

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO MONOGRAFICO DE LA OXIDA-
CION DEL CICLOHEXANO CON AIRE.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

URBINO VAZQUEZ RAMIREZ

M-165687

México, D. F. a 19 de Diciembre de 1973.



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO MONOGRAFICO DE LA OXIDA-
CION DEL CICLOHEXANO CON AIRE.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

URBINO VAZQUEZ RAMIREZ

México, D. F. a 19 de Diciembre de 1973.

Jurado Asignado Originalmente Según el Tema.

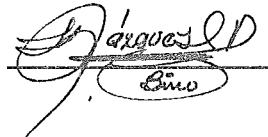
Presidente:	Ing. ENRIQUE GARCIA LOPEZ
Vocal:	Ing. CARLOS H. MENA BRITO FLORES
Secretario:	Ing. CUAUHTEMOC PEREDA CHAVEZ
1er. Suplente:	Ing. LEOPOLDO RODRIGUEZ SANCHEZ
2o. Suplente:	Ing. JAIME NORIEGA BERNECHEA

Sitido Donde se Desarrolló el Tema:

Biblioteca de la Facultad de Química, Biblioteca Central UNAM, Biblioteca del Instituto de Química, Biblioteca del Instituto Mexicano del Petróleo, Biblioteca de PEMEX, Biblioteca de la ESQIE, Biblioteca del Centro de Investigación y Estudios Avanzados IPN, Biblioteca Benjamín Franklin.

Nombre Completo y Firma
del Sustentante:

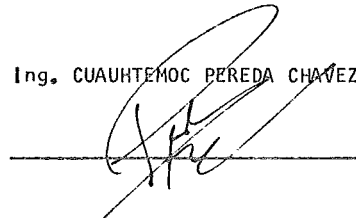
URBINO VAZQUEZ RAMIREZ



A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Urbino Vazquez Ramirez', written over a horizontal line. Below the signature, the name 'Urbino' is written in a smaller, cursive script.

Nombre Completo y Firma
del Asesor del Tema:

Ing. CUAUHTEMOC PEREDA CHAVEZ



A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Cuauhtemoc Pereda Chavez', written over a horizontal line.

T E S I S

Bajo la Dirección de:

ING. CUAUHTEMOC PEREDA CHAVEZ.

C A P I T U L O S

- I.- INTRODUCCION
- II.- TEORIA
- III.- DESCRIPCION EXPERIMENTAL A NIVEL DE LABORATORIO
- IV.- DESCRIPCION DE LA PRODUCCION A NIVEL INDUSTRIAL
- V.- CONCLUSIONES
- VI.- LITERATURA QUIMICA CONSULTADA

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

Desde varios siglos atrás han sido conocidos algunos procesos de oxidación, aunque haya sido en forma burda, como la combustión por ejemplo.

Según ha transcurrido el tiempo, tal tipo de procesos ha ido en aumento en número y en conocimiento de ellos, hasta en la actualidad que se cuenta con una gama muy amplia de dichos procesos, obteniéndose una cantidad muy grande de productos através de la oxidación.

En el tiempo presente han adquirido tal importancia las oxidaciones que un gran número de investigadores estan dedicando su tiempo en determinar uno o varios caminos para procesar las materias primas necesarias en la obtención de algún producto definido, las mejores condiciones del proceso incluyendo el aspecto económico, el catalizador adecuado si es necesario o bien el inhibidor correspondiente en caso de ser imperativo su uso, etc.

También han llegado a ser de particular importancia los procesos de oxidación con aire en forma controlada, relevando la idea del uso de aire para obtener anhídrido carbónico y agua como productos finales y -- através de esa oxidación total disponer de una fuente de energía calorífica o mecánica.

En otras palabras, el uso del aire como oxidante en oxidaciones parciales tiene singular utilidad en la industria, ya que permite llevar a cabo el proceso en forma continua o discontinua, segun sea el caso, y especialmente entre otras ventajas, el aspecto económico, aunque como prin-

principal desventaja se tenga la dificultad en el control del proceso.

Los estudios efectuados en los procesos de oxidación con aire en general forman tal cantidad, que muy difícilmente se podría disponer de todos ellos en el tiempo presente, razón por la cual se seleccionaron Ciclohexanona y Ciclohexanol como productos principales, para integrar el estudio llevado a cabo como tema de la presente tesis.

Se ha llevado a cabo una revisión exhaustiva de la oxidación de Ciclohexano con aire, incluyendo los mecanismos propuestos, los resultados de laboratorio, de equipo piloto y la descripción del proceso a nivel industrial, habiéndose encontrado una gran concordancia de los resultados obtenidos en diversos lugares y dentro de los últimos veinte años aproximadamente.

La importancia que reviste la oxidación de Ciclohexano con aire consiste principalmente en el uso de la Ciclohexanona obtenida en la producción de caprolactama, la cual es materia prima del nylon 6.

Desde el año de 1960 la producción mundial de Caprolactama sobrepasaba anualmente 200 000 Ton. (1) con una fuerte tendencia a incrementarse, ya que el nylon 6 es más barato que el nylon 66.

El uso del nylon 6 en América no es tan alto como en Europa ya que se destina a cuerdas para llantas y alfombras principalmente, mientras que en Europa y Japón tiene gran uso en prendas de vestir, bajo el nombre de Perlón.

Existen dos razones principales para el aumento de la produc

ción de Caprolactama; la primera es que el nylon 6 continúa en la actualidad siendo más barato que el nylon 66, y la segunda consiste en la actual variedad de procesos que permiten la obtención de Caprolactama, en vista de lo cual se continúa la construcción de grandes plantas en todo el mundo.

Simplemente, en el año 1961 la producción mundial de Caprolactama se elevó a 500 000 Ton.

Entre las diversas tecnologías que existen para la obtención de Caprolactama se pueden considerar cuatro como principales:

1.- A partir de Ciclohexano, por oxidación con aire para obtener Ciclohexanona, la cual es convertida a Caprolactama (grado de pureza 98.5 %) através de la oxíma correspondiente.

2.- A partir de Ciclohexano, por nitración con ácido nítrico al 35 % para obtener nitrociclohexano, el cual puede ser convertido a la oxíma correspondiente por medio de una hidrogenación suave, en presencia de un catalizador adecuado (como Paladio). Las condiciones de presión, temperatura, espacio-velocidad, etc. del proceso han sido definidas. La conversión resulta del 75 - 79 % de la conversión teórica. Como en el caso anterior, la oxíma de la Ciclohexanona es convertida a Caprolactama por medio de arreglo de Beckman.

También ha sido descrita por una patente, la conversión de nitrociclohexano en caprolactama en un solo paso, en presencia de un catalizador adecuado (como ácido Borofosfórico), sin embargo el rendimiento de este proceso se considera bajo.

3.- A partir de tolueno, por oxidación con aire para producir ácido benzoico, en presencia de un catalizador adecuado; posteriormente el ácido benzoico se hidrogena para obtener el ácido hexahidrobencico, empleando un catalizador del tipo Paladio o Platino. Finalmente la conversión del ácido hexahidrobencico en caprolactama se lleva a cabo en presencia de ácido nitrosilsulfónico y óleum. Se ha reportado que la conversión a caprolactama es de 61 %.

4.- A partir de fenol, por hidrogenación para obtener Ciclohexanol en presencia del catalizador adecuado y posteriormente la deshidrogenación selectiva del ciclohexanol para obtener la Ciclohexanona, la cual es convertida en la oxíma correspondiente a través de la hidroxilamina, y finalmente en Caprolactama como en el caso N° 1.

En vista de lo anterior la obtención de Ciclohexanona por oxidación con aire en la fabricación de Caprolactama ha adquirido una especial importancia económica, razón por la cual este proceso ha representado el principal trabajo de muchos investigadores en todo el mundo.

Brevemente, la obtención de Caprolactama requiere que el Ciclohexano a ser oxidado con aire sea de una alta pureza, por lo cual se debe partir de Benceno con un contenido de impurezas menor que 1 %, el cual se hidrogena en presencia de níquel Raney para obtener el Ciclohexano que cumpla con las especificaciones de pureza impuestas, el siguiente paso consiste en la oxidación con aire del Ciclohexano en presencia de los iniciadores adecuados obteniéndose una mezcla de Ciclohexanol y Ciclohexanona en-

presencia de ácido bórico para detener la reacción, esta mezcla se separa en una forma conveniente con objeto de disponer de la Ciclohexanona, después de recuperar el Ciclohexanol se deberá convertir en Ciclohexanona por deshidrogenación, posteriormente la Ciclohexanona total es convertida en la correspondiente oxíma utilizando hidroxilamina en presencia de tolueno como disolvente (2). Finalmente la oxíma de la Ciclohexanona pasa a Caprolactama.

Del proceso arriba mencionado se analizaron ampliamente los estudios referentes al paso de la oxidación de Ciclohexano con aire, detallando lo referente a la iniciación de la cadena, el rompimiento de la molécula del hidrocarburo por Oxígeno, la generación de radicales libres, formación de intermediarios y terminación de la cadena.

