

00572  
2e)  
4



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**Estudio de la Oxidación Catalítica de  
Metanol en Fase Homogénea**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE :**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**( QUIMICA INORGANICA )**

**P R E S E N T A :**

**MARTHA ELENA SOSA TORRES**

**1 9 8 0**

**TESIS CON  
FALA DE ORIGEN**



## **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 está 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.

## PREFACIO

En vista de los problemas que resultan en la oxidación de metanol a formaldehído en fase heterogénea, resultó interesante estudiar la oxidación de metanol en fase homogénea para la obtención de formaldehído con posibilidad de una producción industrial en pequeña escala.

En el presente trabajo se discute el proceso de oxidación catalítico de metanol en fase homogénea con datos cinéticos. Asimismo se discute la caracterización de los productos de la reacción de oxidación con el fin de identificar al catalizador.

Se sintetizaron diversos tipos de compuestos con el fin de probar su actividad catalítica.

## INDICE

	Pag
<b>CAPITULO I. ANTECEDENTES</b>	<b>1</b>
I.1 La oxidación catalítica de metanol en fase heterogénea.	1
I.2 La oxidación catalítica de metanol en fase homogénea.	5
I.3 Reacciones catalíticas con compuestos de coordinación formados por cobre y aminas.	7
<b>CAPITULO II. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>9</b>
II.1 Técnicas y equipos empleados para los análisis.	9
II.2 Descripción de las técnicas para la preparación de los catalizadores empleados.	10
II.2.1 Reacción en etanol.	10
II.2.2 Reacción en metanol	
II.2.2.1 Relación molar 1:2.5	10
II.2.3 Reacción en metanol	
II.2.3.1 Relación molar 1:23	11
II.3 Desarrollo experimental para la parte cinética.	12
II.3.1 Descripción de un experimento típico.	12
II.3.2 Identificación de los productos de reacción.	12
<b>CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSION</b>	<b>17</b>
III.1 Caracterización del proceso de oxidación catalítica.	18
III.2 Caracterización de los productos de oxidación.	66

	pag
III.3 Discusión de los diferentes compuestos sintetizados.	78
III.3.1 Reacción en metanol	
III.3.1.1 Relación molar 1:2.5	78
III.3.2 Reacción en metanol	
III.3.2.1 Relación molar 1:23	81
III.3.3 Reacción en etanol.	84
CAPITULO IV. CONCLUSIONES	88
APENDICE I. REACTIVOS Y EQUIPO	91
APENDICE II. RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL CAPITULO III.	92
APENDICE III. CALCULO DE LA CONSTANTE DE HENRY.	95
APENDICE IV. CALCULO DE LOS ORDENES DE REACCION POR REGRESION MULTIPLE.	99
APENDICE V. GRAFICA DE CONDUCTIVIDAD CONTRA VOLUMEN DE MORFO LINA.	104
BIBLIOGRAFIA.	106

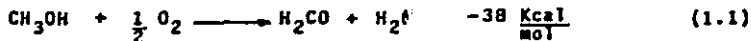
## CAPITULO I. ANTECEDENTES.

La oxidación de metanol a formaldehído es un proceso industrial muy importante que fue descubierto hace más de un siglo, pero el mecanismo de la oxidación y la función del oxígeno en este proceso no son aún completamente entendidos.

### I.1 La oxidación catalítica de metanol en fase heterogénea.

La obtención comercial de metanol es realizada actualmente por dos métodos (1). El primer procedimiento es una catálisis heterogénea y hace uso de un catalizador de cobre o plata en forma de pastillas o malla a temperaturas entre 400 - 650°C. Se emplea una mezcla de metanol con aire, este último como fuente de oxígeno. Los gases resultantes de este proceso contienen de 18 a 20% de hidrógeno y menos del 1% de oxígeno. Otros productos secundarios que también se obtienen son bióxido de carbono, cantidades pequeñas de monóxido de carbono, ácido fórmico, metilal y metano. El segundo método es otra catálisis heterogénea y hace uso de óxidos de hierro y molibdeno como catalizador a temperaturas de 350°C, emplea una mezcla pobre de metanol-aire para producir formaldehído que está prácticamente libre de metanol. Los gases resultantes de este proceso contienen oxígeno sin reaccionar.

La oxidación industrial de metanol a formaldehído se creyó que era un proceso de oxidación en fase gaseosa:



Se pensó que este mecanismo ocurría entre un átomo de oxígeno adsorbido sobre el catalizador y el metanol en fase gaseosa. Este se cree que sea el mecanismo de oxidación cuando el catalizador empleado es un óxido. Sin embargo, estudios cinéticos de la reacción y los productos obtenidos de los procesos catalizados por metales demostraron que bajo estas condiciones, puede ser una deshidrogenación seguida por una oxidación de hidrógeno hasta que todo el oxígeno en la mezcla gaseosa es consumido:



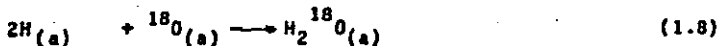
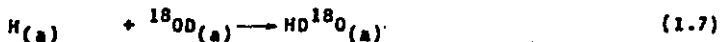
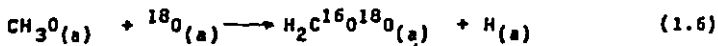
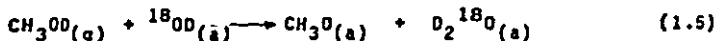
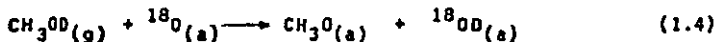
o bien una combinación de las reacciones de deshidrogenación y oxidación, pasos de 1.1 a 1.3. Consecuentemente los trabajos sobre estas reacciones sugirieron que las funciones del oxígeno son: a) desplazar el equilibrio de la deshidrogenación a la derecha, b) mantener el catalizador activo y c) suministrar el calor necesario para que el proceso sea autotérmico, dado que las reacciones de oxidación, pasos 1.1 y 1.3 son exotérmicos.

La oxidación de metanol a formaldehído ha sido estudiada en un cristal único de cobre (110) por espectroscopía de descomposición por destello (2).

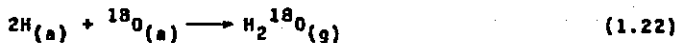
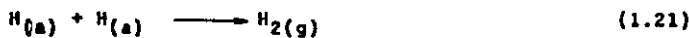
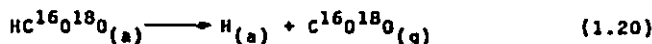
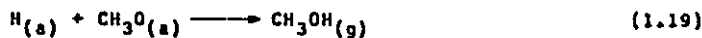
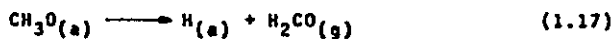
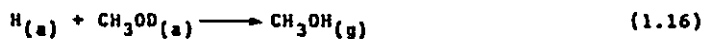
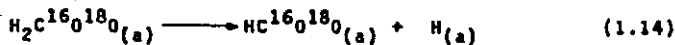
Una superficie de cobre (110) fue preoxidada con oxígeno-18 y se usó metanol deuterado,  $\text{CH}_3\text{OD}$ , para distinguir los hidrógenos del hidroxilo de los del metilo. Se observó que cuando la superficie de cobre estaba libre de oxígeno muy poco metanol se quemisorbía, pero la habilidad de la superficie de cobre a quemisorber

metanol fue incrementada notablemente por una superficie de cobre que se dosificaba previamente con oxígeno. Este incremento no fue subsecuente a la reducción de la superficie por el mismo metal, El  $\text{CH}_3\text{OD}$  adsorbido fue selectivamente oxidado a  $180^\circ\text{K}$  a  $\text{CH}_3\text{O}$  y  $\text{D}_2^{18}\text{O}$ . El metóxido fue el intermediario superficial más abundante y se descompuso a  $365^\circ\text{K}$  aproximadamente, a formaldehído e hidrógeno con una constante de velocidad igual a  $5.2 \pm 1.6 \times 10^{12} \exp(-22.1 \pm 0.1 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol RT}}) \text{ s}^{-1}$ . En una cantidad menor el metanol fue oxidado a  $\text{HC}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  el cual se descompuso subsecuente a  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  e hidrógeno con una constante de velocidad de primer orden igual a  $8 \pm 2 \times 10^{13} \exp(-30.9 \pm 0.2 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol RT}}) \text{ s}^{-1}$ . Se observó un máximo pronunciado en la actividad de la oxidación con cubrimientos de oxígeno en la superficie.

De las observaciones anteriores se sugirió el siguiente esquema de reacción para la oxidación de  $\text{CH}_3\text{OD}$  sobre cobre:







La oxidación de metanol sobre plata (110) ha sido también es

tudiada y se ha llegado a resultados similares a los obtenidos con cobre, sólo que se ha encontrado que los catalizadores de plata son ligeramente más selectivos que los de cobre para la formación del formaldehído (3).

## 1.2 Oxidación catalítica de metanol en fase homogénea.

La reacción catalítica en fase homogénea para la preparación de formaldehído a partir de metanol ha sido descrita por Brackman (4), en este proceso se hace uso de un complejo de nitrato de cobre y morfolina como catalizador a temperatura de 25°C y la adición de oxígeno sobre metanol líquido. Esta invención se relaciona al proceso para la obtención de aldehídos a partir de alcoholes primarios y cetonas a partir de alcoholes secundarios.

Los alcoholes son oxidados por su contacto con oxígeno molecular en presencia de un complejo formado por una sal de cobre y una amina. Las sales de cobre que pueden ser usadas son  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2$  con aminas como dimetilamina, metil-etilamina, diisopropilamina, ciclohexilamina, dicitclohexilamina y aminas heterocíclicas como la piperidina, pirrolidina y morfolina. Las aminas secundarias y particularmente las cíclicas son las preferidas.

Los complejos son preparados mezclando el compuesto cúprico con la amina. Tales complejos pueden ser preparados en medio alcohólico y si es deseado pueden ser preparados mezclando el compuesto cúprico con la amina en el alcohol a ser oxidado. Tal preparación "in situ" del complejo en muchos casos es preferible, por lo que se evita la preparación separada del complejo.

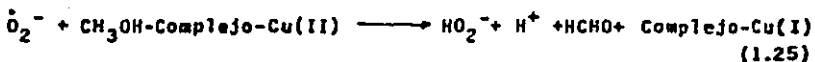
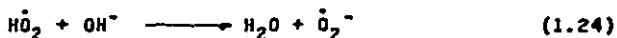
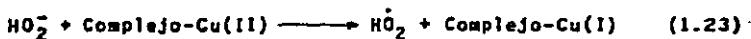
Se menciona que, aunque la oxidación puede ser realizada a

cualquier temperatura a la cual el complejo sea estable, en general es innecesario emplear temperaturas abajo de 0°C ó arriba de 100°C. En la mayoría de los casos la temperatura se mantiene entre 15 y 50°C. Los tiempos de reacción varían dependiendo de la naturaleza del alcohol de minutos a horas, del contacto entre la mezcla líquida y el oxígeno, de la presión parcial de oxígeno en la zona de reacción y de la cantidad del complejo en la mezcla de reacción. En general, la concentración de complejo es el principal factor en determinar la velocidad de reacción.

La oxidación puede ser efectuada de dos maneras, que una corriente de oxígeno sea pasada a través de una mezcla líquida con agitación, o que una mezcla líquida pueda ser rotada en una atmósfera de oxígeno.

Los aldehídos o cetonas son recuperados de la mezcla de reacción por destilación, si se desea después de la descomposición de los productos de condensación formados por los aldehídos o cetonas con las aminas.

Otra reacción catalítica en fase homogénea para la oxidación de metanol a formaldehído ha sido descrita por Brackman (5) y hace uso de un compuesto de fenantrolina y cobre (II) como catalizador en presencia de oxígeno molecular y se explica por un mecanismo de radicales libres:





La reacción muestra un período de inducción de unos cuantos minutos a menos de que sea iniciada por adición de una cantidad pequeña de peróxido de hidrógeno o sal cuprosa. En el primer paso el peróxido de hidrógeno probablemente reduce al complejo de Cu(II) fenantrolina a un complejo de Cu(I)fenantrolina, dicha presencia parece necesaria para continuar la oxidación. En el mecanismo anterior, el radical libre del ion  $\overset{\cdot}{\text{O}}_2^-$  extrae un átomo de hidrógeno del metanol unido al complejo de cobre con transferencia subsecuente de un electrón del cobre (II), resultando la formación de un complejo de cobre (I) y formaldehído. El complejo de cobre (I) es reoxidado por oxígeno molecular a cobre (II) y el reactivo  $\overset{\cdot}{\text{O}}_2^-$ .

### 1.3 Reacciones catalíticas con compuestos de coordinación formados por cobre y aminas.

Los estudios que se han hecho en base a oxidaciones con complejos de cobre y aminas se han basado fundamentalmente en la oxidación de diferentes tipos de fenoles y va encaminada hacia el entendimiento del mecanismo por el cual algunos sistemas enzimáticos (por ejemplo la lacasa y la tirosinasa, enzimas que contienen cobre) realizan la oxidación de fenoles (6,7,8).

La autooxidación de fenoles por complejos formados por sales de cobre y aminas da productos que surgen de la extracción de uno o dos electrones. Los productos de oxidación dependen marcadamente de las condiciones de reacción pero no de la estructura del catalizador (6).

Complejos de cobre y aminas tales como la histidina, etilen-

diamina y 2,2'-bipiridina han sido estudiados como modelos para el comportamiento de enzimas de cobre las cuales catalizan la descomposición de  $H_2O_2$  y  $H_2O$ ; especies peroxo se cree que sean las intermediarias (9,10,11,12,13,14).

**CAPITULO II.**  
**PARTE EXPERIMENTAL.**

**II.1 Técnicas y equipos empleados para los análisis.**

El análisis elemental de los productos obtenidos de las reacciones, se efectuó en el National Physical Laboratory, Teddington A. Bernard en Alemania Occidental.

Los espectros de infrarojo se obtuvieron en los espectrofotómetros Beckman modelo 4240 y Perkin Elmer modelo 521. Con pastillas de KBr para la región de  $4000-600\text{cm}^{-1}$  y en celdas de CsI en suspensión de nujol para la región de  $600-250\text{cm}^{-1}$ . Se usaron pastillas de AgBr para correr las soluciones.

Las mediciones de conductividad eléctrica se realizaron en un puente de conductividad YSI modelo 31.

Los espectros de  $\text{rmn}^1\text{H}$  se obtuvieron en espectrofotómetros Varian EM-360 de 60 y 90 MHz.

La cantidad de productos se estimó por medio de un cromatógrafo de gases marca Varian Aerograph, modelo 2100. Con detector de ionización de flama. Se usó una columna de 3% OV-101 Chromosorb WHP 100/120, de 6ft 1/8in vidrio.

Se usó un difractómetro de rayos X marca Philips PW 1050/25.

Las determinaciones de susceptibilidad magnética se efectuaron en una balanza de Gouy.

## II.2 Descripción de las técnicas para la preparación de los catalizadores empleados.

Todos los reactivos empleados fueron grado "reactivo analítico".

### II.2.1 Reacción en etanol.

Se mezclaron  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.3g) y morfolina (0.51ml) (relación molar 1:2.5) en 35ml de etanol a temperatura ambiente y con agitación en un sistema cerrado por 4 hs aproximadamente. Se aisló por filtración un compuesto verde (I), quedando una solución anaranjada. El análisis elemental de este compuesto corresponde a una fórmula:  $[\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_3(\text{O}_3)(\text{EtOH})_3] \cdot 5\text{EtOH}$  (% observado para C:12.87, H:2.84, O:38.54, N:6.4; calculado para  $\text{C}_7\text{H}_{21}\text{O}_{15.5}\text{N}_3\text{Cu}_4$ , C:12.17, H:2.88, O:38.71, N:6.55). El producto es insoluble en di solventes comunes.

De la solución anaranjada se cristalizó con éter anhidro un producto amarillo (II) con punto de fusión: 134-37°C. El análisis elemental de este compuesto corresponde a la siguiente fórmula:  $[\text{Cu}(\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{O}_5)(\text{NO}_3)_4(\text{H}^+)_2]$  (% observado para C:32.22, H:6.45, N:18.08, O:35.16; calculado para  $\text{C}_{20}\text{H}_{47}\text{O}_{17}\text{N}_4\text{Cu}$ , C:32.064, H:6.28, N:16.83, O:36.34).

### II.2.2. Reacción en metanol

#### II.2.2.1 Relación molar 1:2.5.

Se mezclaron  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.3g) y morfolina (0.51 ml) en 35ml de metanol a temperatura ambiente con agitación en un sistema cerrado por 16 hs aproximadamente. Se aisló por filtración un producto azul-verde (III), quedando una solución verde. El análisis elemental de este compuesto corresponde a una fórmula:

$[\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_{1.5}(\text{MeO})_4\text{O}]_2$  (X observado para C:9.48, H:2.41, O:32.17 N:4.5; calculado para  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_9.5\text{N}_{1.5}\text{Cu}_4$ , C:9.85, H:2.46, O:31.21, N:4.31). El producto es insoluble en la mayoría de los disolventes comunes. De la solución verde se cristalizó con acetona un producto blanco (IV) cuyo punto de fusión es 141-2°C, quedando otra solución verde. El análisis elemental corresponde a una fórmula: ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NO}_3$ ) (X observado para C:32.18, H:6.53, O:41.58, N:18.51; calculado para  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ , C:32.21, H:6.04, O:42.95, N:18.79).

La solución remanente se llevó a sequedad y posteriormente se redisolvió en etanol, de esta solución se aisló por cristalización con éter anhidro un compuesto amarillo-café (V) que al secarse pasó a café y descompone a 190°C. No se determinó análisis elemental ya que se obtuvo en muy poca cantidad.

### II.2.3. Reacción en metanol.

#### II.2.3.1 Relación molar 1:23.

Se mezclaron  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1.0g) y morfolina (9.6 ml) en 63.5 ml de metanol (condiciones de la patente (4)), con agitación continua, en un sistema cerrado y a una temperatura de 35°C por 24 hs aproximadamente. A la solución verde resultante se le concentró en el rotavapor con la obtención de un precipitado café-metálico (VI) y cuyo análisis por difracción de rayos X mostró que era cobre metálico.

De la solución verde resultante, se cristalizó con acetona un producto verde (VII) que funde de 134-37°C. El análisis elemental de este compuesto corresponde a una fórmula mínima: ( $\text{C}_{12.81}\text{H}_{25.19}\text{O}_{16.76}\text{N}_{4.33}$ ). El producto es insoluble en la mayoría de los disolventes comunes,



### II.3 Desarrollo experimental para la parte cinética.

#### II.3.1 Descripción de un experimento típico.

En un reactor de acero inoxidable, con agitación, que tenía acoplado un manómetro y un serpentín de cobre en la parte externa con el fin de controlar la temperatura en el reactor, se mezclaron los reactivos en el orden siguiente: metanol, nitrato de cobre trihidratado y morfina. El reactor se cerró y fue sumergido en un baño de temperatura constante. En el momento en que se igualaron la temperatura del baño y la marcada con el termopar del reactor, se presurizó el sistema con oxígeno e inmediatamente se encendió el motor que daba una agitación de 600 rpm. Efectuado lo anterior se procedió a tomar las lecturas de presión a diferentes intervalos de tiempo. En la mayoría de los casos fue necesario abrir la entrada de agua al serpentín para controlar la temperatura. Hubo un intervalo de control de temperatura de  $\pm 4^{\circ}\text{C}$ .

El tiempo total de reacción seleccionado, después de pruebas anteriores, fue de una hora para todos los experimentos.

#### II.3.2 Identificación de los productos de reacción.

Al producto de la mezcla de reacción se le centrifugó con el fin de separar la parte sólida. La parte sólida se lavó en metanol durante 4 hs aproximadamente y se secó, a este producto verde(VIII) insoluble corresponde un análisis elemental para una fórmula del tipo siguiente:  $[\text{Cu}_4(\text{MeO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{O}_2)]$  (% observado para C:13.66, H:2.66, O:36.63, N:4.5; calculado para  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{14}\text{N}_2\text{Cu}_4$ , C:12.08, H:3.02, N:4.69, O:37.58).

A la solución remanente se le evaporó el metanol y el agua.

quedando una solución verde a la cual se le dejó decantar y posteriormente se extrajo de la parte superior con una jeringa, un producto líquido que por análisis detallado de su espectro de  $\text{rmn } ^1\text{H}$  se identificó como N-N'-dimorfolin-metano.

Se aisló por filtración y posteriormente por cristalización por acetona un sólido blanco (IV) que se identificó como nitrato de morfolinio;  $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{ON})(\text{NO}_3)$  quedando una solución verde. A esta solución verde, se le trató de precipitar el compuesto de coordinación en solución, pero todos los intentos fueron fallidos, ya que no hubo manera de identificarlo. El espectro de infrarrojo corrido en celda de bromuro de plata, de esta solución, fue demasiado complejo para extraer una información concreta del compuesto en solución, suponiéndose que se trata del mismo compuesto verde aislado por precipitación, pero solubilizado.

Una vez identificados (ver discusión) los productos, se procedió a escoger la técnica adecuada para efectuar un análisis cuantitativo.

La espectrometría de  $\text{rmn } ^1\text{H}$ , no fue la más adecuada ya que los espectros mostraban gran complejidad debido al paramagnetismo del compuesto de cobre, a pesar de que aproximadamente cinco compuestos presentaron señales claras en  $\text{rmn } ^1\text{H}$ , sus desplazamientos químicos son muy semejantes entre sí, por esto se pensó en utilizar cromatografía de gases.

Se seleccionó una columna adecuada para identificar al producto de la reacción por cromatografía de gases, con punto de ebullición muy alto (29 mm de Hg =  $140^\circ\text{C}$ )<sup>(15)</sup> que fue: 3% OV-101, Chromosorb WHP 100/120 de 6ft 1/8in vidrio. Con las condiciones siguien

tes: temperatura de inyector 150<sup>o</sup>C, de detector 200<sup>o</sup>C. Flujo de nitrógeno 30 mm/min. Velocidad de carta 10 in/seg.

Debido a que se consideraron determinantes algunos parámetros para seguir la cinética, se manejaron las cuatro variables siguientes: presión inicial de oxígeno, concentración de catalizador, concentración de morfina y temperatura.

Los valores tomados por cada variable se encuentran listados en la tabla (I).

TABLA (I)

No de exp	O <sub>2</sub> * ** (moles)	Morfolina (moles)	Catalizador (moles)	T (°C)
1	0.418	1.509	0.018	25
2	0.418	1.509	0.054	25
3	0.418	1.509	0.065	25
4	0.418	1.509	0.108	25
5	0.418	0.375	0.065	25
6	0.418	0.75	0.065	25
7	0.418	2.260	0.065	25
8	0.209	1.509	0.018	25
9	0.209	1.509	0.054	25
10	0.209	1.509	0.065	25
11	0.209	1.509	0.108	25
12	0.209	0.375	0.065	25
13	0.209	0.75	0.065	25
14	0.209	2.260	0.065	25
15	0.56	0.0	0.065	25
16	0.56	0.19	0.065	25
17	0.56	1.509	0.0	25
18	0.56	1.509	0.0018	25
19	0.56	1.509	0.0036	25
20	0.418	1.509	0.018	35
21	0.418	1.509	0.018	35
22	0.418	1.509	0.065	45
23	0.418	1.509	0.065	45
24	0.35	1.509	0.065	25
25	0.28	1.509	0.065	25

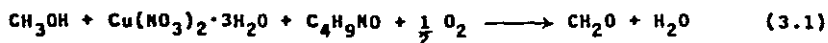
\* La concentración de moles de oxígeno, se calculó en la fase gaseosa, usando la ecuación de estado  $PV = znRT$ , donde  $z$  se calculó estimando el segundo coeficiente de la expansión virial<sup>(16)</sup> para desviaciones del comportamiento ideal. Se comprobó que a 10.21 atm el oxígeno se comporta idealmente.

