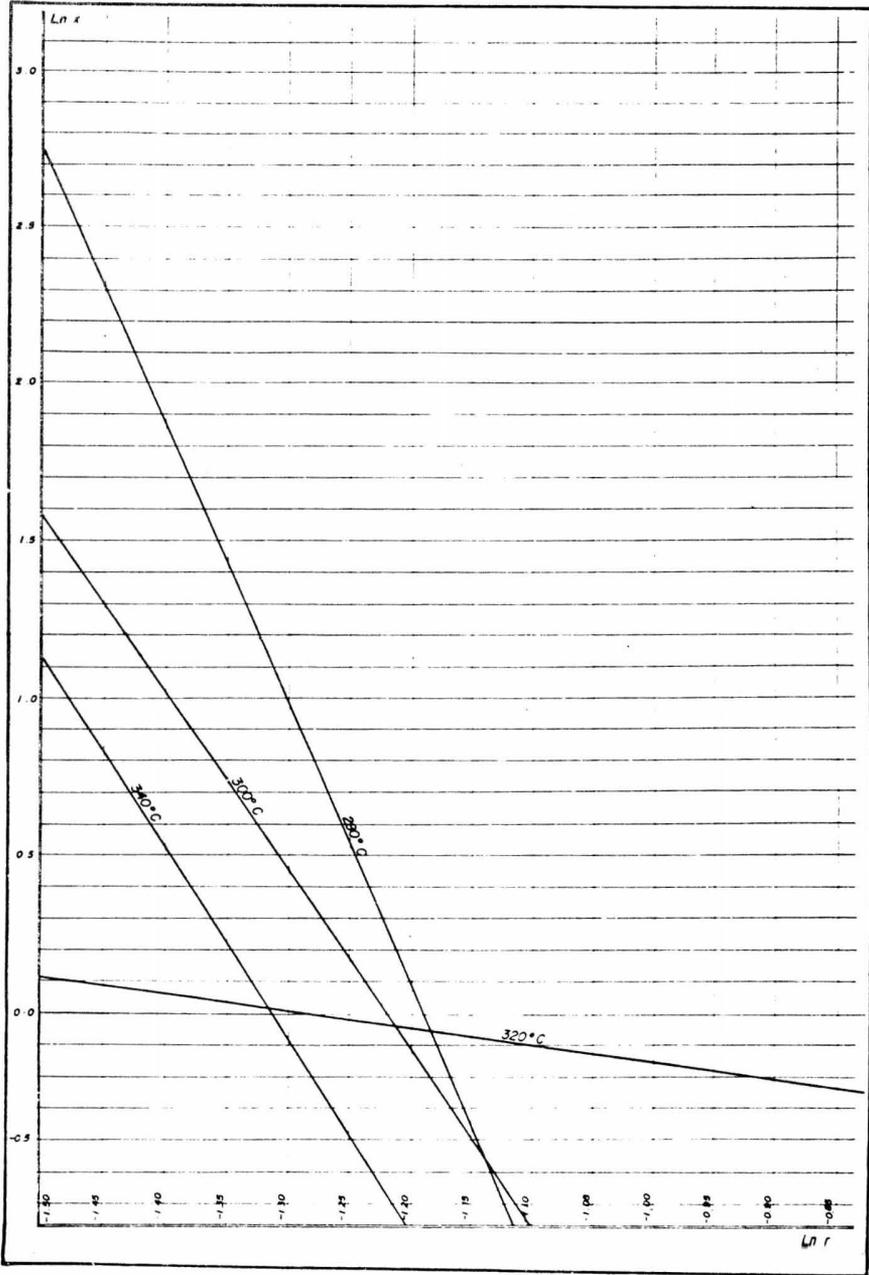
$$I/T = 0.00168$$

flujo de reactivos ml/seg	x_{n_f}	$\ln x_{n_f}$	r	$\ln r$
5.0	0.325	-1.1239	0.4050	-0.9039
6.0	0.298	-1.2107	0.6606	-0.4146
7.0	0.273	-1.2983	0.9599	-0.0409
8.0	0.281	-1.2694	1.0285	0.0281
9.0	0.286	-1.2518	1.1079	0.1024
10.0	0.295	-1.2208	1.1339	0.1257

4.- VELOCIDAD DE REACCION A 340°C (613°K);