Así mismo se muestra la dependencia de la velocidad de oxidación con respecto al oxígeno disuelto, la obtención de subproductos y los factores que han hecho posible que este proceso haya podido ser efectuado a escala industrial, indicando los obstáculos que se tuvieron que resolver.

También se describen los experimentos llevados a cabo a nivel de laboratorio, efectuando la reacción con y sin catalizadores, variando las presiones, temperaturas, relaciones molares Ciclohexano-aire y velocidad de agitación.

Se menciona el empleo del ácido bórico en la obtención de los productos, así como su recuperación y recirculación, haciéndose notar que el uso de dicho ácido bórico influyó grandemente en la posibilidad de

llevar el proceso a escala industrial.

Se analizan las diferentes conversiones que han sido in--
formadas tratando de esclarecer las bases de los factores que afectan ~
la conversi3n en los productos deseados.

II.- T E O R I A

La oxidación de sustancias orgánicas con oxígeno molecular o aire conduce a la formación de un gran número de productos intermedios y finales del tipo alcoholes, compuestos carbonílicos, ácidos, éteres y otros.

Los productos primarios de oxidación según Engler (3) - son del tipo peróxido que posteriormente en el proceso se convierten en productos estables. La relativa facilidad de la formación de estos compuestos se explica si se tiene en cuenta que la molécula de oxígeno solo necesita romper una sola de sus uniones, mientras que para otros productos es necesaria romper ambas. Se debe tener en cuenta que un radical libre es un átomo o grupo de átomos que posee un electrón no apareado presentado por ello un estado inestable.

Estudiando la estructura de los peróxidos formados se encuentra que la estructura del radical R. en los peróxidos ROOH es la misma del hidrocarburo original RH . Los radicales ROO. que se forman durante el proceso reaccionan con la molécula del hidrocarburo original o inicial, separando uno de sus átomos de hidrógeno y formando los peróxidos, de acuerdo a: $ROO. + RH \longrightarrow ROOH + R.$

Para la iniciación de la reacción de oxidación se emplean compuestos metálicos con estado de oxidación variable, la acción catalítica de estos señalan el carácter encadenado de la oxidación. Se sabe, que dependiendo del estado de oxidación de los iones metálicos estos pueden tomar o ceder un electrón a cualquiera de las moléculas que tengan completas sus órbitas. Esto invariablemente conduce a la formación de radicales libres, los que aceleran el mecanismo en cadena de la oxidación. En el período inicial de oxidación, los radicales libres se for

man al reaccionar los hidrocarburos originales con el oxígeno disuelto en ellos. El radical R. anexa así mismo una molécula de oxígeno y se convierte en un radical peroxídico ROO. , el cual posteriormente rompe la unión del hidrógeno en la molécula de hidrocarburo y forma el peróxido y un radical libre R. , el cual continúa la cadena de la reacción.

La ruptura de la cadena se efectúa como resultado de la interacción de dos radicales libres. Por otro lado en el sistema se acumulan peróxidos que se descomponen lentamente en radicales, conforme a la siguiente reacción:

$$\text{ROOH} \longrightarrow \text{RO.} + \text{.OH}$$

Esto conduce a un aumento en la velocidad de formación de los radicales libres. El proceso de desintegración de los peróxidos intermedios es una reacción degenerativa de la ramificación de la cadena.

El mecanismo se puede representar de la siguiente manera:

- 0).- $\text{RH} \longrightarrow \text{R.}$ Iniciación de la cadena.
- 1).- $\text{R.} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{RO}_2$
- 2).- $\text{RO}_2 + \text{RH} \xrightarrow{\text{Kp}} \text{ROOH} + \text{R.}$ Propagación de la cadena.
- 3).- $\text{ROOH} \longrightarrow \text{RO.} + \text{OH}$
- 4).- $\text{R.} + \text{R.} \longrightarrow \text{R - R}$ Degeneración de la cadena.
- 5).- $\text{RO}_2 + \text{R.} \longrightarrow \text{ROOR}$ Ruptura de la cadena.
- 6).- $\text{RO}_2 + \text{RO}_2 \xrightarrow{2\text{Kt}} \text{ROOR} + \text{O}_2$

Iniciación de la Cadena.- Los estudios difieren de muchos sistemas de interés práctico en el cual las cadenas se inician por la descomposición de un hidrocarburo original y éste en presencia de una molécula de oxígeno forma el grupo peroxídico. Después, la concentración de estos productos inestables tiende a incrementar con el tiempo.

po, la velocidad de iniciación que puede ser autocatalizada. Bajo estas circunstancias, la velocidad de reacción, dependería de la concentración y, por supuesto, de la estabilidad inherente de los peróxidos presentes en el hidrocarburo. La velocidad de reacción se vería también fuertemente influenciada por la presencia de sustancias que pueden descomponerse catalíticamente, del tipo hidroperóxidos a radicales libres.

Propagación de la Cadena.- Los productos de la reacción son generalmente determinados por los pasos de propagación (4). Los hidrocarburos saturados, hidrocarburos alifáticos, aldehídos, éteres, forman un hidroperóxido en la reacción, por ejemplo:



El efecto de la estructura del hidrocarburo sobre la velocidad de reacción puede ser considerada en términos de la estabilidad de la unión R - H , incluyendo efectos polares y estéricos.

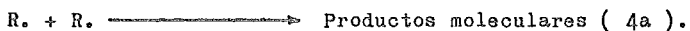
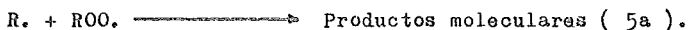
Una interpretación del efecto de unión puede ser la siguiente: la velocidad de abstracción del átomo de hidrógeno según (A) por un radical libre depende en principio, de la energía de activación de la reacción, es decir, una reacción puede proceder únicamente si la energía de activación es baja. Es claro que únicamente las abstracciones del átomo de hidrógeno sean rápidas y exotérmicas. Esto puede ocurrir si la ligadura formada ROO - H es más fuerte que la que se rompe R - H .

Efectos Polares.- Sin embargo la estabilidad de la ligadura C - H es el factor más importante que determina la velocidad de reacción según (A), el efecto estérico y polar tienen gran importancia en este tipo de reacción. El efecto polar ha sido estudiado profunden-

te y Russell (4) muestra que las velocidades de la oxidación de toluenos y cumenos son incrementadas por substituyentes que donan electrones en el anillo y son disminuidas por substituyentes que atraen electrones.

Efecto Estérico.- No se tiene una evaluación completa, sin embargo, puede asegurarse un papel importante en la reacción (A). Este comportamiento puede observarse en compuestos como el benceno, tolueno, cumeno.

Formación del Radical Peroxi.- El radical peroxi se forma al reaccionar un radical libre con el oxígeno según el paso 1) de la reacción. En los hidrocarburos saturados, aromáticos y olefinas; la presión del oxígeno puede variarse completamente sin que haya una modificación de los productos. En tanto que si es baja la presión parcial (menor que 50 mm) la velocidad sería reducida, porque el proceso de terminación de la cadena involucra al radical R. ,



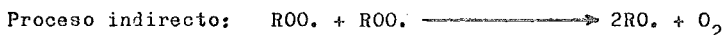
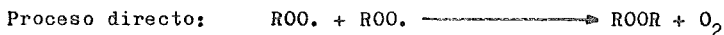
Llegando a ser relativamente importante en la reacción, luego entonces, estos son los que terminan la reacción de cadena no teniendo efecto sobre los productos a no ser que la longitud de la cadena sea corta. La reacción (5a) es rápida y su velocidad probablemente sea controlada por difusión en muchos casos. Normalmente se adiciona el oxígeno al radical R. para dar ROO. , y puede formarse en algunos casos el radical HOO. y compuestos insaturados.

Terminación de la Cadena.- Russell (4) demostró que dos radicales peroxi secundarios del etilbenceno dan una cetona, y presumiblemente un alcohol y oxígeno en la terminación de la cadena, pudiendo

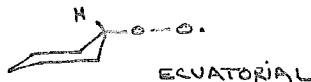
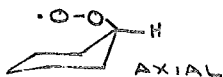
endo ocurrir en dos pasos que involucren la formación y desproporciónación rápida de radicales alcoxi:



Se tienen identificados dos procesos de terminación:



En el caso de hidrocarburos cíclicos la terminación es baja y se atribuyen a que se requieren uno o dos radicales peroxi reaccionantes para tener un grupo peroxi en la posición ecuatorial que resulta favorable, pero predomina la posición axial que es muy desfavorable.



De donde que los efectos polares son relativamente poco importantes en la terminación de la cadena.

En forma general los radicales libres R. y ROO. son muy activos y desaparecen rápidamente de acuerdo a las reacciones 4) y 6). Por éste motivo en la oxidación se establece una concentración estacionaria cinéticamente equilibrada, en la cual las velocidades de formación y desaparición de radicales libres son iguales entre si.