\*\* Para calcular la concentración de oxígeno en la fase líquida, se requiere de la constante de Henry. Debido a la escasa cantidad de valores experimentales encontrados en la literatura para la solubilidad de oxígeno en metanol, se usó un método para estimarla<sup>(17)</sup>, en donde se hace uso de la definición inicialmente propuesta por Hildebrand<sup>(18,19,20)</sup>.

CAPITULO III  
RESULTADOS Y DISCUSION

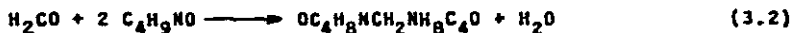
Los dos objetivos principales de este trabajo han sido primero el estudiar la posibilidad de producción industrial de formaldehido en fase homogénea a pequeña escala y segundo el tratar de dilucidar un mecanismo de reacción por el cual actúan el oxígeno, complejo de cobre y morfolina en la oxidación de metanol a formaldehido con ayuda de la cinética.

La reacción a estudiar es la siguiente:



Inicialmente se sinterizaron los compuestos de cobre en el laboratorio y se aislaron, puesto que la patente <sup>(4)</sup> de la cual surgió la idea del estudio, menciona que la oxidación de metanol a formaldehido se realiza con los compuestos preparados previamente o bien "in situ". De los compuestos sintetizados sólo se probó el II (ver parte experimental), preparado en etanol. La oxidación no se llevó a cabo aunque se cambiaron las condiciones de reacción, como temperatura y concentración de oxígeno. Debido a la experiencia anterior se procedió a reproducir las condiciones de la patente <sup>(4)</sup>, con cierto éxito.

Del análisis de los productos de reacción se pueda verificar que el producto final no es formaldehido. El formaldehido producido es inestable en esas condiciones de reacción y tiene lugar la siguiente reacción:



Se pensó en la posibilidad de estabilizar al formaldehído variando las condiciones de reacción como concentración de oxígeno o temperatura. La reacción de formaldehído y morfolina se realizó por separado en condiciones normales de presión y temperatura sien espontánea por lo que no fue posible estabilizar al formaldehído como producto final en las condiciones de la reacción. Por esta razón se intentó realizar la oxidación únicamente con el nitrato de cobre, pero la ausencia de morfolina fue determinante pues la reacción no se llevó a cabo.

La reacción de oxidación trató de efectuarse con otro tipo de aminos como urea y amoniaco en solución, pero ésta tampoco se llevó a cabo. Todo lo anterior indica que la morfolina juega un papel muy importante en la catálisis y que puede tratarse de un tipo de catálisis ácido-base general (21) en donde la constante de acidez de la amina es determinante en la reacción y no así el compuesto de coordinación específico formado por la morfolina y el nitrato de cobre.

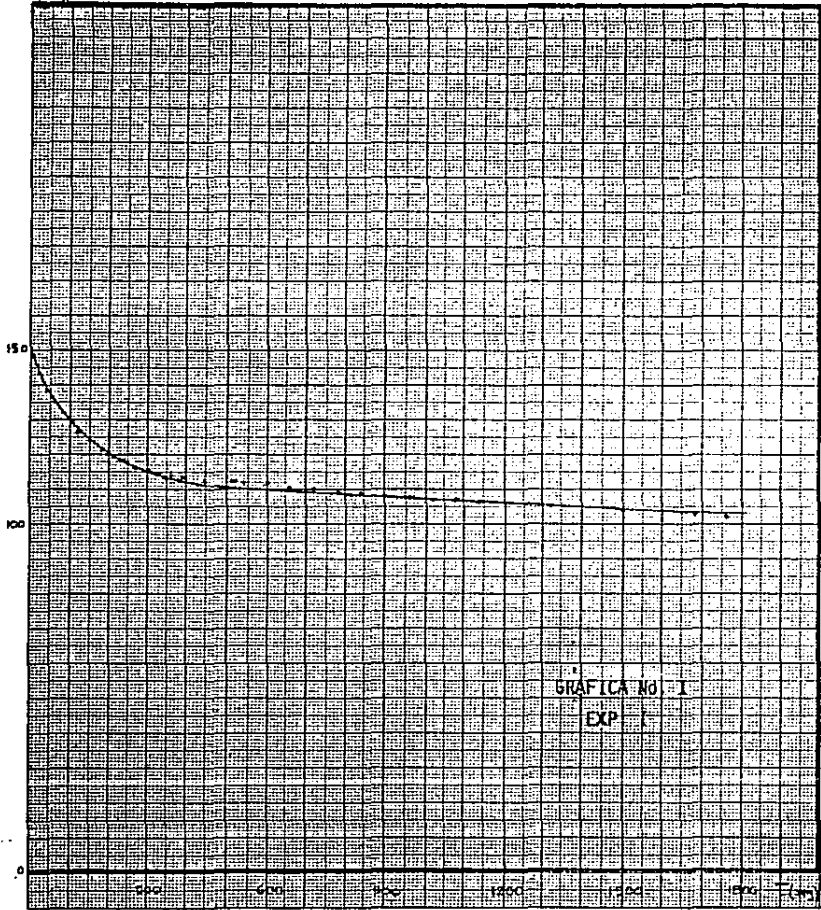
### III.1 Caracterización del proceso de oxidación catalítico.

Los datos cinéticos se obtuvieron midiendo la disminución de oxígeno con respecto al tiempo y de las gráficas (1-14) obtenidas, que se muestran después, se obtuvieron las pendientes en diferentes puntos que corresponden a las velocidades cuyos valores están listados en el apéndice II.

Para iniciar el desarrollo de la expresión de velocidad de reacción, inicialmente se supone que sigue un comportamiento que obedece a la siguiente expresión:

$$r = k [O_2]^n \quad (3.3)$$

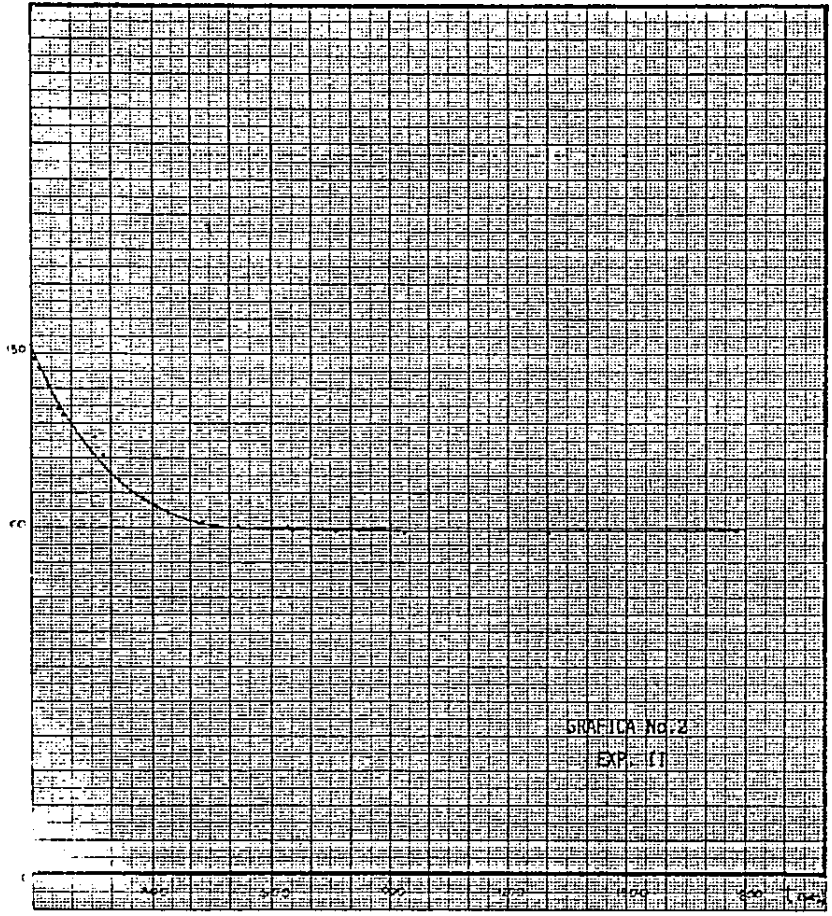
P (psig)



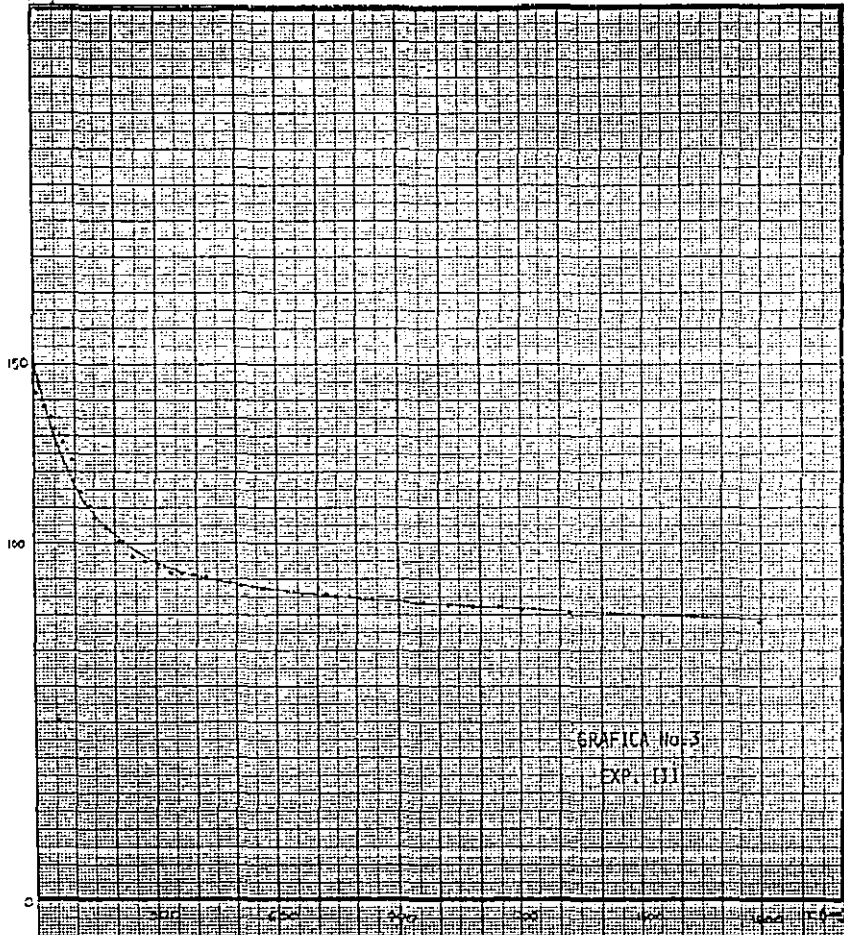
GRAFICA No. 1  
EXP



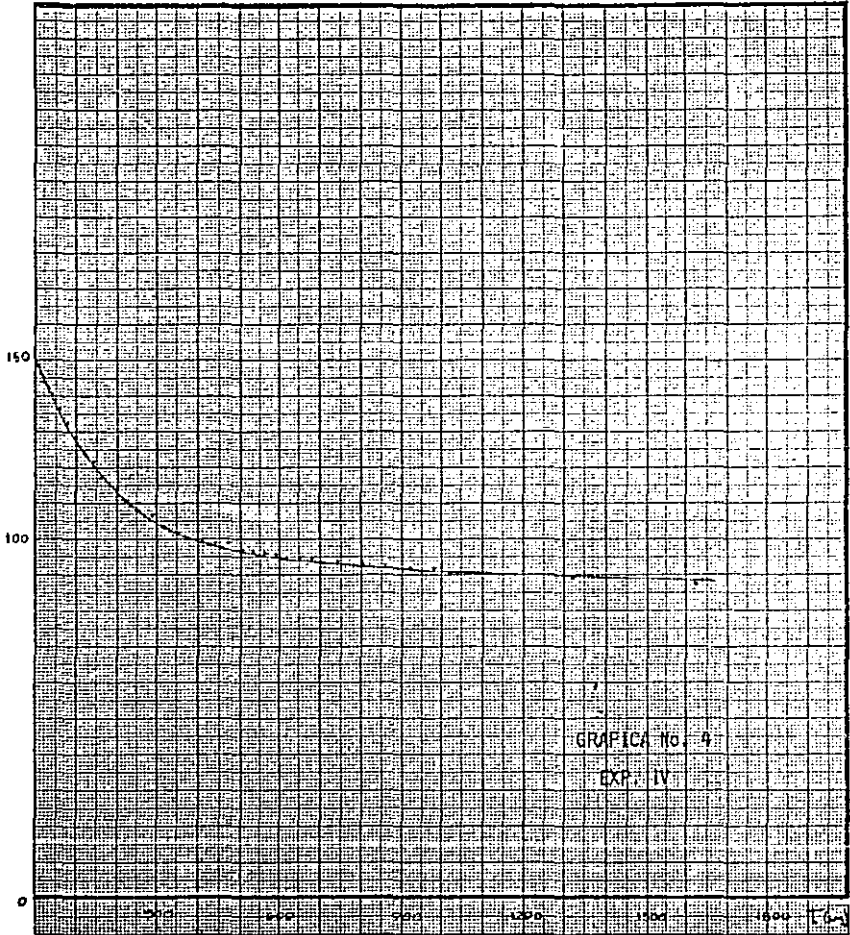
P. 10



P (mg)

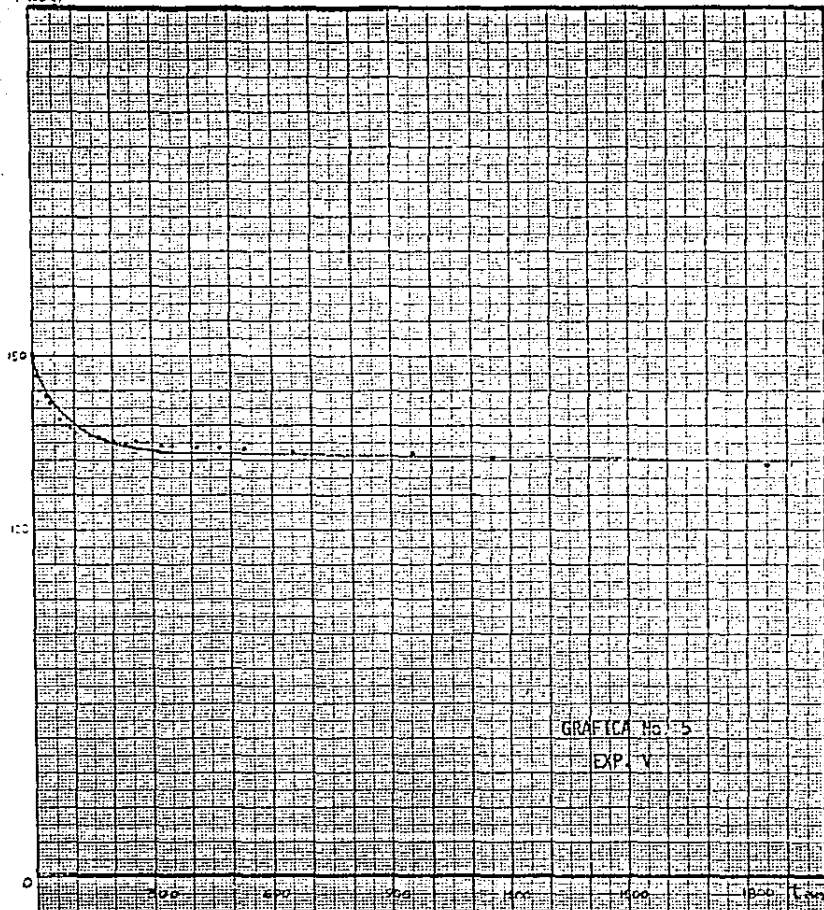


P (Pa)

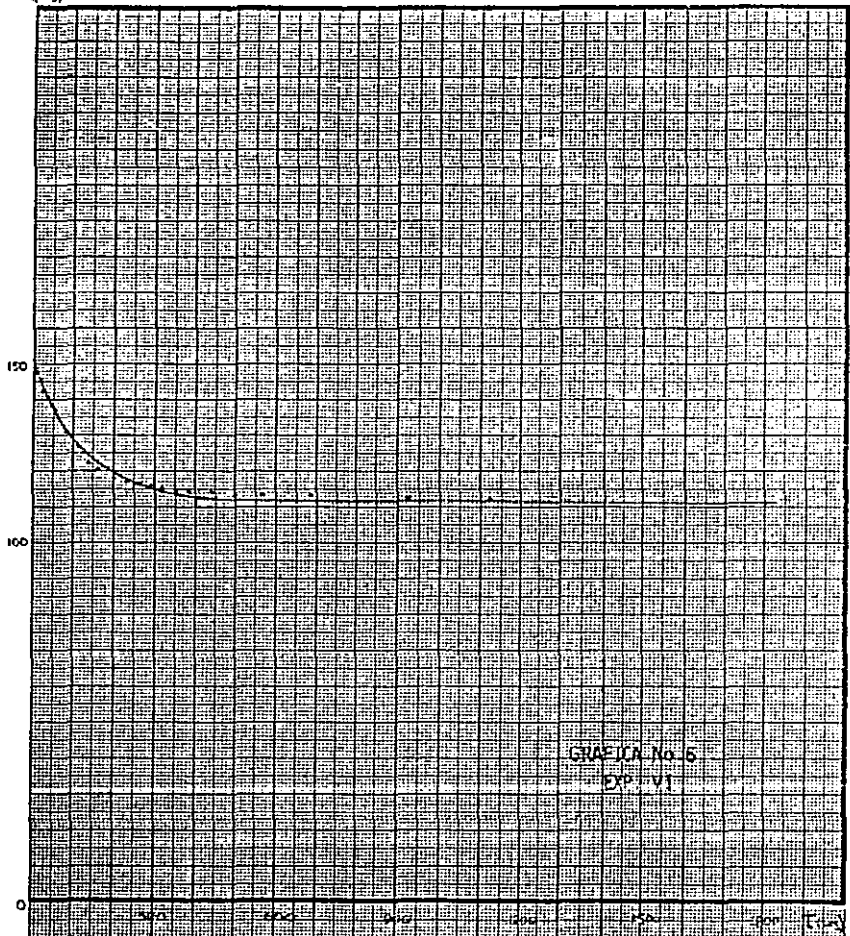


GRAFICA No. 4  
EXP. IV

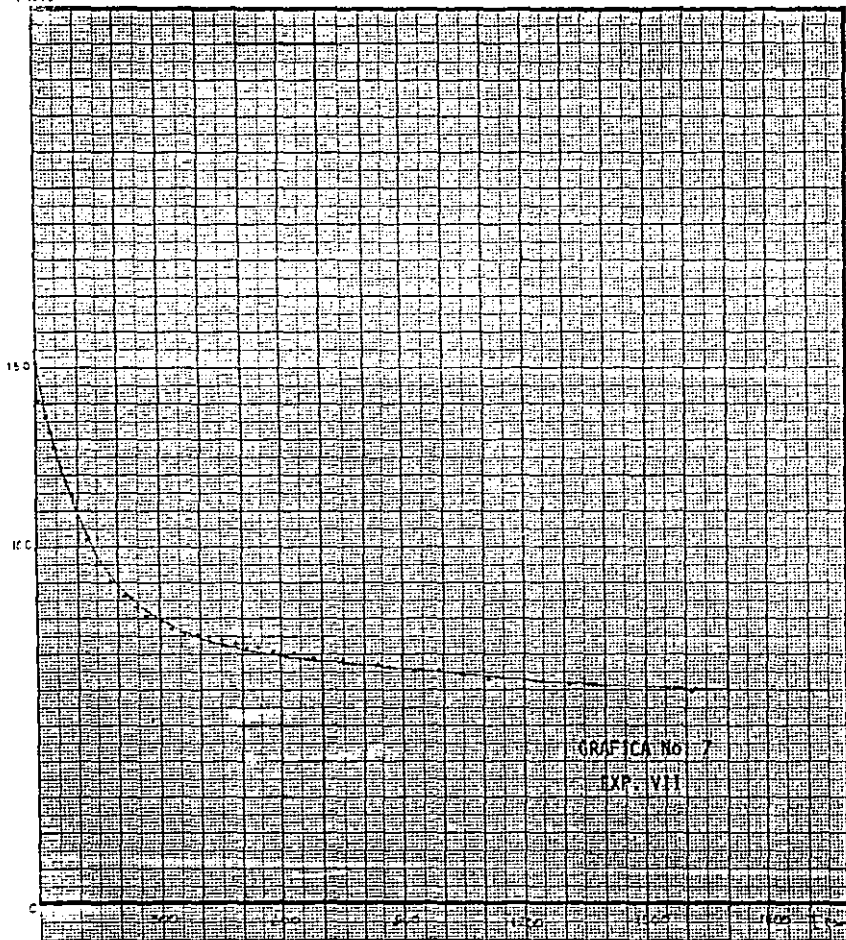
P (cm)



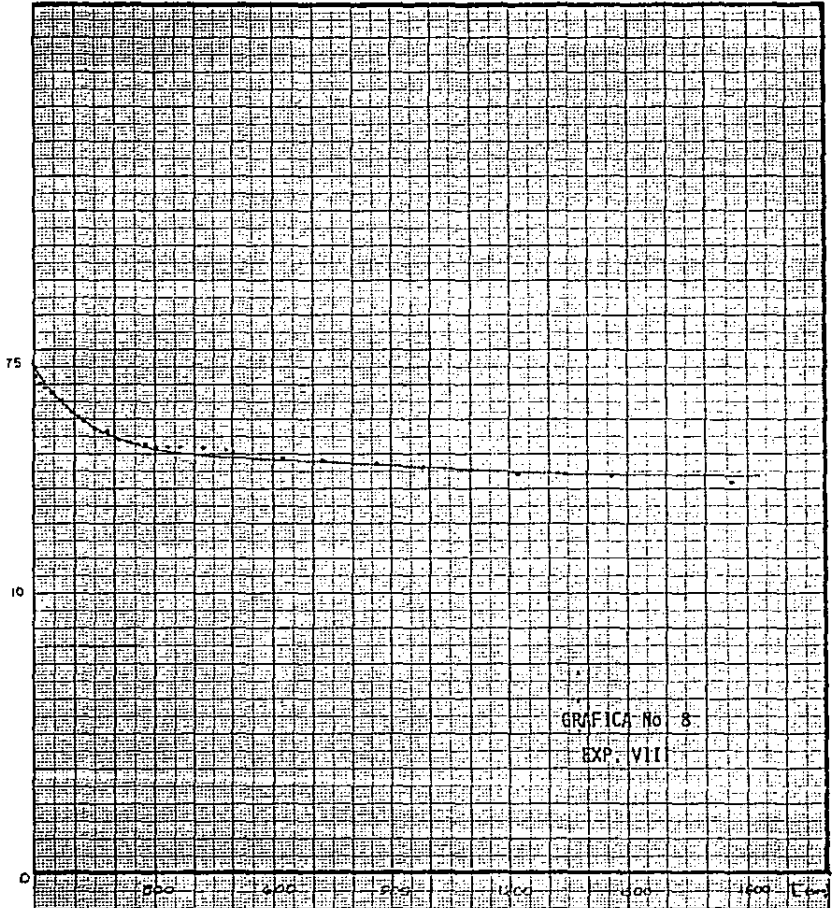
P (mm)