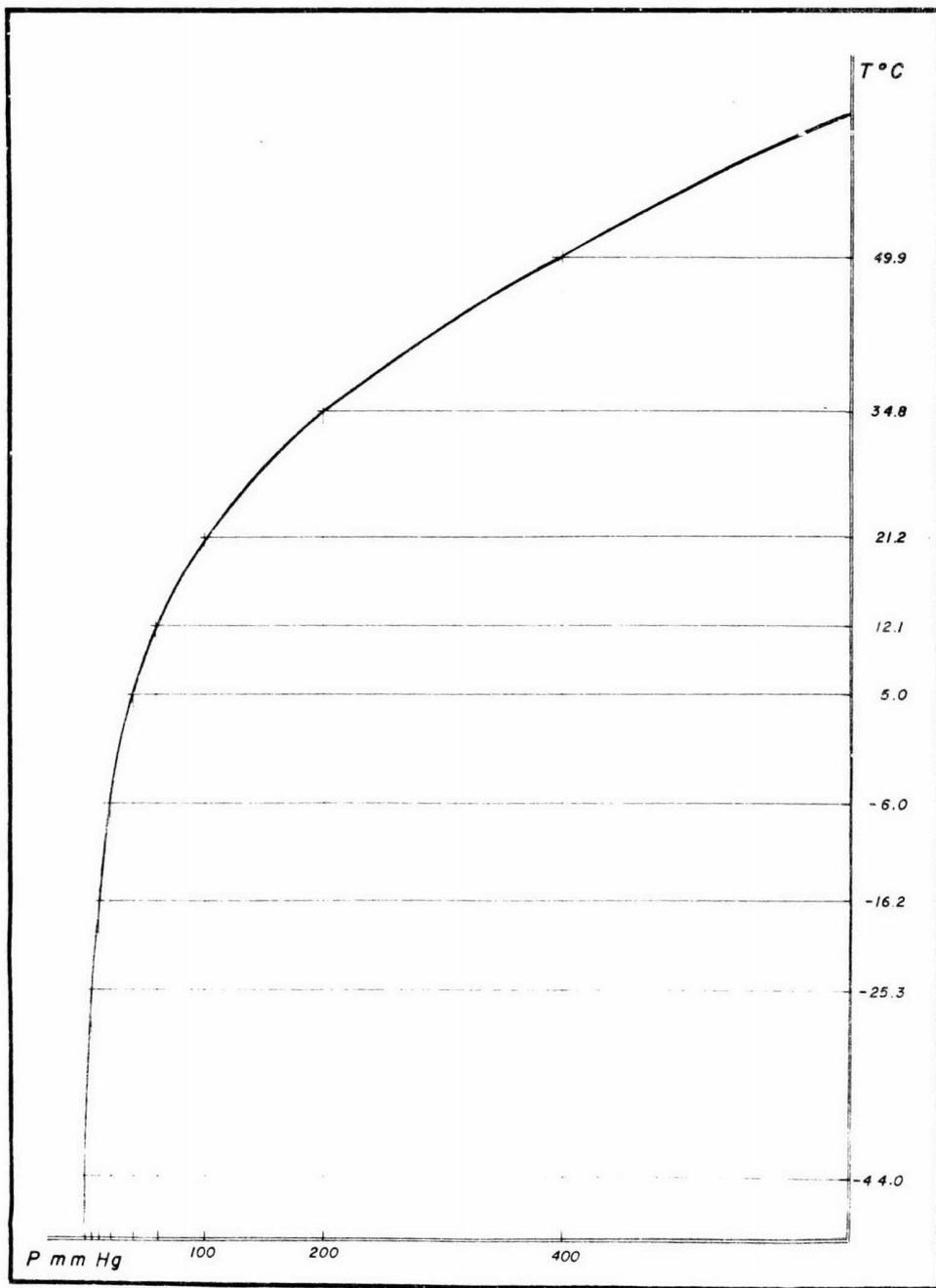
$$I/T = 0.00163$$

flujo de reactivos ml/seg	x_{n_f}	$\ln x_{n_f}$	r	$\ln r$
5.0	0.289	-1.2413	0.5994	-0.5118
6.0	0.283	-1.2623	0.7578	-0.2773
7.0	0.245	-1.4065	1.1716	0.1584
8.0	0.263	-1.3356	1.1841	0.1690
9.0	0.260	-1.3471	1.3605	0.3079
10.0	0.280	-1.2729	1.2959	0.2592