Ecuación de Velocidad de Oxidación.- La reacción 2) generalmente es la que controla la velocidad de propagación (Kp constante de propagación) y la terminación involucrada en la interacción de dos radicales peroxídicos (2Kt dado a que dos cadenas son terminadas). Si la velocidad de iniciación, esto es, la velocidad con la cual son

iniciadas nuevas cadenas en el sistema se denota por R_i , entonces la ve
locidad total de oxidación está dada por:

$$\frac{d(O_2)}{dt} = K_p (RH) \frac{R_i}{2Kt}^{1/2} \quad (4)$$

Interpretando la velocidad de oxidación del hidrocarburo, se puede observar que debe ser directamente proporcional a la concentra-
ción de hidrocarburos que entran al proceso y directamente a la raiz cu
adrada de la velocidad de iniciación de la cadena.

Dependencia entre Velocidad de Oxidación y la Concentra-
ción de Oxígeno.- Se ha establecido que la velocidad de oxidación de-
pende de la presión parcial del oxígeno de la siguiente manera: con -
 un aumento de la presión del oxígeno se incrementa también la velocidad
 de oxidación; hasta alcanzar un límite y volviéndose después constante.

Esta dependencia concuerda perfectamente con el esquema -
 empleado del mecanismo. Cuando la concentración del oxígeno disuelto es
 pequeña, la reacción 1) es lenta comparada con 2) y la ruptura de ca-
 dena se efectúa de acuerdo a la reacción 4) . La velocidad de reacción
 en este caso estará limitada por la reacción 1) . Por lo tanto si hay-
 mayor concentración de oxígeno disuelto, la reacción 1) es rápida y la
 ruptura de cadena se efectúa de acuerdo a la reacción 6) . La velocidad-
 de reacción en este caso estará limitada por la reacción 2) .

En un caso general es necesario considerar que la ruptu-
 ra de cadena se puede efectuar por la reacción 4) ó 6) .

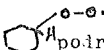

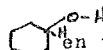
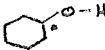
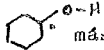
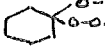
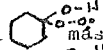
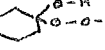
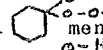

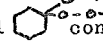
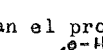
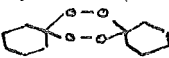
Por otro lado el O_2 debe tener una buena disolución den-
 tro del líquido, contándose con varios métodos para ésto y el más senci

llo y general es el de burbujeo; donde el aire u oxígeno pasa por la capa orgánica. Entre menor sea el diámetro de las burbujas que pasan una-capa orgánica se obtendrá una mayor saturación de líquido con el oxígeno.

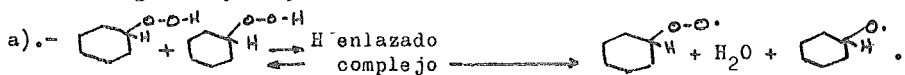
Cuando se haya alcanzado una velocidad de oxidación encadenada ésta puede ser disminuida bruscamente si se agregan a la mezcla reaccionante inhibidores. La acción de los inhibidores consiste en que las moléculas de éstos entran en reacción con los radicales libres que son los que dirigen la formación de la cadena. Aumentando la velocidad de ruptura de la cadena, los inhibidores acortan su longitud conduciéndola a una disminución de la velocidad de reacción.

Oxidación del Ciclohexano.- Se han publicado trabajos -- realizados sobre la oxidación del ciclohexano y así mismo la reacción -- se estudia con detalle. Partiendo del esquema propuesto por Langenbeck- y Pritzkow (4) en 1953, y usando los datos obtenidos por ellos se a -- derivado el esquema No. 1 de las reacciones principales;

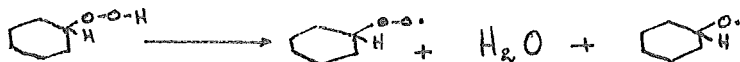
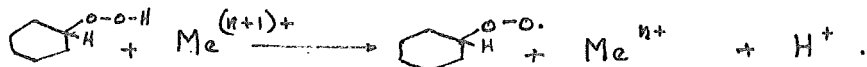
- Paso 1.- El C1CCCCC1 más un radical libre R. forma el radical C1CCCCC1[CH2].
- " 2.- El C1CCCCC1[CH2] reacciona con una molécula de O_2 dando C1CCCCC1[CH2]OO[CH2].
- " 3.- El C1CCCCC1[CH2]OO[CH2] en presencia de una molécula de RH da C1CCCCC1[CH2]OO[CH2]H.
- " 4.- El C1CCCCC1[CH2]OO[CH2]H menos $\cdot OH$ origina el radical C1CCCCC1[CH2]O[CH2] + $\cdot OH$.
- " 5.- El mismo C1CCCCC1[CH2]O[CH2] puede dar tanto el C1CCCCC1[CH2]O[CH2] como el C1CCCCC1[CH2]O[CH2] quitando H_2O , éste es un paso competitivo entre estos radicales.
- " 6.- El radical C1CCCCC1[CH2]O[CH2] en presencia de una molécula de RH nos da el producto deseado C1CCCCC1[CH2]O[CH2]H.
- " 7.- El radical C1CCCCC1[CH2]O[CH2] da el producto deseado C1=CCCCC1.
- " 8.- Del C1CCCCC1[CH2]O[CH2] se llega directamente a la C1=CCCCC1 + H_2O .

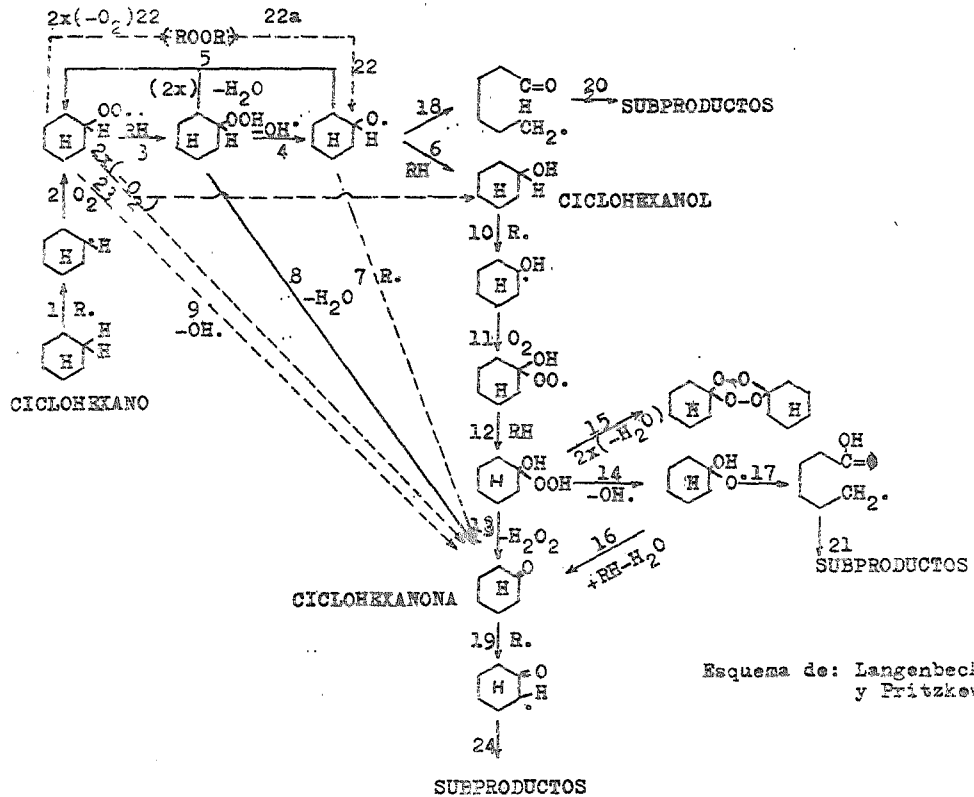
- Paso 5.- Del radical  podría obtenerse  con pérdida de .OH .
- " 10.- El  en presencia de un radical R. genera a  .
- " 11.- El radical  más una molécula de oxígeno da  .
- " 12.- El  más una molécula de RH forma el  .
- " 13.- El  menos H₂O₂ da el producto deseado  .
- " 14.- El  con la pérdida de OH. origina productos indeseados o dan el producto que nos interesa.
- " 15.- El  con pérdida H₂O da el  que puede ser aislado.

Los pasos que se siguen en la reacción así como de los subproductos pueden observarse en el esquema No. 1 . Sin embargo este esquema parece presentar complicaciones, los autores puntualizan que es una presentación simplificada de las reacciones actuales, y que no indican el orden de las reacciones. Por ejemplo, la descomposición del ciclohexilhidróperóxido procede de acuerdo a la siguiente reacción competitiva. Según el paso 5:



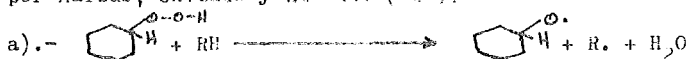
b).- O en la presencia de una sal metálica (naftenato de Cobalto)





ESQUEMA No.1.- PRINCIPALES REACCIONES DE LA OXIDACION DEL CICLOHEXANO.