Plano 1



P (pH)



GRAFICA No 8

EXP. VII

0

200

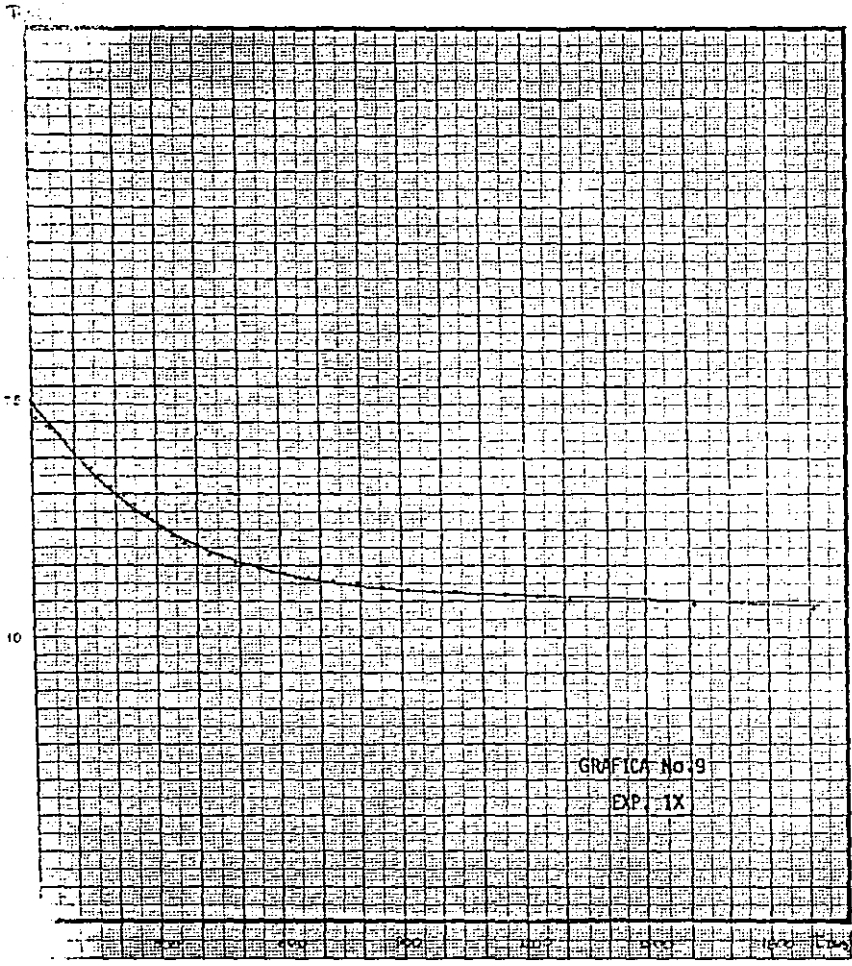
400

600

800

1000

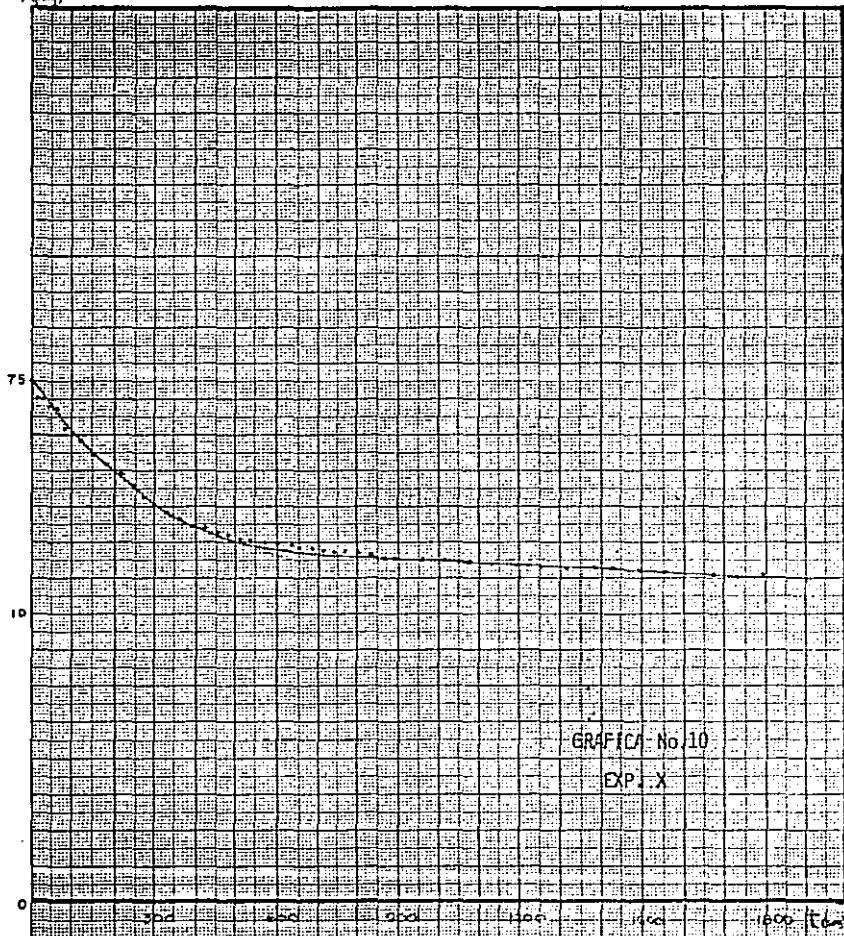
t (min)



GRAFICA No. 9  
EXP. IX



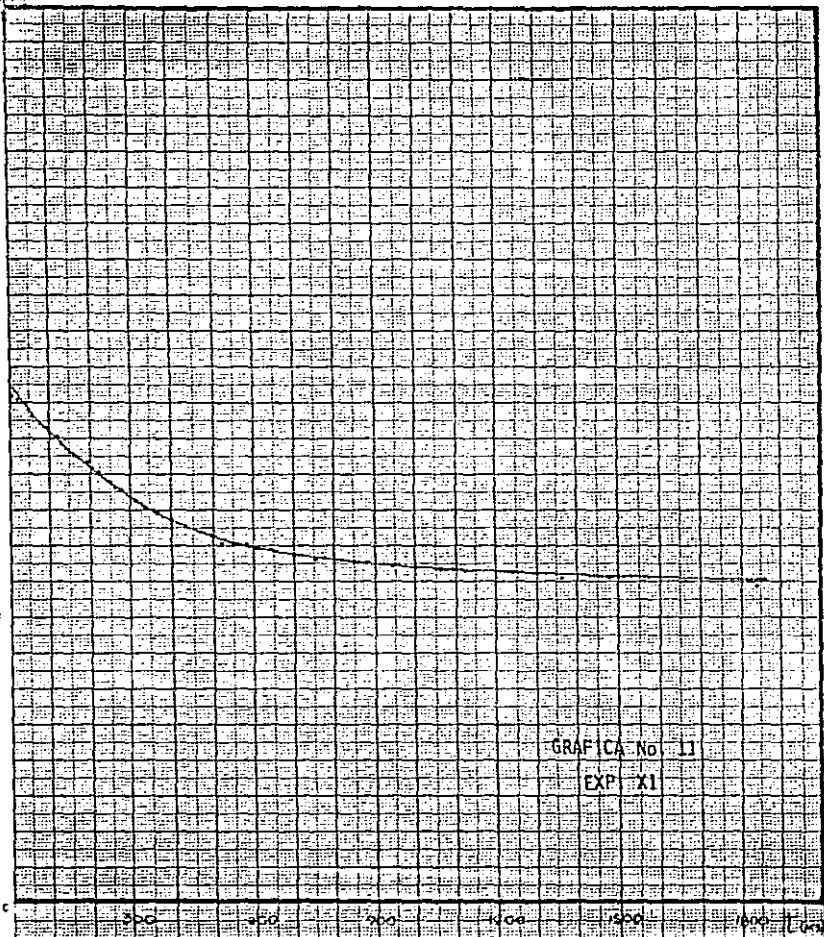
D (cm)



P (psi)

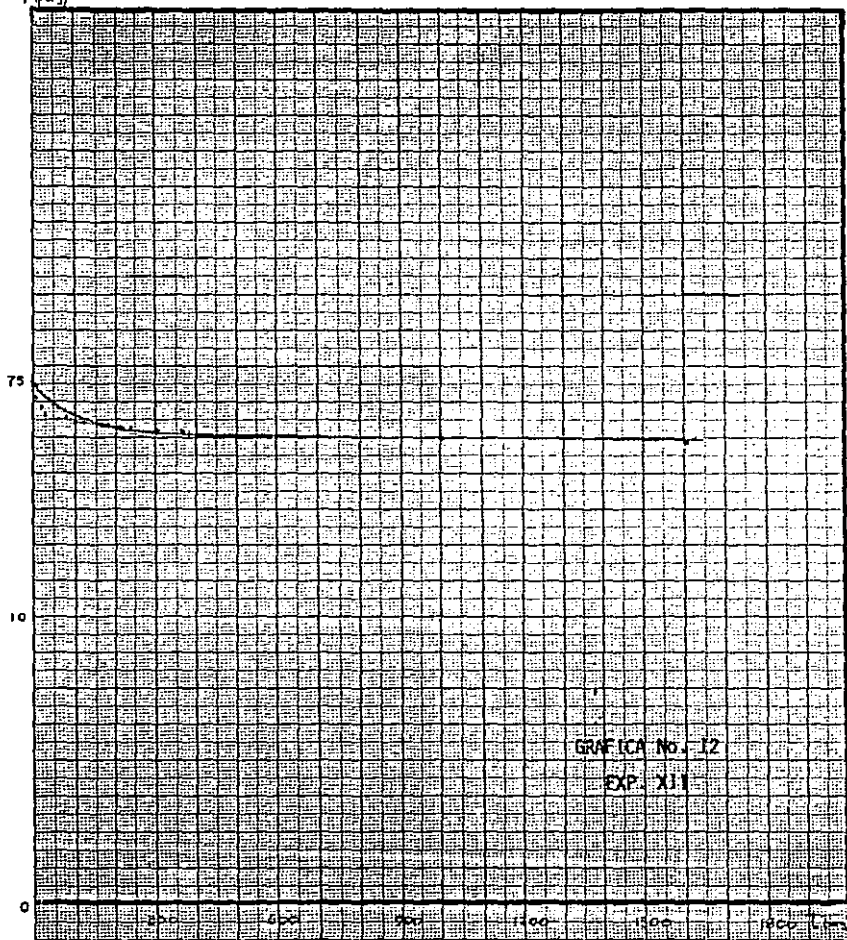
75

10



C

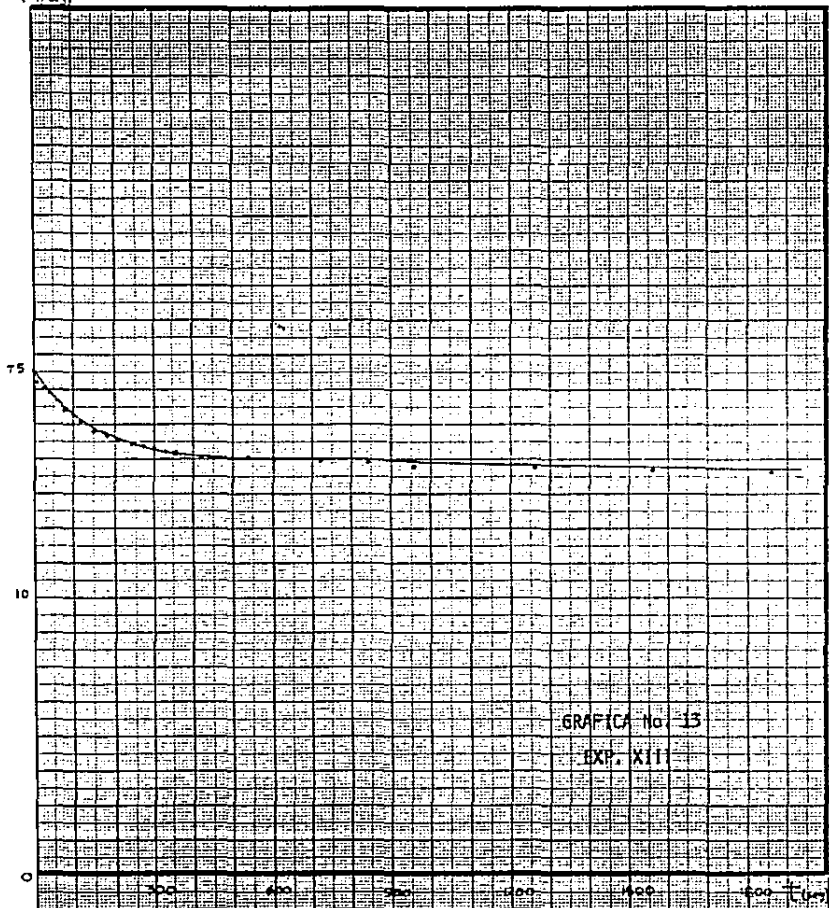
T (Paig)



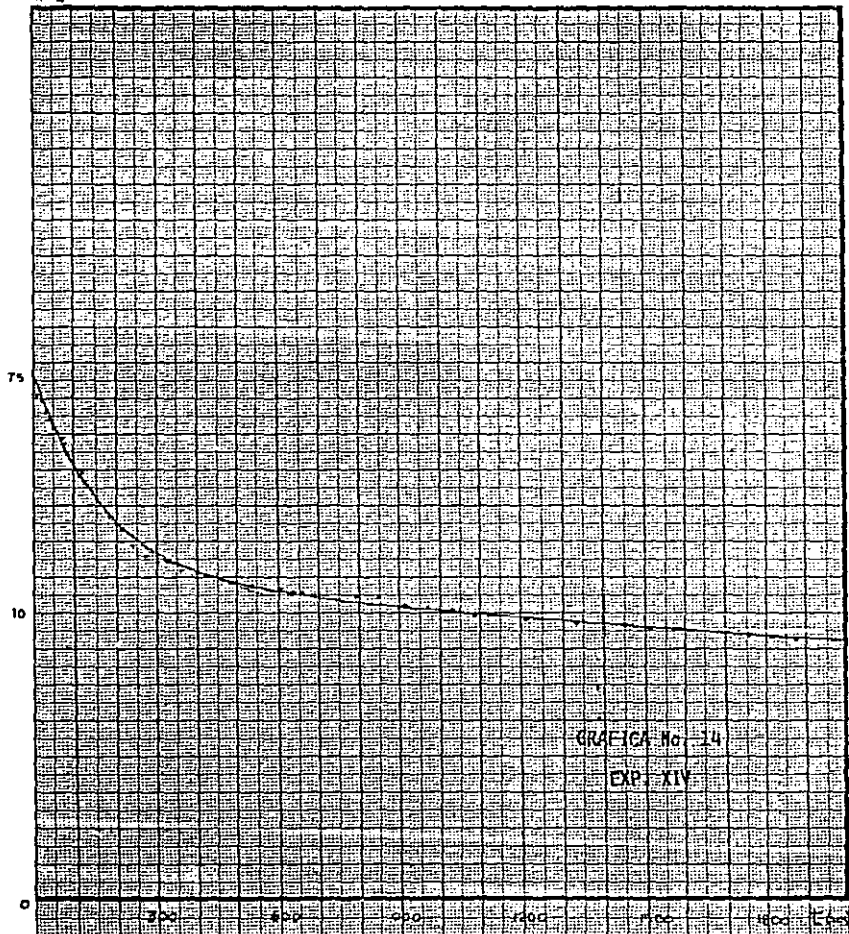
GRAFICA No. 12

EXP. XII

Pressure



P (pola)



GRAFICA No. 14

EXP. XIV

que puede ser escrita como:

$$\ln r = \ln k + n \ln [O_2] \quad (3.4)$$

y usando una regresión lineal por el método de mínimos cuadrados para todos los valores de  $r$  obtenidos a diferentes concentraciones de oxígeno, se estimaron los órdenes y constantes de velocidad de reacción listados en la tabla (II).

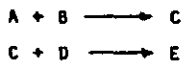
TABLA (II)

No. de exp	$P_1 = 150$ psig		$P_1 = 75$ psig	
	$n$	$k \frac{(\text{psig})^{1-n}}{s}$	$n$	$k \frac{(\text{psig})^{1-n}}{s}$
I	8.01	$1.55 \times 10^{-18}$	5.01	$1.027 \times 10^{-10}$
II	4.22	$2.02 \times 10^{-10}$	1.5	$2.74 \times 10^{-4}$
III	5.93	$9.94 \times 10^{-14}$	1.56	$2.15 \times 10^{-4}$
IV	5.88	$7.64 \times 10^{-14}$	1.46	$3.46 \times 10^{-4}$
V	16.05	$9.7 \times 10^{-36}$	8.43	$3.08 \times 10^{-17}$
VI	8.16	$7.18 \times 10^{-19}$	4.32	$1.63 \times 10^{-9}$
VII	3.52	$1.53 \times 10^{-8}$	1.51	$5.1 \times 10^{-4}$

\* El número de experimento está referido de acuerdo a las concentraciones indicadas en la tabla (III).

En la literatura (22) se menciona como casos poco comunes los órdenes mayores de tres con respecto a un sólo reactivo. Así pues estos resultados están indicando que el comportamiento de la expresión de velocidad de reacción es más complejo. Se puede observar que este orden de oxígeno está incluyendo efectos debidos a la morfina y catalizador que no están siendo tomados en cuenta y posiblemente a efectos causados por una especie formada previamente o durante la oxidación.

El sistema en que se trabajó, a altas presiones, donde se midió la desaparición de oxígeno con respecto al tiempo, no permitió tomar muestras para conocer las concentraciones de morfina y catalizador a diferentes tiempos. Por la razón anterior y además de que en reacciones de tipo consecutivo:



en donde B es el catalizador, como es el caso estudiado, es más preciso manejar datos cinéticos en el principio de la reacción, asegurándose de tal manera que únicamente se está midiendo la primera conversión (23).

Las velocidades iniciales fueron estimadas de las pendientes de las curvas de  $P_{O_2}$  contra tiempo, de 0 a 20 segundos y están listadas en la tabla (III).

TABLA (III)

No de exp	$r_0$ ( $\frac{\text{atm} \times 10^2}{\text{s}}$ )	$O_2$ (moles)	$O_2$ (atm)	Morfolina (moles)	Catalizador (moles)
I	1.7	0.418	10.21	1.509	0.018
II	1.35	0.418	10.21	1.509	0.054
III	3.4	0.418	10.21	1.509	0.065
IV	1.7	0.418	10.21	1.509	0.108
V	3.05	0.418	10.21	0.375	0.065
VI	2.05	0.418	10.21	0.75	0.065
VII	4.1	0.418	10.21	2.260	0.065
VIII	1.05	0.209	5.10	1.509	0.018
IX	1.0	0.209	5.10	1.509	0.054
X	1.0	0.209	5.10	1.509	0.065
XI	1.0	0.209	5.10	1.509	0.108
XII	1.0	0.209	5.10	0.375	0.065
XIII	1.0	0.209	5.10	0.75	0.065
XIV	1.35	0.209	5.10	2.260	0.065



De acuerdo a las observaciones experimentales de que cuando varía la concentración de catalizador, varía la velocidad de reacción y asimismo cuando varía la concentración de morfolina, varía la velocidad de reacción y además que el oxígeno sólo interviene en la reacción de oxidación, se propone una expresión en donde la velocidad inicial varía con respecto a cada reactivo de la manera siguiente: .

$$r_o = k [O_2]^n [Morfolina]^p [Catalizador]^q \quad (3.5)$$

Para conocer los órdenes de morfolina y catalizador, se hace uso de los valores listados en la tabla (III) cuando sólo varían la concentración de morfolina y catalizador respectivamente. De acuerdo con éstas, la expresión para la morfolina será:

$$r_o = k' [Morfolina]^p \quad (3.6)$$

que puede ser escrita como:

$$\log r_o = \log k' + p \log [Morfolina] \quad (3.7)$$

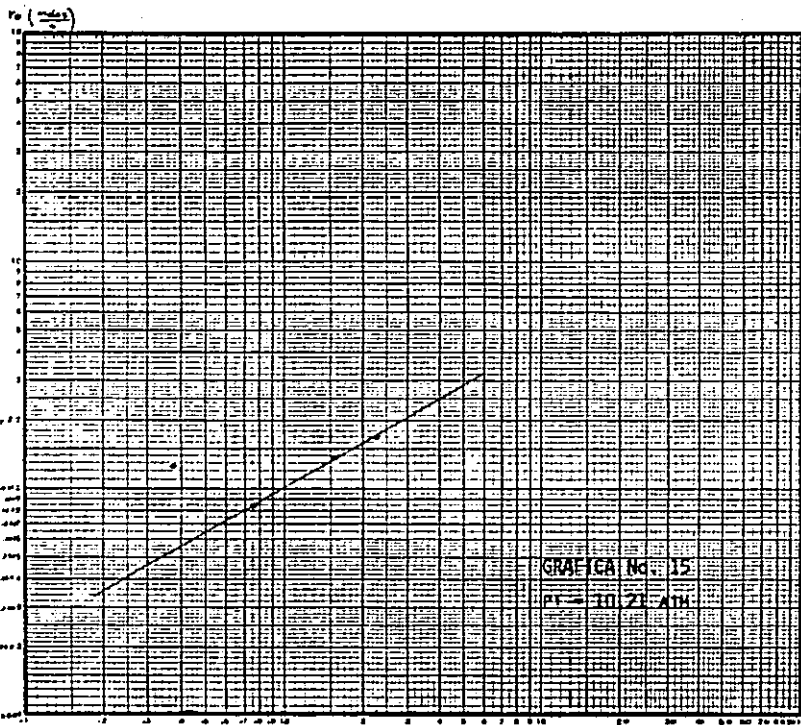
donde:  $k' = k K$  (3.8)

y  $K = [O_2]^n [Catalizador]^q$  (3.9)

El orden de reacción de la morfolina se estimó de la pendiente de la recta obtenida al graficar  $\log r_o$  contra  $\log [Morfolina]$  . mostradas en las gráficas (15,16) y pueden observarse dos tipos

7400-714

LOGARITMICO  
DE LOS  
MÓDULOS DE ELASTICIDAD



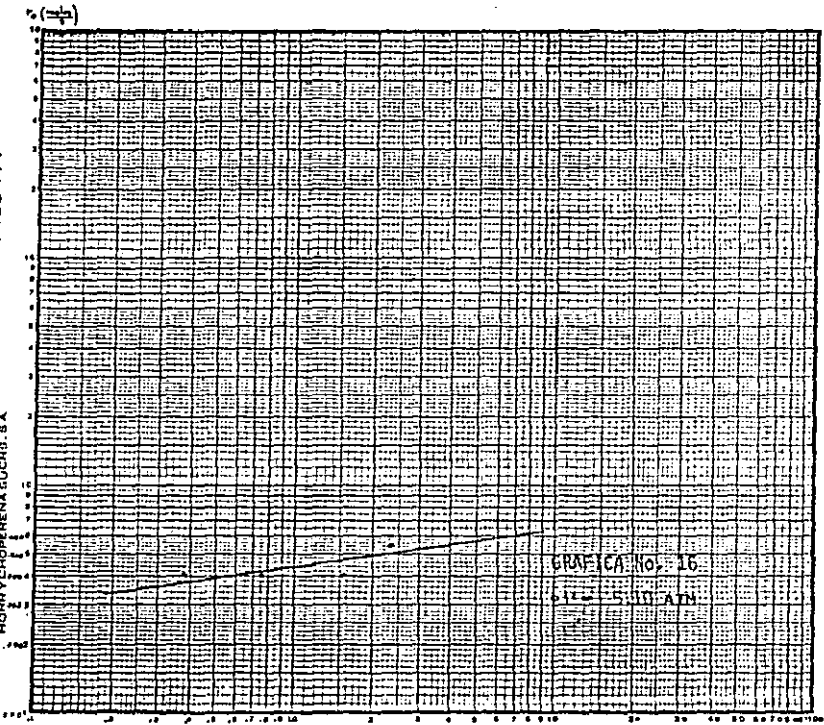
GRAFICA No. 15

PT = 10.21 ATM

[Morgalini]

7400-714

LOGARITMICO  
3 X 3 CICLOS  
MORRYCHO PERENA SUCRS. S.A



GRAFICA NO. 16

P12 = 5.10 ATM

[Muzolima]

de efectos, para morfolina al inicio de la reacción, para una presión inicial diferente.