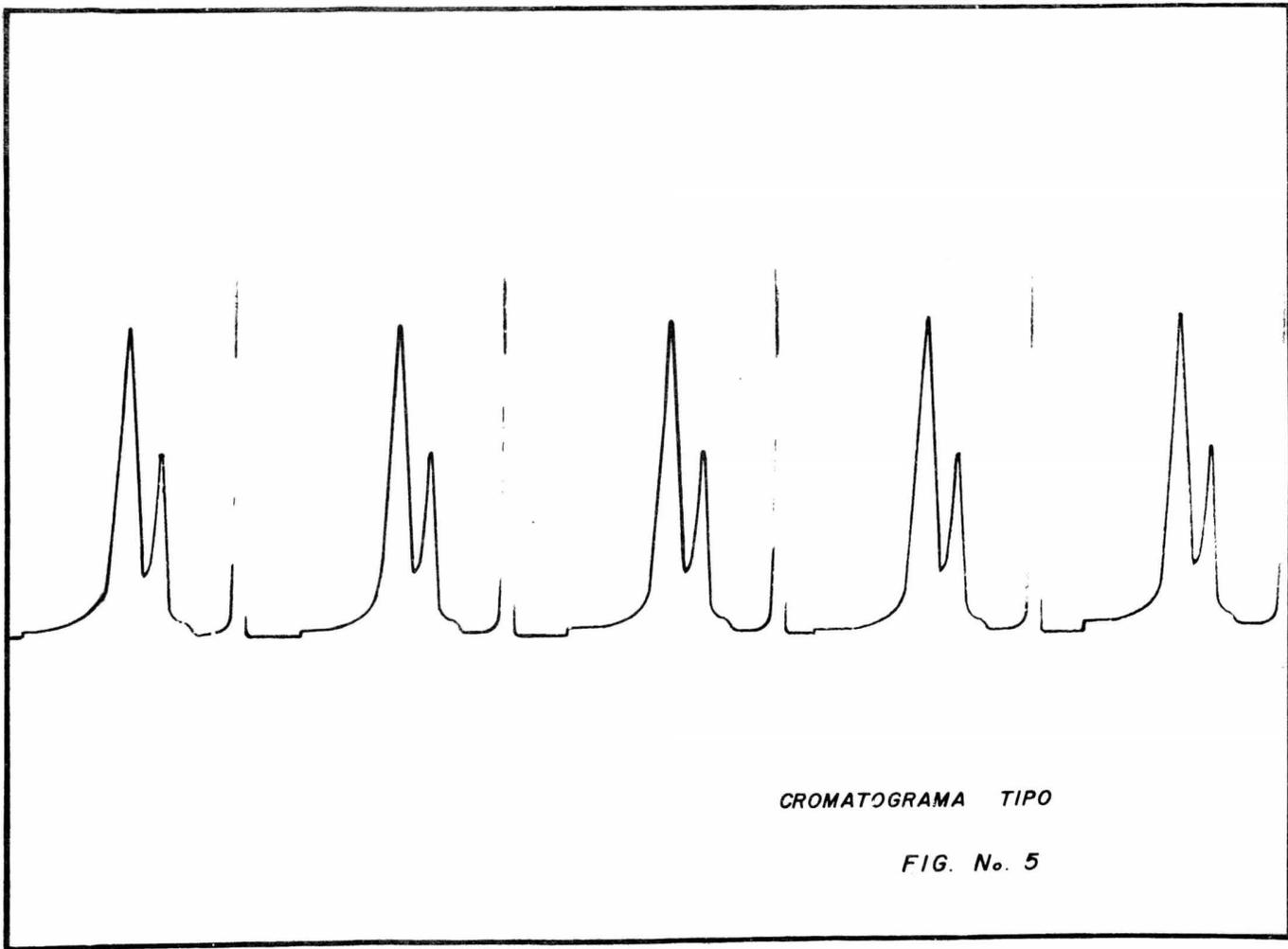


APENDICE F

GRAFICA DE LA PRESION DE VAPOR
VS. TEMPERATURA



APENDICE G
CROMATOGRAMMA TIPO



CROMATOGRAMA TIPO

FIG. No. 5

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

- (1).- Thomas, M. D., Amer. Chem. Soc. 42, 867 (1920).
- (2).- Vlodavets, I.N., and Pshezhetskii, S.Y., Zh. Fiz. Khim. 25, 612 (1951); Chem., Abstr. 45, 10012 (1951).
- (3).- S. K. Bhattacharyya, N.K. Nag, and N. D. Ganguly, Journal of Catalysis 23, 158-167 (1971).
- (4).- Fuentes Zurita G. A., Estudio del comportamiento de un reactor catalítico continuo agitado por medio del método de estímulo - respuesta. Tesis Profesional, (1974).
- (5).- Martínez, E., Ph. D. Thesis, Univ. of Notre Dame, (1972).
- (6).- Perry H. et al. Chemical Engineering Handbook 4th. Edition.