Según el paso 4: sugerido por Semenov (4) y probado experimentalmente por Maizus, Shibada y Gerasim (4):



O según el paso 8:



Con todo se abre una pregunta, si la reacción es de primer orden en hidropéroxido, como sugiere Sommer (4), o si procede por un mecanismo de segundo orden en hidropéroxido.

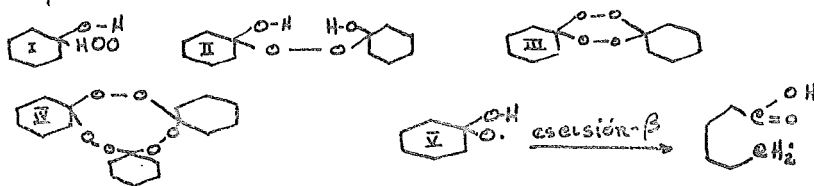
Para una evaluación del complejo tanto de las reacciones consecutivas y competitivas dado en el esquema No. 1 , se podrían seguir analizando datos adicionales sobre las reacciones representadas.

Farkas y Passaglia (4) determinaron las cinéticas de descomposición del ciclohexilhidropéroxido puro en ciclohexano a 150 -- 120° C, concluyen que ésta reacción procede con un mecanismo de primer orden a baja concentración (0.025), sin embargo, a concentración alta (0.111) la descomposición es marcadamente acelerada y desviada de un mecanismo de primer orden.

Pritzkow y Muller (4) observaron que cuando se descompone el ciclohexilhidropéroxido en presencia de sal de cobalto, obtienen cantidades aproximadamente iguales de ciclohexanona y ciclohexanol. Pritzkow (4) en otro reporte dice, que los radicales alcoxi secundarios que se forman durante la descomposición de los hidropéroxidos en n-heptano en ebullición (98° C) o en n-nonano en ebullición (151° C) reaccionan principalmente por abstracción de hidrógeno (según paso 6) y que la escisión β sería más notable a temperatura alta (según paso -

18 del esquema No. 1) puesto que la energía de activación es mayor en el paso 18 de 6 a 7 Kcal. más que el paso 6 .

Por otro lado Hawkins, Cooper, Kharash y Sosnovsky (4) y colaboradores independientemente, encuentran que si se hace reaccionar ciclohexanona con H_2O_2 o presencia de ciclohexanol oxidado, se obtiene una mezcla de hidroperóxidos que puede descomponerse térmicamente o en presencia de una pasta metálica como catalizador a temperatura ambiente dandonos el ácido caproico, ácido hidroxicaproico y ácido 1 - 12 dodecanoico. Estos ácidos pueden aislarse y con esto demuestran la escisión- β del radical intermedio según;



La oxidación de la ciclohexanona hacia subproductos fue estudiada por Pritzkow y Denisov (4), ellos encuentran que la reacción de oxidación procede según el paso 19 y subsecuentemente la formación del cetohidroperóxido y la escisión del anillo.

Una tentativa para recolectar más datos sobre las reacciones que toman lugar en el proceso, fué iniciado por Emanuel y colaboradores (4). Durante la oxidación ellos determinaron la cinética de descomposición del ciclohexilhidroperóxido, usando ciclohexanona y ciclohexanol; determinando las velocidades de consumo y formación de éstos compuestos. Concluyendo ellos que, si la reacción se efectúa en un reactor de vidrio a nueve atmosferas de presión y 155° C de temperatura sin catalizador, se forma 25 - 51 % de ciclohexanona con respecto al ci

clohexanol y el resto del ciclohexilhidroperóxido. Sobre ésta base proponen una hipótesis que la descomposición del ciclohexilhidroperóxido - se efectúa de acuerdo a un mecanismo de primer orden, calculan las constantes de velocidad de la ciclohexanona y ciclohexanol.

III.- DESCRIPCION EXPERIMENTAL
A NIVEL DE LABORATORIO.

Catalizadores.- La oxidación del ciclohexano se puede --
 efectuar con diversos catalizadores, de éstos podemos nombrar los más --
 utilizados y que han dado la base para la producción a escala comercial.

Se encuentran los catalizadores de compuestos de boro y --
 cobalto; cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de ácido bórico
 (5) el efecto de éste sobre la acumulación y descomposición del a₁
 quil hidropéroxido puede encontrarse la formación de radicales libres o
 compuestos intermedios que son los responsables de la oxidación en cade
 na.

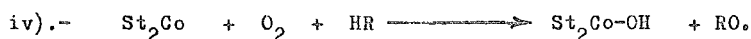
La reacción también se puede llevar a cabo en presencia --
 de estearato de cobalto (6) en cuya molécula el cobalto divalente po-
 see un electrón sin aparearse presentando la propiedad de ser un radi--
 cal libre. La participación del catalizador en la propagación de la ca-
 dena también explica la concentración reducida de hidropéroxidos en una
 oxidación catalizada. La teoría aceptada que explica el mecanismo de --
 oxidación y la intervención del catalizador en la propagación de la ca-
 dena se expresa como sigue:



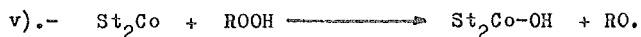
En este periodo inicial de la oxidación, donde el estea-
 rato está en solución y llevado bajo un cambio de estado de oxidación,-
 habiendo formación de cobalto trivalente, cetonas y alcoholes. El perio
 do inicial en la oxidación del ciclohexano en presencia de estearato de
 cobalto comprende pasos sucesivos donde la naturaleza de interacción ca
 talítica varía así: el periodo inicial es rápido pero luego disminuye --

su velocidad y después de un prolongado retardamiento vuelve a acelerarse hasta un valor constante.

Analizando cada paso, se puede observar que el primer paso comprende la interacción del cobalto divalente con el oxígeno e hidrocarburo para producir radicales libres que son los que inician la reacción. Puede haber formación de un complejo intermolecular entre el estearato de cobalto y el oxígeno:



La formación de productos complejos puede ser la explicación del retardo que se presenta en el principio. En este paso el cobalto divalente inicia la oxidación con el paso a cobalto trivalente. En el segundo paso, el cobalto trivalente es el catalizador, pero el cobalto divalente retarda la oxidación. En el tercer paso, hay un desarrollo debido a la interacción del cobalto a diferentes estados de oxidación con los productos de la oxidación, los cuales aceleran la reacción. La iniciación de la cadena por el catalizador puede darse como sigue:



En este paso el cobalto actúa con ambos estados de oxidación para iniciar las cadenas. Con esto se demuestra la función doble del cobalto, por lo tanto las sales de cobalto inician y terminan las cadenas en la oxidación y la velocidad entre estas dos funciones varía considerablemente conforme procede la reacción.

Analisis de los Productos.- Para efectuar un analisis funcional de los productos liquidos obtenidos, se usan métodos ordinarios (7) así, los peróxidos se determinan por titulación con Yodo; los compuestos parafínicos y orgánicos por la oxidación realizada por el peróxido de Sn^{++} a Sn^{++} y una subsecuente reducción de Fe^{++} a Fe^{+} con excedente de Sn, acto seguido el Fe se determina por titulación con dicromato de potasio, éste método dá la posibilidad de ser cuantitativo. Ahora la determinación analítica de los grupos alcohólicos se lleva a cabo por acetilación con cloruro de acetilo o anhídrido acético. Para compuestos carbonílicos se usan varios métodos, uno de ellos puede ser la reacción con hidroxilamina. Los ácidos presentes por titulación directa, y los esterés por medio de su saponificación.

Otros métodos utilizados son el polarográfico y el cromatográfico que identifican y cuantifican la mezcla de productos de oxidación, así como la espectroscopia en el infrarrojo que identifica y cuantifica a los compuestos por la función que contengan.

Experiencias de Oxidación.- Los resultados experimentales así como las extrapolaciones teóricas, permiten hacer un estudio descriptivo del proceso de oxidación, en nuestro caso se realizará básicamente sobre la oxidación del ciclohexano para la obtención de ciclohexanona y ciclohexanol que son los productos que nos interesan, al mismo tiempo se obtienen subproductos y residuos de la reacción. Se analizan las experiencias con el objeto de llegar al desarrollo del proceso, lo que incluye los estudios realizados por varios investigadores los cuales han dado bases para determinar las variables predominantes. Estas pueden ser la temperatura, presión, espacio velocidad, relación

20

carga/aire, así como la eficiencia del catalizador cuando se emplea en la reacción.