El orden de la morfolina para una presión inicial de 10.21 atm es igual a 0.64, mientras que a una presión inicial de 5.10 atm es igual a 0.186.

Haciendo lo mismo para el catalizador, gráficas (17,18), se obtienen órdenes de 0.19 para una presión inicial de 10.21 atm y aproximadamente 0.0 para una presión inicial de 5.10 atm.

Habiendo conocido los órdenes de reacción con respecto a morfolina y catalizador, se utilizan para obtener la expresión final:

$$r_0 = k'' [O_2]^n \quad (3.10)$$

$$\text{donde:} \quad k'' = k [Morfolina]^p [Catalizador]^q \quad (3.11)$$

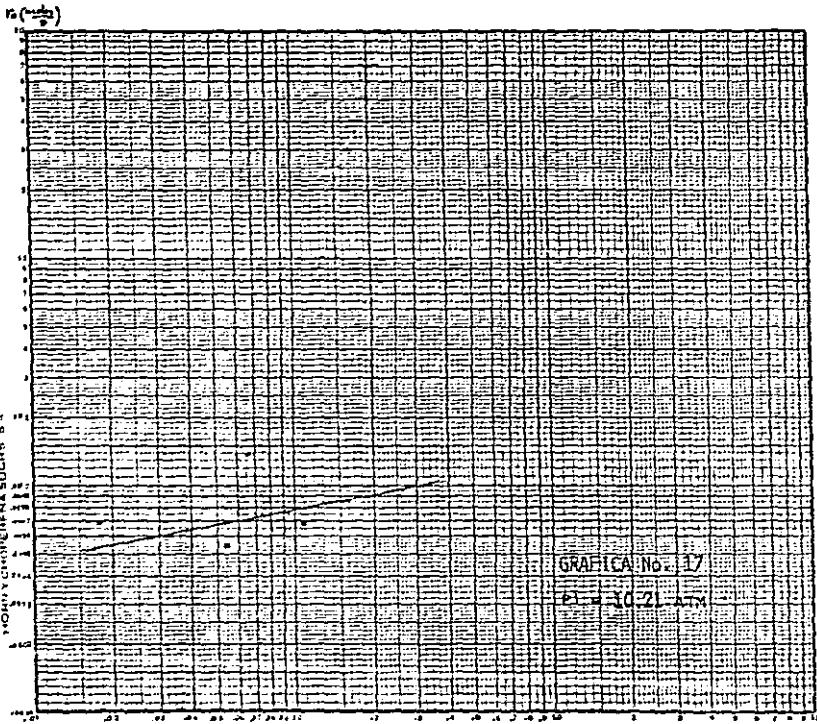
en cada experimento, puesto que el orden de reacción no varía al aumentar o disminuir la concentración de los reactivos. Para quitar el efecto causado por la morfolina y el catalizador, se divide la velocidad inicial por  $[Morfolina]^p [Catalizador]^q$  (a cuyo valor se le asigna (a) para una presión inicial de 10.21 atm y (b) para una presión inicial de 5.10 atm). Con sistemas de ecuaciones lineales como:

$$\frac{r_{O_1}}{a} = k [O_2]_1^n \quad (3.12)$$

$$\frac{r_{O_2}}{b} = k [O_2]_2^n$$

7400-714

LOGARITMO  
DE LA DENSIDAD  
DE LA SUCROSA EN SUCROSA S.A

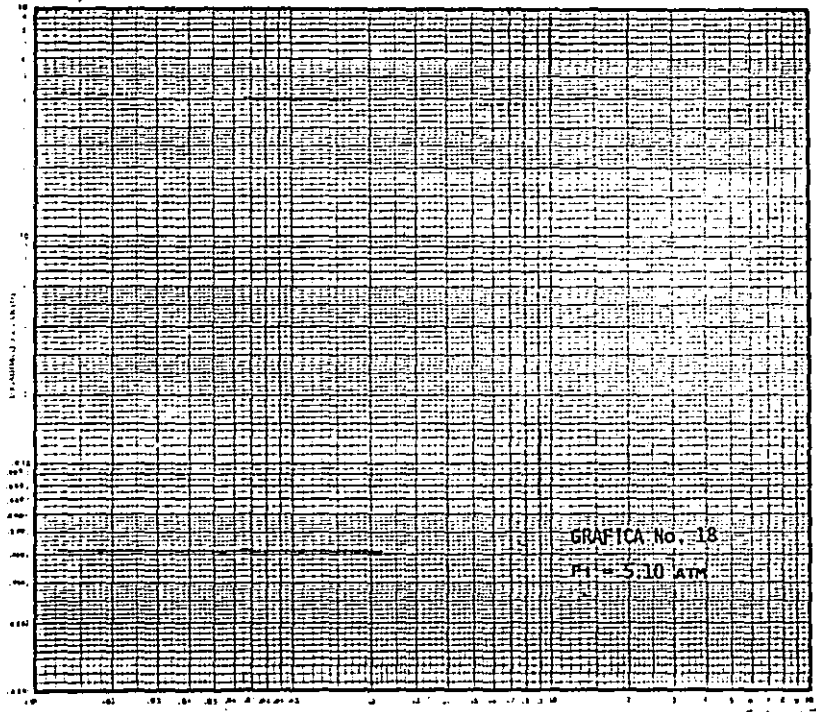


GRAFICA No. 17

Pi = 10.21 ATM

[Esta línea]

$r_e$  ( $\frac{m^2}{s^2}$ )



GRAFICA No. 18

PI = 5.10 ATM

(Calculador)

se obtiene el orden de reacción con respecto al oxígeno y la constante de velocidad de reacción que son los siguientes:

$$n_{O_2} = 1.6 \quad (3.13)$$

$$k = 7.912 \times 10^{-4} \frac{(\text{atm})^{-0.6}}{s} \quad (3.14)$$

La constante de velocidad de reacción se obtuvo con datos de concentración de oxígeno en la fase gaseosa. Es determinante saber la cantidad de oxígeno disuelto en la fase líquida y ésta se obtiene usando la constante de Henry, pues de acuerdo con:

$$P = H X_{O_2} \quad (3.15)$$

la concentración en la fase líquida estará dada por la presión en la fase gaseosa dividida por la constante de Henry. La razón fundamental de introducir la constante de Henry es que ésta varía con la temperatura de la misma manera que lo hace la constante de velocidad de reacción (24) y al analizar el comportamiento de la constante de velocidad de reacción con la temperatura, sin tomar en cuenta la contribución de la constante de Henry puede llevar a malas interpretaciones.

Se requiere saber la constante de Henry en una solución metanólica para el oxígeno. Para disolventes polares, experimentalmente existen datos de solubilidad de oxígeno en agua. (Los datos existentes de solubilidad de oxígeno en metanol son muy pobres). La teoría, la de Solución Regular, sólo trata modelos para sustan

cias no polares. Debido a la falta de información se decidió estimar el parámetro de solubilidad de oxígeno en metanol de acuerdo a la definición propuesta inicialmente por Hildebrand<sup>(25,26,27)</sup> para disolventes no polares. Se calculó con este modelo el parámetro de solubilidad para el agua y se comparó con el experimental, el obtenido teóricamente está sobrevaluado, evidentemente, ya que el modelo no toma en cuenta, el momento dipolar ni la asociación del disolvente. De esta manera el valor estimado para el metanol ( ver apéndice III ) está sobrevaluado y se hace mas evidente al calcular la constante de Henry, ya que varfa de una manera exponencial con respecto al cuadrado de la diferencia de los parámetros de solubilidad  $\sigma_1$  y  $\sigma_2$ , ( metanol:  $\sigma_1$  ):

$$H = f_2^L \exp \frac{\nu_2^L (\sigma_1 - \sigma_2)^2 \Phi_1^2}{RT} \quad (3.16)$$

de cualquier manera es importante tener una idea del valor de H.



Para conocer la constante de Henry referida a unidades de concentración molar, es necesario dividirla por la concentración molar total así:

$$CM_{O_2} = CM_T X_{O_2} \quad (3.17)$$

$$X_{O_2} = \frac{CM_{O_2}}{CM_T} \quad (3.18)$$

(3.18) en (3.15):

$$P = \frac{HCM_{O_2}}{CM_T} \quad (3.19)$$

$$P = H^* CM_{O_2} \quad (3.20)$$

donde:

$$H^* = \frac{H}{CM_T} \quad (3.21)$$

Por otro lado se tiene:

$$-\frac{d(P_{O_2})}{dt} = -k(P_{O_2})^n \quad (3.22)$$

de acuerdo con (3.20):

$$-\frac{d(P_{O_2})}{dt H^*} = -k \left( \frac{P_{O_2}}{H^*} \right)^n \quad (3.23)$$

$$-\frac{1}{H^*} \frac{d(P_{O_2})}{dt} = -k \left( \frac{P_{O_2}}{H^*} \right)^n \quad (3.24)$$

$$\frac{-d(P_{O_2})}{dt} = \frac{k(P_{O_2})^n}{H^{*n-1}} \quad (3.25)$$

Por otro lado:  $r_0 = k(P_{O_2})^n \quad (3.26)$

donde la  $k$ , es la experimental y es una pseudo constante. Para obtener la  $k$  real es necesario realizar el siguiente producto:

$$k = k H^{*n-1} \quad (3.27)$$

$$H(25^\circ C) = 83165.47 \text{ atm (ver apéndice III)}$$

$$CH_T = 23.09 \frac{\text{moles}}{l}$$

$$H^{*.6} = 136.12 \left( \frac{\text{atm l}}{\text{mol}} \right)^{-6} \quad (3.28)$$

entonces (3.28) en (3.14):

$$k = 0.10769 \left( \frac{l}{\text{mol}} \right)^{-6} \quad (3.29)$$

Cuando se trabaja en exceso de alguno de los reactivos, la constante de velocidad experimental suele ser el producto de la concentración del reactivo en exceso por la real. La variación de la velocidad está dada por la expresión siguiente:

$$r_0 = k [\text{Metanol}] [O_2]^n [\text{Morfolina}]^p [\text{Catalizador}]^q \quad (3.30)$$

y la variación de la velocidad inicial con respecto a la concentración de metanol se puede observar de la siguiente manera:



a partir de una cierta concentración en exceso, el orden del metanol ya no varía, manteniéndose en cero. Es muy posible que en las condiciones de reacción utilizadas se esté en esta región y que por lo tanto la constante de velocidad real sea la obtenida.

Para poder visualizar de una manera más general el comportamiento de la velocidad inicial cuando todos los parámetros varían (28) se supone el comportamiento expresado por la siguiente ecuación:

$$r_0 = k [O_2]^n [Morfolina]^p [Catalizador]^q \quad (3.31)$$

que puede ser escrita como:

$$\log r_0 = \log k + n \log [O_2] + p \log [Morfolina] + q \log [Cat] \quad (3.32)$$

ajustando este polinomio por mínimos cuadrados (regresión múltiple) se obtiene una matriz de datos que al resolver (ver apéndice IV) se obtiene la siguiente expresión:

$$r_0 = 2.683 \times 10^{-3} [O_2]^{-.9} [Morfolina]^{-.18} [Catalizador]^{-.087} \quad (2.33)$$

Este tipo de información obtenida sin tener que graficar, es útil

algunas veces, cuando se quiere tener una idea de la expresión de velocidad de reacción en términos generales de una manera rápida. Desde luego aquí no se pueden observar las variaciones de los órdenes cuando la presión inicial cambia.

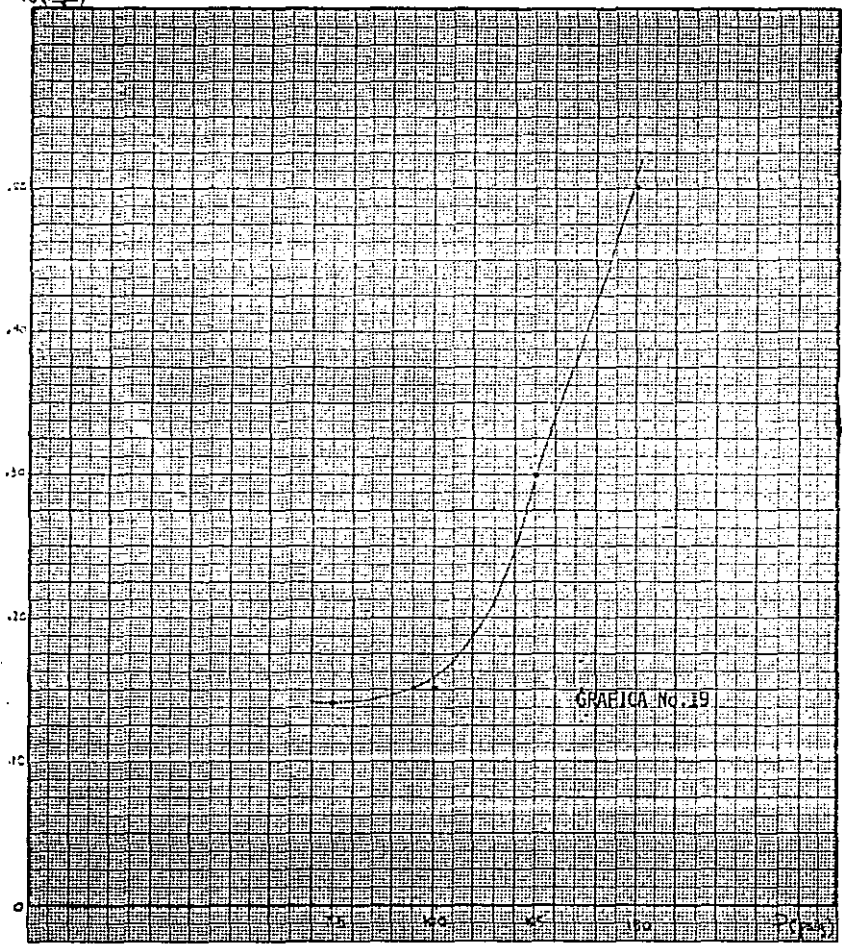
De toda la información anterior se pueden extraer los diferentes tipos de efectos causados por oxígeno, morfolina y catalizador al inicio de la reacción.

El efecto que hace que la velocidad inicial sea mayor es el causado por el oxígeno, en las mismas condiciones de concentración de reactivos la velocidad aumenta conforme aumenta la presión de oxígeno y esto es comprobado por la expresión de velocidad inicial obtenida, puesto que la concentración de oxígeno está elevada al mayor exponente. Este efecto es importante, entre otros, desde el punto de vista de elección de un mecanismo de la reacción (29) y está mostrado en la gráfica (19).

El efecto de la morfolina al inicio de la reacción también es importante pero de menor peso que el oxígeno y está clasificado en dos tipos de efectos, cuando la presión inicial es de 10.21 atm, la morfolina tiene mayor influencia que cuando la presión inicial es de 5.10 atm. Bajo condiciones de constancia de los demás reactivos, conforme aumenta la concentración de morfolina, aumenta la velocidad de reacción.

El efecto menos notorio al inicio de la reacción es el del catalizador, aparentemente bajo las condiciones usadas, a una presión inicial de 10.21 atm, el efecto del catalizador es muy pequeño, pero es el de aumentar la velocidad en cuanto aumenta su concentración. Para una presión inicial de 5.10 atm el catalizador no tiene efecto

$P_0$  (1%)



alguno sobre la expresión de velocidad de reacción.

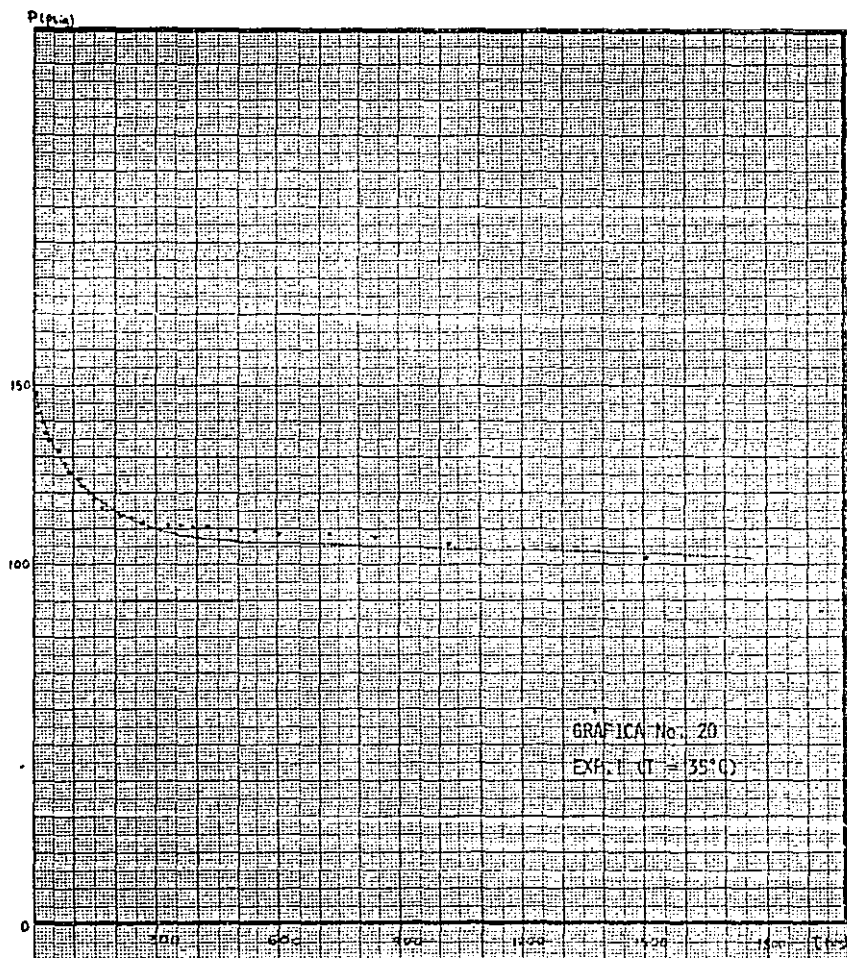
Es relevante el mencionar que hubo algunos puntos experimentales en donde se dudó, si realmente se trataba de una tendencia del catalizador que presentaba un máximo o era un error experimental, pero de aquí se puede concluir que un equipo más fino es el requerido para estudiar los efectos del catalizador al inicio de la reacción ya que existen estudios que muestran una actividad inhibitoria cuando aumenta la cantidad de catalizador (30).

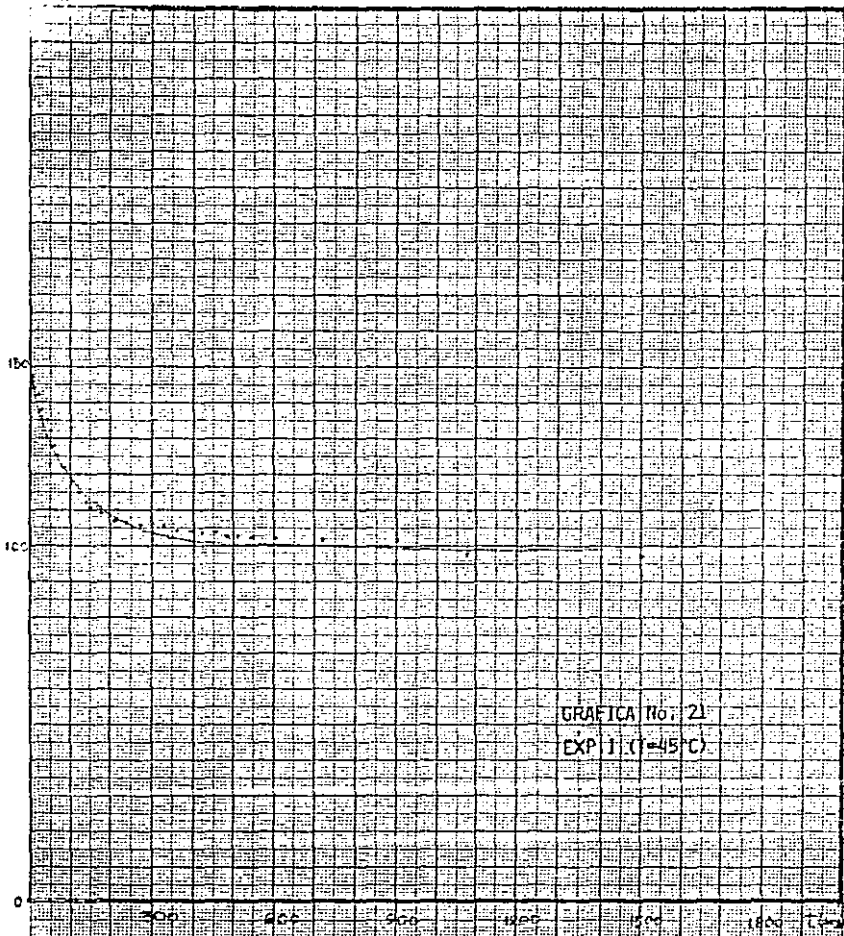
La única variable que queda por discutir es la temperatura. De los diferentes experimentos, se escogieron sólo dos para observar los efectos de la temperatura y son donde la concentración del catalizador es la más baja (exp I) y donde se usaron las condiciones de la patente (exp III).

Las velocidades iniciales, estimadas de las gráficas (20,21,22, 23) a diferentes temperaturas para los experimentos I y III son las siguientes:

		T (25°C)	T (35°C)	T (45°C)
I	$r_0 \left( \frac{\text{atm}}{\text{s}} \right)$	0.017	0.028	0.041
III	$r_0 \left( \frac{\text{atm}}{\text{s}} \right)$	0.034	0.034	0.027

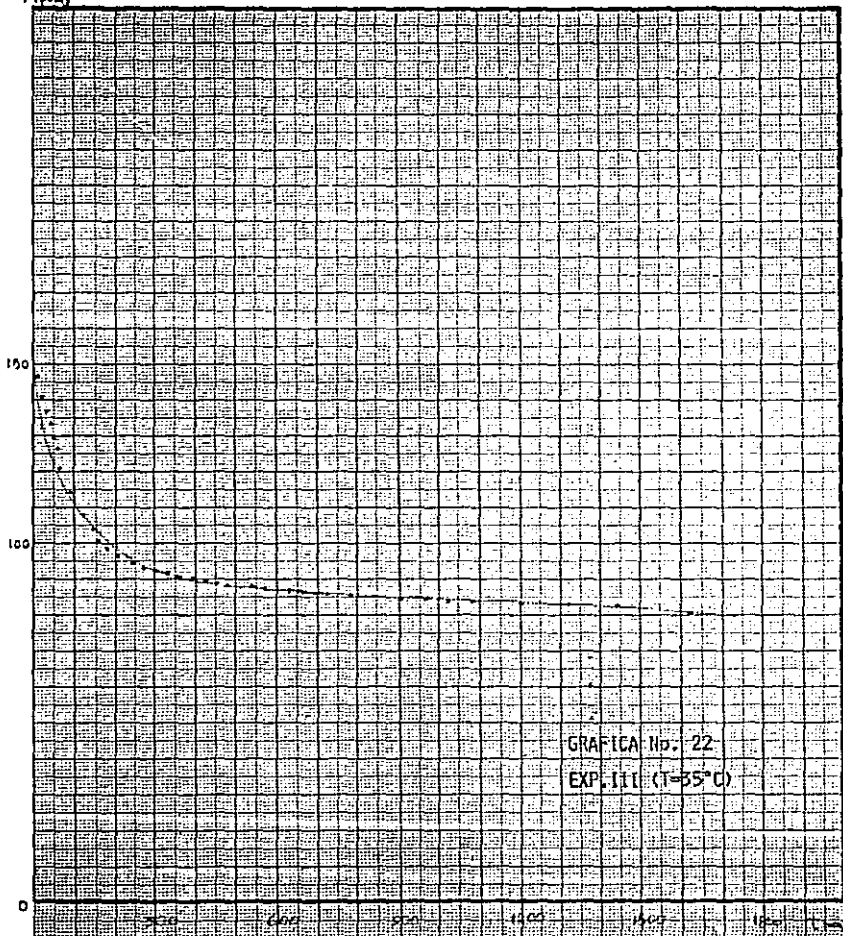
Para calcular las constantes de velocidad se usaron los órdenes obtenidos a temperaturas de 25°C ya que al elevar la temperatura no varía el orden, y son las siguientes:

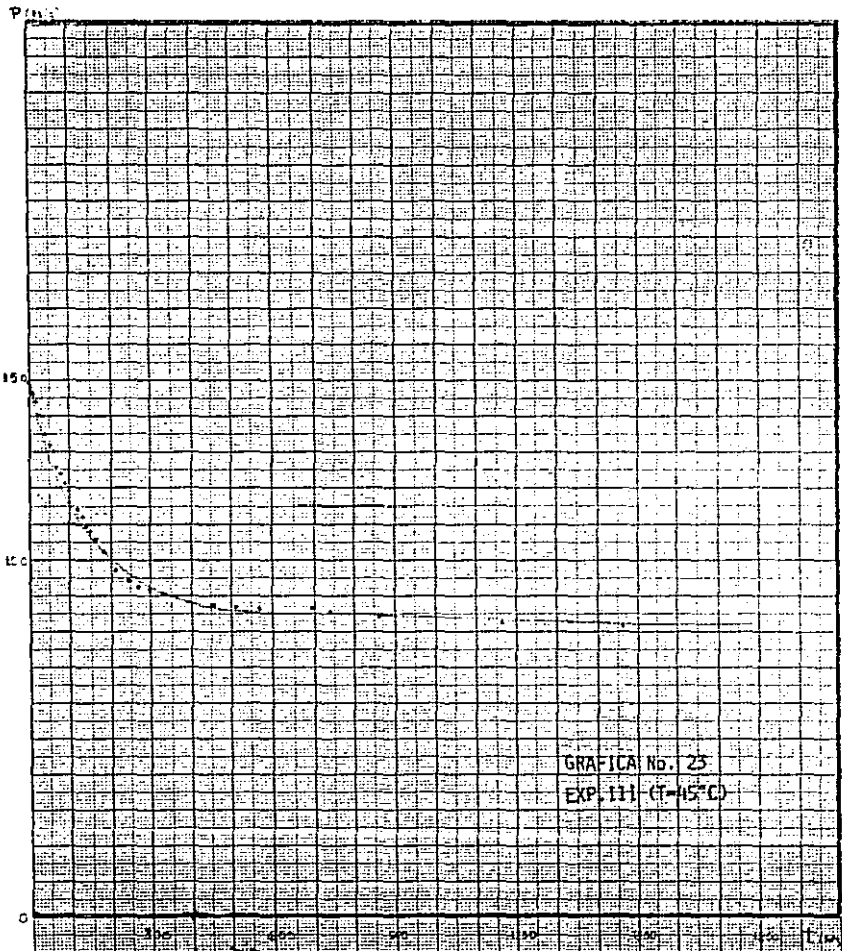






P (psia)





GRAFICA No. 25  
EXP. 111 (T=15°C)

	T (25°C)	T (35°C)	T (45°C)
I $k \frac{(\text{atm})^{-.47}}{\text{s}}$	$9.24 \times 10^{-4}$	$15.09 \times 10^{-4}$	$22.1 \times 10^{-4}$
III $k \frac{(\text{atm})^{-.47}}{\text{s}}$	$3.033 \times 10^{-4}$	$3.34 \times 10^{-4}$	$2.65 \times 10^{-4}$

Se supone un comportamiento del tipo Arrhenius expresado por la siguiente ecuación:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (3.34)$$

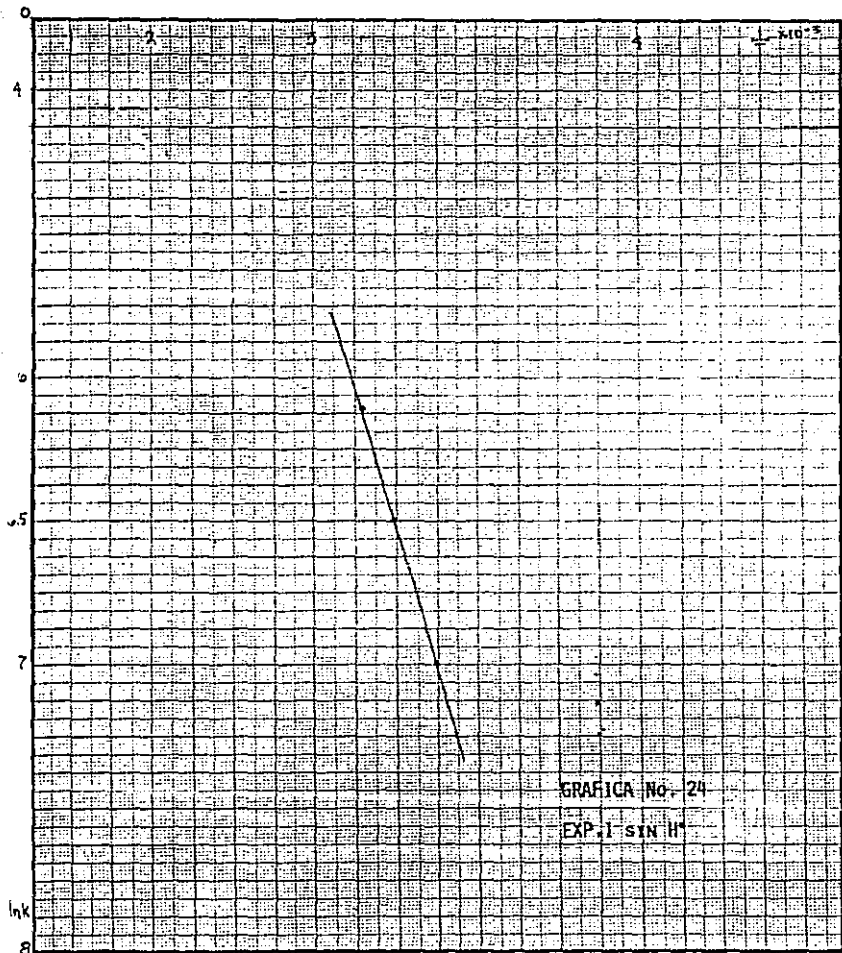
que puede ser escrita como:

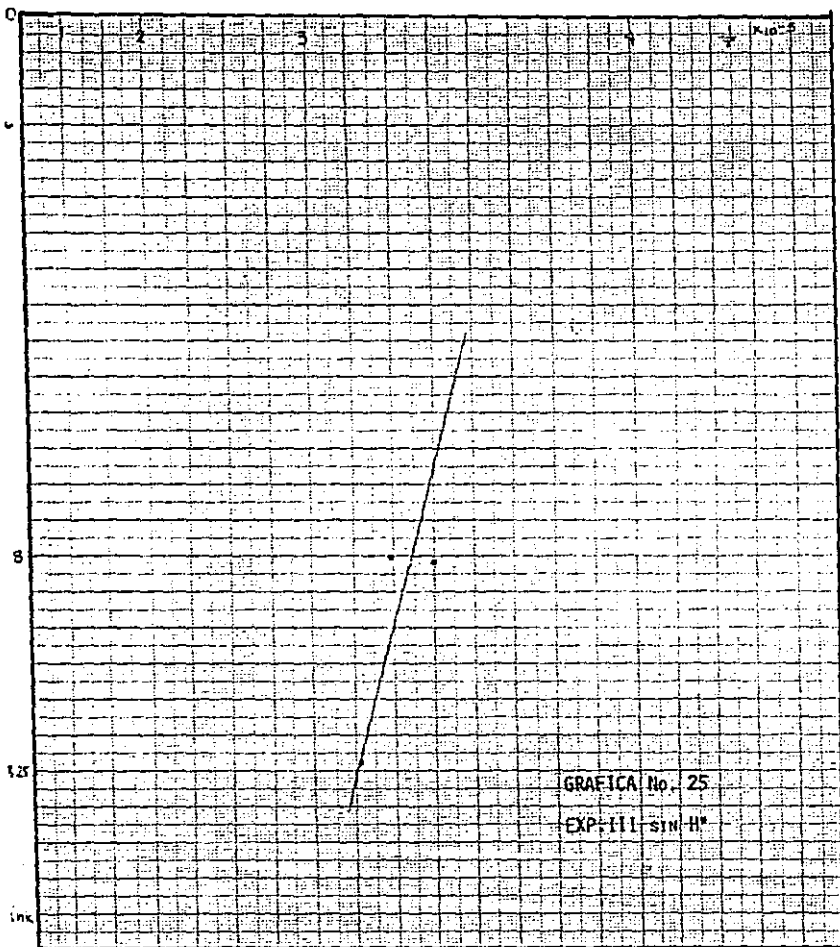
$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (3.35)$$

de las gráficas (24, 25) de  $\ln k$  contra  $1/T$  se estimaron la energía de activación y la constante de Arrhenius, sus valores son los siguientes:

	$E_a$ (Kcal/mol)	$A$ (atm) <sup>.47</sup> s <sup>-1</sup>
I	8.25	1107.65
III	-1.34	$3.29 \times 10^{-5}$

Puede observarse que las energías de activación son demasiado pequeñas, como para tratarse de un proceso químico únicamente. La energía de activación para el experimento es algo menor que una de las más bajas para oxidación de metanol a formaldehído, encontrada





en la literatura (31). Para poder discernir, entre un proceso químico o físico es relevante tomar en cuenta el efecto involucrado de la constante de Henry. La energía de activación para el experimento III es demasiado pequeña, indicando que alguna causa como la difusión de oxígeno a la fase líquida pudo haber sido el paso determinante al inicio de la reacción.

La constante de Henry referida a concentraciones molares a 25,35 y 45°C toma los valores siguientes: 3601.8, 3162.38 y 2636.15  $\frac{\text{atm}}{\text{mol}}$  respectivamente.

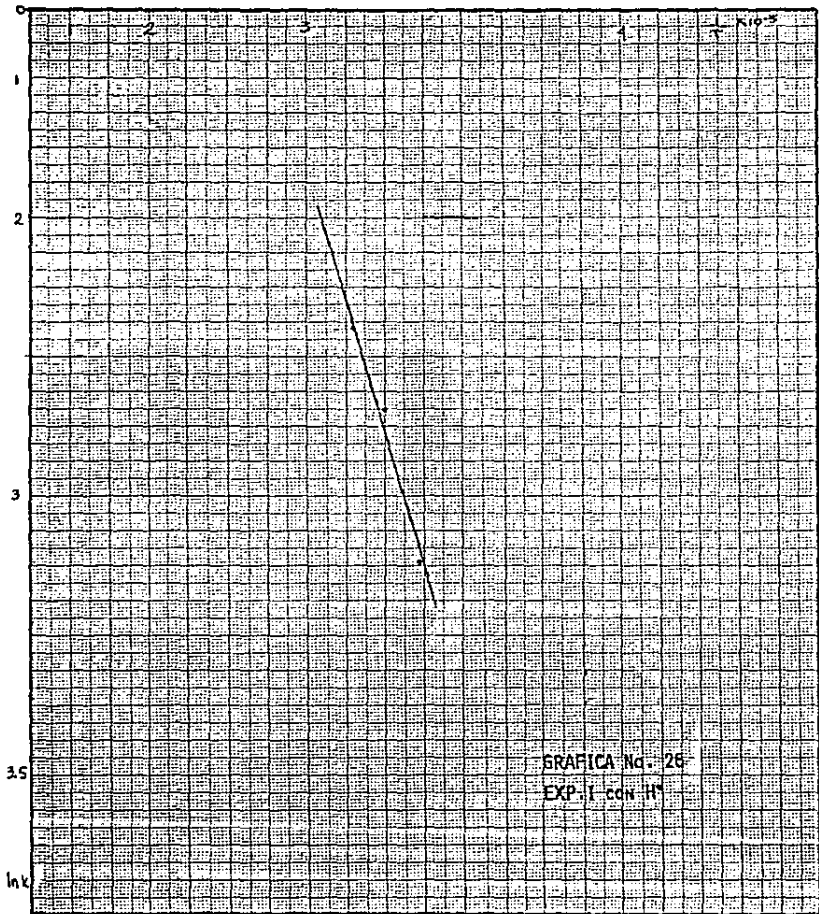
dado que:  $k = k_H^{*n-1}$

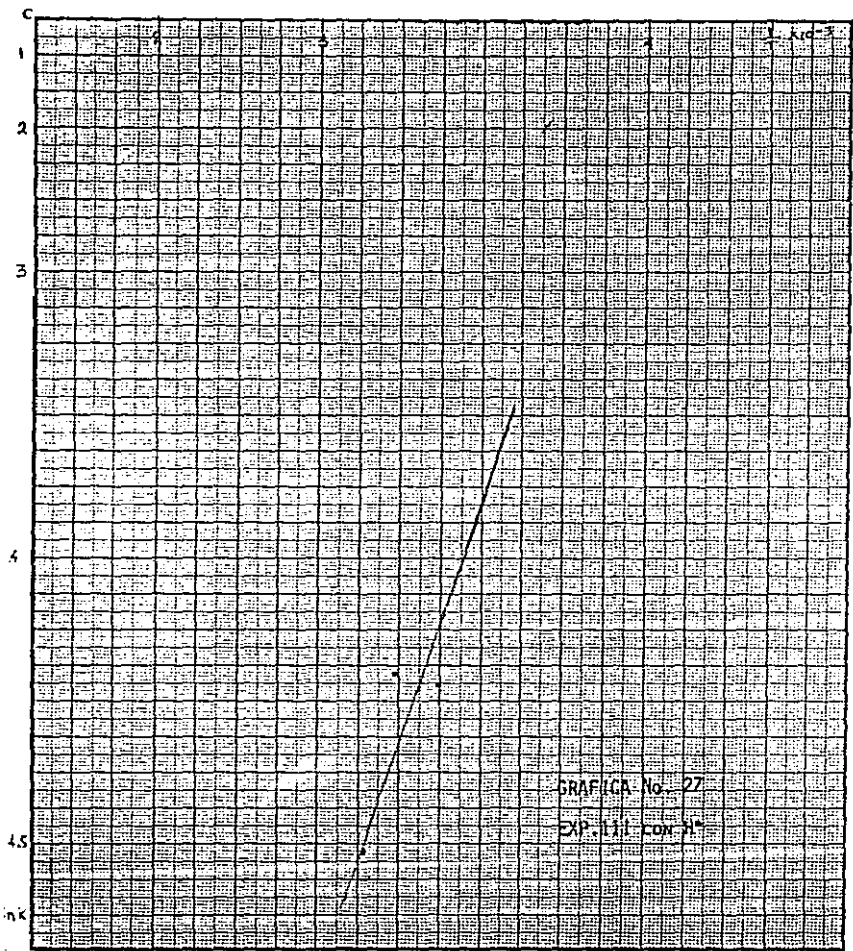
los valores tomados por  $k$  están listados abajo:

	T (25°C)	T (35°C)	T (45°C)
I $k \left(\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right)^{-0.47}$	0.0442	0.068	0.0912
II $k \left(\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right)^{-0.47}$	0.0145	0.015	0.0109

La energía de activación y constante de Arrhenius obtenidas de las gráficas (26,27) son las siguientes:

	$E_a$ (Kcal/mol)	$A \left(\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right)^{-0.47} \text{s}^{-1}$
I	6.79	4582.5
III	-2.578	$1.93 \times 10^{-4}$





GRAFICA No. 27

EXP. 111 Cox 11"



Tomando en cuenta que la constante de Henry está sobrevaluada y que su valor puede diferir grandemente del valor real, la información que se desprende de los resultados anteriores es que, en el experimento I, hay posiblemente un efecto combinado de transferencia de masa y la velocidad de reacción, en el inicio de la misma, ya que el valor de energía de activación no es tan bajo como para poder considerar que el paso determinante de la reacción hubiera sido la transferencia únicamente.

Para el experimento III es difícil explicar este tipo de valor, es evidente que el paso determinante de la reacción no fue la oxidación, es posible que efectos de transferencia de masa estén involucrados.

Todo lo anterior está de acuerdo con lo siguiente: a una concentración mayor de catalizador (exp III) la velocidad inicial aumentó siendo el paso determinante la difusión de oxígeno, mientras que donde se empleó menor concentración de catalizador (exp I), la reacción fue ligeramente más lenta, presentándose los dos pasos determinantes.

De lo anterior se deduce que el factor agitación es un factor determinante para estudiar la reacción en estas mismas condiciones para obtener la cinética. Aparecen en la literatura<sup>(32)</sup> procesos de oxidación en fase líquida donde se han investigado varios aspectos de diseño de reactores sobre la influencia del fenómeno de transferencia de masa en la selectividad de la reacción.

Una vez habiendo discutido los efectos al inicio de la reacción cabe mencionar los efectos a un tiempo  $t$  de los diferentes reactivos en la velocidad de reacción de una manera cualitativa, pues no se tienen los datos suficientes, para hacer un análisis cuantitativo.

Para poder visualizar los efectos de los diferentes reactivos se muestran las gráficas (28,29) de morfolina contra presión inicial de oxígeno de 10.21 y 5.10 atm manteniendo al catalizador constante. Asimismo se presentan gráficas (30,31) de catalizador contra presión inicial de oxígeno de 10.21 y 5.10 atm manteniendo la morfolina constante.

El efecto del oxígeno es el mismo a un tiempo  $t$ , que al inicio de la reacción, la velocidad de reacción aumenta conforme aumenta la concentración de oxígeno.

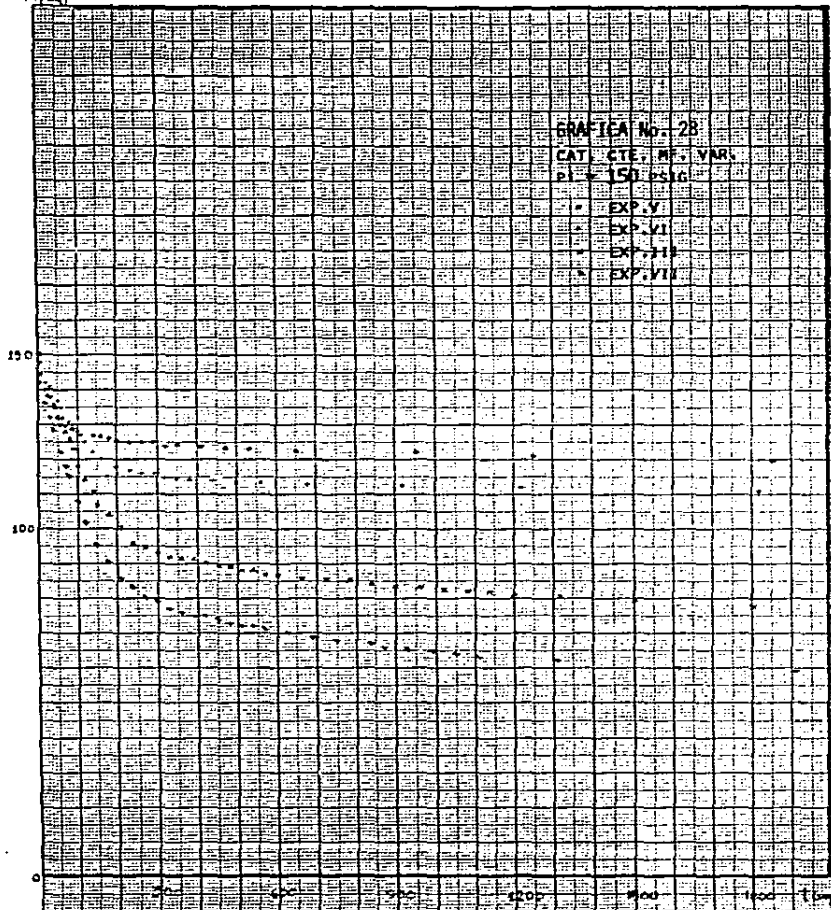
El efecto de la morfolina a un tiempo  $t$ , es definitivamente más notorio que al inicio de la reacción y puede observarse en las gráficas correspondientes que a mayor concentración de morfolina la velocidad aumenta durante el transcurso del tiempo.

El efecto del catalizador es también más notorio a un tiempo  $t$  y a una presión inicial de 10.21 atm que a un tiempo cero y una presión inicial de 5.1 atm, al aumentar la concentración, aumenta la velocidad de reacción, pero no tan notablemente como la morfolina. A una presión inicial de 5.10 atm el comportamiento del catalizador varía en una forma no proporcional a su concentración.