Consideremos en primer término la reacción que se efectúa en fase vapor (8) no catalizada, se encuentra que las condiciones óptimas son: la temperatura es de 360° C y la presión de 18 atm, siendo 1.7 seg. el tiempo de residencia. La conversión de los reactivos está directamente relacionada con la concentración de oxígeno. Los productos que se detectan son la ciclohexanona, agua, CO y CO_2 . Esta misma reacción se realiza en fase líquida utilizando 11 diferentes catalizadores sólidos, éstos producen la oxidación directamente a CO_2 y H_2O sin formar los productos deseados. Sin embargo en otras condiciones se puede llevar a cabo la reacción en fase líquida (9), el ciclohexano puede ser oxigenado en presencia de 0.01 % de naitenato de cobalto como catalizador a una temperatura de 160° C y una presión de 20 atm. produciendo ciclohexanona, ciclohexanol y subproductos que pueden ser separados por destilación. Otros resultados obtenidos en fase líquida (10) a una temperatura de 80° C bajo la presencia de luz ultravioleta y estearato de cobalto ó NO_2 como catalizador. El cobalto cataliza la formación del RCOOH como paso intermedio momentáneo, siendo su acumulación muy baja dado que se descomponea RO. el cual forma R-OH y cetonas. El NO_2 induce a la oxidación disminuyendo la presencia de radicales en potencia, por lo que es más efectivo bajo dicha luz ultravioleta, aunque el exceso de NO_2 produzca relaciones colaterales indeseables.

Si se efectúa la oxidación también en fase líquida (11) en presencia de HBO_2 a una temperatura de 100° C, la fase orgánica for

mada contiene 4 % de peróxidos la cual es lavada con H_2O y un tratamiento con molibdeno, tungsteno y vanadio.

Se utiliza un catalizador de 2 % $(NH_4)_6 Mo_7 O_{24}$ durante un tiempo de 10 minutos a una temperatura de $100^\circ C$. En este caso se logra una conversión de los peróxidos a ciclohexanona y ciclohexanol con una selectividad de 90 % y que comparado con la ausencia del catalizador o tratamiento sería del 75 % de selectividad.

Se ha encontrado que en un reactor agitado de acero inoxidable (12) presurizado cargado con 1560 g de ciclohexano y 50 ppm de naftenato de cobalto burbujeando aire a una velocidad de 2.5 L/min a través de la mezcla de reacción a una presión de 150 psi y una temperatura de $150^\circ C$. Después de 5 - 15 min en estado estacionario se mantiene una conversión de 6.5 % del ciclohexano cargado/h, debiéndose adicionar durante la reacción para mantener la concentración y el nivel de ciclohexano. Se adiciona por la parte superior del reactor etilenglicol con objeto de disolver los productos, con una velocidad de 10 - 50- cm^3/min y retirándose por el fondo. La capa de glicol se colecta y se recuperan los productos por destilación al vacío y el glicol recuperado se recircula.

Otras investigaciones fueron llevadas a cabo utilizando 78 g de benceno, 84 g de ciclohexano, 0.07 g de naftenato de cobalto y 0.03 g de ciclohexanona (13); cargándose a un reactor de vidrio de $50 cm^3$, a una presión de $10 Kg/cm^2$ y una temperatura de $140^\circ C$. Se pasa una corriente de gas conteniendo 60 % de oxígeno a una velocidad de 60 L/h durante 1.5 h. Se convierten 47.5 % del ciclohexano cargado-

para producir 48.8 % de ciclohexanol y ciclohexanona y 28.4 % de ácido adípico.

Los efectos de temperaturas altas en la oxidación del ciclohexano en fase líquida con aire se estudia en un autoclave agitado de 800 mml (14) a las temperaturas de 160 , 170 y 180° C . Se alimenta aire a una razón de 160 L/L a 160° C , y 230 L/L a 170 y 180° C . Se espera obtener los productos principales (alcoholes, cetonas, ácidos), los cuales son afectados por la temperatura y por la degradación de la conversión. En ésta degradación los rendimientos de los productos incrementan de 60 - 65 % a 140° C en 75 - 80 % a 170° C , mientras que la producción de ácido adípico decrece de 10 - 15 % a 2 - 4 % , respectivamente. El tiempo necesario para la conversión decrece de 100 - 20 min a 160° C en 15 - 20 min a 170° C ; mientras que la cantidad de ciclohexano requerido también decrece. Se debe tener en cuenta que a conversiones altas del ciclohexano el producto principal disminuye, haciéndose pronunciado a 160° C dado a que se forman ácidos carboxílicos y CO que tienden a formar una emulsión; a temperaturas mayores de 170° C no son convenientes.

Se puede hacer una selectividad de catalizador para la oxidación en fase líquida (15) utilizando como catalizador piperidina o naftenato de molibdeno, tungsteno, vanádio, cobalto, níquel, y propileno o ciclohexeno como iniciador. Así, 100 L de ciclohexano/h se hacen reaccionar con un gas que contiene 8 % de oxígeno pasando a una velocidad de 12 m³/h en un reactor de 50 L y a una temperatura de 145° C en presencia de 4.5 % en peso de naftenato de níquel y propileno por peso de ciclohexano, y 30 ppm de paramolibdato de piperidina por peso

so de ciclohexano a una presión de 16 atm . Se tiene una conversión de 6% de ciclohexano, 89.6 % de ciclohexanol y 10.4 de ciclohexanona.

Otros estudios más avanzados (16) han demostrado la activación de cada componente; la oxidación se efectúa a 10 - 100 atm y 135 - 155° C . El oxígeno inicialmente es autocatalizado suministrándose constantemente. La energía de activación en el inicio es de 27 Kcal/mol (33 atm, 125 - 155 ° C), 29 Kcal/mol para la formación del hidropéroxido y 8 Kcal/mol para la formación de la ciclohexanona. La identificación se efectúa utilizando el C¹⁴ , es decir, el ciclohexanol - C¹⁴ y ciclohexanona - C¹⁴ se oxidan y formándose el ácido adípico únicamente de la ciclohexanona. El ciclohexanol se forma de los hidropéroxidos y la ciclohexanona se forma de los hidropéroxidos y del ciclohexanol - C¹⁴ . La reacción es catalizada con estearato de cobalto a 130° C , el cual regula la velocidad de reacción y composición de los productos.

Haciendo un análisis del comportamiento de los siguientes catalizadores se observa:

CATALIZADOR	% CICLOHEXANONA	% ACIDO ADIPICO
37 % Estearato de Co	30.0	14.8
23 % NO ₂	58.0	18.5
22 % Estearato de Co	57.0	19.0
27 % NO ₂	51.5	22.0

Con esto podemos ver el efecto que produce el NO₂ cuando se tiene un exceso produciendo reacciones laterales y teniendo una buena oxidación con un porcentaje menor de estearato de cobalto.

Habiendo analizado los comportamientos a diferentes condiciones la oxidación del ciclohexano, hazanos un estudio sobre la inhibición durante la reacción (17). Los cambios cinéticos en la reacción se obtiene cuando se adiciona un inhibidor por la gran acumulación de los intermediarios. Se obtiene un mecanismo de ramificación degenerada, es decir, cuando hay formación de cadenas y los productos son consumidos o fraccionados. Esta ramificación se estudia en un reactor de acero (18), usando indicadores radioactivos; en contraste con los reactores de vidrio donde también se efectúa la reacción. Los intermediarios de la ciclohexanona y del ciclohexanol son formados por los hidropéroxidos del ciclohexilo. Los datos muestran que en los reactores de acero la masa principal de los productos de reacción son formados por la descomposición de los peróxidos.

IV.- DESCRIPCION DE LA PRODUCCION A NIVEL INDUSTRIAL.

Se exponen varios procesos que se realizan actualmente en la industria y que senalan los caminos seguidos para la obtención de la ciclohexanona y del ciclohexanol, así como el tipo de materias primas, catalizadores, condiciones de operación y rendimientos en los productos. En cada caso se expondran sus características con que se efectuan las reacciones.

Es de tomarse en cuenta que los estudios que se han efectuado a nivel de laboratorio da soluciones a los problemas de ingeniería que se presentan en relación con los diseños y calculos subsecuentes en el desarrollo de un equipo en escala comercial, de ahí que es necesario haber efectuado estudios a nivel de plantas piloto que simulen al reactor comercial en todas sus formas menos en tamaño para proporcionar tal información. Los resultados de plantas piloto sirven para guiar los cálculos de diseño y además encontrar los parametros de operación del proceso. Así, podemos decir que en un reactor de oxidación de ciclohexano en fase líquida (19) consiste en una serie de tanques agitados. La reacción que se efectúa permite un estudio cinético del proceso, así como las variables de temperatura, presión, velocidad de alimentación de ciclohexano y aire, velocidad de alimentación del catalizador y condiciones de contacto, los cuales se estudian con objeto de que los datos obtenidos semicuantitativos sean correlacionados. Así, para una corrida con 100 L/h de ciclohexano se alimentan a tres reactores en serie de 35 L y la alimentación del aire se hace en paralelo con un flujo de 13.3 m³/h, a una presión de 8.5 Kg/cm² y operándose a una temperatura de 155° C ; se obtiene una selectividad de 73 % de ciclohexano y 12 % de ciclohexanona en peso. Se recomienda considerar el

26

mejor tamaño de burbuja para obtener el mejor rendimiento de productos.

Haciendo una descripción del proceso se puede analizar:

1^o.- Incorporación del ácido metabórico.- En este caso cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de ácido metabórico, su adición requiere una atención específica (20). La fig. 1 indica las zonas de reacción y las zonas de saturación. La zona de reacción comprende un reactor 1 a donde se alimenta la mezcla de reacción que comprende al ciclohexano, al acetato de cobalto y al aire. La zona de saturación comprende un recipiente saturador 2 adonde se alimenta el ácido metabórico continuamente, se usa nitrógeno para presionar al sistema.