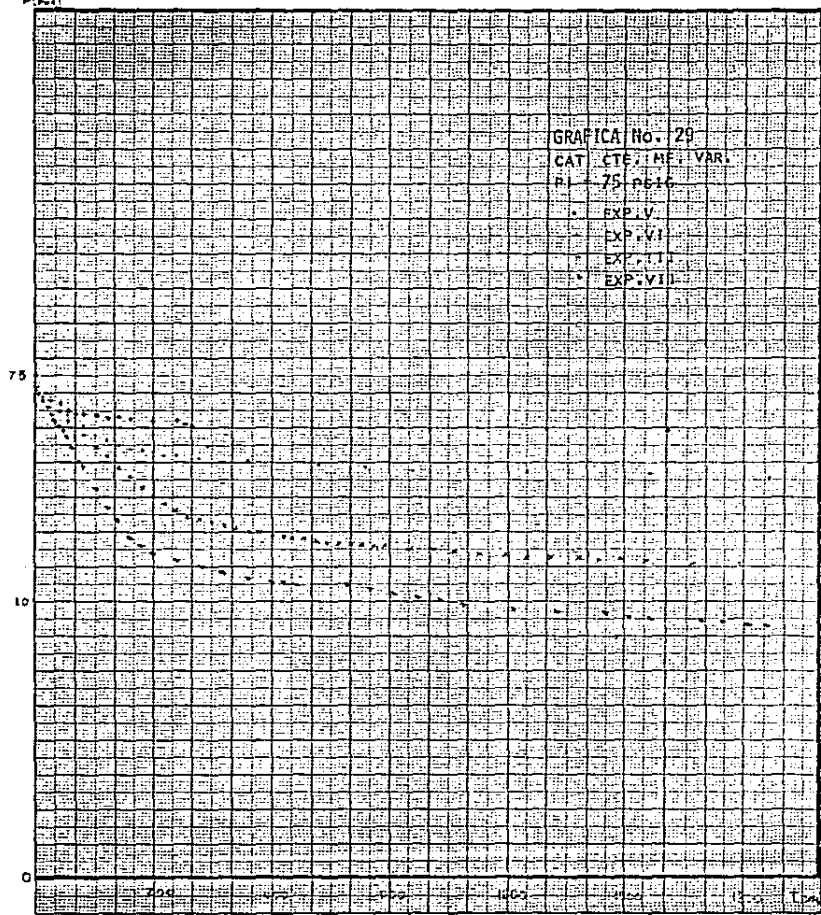
El efecto de la temperatura a un tiempo  $t$  para el experimento I, es aumentar la velocidad de reacción conforme aumenta la temperatura de una manera más o menos notable y no así para el experimento III, en donde apenas se percibe aumento de velocidad a 35°C, indicando de esta manera el proceso de difusión involucrado.

Existe una relación molar óptima de reactivos, de las concentraciones empleadas, para una mayor conversión de metanol a formal

P(20)



P. 001



GRAFICA No. 29

CAT. CTE. IMF. VAR.

PI - 75 - P616

• EXP. V

• EXP. VI

• EXP. VII

• EXP. VIII

75

10

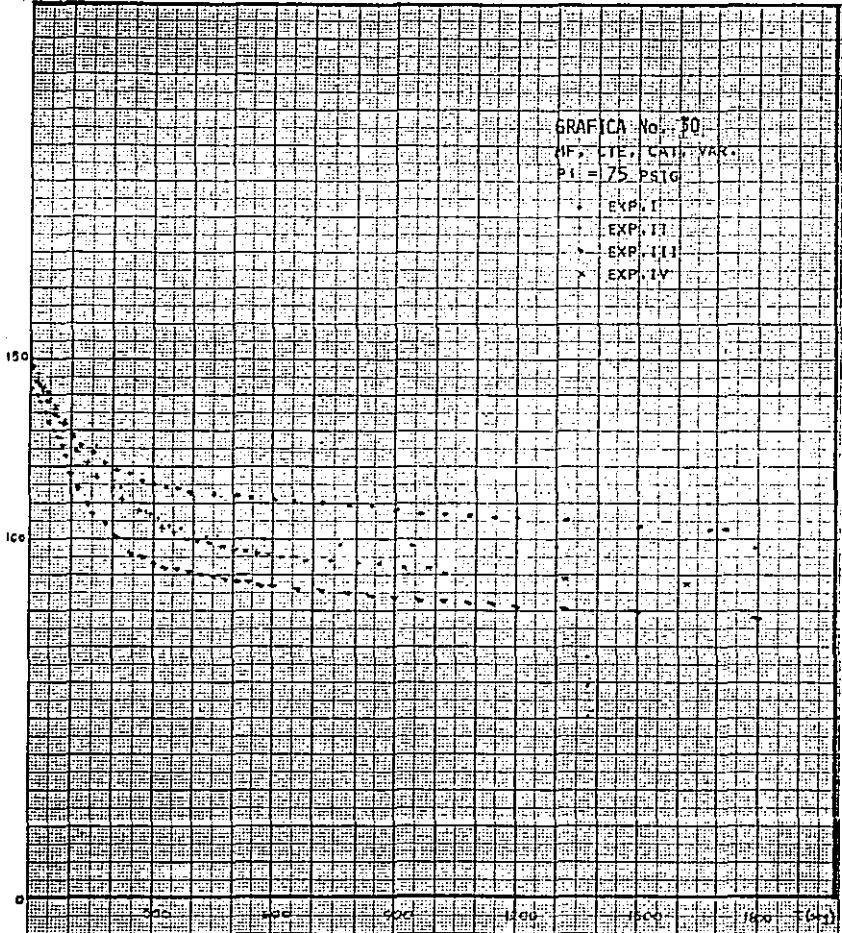
0

704

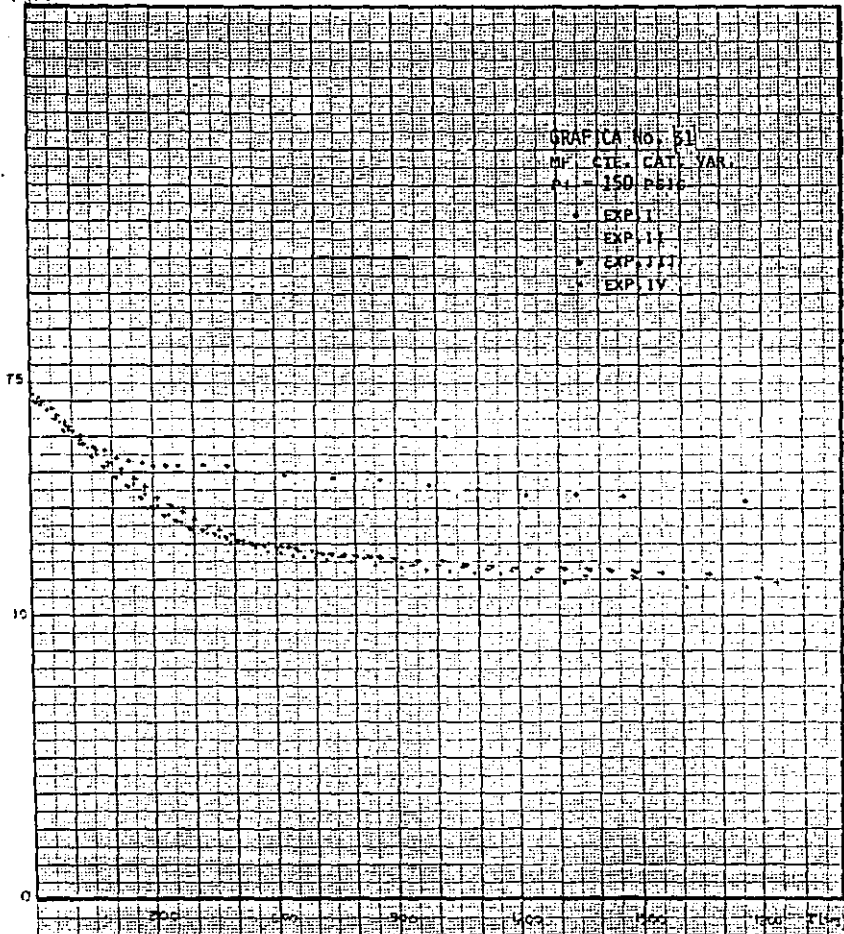
705

706

P (psia)



P/2041



dehido, basada en datos de velocidad inicial, comparada con las tendencias cualitativas (mayor consumo de oxígeno) a un tiempo  $t$  y la cantidad de productos formados. Esta relación es:

MeOH	———	21.5 M
Morfolina	———	2.26 M
Catalizador	———	0.065 M
Oxígeno	———	0.418 M (medida en la fase gaseosa).

Habiendo analizado los diferentes efectos observados sobre la reacción de oxidación del metanol, se consideró de interés introducirse en el estudio del mecanismo de la reacción.

### III.2 Caracterización de los productos de la oxidación.

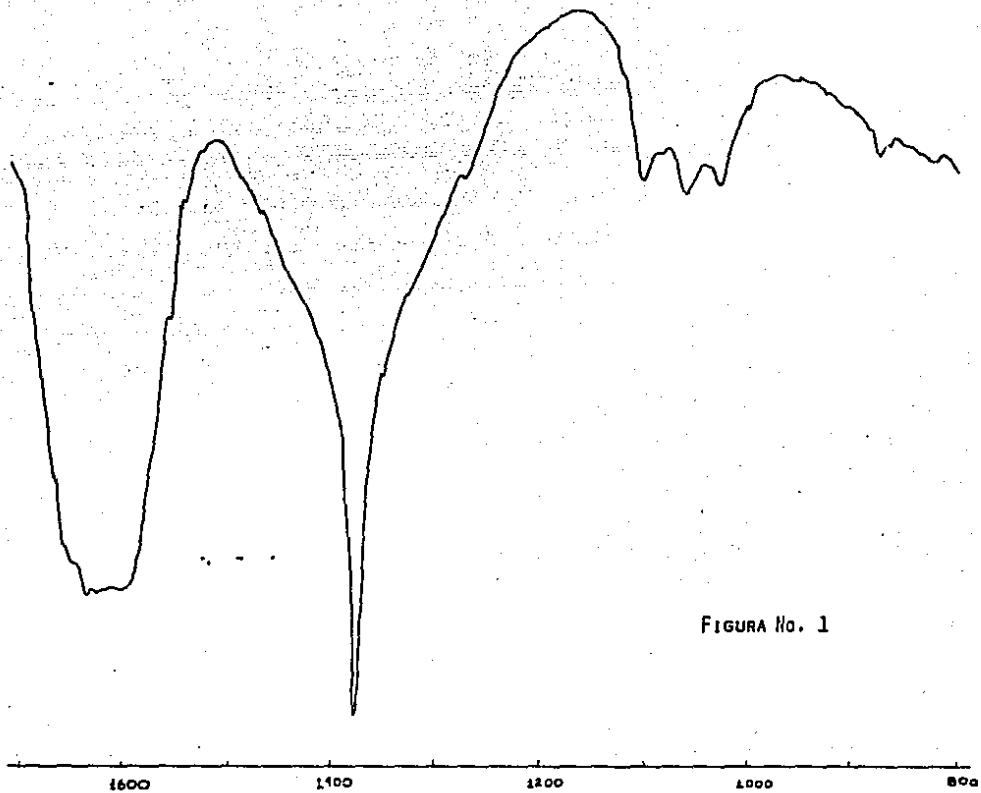
Los productos formados por nitrato de cobre y morfolina en metanol para los diferentes experimentos, tabla (III) fueron de dos tipos, los solubles y los insolubles; a la solución formada por metanol, morfolina y nitrato de cobre se le sometía a una presión de oxígeno y se efectuaba la reacción de oxidación. Una primera cuestión a resolver fue el averiguar si se trataba de una catálisis homogénea o heterogénea. Se pudo observar que al aumentar la cantidad de morfolina el producto sólido disminuía hasta solubilizarse completamente y esto trajo como consecuencia aumento en la velocidad inicial de la reacción; esto implica que la reacción es en fase homogénea y que el producto inicialmente sólido es el activo.

Esto está de acuerdo con estudios realizados en reacciones similares (33).

De los productos de la reacción de oxidación, efectuada en el reactor, se aisló por centrifugación un sólido verde (VIII) que fue lavado con metanol por cuatro horas aproximadamente y secado. El análisis elemental de este compuesto concuerda con la siguiente fórmula:  $[\text{Cu}_4(\text{MeO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{O}_2)]$  (ver parte experimental).

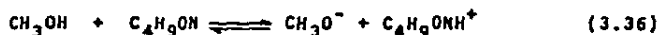
En el espectro de infrarojo (figura 1) de este compuesto aparece una banda débil a  $870 \text{ cm}^{-1}$  característica de la vibración de elongación de O-O (34,35). No se cuenta con suficiente información química para poder asegurar si está coordinado o no. Se supone que está coordinado, ya que ocluido como gas en este compuesto, el espectro de infrarojo mostraría una banda fuerte en  $1555 \text{ cm}^{-1}$  que no aparece. La banda característica para nitrato aparece en  $1380 \text{ cm}^{-1}$  fuerte y en  $810 \text{ cm}^{-1}$  (d), por comparación con el ejemplo del níquel (36) por ser el más parecido en masa y con el espectro de nitrato de cobre trihidratado. Aunque la banda de nitrato en  $1380 \text{ cm}^{-1}$  está referida en la literatura (37) para un ion nitrato, hay compuestos caracterizados de cobre con nitratos coordinados cuyos espectros de infrarojo muestran una banda en  $1390 \text{ cm}^{-1}$  (38). Esta diferencia de  $10 \text{ cm}^{-1}$  es muy baja para poder asignar exactamente el tipo de enlace de nitrato hacia cobre. Hay pocos datos para cobre, pero el hecho de la banda angosta en  $1380 \text{ cm}^{-1}$ , sugiere coordinación al cobre y se propone monodentado por falta de datos en la literatura para asegurar si es mono o bidentado. Las bandas características para el metóxido, fueron deducidas por comparación del espectro de infrarojo del metóxido de sodio preparado en el laboratorio y con un compuesto preparado a





partir de nitrato de cobre y metóxido de sodio en solución metanólica. La banda más característica se presenta en este compuesto a  $1630\text{ cm}^{-1}$  (en el metóxido de sodio a  $1660\text{ cm}^{-1}$ ). Es difícil observar las bandas debidas a la vibración metal oxígeno correspondientes a los metóxidos (39) debido a que el aparato de infrarojo empleado tiene poca resolución en esta región.

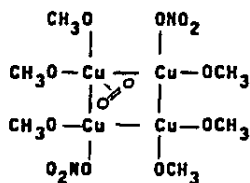
Una evidencia para apoyar la formación de grupos metóxidos en el seno de la reacción se obtuvo, mediante en siguiente experimento: se determinó la conductividad eléctrica molar de una cantidad conocida de metanol, posteriormente se agregó morfolina en cantidades pequeñas y conocidas (ver apéndice V) y se continuó midiendo la conductividad, observándose que ésta aumentaba con la concentración de morfolina, lo que indica que se lleva a cabo la siguiente reacción:



El momento magnético para el compuesto VIII es de 2.7 MB correspondiente a dos electrones desapareados lo que concuerda para un complejo diamagnético con enlace cobre-cobre, con una molécula de oxígeno.

Debido a que el compuesto es insoluble en la mayoría de los disolventes comunes no se le pudo determinar su conductividad.

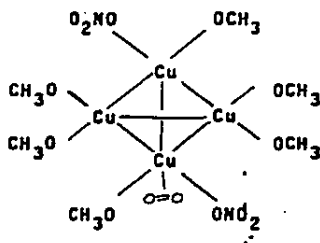
De los datos anteriores se puede pensar en dos tipos de estructuras: I y II.



I

con los isómeros geométricos y de posición, posibles de la misma, conservando al oxígeno en posición *cis* con respecto al metóxido.

Otra estructura probable es la siguiente:



II

La idea de la estructura (II) se basó en un estudio cristalográfico de un compuesto de cobre (40), pero debido a que el difractograma de rayos X de este compuesto mostró que el complejo es amorfo

fo, se deshechó la posibilidad de la estructura II.

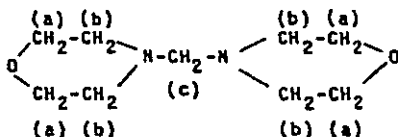
Se requiere de un estudio más profundo para poder caracterizar perfectamente a este compuesto.

No es difícil pensar en un compuesto con oxígeno coordinado, ya que el catalizador se puede considerar como un acarreador de oxígeno, que por definición son compuestos los cuales se combinan reversiblemente con el oxígeno y así no efectúan una reducción del mismo (41).

Todos los iones metálicos que se combinan con el oxígeno molecular son aquéllos que existen en más de un estado de oxidación. Las formas oxigenadas de la mayoría de los acarreadores de dióxígeno sintéticos parecen ser complejos polinucleares en los cuales dos átomos de ion metálico están coordinados por una molécula de oxígeno.

A la solución remanente se le evaporaron el metanol y el agua, quedando una solución verde a la cual se le dejó decantar. Se extrajo de la parte superior con una jeringa un producto líquido transparente.

El espectro de  $\text{rnm } ^1\text{H}$ , mostró que se trata de N-N'-dimorfolinmetano. Se observan tres señales, un triplete a 2.45  $\delta$ , un singulete a 2.85  $\delta$  y otro triplete a 3.6  $\delta$ . Con una integración de 8:2:8 respectivamente, que son asignadas de la siguiente manera:



$$a = 3.6 \delta.$$

$$b = 2.45 \delta.$$

$$c = 2.85 \delta.$$

(ver figura 2).

Por cromatografía de gases se identificó como N-N'-dimorfolinmetano (por preparación previa del mismo, con formaldehído y morfolina). Para poder identificar todos los productos a la vez, exceptuando el catalizador, se usaron dos tipos de columnas una de Porepaq N para separar metanol, formaldehído y morfolina y otra de 3% OV-101 Chromosorb WHP para separar morfolina y N-N'-dimorfolinmetano, de esta manera se hacen dos inyecciones de la misma muestra al cromatógrafo de gases y por medio de un estándar interno (morfolina) se relacionan las áreas de los picos. Debido a la cantidad de muestras no se pudieron hacer todas las determinaciones, pero se menciona para un estudio posterior.

Es espectro de infrarojo de este compuesto muestra bandas características para morfolina a  $1110 \text{ cm}^{-1}$  (m),  $1300 \text{ cm}^{-1}$  (m), etc. desapareciendo las de las vibraciones N-H como se esperaba.

Se aisló por filtración y posteriormente por cristalización con acetona un sólido blanco (IV). El análisis elemental de este compuesto concuerda para la siguiente fórmula:  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NO}(\text{NO}_3)$ .

En el espectro de infrarojo de este compuesto aparecen las bandas características para nitrato  $1370 \text{ cm}^{-1}$  (f),  $810 \text{ cm}^{-1}$ . Las bandas para morfolina a  $1110 \text{ cm}^{-1}$  (m),  $1300 \text{ cm}^{-1}$  (m),  $3420 \text{ cm}^{-1}$  (d) y  $3280 \text{ cm}^{-1}$  (d), principalmente. (ver la figura 3).

El espectro de  $\text{rnm } ^1\text{H}$ , mostró bandas de morfolina desplazadas.

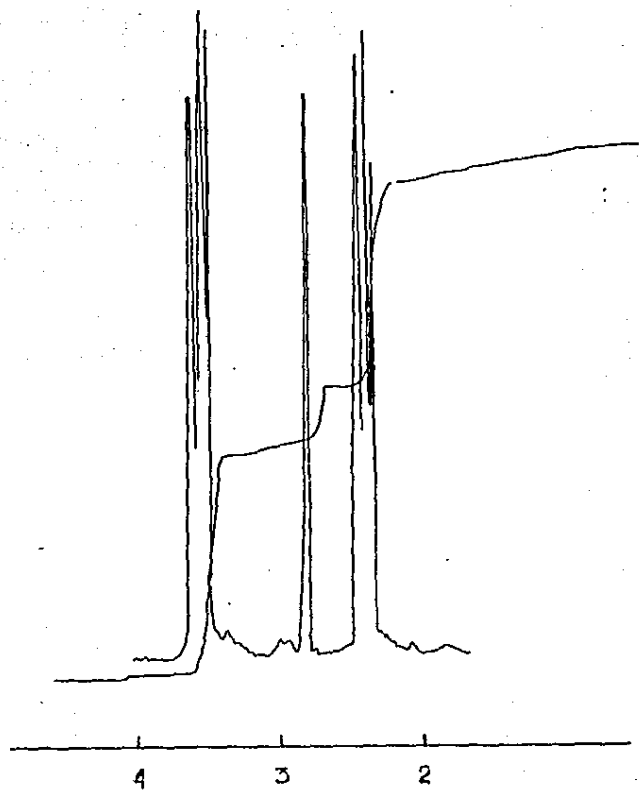


FIGURA No. 2

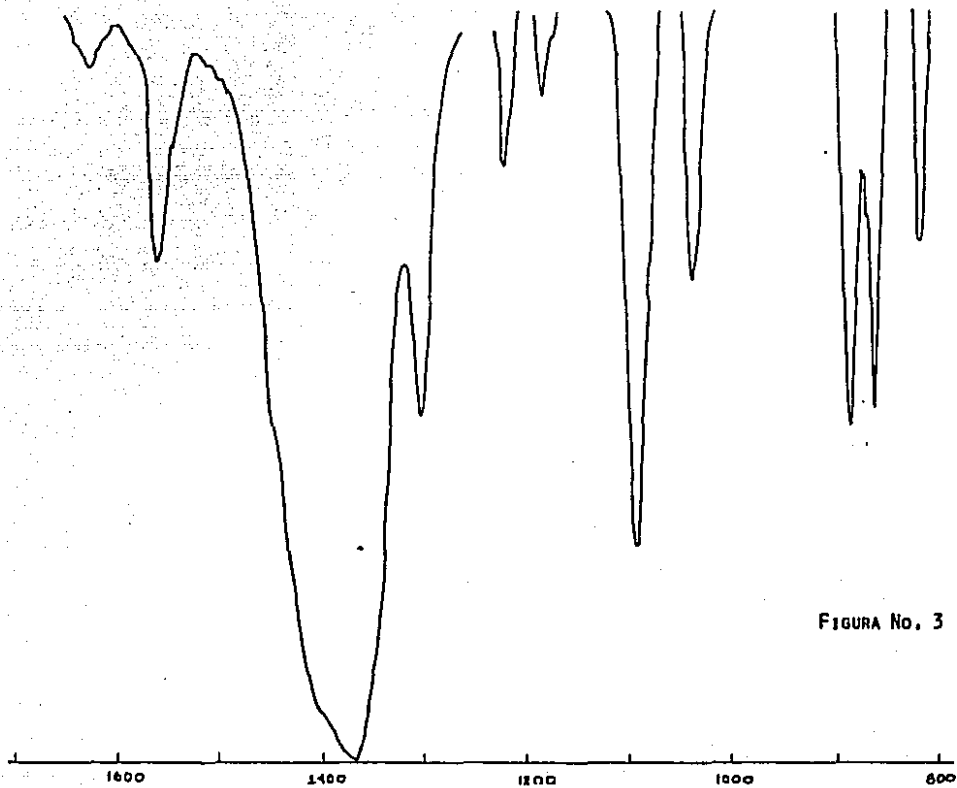
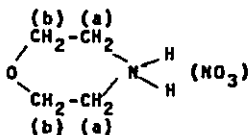


FIGURA No. 3

Se observan dos triplettes uno a  $3.4\delta$  y otro a  $4.10\delta$ .



$$a = 3.4\delta$$

$$b = 4.10\delta$$

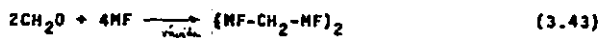
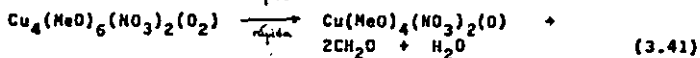
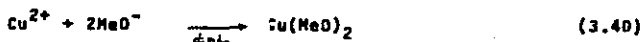
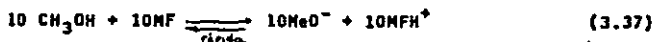
Todo lo anterior da evidencia de que se trata de la sal nitrato de morfolinio, lo que comprueba la formación de metóxidos y de iones morfolinio que son estabilizados por iones nitrato.