Como el mencionado ácido metabórico es insoluble en el ciclohexano en la zona de reacción 1, una parte de la mezcla resultante se envía al recipiente saturador 2 donde la mezcla se satura, en otras palabras, se disuelve la máxima cantidad de ácido metabórico en la mezcla reaccionante. Después de saturarse dicha mezcla reaccionante con el ácido metabórico se conduce a un filtro y se retorna al reactor 1 en donde se efectúa la oxidación.

El uso del ácido metabórico consiste en la formación del éster correspondiente con el ciclohexanol obtenido, es decir, su acción catalítica no es la tradicionalmente considerada de acelerar la reacción sino de detener la reacción precisamente en el alcohol, evitando así su subsecuente oxidación.

2^o.- Tipo de Reactor.- El reactor que se utiliza en este caso es del tipo columna (21) como muestra la fig. No. 2 . El reactor contiene -- platos de burbujeo o anillos tipo rasching, y un ebullidor en el fondo.

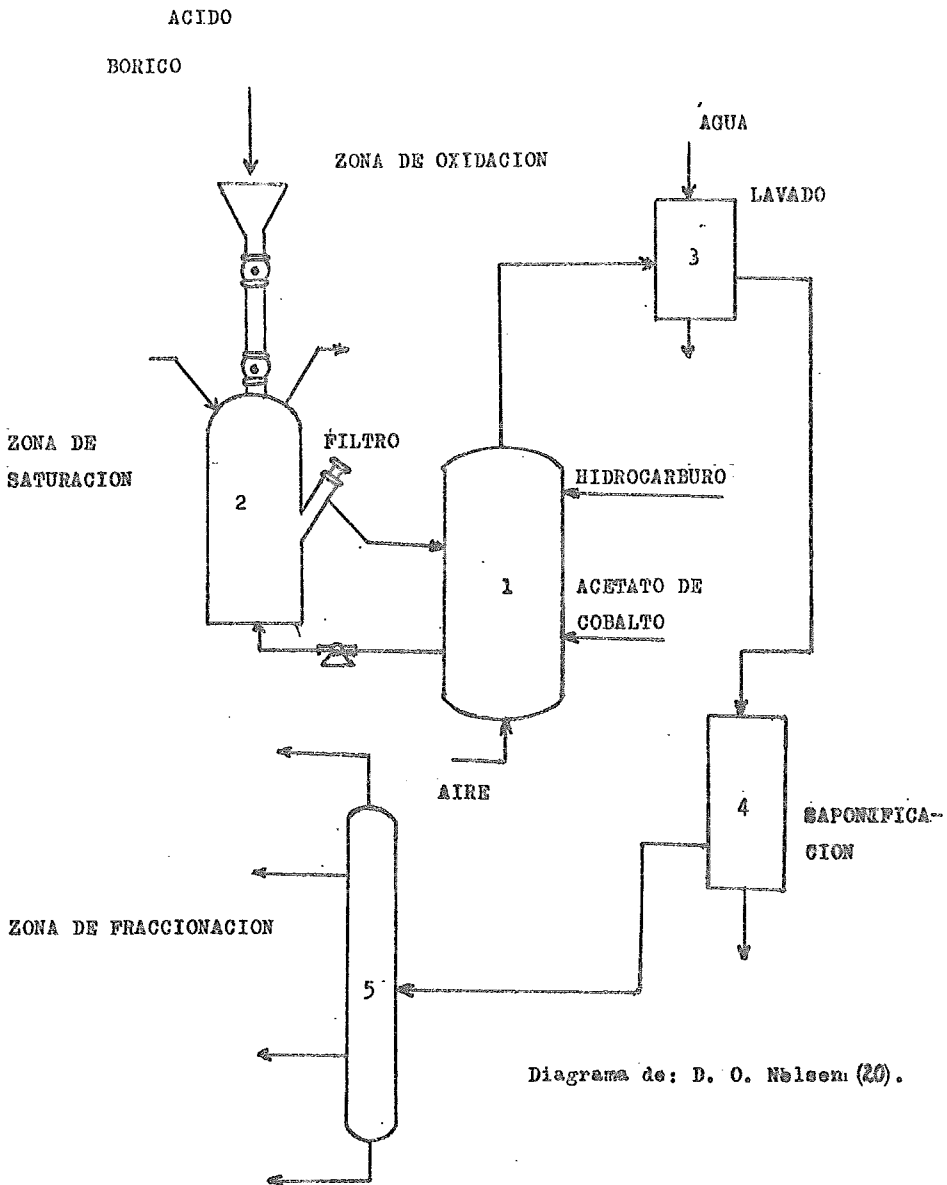


Diagrama de: B. O. Nelsen (20).

Fig. No. 1.- EQUIPO PARA INCORPORACION DEL ACIDO BORICO PARA EFECTUAR LA OXIDACION DEL CICLOHEXANO.

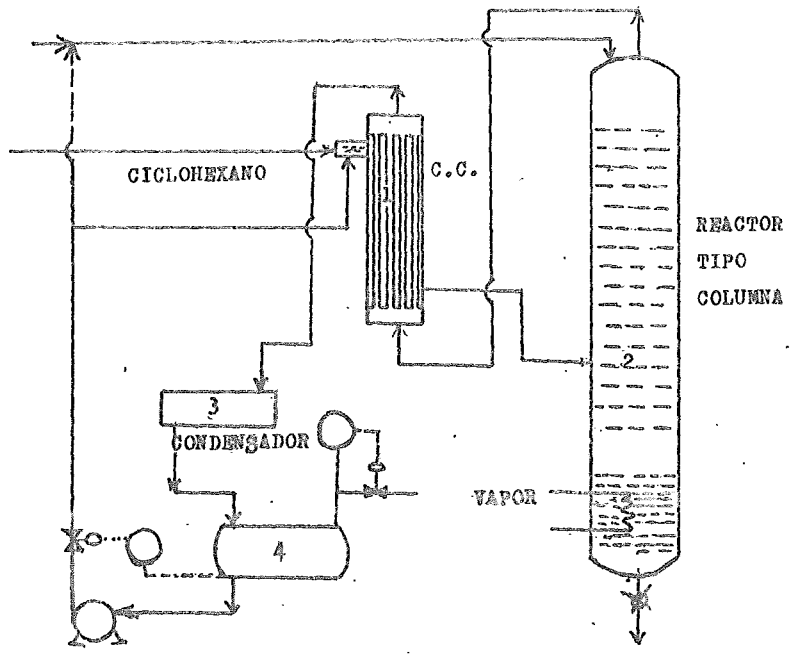


Diagrama de: W.L.L. Seddom (21).

Fig. No. 2.- REACTOR TIPO COLUMNA PARA LA OXIDACION DE CICLOHEXANO.

Los gases residuales de la columna 2 que salen por el domo se pasa a --
través de un cambiador de calor 1 donde parte se condensa, obteniéndose
la condensación completa en el condensador 3. El ciclohexano recuperado
se mezcla con el ciclohexano puro y se alimentan por el domo de la to--
rre 2 en forma líquida, pasándose a través de los platos o anillos en --
contracorriente con los vapores que se introducen por la parte media --
proveniente del cambiador 1. El aire que entra al reactor pasa a tra--
vés del cambiador de calor 1 donde se mezcla con ciclohexano recuperado
el cual se atomiza y se pasa al reactor tipo columna donde se efectúa --
la oxidación. Las condiciones de operación son como sigue:

a).- Temperatura: 125 - 250° C

b).- Presión: 50 - 500 psig

c).- Tiempo de reacción: 1 - 2 horas

d).- Catalizador: ácido metabórico

3°.- Recuperación del Ácido Metabórico.- Cuando se utiliza el ácido -
metabórico en la oxidación su recuperación se hace necesaria la cual --
puede efectuarse de acuerdo a la siguiente descripción (22) como lo -
muestra la fig. 3 . Al reactor de oxidación 1 se alimentan aire, ácido-
metabórico. El producto obtenido se envía a una zona de hidrolización 2
donde se mezcla con agua formandose dos fases, una acuosa que se retira
por el fondo y otra se envía a una saponificación tres (3) con NaOH.