A la solución verde sobrante se le trató de precipitar el complejo en solución con el fin de identificarlo, pero todos los intentos fueron fallidos, suponiendo de que se trata del complejo con metóxidos en solución.

Los espectros de infrarojo de la solución final corridos en celdas de bromuro de plata, fueron demasiado complejos como para poder extraer una información concreta, sin embargo se observó la presencia de carbonilos y una gran cantidad de bandas debidas a vibraciones C-H.

En base a la identificación de los productos de reacción, se plantea el mecanismo por el cual actúan, complejo de cobre, metanol, morfolina y oxígeno y es el siguiente:





donde MF representa a morfolina.

Se calculó el valor de la constante de equilibrio de la reacción (3.42) por un método aproximado<sup>(42)</sup> tomando un valor de  $7.11 \times 10^6$ .

De las observaciones experimentales, se puede considerar que las reacciones (3.37), (3.38), (3.39) y (3.40) son rápidas. Se realizan antes de que el sistema se someta a alta presión de oxígeno. Se puede pensar en que probablemente la reacción (3.42) sea la lenta y por lo tanto aquella que determina la expresión de velocidad de reacción.

La transferencia de electrones en la reacción (3.41) puede ser en uno o dos pasos. Bajo las condiciones en que se estudió la cinética, no se puede discernir entre cual de los dos mecanismos es el aplicable a este caso. Sólo se puede observar que en ausencia de

oxígeno el cobre se reduce, indicando que hay un proceso de transferencia de electrones hacia el cobre.

Se han propuesto mecanismos para reacciones similares en donde se producen especies peroxo.

Se ha observado que la reducción de oxígeno a peróxido de hidrógeno (43) puede tomar lugar en uno o dos pasos via reducciones por uno o dos electrones. Se verá que la naturaleza del reductor y algunas veces de las condiciones de la reacción, pueden determinar cual de los dos tipos de reacción mecanística se aplique en cada caso. En las reacciones catalizadas por iones metálicos, un complejo metal-sustrato-oxígeno es frecuentemente formado, seguido por transferencia de uno o dos electrones del ion metálico al oxígeno.

Se han propuesto mecanismos probables para procesos de transferencia de dos electrones que no involucran especies intermedias de radicales libres.

Se trataron de desarrollar varias expresiones de velocidad de reacción para el mecanismo propuesto, pero la reacción es demasiado complicada y no pudo llegar a obtenerse una expresión más o menos sencilla que concordara con la obtenida experimentalmente para apoyar el mecanismo propuesto.

Las reacciones homogéneas son inherentemente más fáciles de estudiar en detalle que las heterogéneas y de alguna manera los estudios realizados en fase homogénea se espera que aclaren el mecanismo de las reacciones heterogéneas. Los catalizadores homogéneos (compuestos de coordinación), tienen la ventaja de ser completamente reproducibles, puesto que tienen estructura y estequiometría de-

finidas. Además, se puede controlar la reactividad cambiando los ligantes del metal, el estado de oxidación del metal o incluso el metal; cuando se lleguen a conocer los efectos de todos estos factores, se podrán proyectar sistemas catalíticos para usos particulares. Gracias a estos estudios, se podrán producir catalizadores solubles más eficientes y en particular más selectivos que los de los sistemas heterogéneos que se utilizan en la actualidad (44).

La razón fundamental de la síntesis de los compuestos fue que la patente<sup>(4)</sup> menciona que la reacción de oxidación de metanol se lleva a cabo con los compuestos sintetizados previamente.

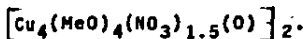
Se sintetizó inicialmente un compuesto (II) que corresponde a un complejo de cobre y morfina como ligante. Se probó en la reacción para la oxidación pero la reacción fracasó; esto indica que el tipo de ligantes en el cobre es muy importante para que la reacción de oxidación se efectúe y que el compuesto de coordinación activo no tiene esta estructura.

### III.3 Discusión de los diferentes compuestos sintetizados.

#### III.3.1 Reacción en metanol.

##### III.3.1.1 Relación molar 1:2.5.

Esta reacción en donde se mezclaron nitrato de cobre trihidratado y morfina en metanol dio tres productos diferentes (ver parte experimental). Para el compuesto azul-verde (III) los análisis elementales concuerdan para la fórmula siguiente:



Debido a que el compuesto es insoluble en la mayoría de los di

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

79

solventes comunes no se pudo determinar su conductividad.

El espectro de infrarojo (figura 4) de este compuesto muestra bandas características para nitrato en  $1380\text{ cm}^{-1}(f)$ ,  $810\text{ cm}^{-1}$ , el tipo de banda en  $1380\text{ cm}^{-1}$ , sugiere que haya una coordinación al cobre. Aunque, la banda de nitrato de  $1380\text{ cm}^{-1}$  está referida en la literatura (37) para un ion nitrato, hay compuestos de cobre caracterizados con nitratos coordinados cuyos espectros de infrarojo muestran una banda en  $1390\text{ cm}^{-1}$  (38). Esta diferencia de  $10\text{ cm}^{-1}$  es muy baja como para poder asignar exactamente el tipo de enlace de nitrato con cobre.

La banda que aparece en  $870\text{ cm}^{-1}$  se puede asignar a la vibración O-O ( $\nu_2$ ). Se propone que esté coordinado, ya que oculto como gas presentaría una banda fuerte en  $1555\text{ cm}^{-1}$  que no aparece. Una banda en  $1630\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a metóxido por comparación del espectro de metóxido de sodio que aparece en  $1660\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas características de enlace metal oxígeno se observan en  $440$  y  $510\text{ cm}^{-1}$ , pero no son muy confiables debido a la poca resolución del aparato en esta región.

De la información anterior se propone una estructura similar a la del compuesto aislado en la oxidación, pero dimerica unidas por un puente de nitrato posiblemente. Necesariamente se requiere de un estudio posterior para tener mayor evidencia química de este compuesto.

El producto blanco (IV) es el mismo identificado en los productos de reacción como nitrato de morfollino.

Del producto café (V) sólo se tiene el espectro de infrarojo

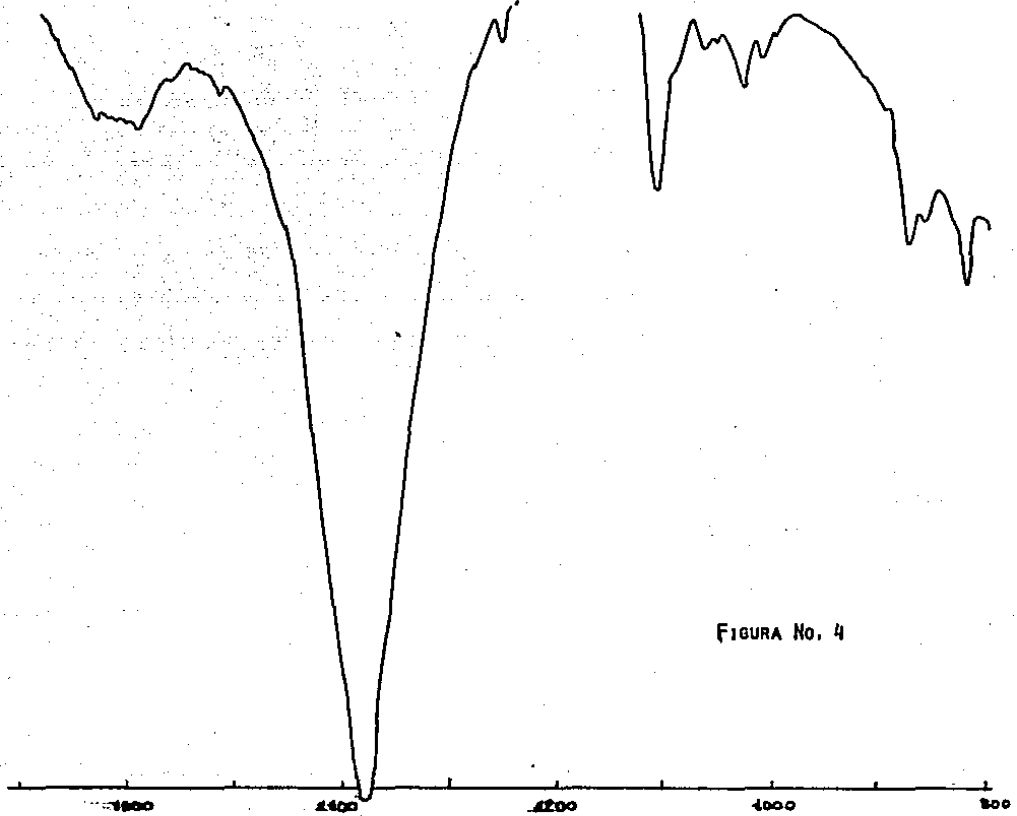


FIGURA No. 4

(figura 5) ya que se obtuvo en muy poca cantidad, en este aparecen las bandas de nitrato en  $1370\text{ cm}^{-1}(f)$  y  $820\text{ cm}^{-1}$ . Hay bandas de vibración N-H en la región de  $3330$  a  $3210\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a la morfolina indicando coordinación de la misma.

### III.3.2 Reacción en metanol.

#### III.3.2.1 Relación molar 1:23.

De la reacción en metanol donde se mezclaron nitrato de cobre trihidratado, y morfolina, se obtuvo una solución verde que al ser evaporada cristalizó un producto café-metálico (VI) que fue identificado como cobre metálico por medio de difracción de rayos X. A la solución remanente se le adicionó acetona con el fin de precipitar el nitrato de morfolinio, cristalizando un producto verde (VII). El análisis elemental de este compuesto concuerda con la fórmula mínima siguiente:  $(C_{12.81}H_{25.19}O_{16.76}N_{4.33})$ .

Es insoluble en la mayoría de los disolventes comunes por lo que no pudo determinarse su conductividad.

El espectro de infrarojo (figura 6) de este compuesto muestra bandas para nitrato muy ancha en la región de  $1350$  a  $1380\text{ cm}^{-1}$ ,  $810\text{ cm}^{-1}$ . Muestra una banda en  $870\text{ cm}^{-1}(m)$  y otra a  $880\text{ cm}^{-1}(d)$  debidas a morfolina y oxígeno posiblemente. Aparecen las bandas asignadas para metoxi coordinado a  $1630\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas correspondientes a las vibraciones N-H en la región de  $3400\text{ cm}^{-1}$  también, aparecen.

El espectro es muy similar al del nitrato de morfolinio y debido a que en esta reacción no se aisló, se piensa que este producto

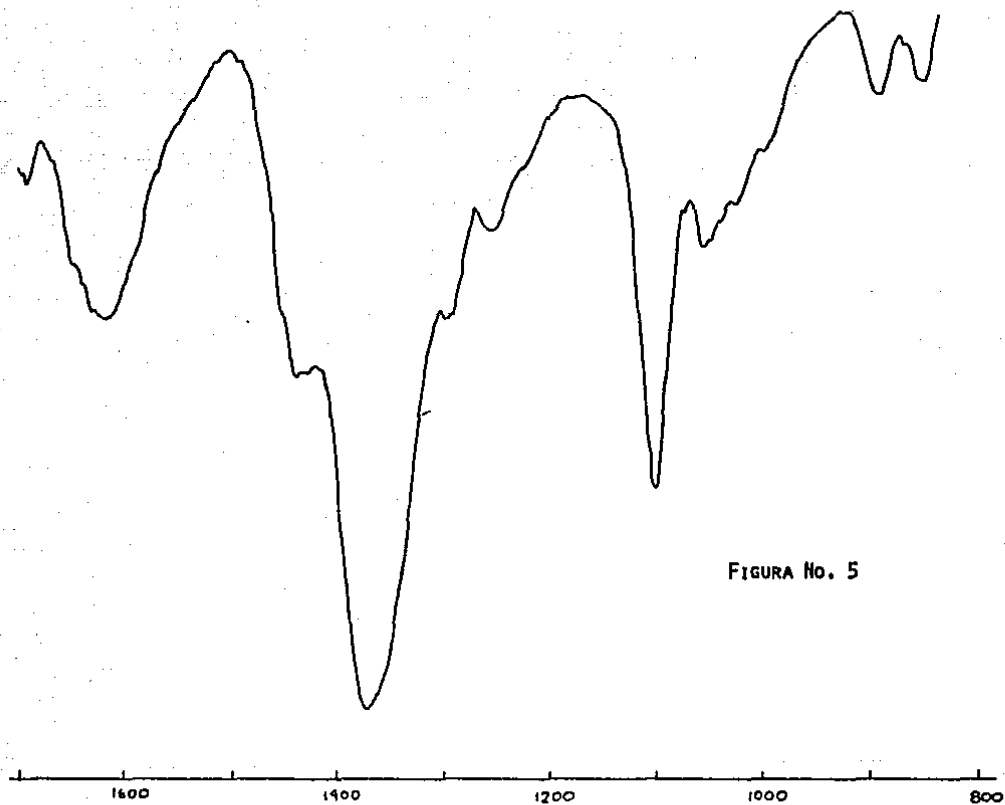


FIGURA No. 5

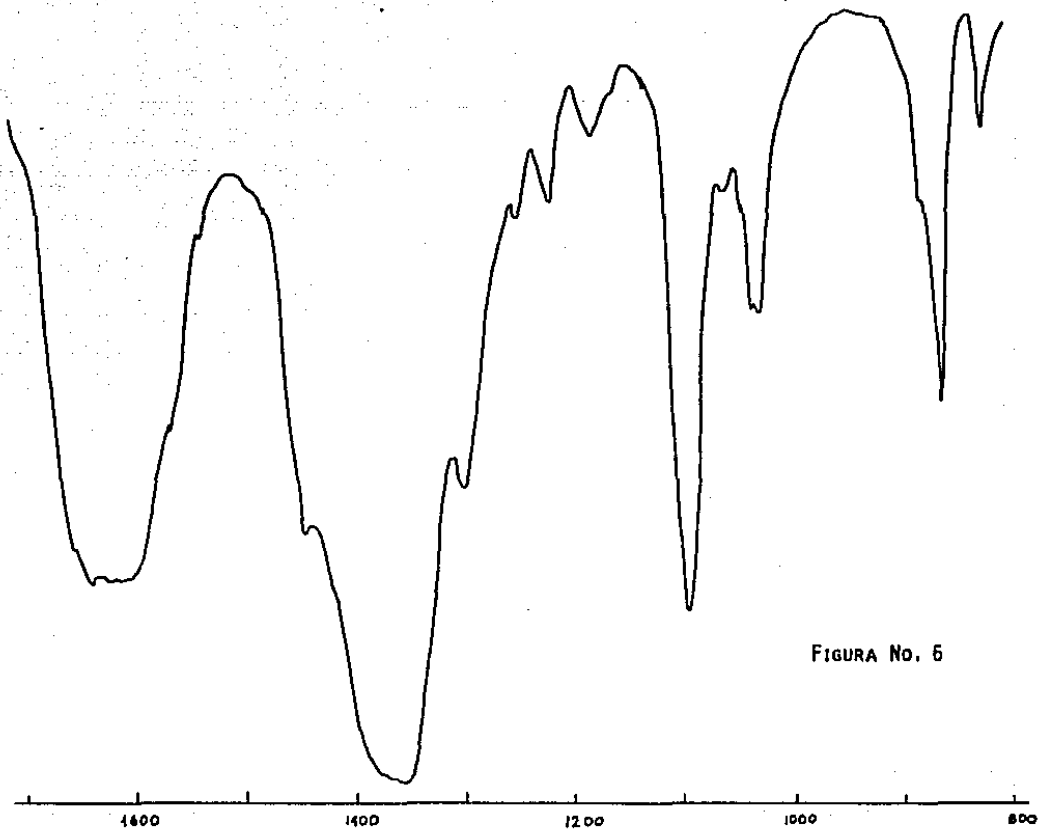


FIGURA No. 5



esté impurificado con el mismo.

### III.3.3 Reacción en etanol.

De esta reacción donde se mezclaron nitrato de cobre y morfina (relación molar 1:2.5) se obtuvieron dos productos (ver parte experimental). Un compuesto verde (I) cuyo análisis concuerda con la fórmula siguiente:  $[\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_2(\text{O})_3(\text{EtOH})_3] \cdot 5\text{EtOH}$ .

El momento magnético obtenido por el método de Gouy fue de 2.07 MB.

El producto es insoluble en la mayoría de los disolventes comunes por lo que no se pudo determinar su conductividad.

El espectro de infrarojo (figura 7) muestra bandas correspondientes a nitrato en  $1380 \text{ cm}^{-1}$ ,  $830 \text{ cm}^{-1}$ . La banda de  $860 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a la vibración O-O<sup>(31,35)</sup>. La banda a  $1110 \text{ cm}^{-1}$  (d) se debe posiblemente a etanol, pero no bandas asignables a etóxido. Esto concuerda con las medidas de conductividad (ver apéndice V).

La estructura propuesta para este compuesto es similar a aquella para el producto verde (VIII) aislado de la oxidación, con cuatro átomos de cobre unidos por enlace metálico entre sí, con moléculas de oxígeno coordinadas.

Al compuesto amarillo aislado de la solución anaranjada, (II) corresponde una fórmula mínima:  $[\text{Cu}(\text{HF})_3(\text{NO}_3)_2(2\text{MFHNO}_3)]$  que mostró un momento magnético de 1.76 MB.

Este compuesto disuelto en etanol se comporta como un electrolito 1:2 ( $\Lambda_{\infty} = 83.84 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ).

El espectro de infrarojo (figura 8) de este compuesto muestra

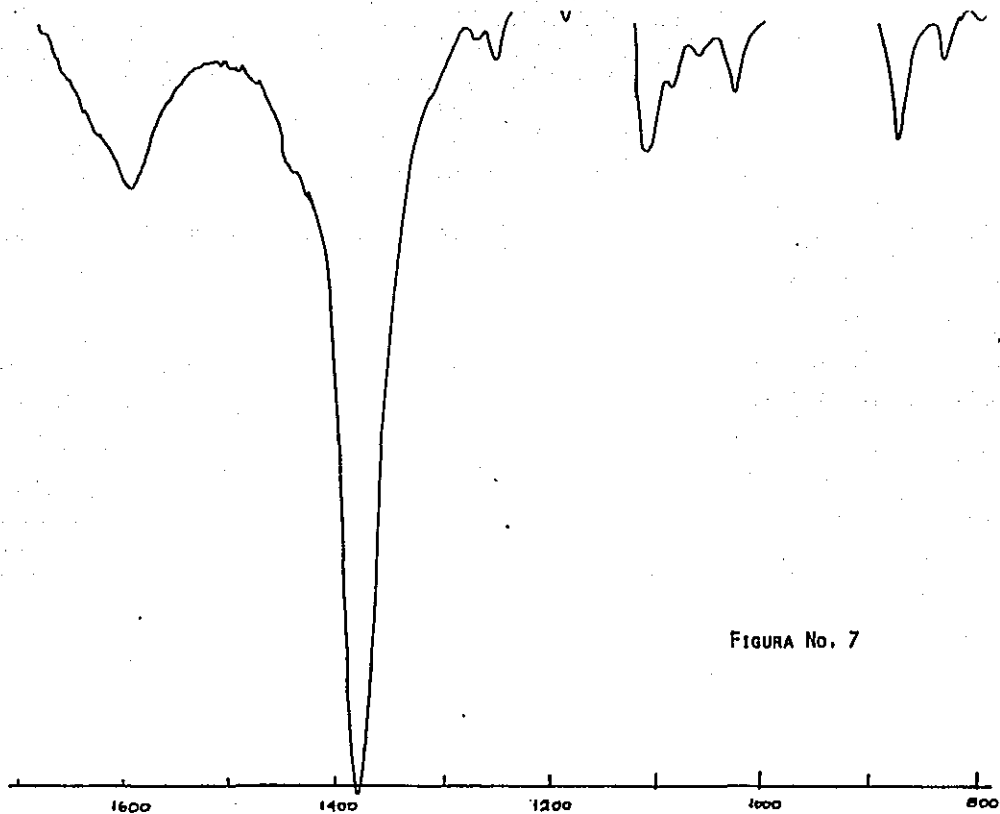


FIGURA No. 7

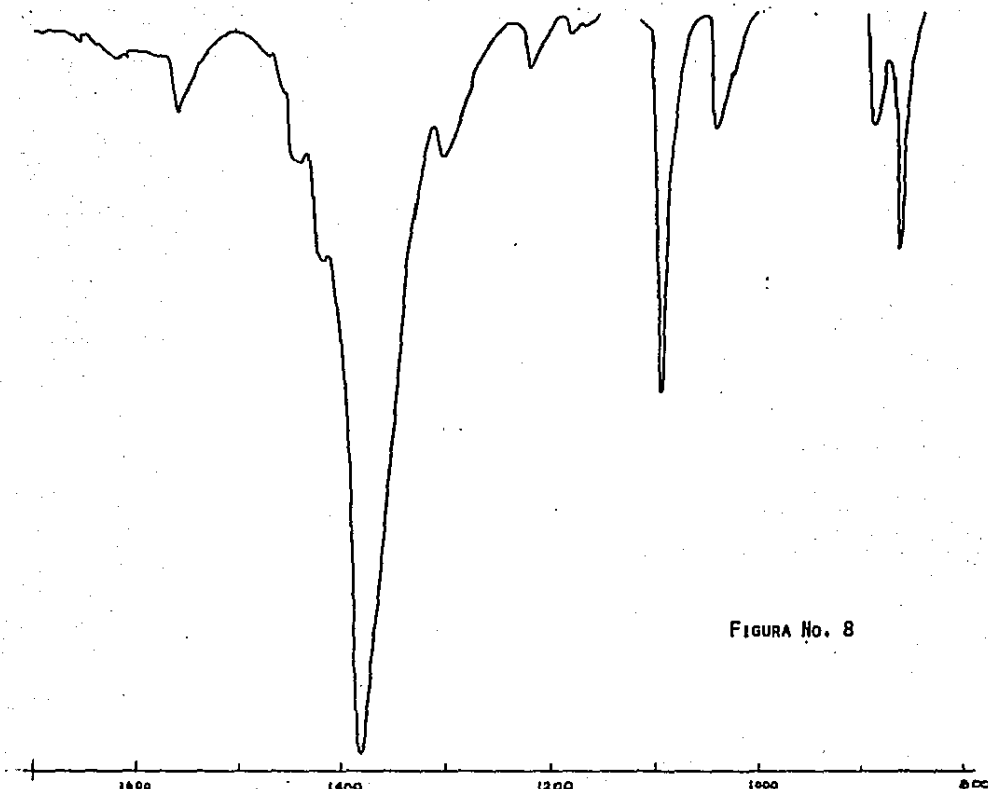


FIGURA No. 8

bandas para nitrato en  $1380\text{ cm}^{-1}$  y la de  $810\text{ cm}^{-1}$  la presenta recorrida a  $830\text{ cm}^{-1}$  (d). Las bandas correspondientes a morfolina aparecen en  $1100\text{ cm}^{-1}$ ,  $1300\text{ cm}^{-1}$ (d). Aparecen vibraciones asignadas a N-H en  $3330\text{-}3310\text{ cm}^{-1}$  sugiriendo coordinación de la misma.