La ciclohexanona y el ciclohexanol se separan de los resiu
duos de los productos, para esto se pasa a una torre fraccionadora 4 --
donde por el domo se recupera el ciclohexano sin reaccionar y se recir-
cula al reactor 1. La ciclohexanona se recupera por la zona compendi-

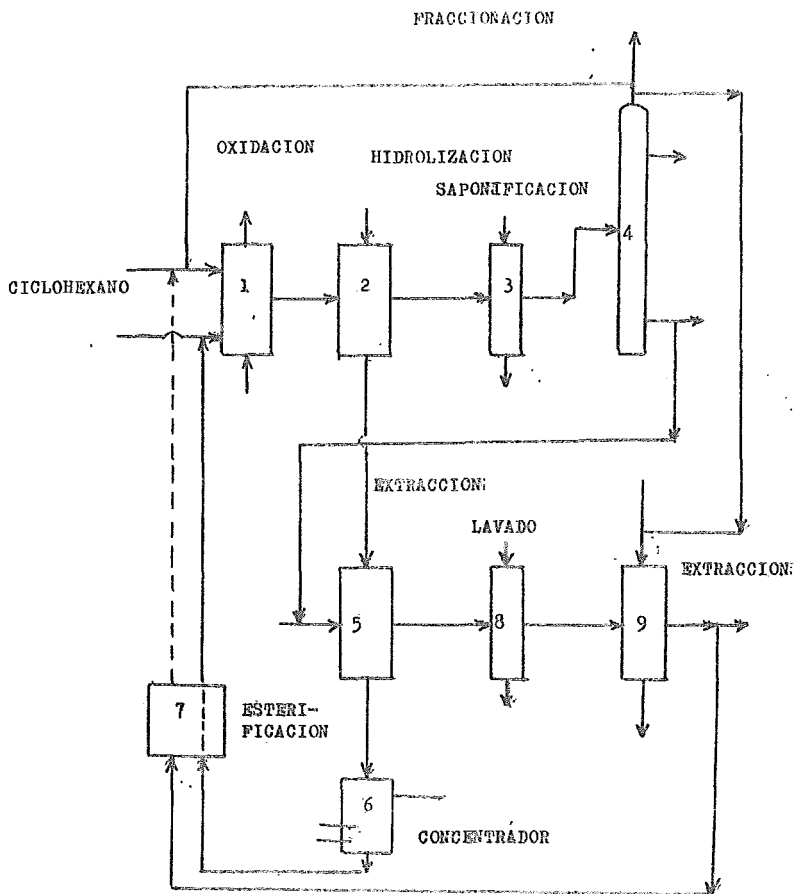


Diagrama de: J. C. Pooler (22).

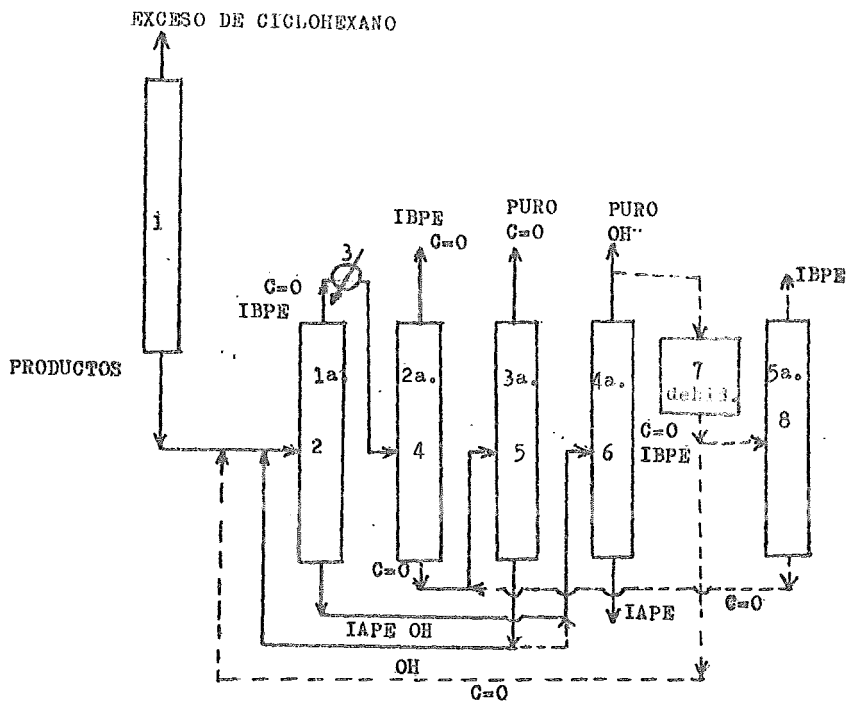
Fig. No. 3.- EQUIPO PARA RECUPERAR ACIDO BORICO DEL PROCESO DE OXIDACION DEL CICLOHEXANO.

da entre la alimentación de la torre y el domo de donde se obtiene como producto. Entre el fondo y la alimentación se retira el ciclohexanol - que parte se saca como producto.

La recuperación del ácido metabórico se hace del producto del fondo de la hidrolización 2, que se introduce a un recipiente de extracción 5 donde se hace una mezcla, se agita formándose una fase acuosa y otra orgánica que se separan. La fase acuosa se retira por el fondo, la cual contiene al ácido metabórico, pasándose enseguida a un concentrador 6 donde se evapora el agua por medio de un serpentín. El ácido metabórico puro sólido es recuperado y transportado con una banda sin fin y se introduce nuevamente a la zona de reacción según se ha descrita. Sin embargo se prefiere que una porción del agua del concentrador y ácido metabórico sean bombeados a la zona de esterificación 7.

Ahora la fase orgánica de la zona de extracción 5 se pasa a un lavado 8 con agua, después se envía a la zona de extracción 9 donde se le agrega ciclohexano del recuperado en la torre 4 para recuperar el ciclohexanol residual.

4°.- Recuperación del Producto.- La recuperación del producto que es ciclohexanona y ciclohexanol se efectúa por rectificación (23) según muestra la fig. 4 . El producto tratado con aire se lava con agua y con una solución alcalina liberándolo así del ciclohexano que no reaccionó y se pasa a una columna 2 de rectificación obteniéndose por el domo producto de baja temperatura de ebullición, los cuales arrastran parte de ciclohexanona y ciclohexanol, éstos se condensan posteriormente y se pasan a una segunda rectificación 4 en donde por el domo se obtiene-



G=O : CICLOHEXANONA

OH : CICLOHEXANOL

IBPE : IMPUREZAS DE BAJO P.E.

IAPE : " " ALTO " .

Diagrama de: J. E. Helbig (23).

FIG. No. .- EQUIPO PARA RECUPERAR CICLOHEXANONA Y CICLOHEXANOL
 COMO PRODUCTO DE LA OXIDACION DEL CICLOHEXANO.

compuestos muy volátiles como alcohol amílico y pequeñas cantidades de ciclohexanona. El fondo de ésta columna consiste de ciclohexanona y ciclohexanol que se pasan a una tercera rectificación 5 obteniéndose por el domo ciclohexanona exenta de impurezas y el producto del fondo consiste de productos de alta temperatura de ebullición principalmente ciclohexanol, que se retira para introducirse como alimentación de la torre rectificadora 2. La mezcla resultante en el fondo de la primera columna de rectificación se envía a una cuarta rectificación 6. Se hace una destilación a presión atmosférica o a una presión reducida de 10 - 200 mm de Hg. Por el domo se obtiene ciclohexanol puro y por el fondo se retiran los residuos. Cuando el ciclohexanol tiene que ser convertido a ciclohexanona se pasa a un deshidrogenador 7. El producto que se obtiene de éste puede ser enviado a una quinta rectificación 8 o como alimentación a la columna 2. En la columna 8 se separan componentes volátiles manteniéndose a una presión entre 100 y 150 mm de Hg. El producto del fondo se envía al domo de la columna 5 como alimentación. La recirculaciones que alimentan a la columna 2 y 5 siguen el mismo tratamiento del proceso recuperándose así en forma total la ciclohexanona pura y el ciclohexanol puro.

5^o. Dimensiones del catalizador. De acuerdo a H. Olenberg (24), el tamaño de las partículas del ácido metabórico es de importancia en la oxidación.

Los cristales formados en donde se efectúa la hidrólisis de los productos con agua son de tamaño pequeño, es decir, cristales finos, los cuales presentan dificultades de separación que consisten en una tendencia a ocluir grandes cantidades de aguas madres y en conse-

cuencia a producir cristales impuros. Esta impureza interfiere con la selectividad en la oxidación subsecuente, puesto que es altamente sensible a dichas impurezas.

El problema se resuelve, controlando la presión y la temperatura para obtener cristales de 5 a 60 micrones, los cuales se consideran convenientes para la oxidación subsecuente. Las mejores condiciones de operación que se han encontrado son de 150°C y 125 psi .

Otra posibilidad en la oxidación de ciclohexano a nivel industrial (25) consiste en utilizar aire, estearato de cobalto como catalizador disuelto en el ciclohexano puro a una temperatura 60°C (3 g en 100 L) . El ciclohexano se calienta a $130 - 140^{\circ}\text{C}$ a una presión de 18 - 24 atm . El aire se alimenta a las mismas condiciones de presión y temperatura. El tiempo de contacto es de 2 - 4 h y la mezcla resultante contiene 3.5 % de ciclohexanona, 3.9 % de ciclohexanol 3.2 % de ácidos orgánicos y pequeñas cantidades de residuos, y ciclohexano sin reaccionar. La mezcla se lava con agua para quitar los ácidos orgánicos. La fase orgánica se neutraliza con una solución acuosa de 14 % de NaOH, los constituyentes se separan por destilación y el ciclohexano se recircula.