CAPITULO IV  
CONCLUSIONES

1.- Se comprobó que la concentración de oxígeno en la fase líquida es la que tiene mayor influencia en la velocidad de reacción. A mayor concentración de oxígeno, mayor es la velocidad de oxidación al inicio de la reacción.

2.- Se encontró que a mayor concentración de morfolina, la velocidad inicial es mayor.

3.- Al inicio de la reacción, la acción del nitrato de cobre es prácticamente nula.

4.- Se encontraron dos tipos de efectos al inicio de la reacción para diferentes presiones iniciales de oxígeno, para morfolina y nitrato de cobre y estos se ven reflejados en los siguientes órdenes de reacción:

	Orden de Morfolina	Orden de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
$P_1 = 10.21 \text{ atm}$	0.64	0.19
$P_1 = 5.10 \text{ atm}$	0.18	0.0

5.- En las condiciones en que se trabajó se encontró la siguiente expresión de velocidad inicial:

$$r_0 = k [\text{O}_2]^{1.6}$$

donde:

$$k = 7.912 \times 10^{-4} (\text{atm})^{-0.6}$$

6.- Se encontró que hay un mayor consumo de oxígeno cuando hay mayor concentración de morfolina y es más notorio en el transcurso de la reacción, puesto que la velocidad de reacción no disminuye

tan rápido.

7.- El efecto del nitrato de cobre es mas notorio después del inicio de la reacción.

8.- El efecto de transferencia de masa está presente y es más notorio cuanto más rápida es la reacción química, por esto es importante para la realización de cinéticas de oxidación futuras, aumentar la velocidad de difusión de oxígeno a la fase líquida, aumentando la velocidad de agitación.

9.- Se encontró un efecto de dualidad de la morfolina. Primeramente, producir las especies activas ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) y en segundo término solubilizar al complejo que se forma, aumentando así la fase activa en el sistema homogéneo.

10.- Se concluye que para mejorar el proceso se utilice una amina terciaria con propiedades ácido-base similares a las de la morfolina, o sea que actúe como productora de los grupos metóxidos, pero que no tenga la capacidad de continuar reaccionando con el formaldehído.

11.- Por lo anterior se recomienda el uso de una solución reguladora.

12.- Para un estudio subsiguiente de la oxidación de metanol, debe aumentarse la cantidad de experimentos, ya que con los obtenidos no se puede asegurar, si algún punto obtenido fuera de la tendencia general es en sí una "tendencia" o es un error experimental.

13.- Se observó que un compuesto sintetizado previamente, no realizó la oxidación de metanol, esta observación está en contra de lo que la patente menciona.

14.- La caracterización del compuesto de coordinación por el cual se efectúa la reacción de oxidación, permitió postular un mecanismo que explica la oxidación de metanol.

15.- Se sintetizaron varios compuestos de coordinación en meta nol y etanol con condiciones de reacción diferentes y se trataron de caracterizar. De los diferentes productos formados se pudiera concluir que los compuestos análogos ( de diferentes disolventes) son los que realizan la reacción de oxidación en diferentes alcoholes.

## APENDICE I

## REACTIVOS Y EQUIPO

## A) Reactivos.

Todos los reactivos que se emplearon fueron grado "reactivo analítico". El oxígeno suministrado por AGA fue grado "A".

## B) Equipo de reacción.

1.- Se usó un reactor de acero inoxidable con agitación (600 rpm), fabricado por Parr, modelo 4501, con capacidad de 2000 ml, con control de temperatura manual. Se le colocó un manómetro de tipo Bourdon marca Metron de 1-150 psig y subdivisiones de 2/10.

2.- Se usó un baño de temperatura constante marca Colora.

3.- Un termopar de hierro y constantan acoplado a un termómetro digital Philips tipo 8531.

4.- Un cronómetro marca Badenia de un minuto y subdivisiones de 1/10 de segundo.



APENDICE II  
RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL CAPITULO III

De las curvas obtenidas al graficar la presión de oxígeno contra tiempo (1 a 14) se obtuvieron las siguientes velocidades de reacción:

A una presión inicial de 150 psig (10.21 atm).

TABLA (IV)

No de exp	P (psig)	r $\frac{\text{psig}}{\text{s}}$
I	145	0.33
	135	0.17
	125	0.10
	115	0.05
II	145	0.208
	135	0.238
	125	0.143
	115	0.125
	105	0.054
III	145	0.5
	135	0.33
	125	0.33
	115	0.20
	105	0.13
	95	0.068
	85	0.016
IV	145	0.25
	135	0.25

No de exp	P (psig)	r $\frac{\text{psig}}{\text{s}}$
	125	0.18
	115	0.13
	105	0.07
	95	0.02
V	145	0.5
	135	0.13
	125	0.05
VI	145	0.29
	135	0.18
	125	0.11
	115	0.04
VII	145	0.5
	135	0.5
	125	0.4
	115	0.25
	105	0.22
	95	0.20
	85	0.10
	75	0.045

A una presión inicial de 75 psig (5.10 atm).

VIII	70	0.17
	60	0.09
	52.5	0.04

No  
de exp

P (psig)

r psig  
s

IX

70  
60  
50  
40  
300.14  
0.14  
0.10  
0.08  
0.04

X

70  
60  
50  
40  
300.14  
0.13  
0.11  
0.08  
0.04

XI

70  
60  
50  
40  
32.50.14  
0.10  
0.10  
0.08  
0.04

XII

70  
600.11  
0.03

XIII

70  
60  
52.50.14  
0.09  
0.04

XIV

90  
60  
50  
40  
30  
200.25  
0.25  
0.20  
0.17  
0.09  
0.04

## APENDICE III

## CALCULO DE LA CONSTANTE DE HENRY

La expresión utilizada (17), para calcular la solubilidad de diferentes gases en líquidos no polares es la siguiente:

$$\frac{1}{X_2} = \frac{f_2^L \text{ puro}}{f_2^G} \exp \frac{\nu_2^L (\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1^2}{RT} \quad (1)$$

donde:

$\delta_1$  = parámetro de solubilidad del disolvente, en este caso, meta nol.

$\delta_2$  = parámetro de solubilidad del soluto, en este caso, oxígeno.

$\nu_2^L$  = al volumen molar "líquido" del soluto.

$\Phi_1$  = fracción volumétrica del disolvente aproximadamente 1.

$f_2^L \text{ puro}$  = fugacidad del oxígeno en fase líquida.

$f_2^G$  = fugacidad del oxígeno en fase gaseosa.

Como:

$$P = H X_{O_2} \quad (2)$$

$$f_2^G = \alpha_2 P_{O_2} \quad (3)$$

$$\alpha_2 = 1 \text{ (comportamiento ideal)}$$

$$f_2^G = P_{O_2} \quad (4)$$

$$(4) \rightarrow (2):$$

$$f_2^G = H X_{O_2} \quad (5)$$

por comparación de (5) y (1) se tiene:

$$f_2^G = X_{O_2} f_{2 \text{ puro}}^L \exp \frac{V_2^L (\sigma_1 - \sigma_2)^2 \Phi_1^2}{RT} \quad (6)$$

por lo tanto:

$$H = f_{2 \text{ puro}}^L \exp \frac{V_2^L (\sigma_1 - \sigma_2)^2 \Phi_1^2}{RT} \quad (7)$$

De todos los parámetros anteriores, sólo es desconocido el parámetro de solubilidad del metanol,  $\sigma_1$ . Como no hay datos experimentales para obtenerlo se usa un método aproximado basado en la definición propuesta inicialmente por Hildebrand (18,19,20) que es para disolventes no polares.

$$\sigma_i = \left( \frac{\Delta U_v}{V} \right)_i^{1/2} \quad (8)$$

por definición:

$$\Delta U_v = \Delta H_v - RT \quad (9)$$

(45)  
de tablas<sub>25°C</sub> :

$$\Delta H_v = 8.94 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \quad (10)$$

$$\Delta U_v = 8353.87 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \quad (11)$$

$$V_{\text{MeOH}} = 40.73 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad (12)$$

(11), (12)  $\rightarrow$  (8):

$$\delta_{\text{MeOH}} = 14.13 \left( \frac{\text{cal}}{\text{cm}^3} \right)^{1/2} \quad (13)$$

El valor de parámetro de solubilidad  $\delta_i$ , está sobreestimado debido a que no toma en cuenta la polaridad ni asociación del metanol.

La expresión (1) está dada para presión de una atmósfera. La corrección por presión (10.21 atm) es prácticamente nula, comprobándose un comportamiento ideal.

El término  $f_2^L$  puro fue obtenido de la correlación en una gráfica de estados correspondientes<sup>(17)</sup> y toma un valor de 273.9 atm.

Los diferentes parámetros para el oxígeno son los siguientes:

$$V_2^L (\text{cm}^3/\text{g-mol}) = 33$$

$$\delta_2 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} = 4.0$$

De esta manera la constante de Henry toma los siguientes valores a diferentes temperaturas:

	T (25°C)	T (35°C)	T (45°C)
H (atm)	83165.47	73019.45	60868.93
$H^{*1}$ ( $\frac{\text{atm}\cdot\text{l}}{\text{mol}}$ )	3601.8	3162.38	2636.15

<sup>1</sup> referida a la concentración molar usada en los experimentos.

## APENDICE IV

## CALCULO DE LOS ORDENES DE REACCION POR REGRESION MULTIPLE

Se propuso un comportamiento para la velocidad de reacción expresado de la manera siguiente:

$$r_o = k P_{O_2}^n [Morfolina]^p [Catalizador]^q$$

que puede ser escrita como:

$$\log r_o = \log k + n \log P_{O_2} + p \log [Morfolina] + q \log [Catalizador]$$

o como:

$$y = m + nx_1 + px_2 + qx_3$$

en donde:  $y = \log r_o$ ,  $m = \log k$ ,  $x_1 = \log P_{O_2}$ ,  $x_2 = \log [Morfolina]$   
 $y$   $x_3 = \log [Catalizador]$ .

Aplicando el método de mínimos cuadrados para obtener los coeficientes:

$$\sum_{i=1}^j \left( \frac{\partial}{\partial c} cx_i - y \right)^2 = 0$$

se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\sum y = am + n \sum x_1 + p \sum x_2 + q \sum x_3$$

donde  $a = j$



$$\sum x_1 y = m \sum x_1 + n \sum x_1^2 + p \sum x_2 x_1 + q \sum x_3 x_1$$

$$\sum x_2 y = m \sum x_2 + n \sum x_1 x_2 + p \sum x_2^2 + q \sum x_3 x_2$$

$$\sum x_3 y = m \sum x_3 + n \sum x_1 x_3 + p \sum x_2 x_3 + q \sum x_3^2$$

\* Todas las  $\sum$  van desde  $j = 1$  hasta  $j$ .

Las incógnitas son las constantes:  $m$ ,  $n$ ,  $p$  y  $q$ , que pueden encontrarse resolviendo el sistema de cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas, por el método de Cramer, pero debido a la cantidad de términos involucrados, se prefirió resolver la siguiente ecuación matricial:

$$\begin{bmatrix} a & \sum x_1 & \sum x_2 & \sum x_3 \\ \sum x_1 & \sum x_1^2 & \sum x_2 x_1 & \sum x_3 x_1 \\ \sum x_2 & \sum x_2 x_1 & \sum x_2^2 & \sum x_2 x_3 \\ \sum x_3 & \sum x_1 x_3 & \sum x_2 x_3 & \sum x_3^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m \\ n \\ p \\ q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum y \\ \sum x_1 y \\ \sum x_2 y \\ \sum x_3 y \end{bmatrix}$$

de la manera siguiente:

$$A^{-1} A V = A^{-1} R$$

por definición:

$$A^{-1} A = I$$

entonces:

$$Y = A^{-1} R$$

donde A representa la matriz de cuatro por cuatro,  $A^{-1}$  representa su inversa, Y es la matriz de uno por cuatro de las incógnitas y R es la matriz de uno por cuatro de los resultados.

La inversión de la matriz de datos se efectuó por medio de una calculadora programable TI modelo 59.

Los resultados experimentales fueron los siguientes:

$$\sum x_1 = 9.99$$

$$\sum x_2 = 1.28$$

$$\sum x_3 = -15.08$$

$$\sum x_1 x_2 = 1.14$$

$$\sum x_2 x_3 = -1.67$$

$$\sum x_3 x_1 = -12.59$$

$$\sum x_1^2 = 8.59$$

$$\sum x_2^2 = 0.69$$

$$\sum x_3^2 = 19.63$$

$$\sum y = -22.31$$

$$\sum x_1 y = -18.34$$

$$\sum x_2 y = -2.23$$

$$\sum x_3 y = 28.04$$

quedando una matriz del siguiente tipo:

$$\begin{bmatrix} 12.0 & 9.998 & 1.285 & -15.08 \\ 9.998 & 8.59 & 1.139 & -12.586 \\ 1.285 & 1.139 & 0.69 & -1.673 \\ -15.08 & -12.586 & -1.673 & 19.626 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m \\ n \\ p \\ q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -22.313 \\ -18.345 \\ -2.23 \\ 28.04 \end{bmatrix}$$

que al resolver se tiene:

$$m = -2.5713$$

$$n = 0.90$$

$$p = 0.18$$

$$q = 0.087$$

dado que  $m = \log k$ ;  $k = 2.683 \times 10^{-3}$ , se obtiene una expresión final del siguiente tipo:

$$r_o = 2.683 \times 10^{-3} [O_2]^{-.9} [\text{Morfolina}]^{.18} [\text{Catalizador}]^{-.087}$$

Las variables fueron calculadas a partir de los resultados experimentales listados en la tabla ( V ).

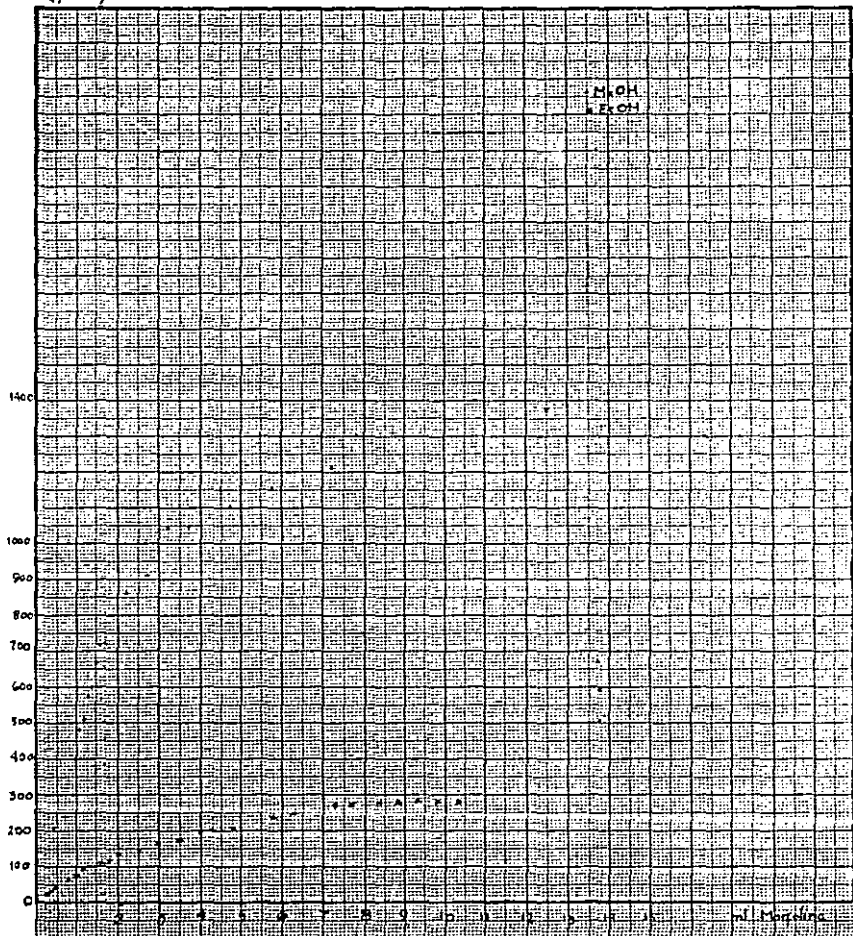
TABLA (V)

$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1^2$	$x_2^2$	$x_3^2$	$x_1x_2$	$x_2x_3$	$x_3x_1$	$y$	$x_1y$	$x_2y$	$x_3y$
1.009	0.179	-1.75	1.018	0.032	3.045	0.181	-0.31	-1.76	-1.77	-1.79	-0.32	-3.09
1.009	0.179	-1.27	1.018	0.032	1.608	0.181	-0.23	-1.28	-1.87	-1.89	-0.34	2.371
1.009	0.179	-0.97	1.018	0.032	0.935	0.181	-0.17	-0.98	-1.77	-1.79	-0.32	1.711
1.009	-.125	-1.19	1.018	0.016	1.409	-.125	-0.15	-1.20	-1.69	-1.70	0.211	2.003
1.009	0.354	-1.19	1.018	0.125	1.409	0.357	-0.42	-1.20	-1.39	-1.40	-0.49	1.647
0.708	0.179	-1.74	0.501	0.032	3.044	0.126	-0.31	-1.23	-1.96	-1.39	-0.35	3.417
0.708	0.179	-1.27	0.501	0.032	1.607	0.126	-0.23	-0.90	-2.0	-1.42	-0.36	2.54
0.708	0.179	-0.97	0.501	0.032	0.934	0.126	-0.17	-0.68	-2.0	-1.42	-0.36	1.93
0.708	-.425	-1.19	0.501	0.181	1.409	-.30	0.51	-0.84	-2.0	-1.42	0.85	2.37
0.708	-.125	-1.19	0.501	0.016	1.409	-0.09	0.148	-0.84	-2.0	-1.42	-0.25	2.37
0.708	0.354	-1.19	0.501	0.125	1.409	0.251	-0.42	-0.84	-1.87	-1.32	-0.66	2.22
0.708	0.179	-1.19	0.501	0.032	1.409	0.126	-0.21	-0.84	-2.0	-1.42	-0.36	2.37

**APENDICE V**

**GRAFICA DE CONDUCTIVIDAD CONTRA VOLUMEN DE MORFOLINA**

$\lambda (\mu\Omega)$



## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Walker, J.F., Formaldehyde, 3rd ed. R. E. Krieger Publishing Co. Huntington, New York (1975).
- 2.- Wachs, I.E y Madix, R.J., Journal of Catalysis, 53, 208 (1978).
- 3.- Wachs, I.E., y Madix, R.J., Surface Science, 76, 531 (1978).
- 4.- Brackman, W. (To Shell Development Co.), U.S. Patent 2, 883, 426 (1960).
- 5.- Brackman, W. y Gaasbeek; Rev. Trav Chim. Pays-Bas, 85, 242 (1966).
- 6.- Hewitt, D.G., J. Chem. Soc (C), 2967 (1971).
- 7.- Brackman, W. y Havinga, E., Recueil, 74, 1021 (1955).
- 8.- Hewitt, D.G., J. Chem.Soc. (D) 4, 227 (1970).
- 9.- Sigel, H., Angew. Chem internat. edit., 8, 3, 167 (1969).
- 10.- Sigel, H., Flierl, C. y Griesser, R., J.Am. Chem.Soc., 91 5, 1061 (1969).
- 11.- Sigel, H. y McCormick D.B., J.Am.Chem.Soc., 93, 8, 2041 (1971).
- 12.- Erlenmeyer, H., Flierl, C. y Sigel, H., J.Am.Chem.Soc., 91, 1065 (1969).
- 13.- Griesser, R., y Sigel, H., J.Am.Chem.Soc., 91, 27 7758 (1969).
- 14.- Sharma, U.S. y Schubert, J., J.Am.Chem.Soc., 91, 23 6291 (1969).
- 15.- C.A., 14-40, 33:7799<sup>3</sup>; (1920-1946).
- 16.- Smith, J.M. y Van Ness, H.C., Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 3rd ed, Mc Graw-Hill, Kogakusha, LTD, Tokyo pp 80-84 (1975).
- 17.- Prausnitz, J.M., Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Prentice-Hall, Inc, New Jersey (1969).
- 18.- Hildebrand, J.H., J.Am.Chem.Soc., 38, 1452 (1916).
- 19.- Hildebrand, J.H., J.Am.Chem.Soc., 51, 66 (1929).

- 20.- Hildebrand, J.H. y Scott, R.L., Regular Solution, Prentice Hall United Kingdom pp 166-170 (1962).
- 21.- Laidler, K.J., Cinética de reacciones II\*Reacciones en solución, Alhambra, España, (1972).
- 22.- Frost, A.A. y Pearson, R.G., Kinetics and Mechanism, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, (1961).
- 23.- Wilkins, R.G., The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes., Allyn and Bacon, Inc. Boston (1970).
- 24.- Bendig, K., The Principles of Chemical Equilibrium, 3rd ed. University Press. Cambridge, pp 255-256 (1973).
- 25.- Ibid 18.
- 26.- Ibid 19.
- 27.- Ibid 20.
- 28.- Levenspiel, O., Weinstein, N.J. Industrial and Engineering Chemistry, 48, 2 324 (1956).
- 29.- Smith, J.M., Chemical Engineering Kinetics, 2nd ed. Mc Graw-Hill Kogakusha, LTD, Tokyo p 344 (1970).
- 30.- Cullis, C.F., Oxidation of Organic Cpd., Vol II, American Chemical Society pp 156 (1968).
- 31.- Edwads, J., and Nicolaidis, J., Journal of Catalysis, 50, 24-34 (1977).
- 32.- Alagy, J., Trambouze, P. y Van Landeghem, H. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 13 4 . 317 (1974).
- 33.- Swan, J.C. y Trimm, D.L. Oxidation of Organic Cpd., Vol II, American Chemical Society pp 183 (1968).
- 34.- Taqui Khan, M.M. y Martell, A.E., Homogeneous Catalysis by Metal Complexes, Academic Press, New York, pp 103 (1974).
- 35.- Nakamoto, K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York pp 101 (1970).
- 36.- Ibid 35 pp 172.
- 37.- Field, B.O. y Hardy, C.J., Quarterly Reviews (London), 18, 361 (1964).



- 38.- McWhinnie, M.R., J.Chem.Soc., 2959 (1964).
- 39.- Adams, R.W., Martin, R.L., y Winter, G., Aust.J.Chem., 20, 773 (1967).
- 40.- Schramm, V. y Fischer, K.F., Naturwissenschaften, 61, 500 (1974).
- 41.- Ibid 34 pp 84.
- 42.- Reid, R.C., Prausnitz, J.M. y Sherwood, T.K., The Properties of Gases and Liquids., 3rd ed. McGraw-Hill book Co. New York, pp 278 (1977).
- 43.- Ibid 34 pp 114.
- 44.- Osborn, J.A., Endeavour, 26, 144 (1967).
- 45.- Riddic, y Bunger., Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification, 3rd ed, Wiley Interscience, New York (1970)