Cuando la reacción se efectúa en presencia de H_2O_2 (26) haciendo una solución de ciclohexano y 11 % de este ácido y pasando una corriente de aire a una presión de 9.8 Kg/cm^2 y a una temperatura de 165°C en cuatro reactores en serie, se obtiene una conversión del 9 % del ciclohexano. A continuación por una hidrólisis se separan los productos.

En otro caso se utiliza H_3BO_3 (27) como catalizador; para esto se precalienta una corriente de ciclohexano a $166^\circ C$ por contacto directo con los productos de la reacción y mezclados con un 22 % en peso de solución de H_3BO_3 en ciclohexano, se agregan a un deshidratador a una temperatura de $149^\circ C$. La mezcla resultante de ciclohexano y HBO_2 se lleva a cuatro reactores en serie que se encuentran a una temperatura de $165^\circ C$. Se alimenta un gas que contenga 10 % de oxígeno a una presión de 9.5 Kg/cm^2 , con una velocidad tal que el oxígeno reaccione. El efluente será hidrolizado para convertir el esterborato y así obtener una conversión de 9 % por pasos y recuperar una mezcla que da un producto de 8 % de ciclohexanona y 80 % de ciclohexanol.

Por otro lado se puede utilizar como catalizador naftenato de cobalto (28) el cual se alimenta a un reactor vertical a una temperatura de $142^\circ C$ y una presión de 12 atm a contracorriente con aire. En este caso se obtiene una conversión de 4.7 % en el primer paso y de 7.6 % en el segundo paso. El producto contiene 2.8 % de ciclohexanona, 4.3 % de ciclohexanol, y 0.2% de hidróperóxido de ciclohexilo.

El uso de naftenato de cobalto (29) a temperaturas y presiones altas mejora el rendimiento, el proceso se conduce en dos pasos; el primero, se disuelve el oxígeno en un tanque de absorción donde la reacción se efectúa a una temperatura de $150 - 250^\circ C$ y $30 - 200 \text{ Kg/cm}^2$ de presión; el segundo paso es similar y es a una temperatura de $20 - 100^\circ C$ y $10 - 30 \text{ Kg/cm}^2$. Así, 21.45 partes de ciclohexano a una temperatura de $180^\circ C$ se introducen en un tiempo de 11 min a una columna de absorción de platos perforados a una presión de 140 Kg/cm^2 y simultáneamente se introduce un exceso de oxígeno. La solución contiene -

36

2.5 ppm de naftenato de cobalto que se bombea continuamente a una temperatura de 162°C y una presión de 150 Kg/cm^2 , con un tiempo de residencia de 12 min. El gas residual es enfriado y destilado para obtener 1.03% de ciclohexanona y 2.3 % de ciclohexanol en peso.

Se puede haber el uso de otras condiciones mejorando el rendimiento (30), el ciclohexano es oxidado en presencia de H_3BO_3 y una mezcla que contiene 4 % de oxígeno y 96 % de nitrógeno en volumen a una presión de 10 Kg/cm^2 y una temperatura de 165°C . El efluente del reactor que es líquido se hidroliza a 130°C obteniéndose una capa orgánica la cual se lava con agua y se saponifica con NaOH, se destila para retirar el ciclohexano sin reaccionar y la mezcla resultante se deshidrogena durante 2 h a una presión de 20 Kg/cm^2 y una temperatura de 120°C . Se tiene una conversión de 11.2 % del ciclohexano y produciéndose 91 % de ciclohexanol y 9 % de ciclohexanona.

Otro proceso que utiliza como catalizador ácido bórico -- (31), involucra:

- a).- Vaporización del efluente del reactor para obtener una fase líquida y una fase vapor.
- b).- Condensación y neutralización y eliminación de cada uno de los ácidos recirculación, también habrá un efecto de inhibición sobre el paso de oxidación.
- c).- Lavado de la fase orgánica condensado y retornado del hidrocarburo que no reaccionó al reactor.
- d).- Hidrolisis de la fase líquida del vaporizador para recuperar al ácido bórico.
- e).- Un paso de saponificación para quitar subproductos.

f).- Separación del efluente orgánico de la saponificación dando los hidrocarburos sin reaccionar y la mezcla deseada.

Se tiene una conversión de 11 % del ciclohexano y una producción de 91 % de ciclohexanol y 9 % de ciclohexanona.

Se confirma que el uso del ácido metabórico da mejores resultados. Así, en un proceso continuo, un reactor de 50 L se mantiene a una temperatura de 185° C al cual se alimentan 40 Kg/h de ciclohexano, 2 Kg/h de ácido metabórico y 16 000 L/h de un gas que contiene 94% de nitrógeno y 6% de oxígeno. el tiempo promedio de contacto es de 1 h bajo una presión de 12 atm. La conversión es de 12.2 % del ciclohexano y 92% de ciclohexanol y 8 % de ciclohexanona.

El uso de los compuestos del boro ha sido de mucha utilidad, puesto que variando las condiciones de operación se puede mejorar el rendimiento. Así, podemos comparar la oxidación del ciclohexano en forma continua (33) con una corriente de aire y en presencia de H_3BO_3 . El H_3BO_3 se lava con agua luego se deshidrata con una corriente de agua caliente. El efluente gaseoso que proviene de la deshidratación se lava con el agua que se usa en la purificación del H_3BO_3 . Se obtiene un efluente del reactor que contiene ciclohexanona, ciclohexanol, ciclohexano sin reaccionar y H_3BO_3 que se precipita por enfriamiento. Los cristales de H_3BO_3 se filtran, se lavan con agua a 60° C y se secan con un calentador rotatorio usando una corriente de aire a 180° C del cual se obtiene 1.9 Kg de H_3BO_3 (con 100 ppm de impurezas orgánicas). El H_3BO_3 recuperado se retorna al reactor que opera 10.5 Kg/cm² y a 165° C. La conversión del ciclohexano es de 12.4 % y del producto 92.5 % de ciclohexanol y 7.5 % de ciclohexanona. El proceso repetido

38

en catalizadores con diferentes purezas se puede analizar:

Impurezas inorgánicas en el H_3BO_3 en ppm	% conversión de ciclohexano	% rendimiento de ciclohexanol y ciclohexanona	
2000	10.6	90.8	9.2
1000	10.8	90.9	9.1
700	12.1	91.2	8.8
500	12.3	92.3	7.7

La recuperación del catalizador se hace necesaria, puesto que da mejores resultados y al mismo tiempo se reducen las grandes pérdidas por arrastre del catalizador y esto no solo abate al costo, sino, también aumenta la conversión.

De acuerdo con el siguiente proceso (34) para la oxidación del ciclohexano en la obtención de ciclohexanona y ciclohexanol, - las dificultades que se presentan son la separación de los productos - deseados de los subproductos que se forman. Otro problema es que resultan más fáciles de la oxidación de los productos primarios que la materia prima. El método que se utiliza para neutralizar los ácidos es el uso de sosa caustica, sin embargo, con el siguiente proceso se aclara que - la ciclohexanona y el ciclohexanol pueden ser producidos por oxidación - a baja conversión del ciclohexano en fase líquida usando aire como el - agente oxidante. El efluente del reactor se autoevapora para eliminar - ácidos de baja temperatura de ebullición, agua formada y ciclohexano - sin reaccionar, el cual se separa y se recircula al reactor. Los productos oxigenados después de concentrarse se tratan con una solución caustica, recuperándose los productos por fraccionamiento.

Este proceso tiene por objeto el mejoramiento en la oxidación del ciclohexano, la separación de la ciclohexanona y ciclohexanol. A continuación se describe el proceso observando la fig. No. 5;

Se tiene un reactor agitado 1, en el cual el ciclohexano es oxidado; éste viene directamente del tanque de almacenamiento y después de un precalentamiento pasa al reactor 1. El aire se precalienta y luego se pasa al reactor 1; el ciclohexano debe estar libre de hidrocarburos aromáticos, estos resisten la oxidación y tienden a acumularse en el sistema. Las condiciones del reactor 1 son: una temperatura de $188 - 208^{\circ} \text{C}$. Abajo de esta temperatura no se realiza la reacción y arriba de ésta hay descomposición térmica de los hidroperóxidos formados; un tiempo de residencia de 2 - 10 min para obtener una conversión de ciclohexanona y ciclohexanol y minimizar la formación de subproductos (ácidos, ésteres, aldeos, acetales, etc.). La conversión del ciclohexano en estas condiciones es de 1.0 - 3.0 % en peso, las altas conversiones disminuyen los productos deseados. Se utiliza aire atmosférico como agente oxidante; el aire de salida del reactor debe contener 0.2% en volumen de oxígeno como seguridad de que todo el oxígeno presente se utiliza en la oxidación y así evitar una subsecuente oxidación de los subproductos. Una presión de 300 - 700 psig suficientemente para mantener en fase líquida al ciclohexano.

La reacción de oxidación es altamente exotérmica, al reactor se le provee un serpentín enfriador que evita el sobrecalentamiento y mantiene la temperatura requerida.

El efluente del reactor 1, se pasa a un separador gas -

Diagrama de: Creuch y Hillyer (34).

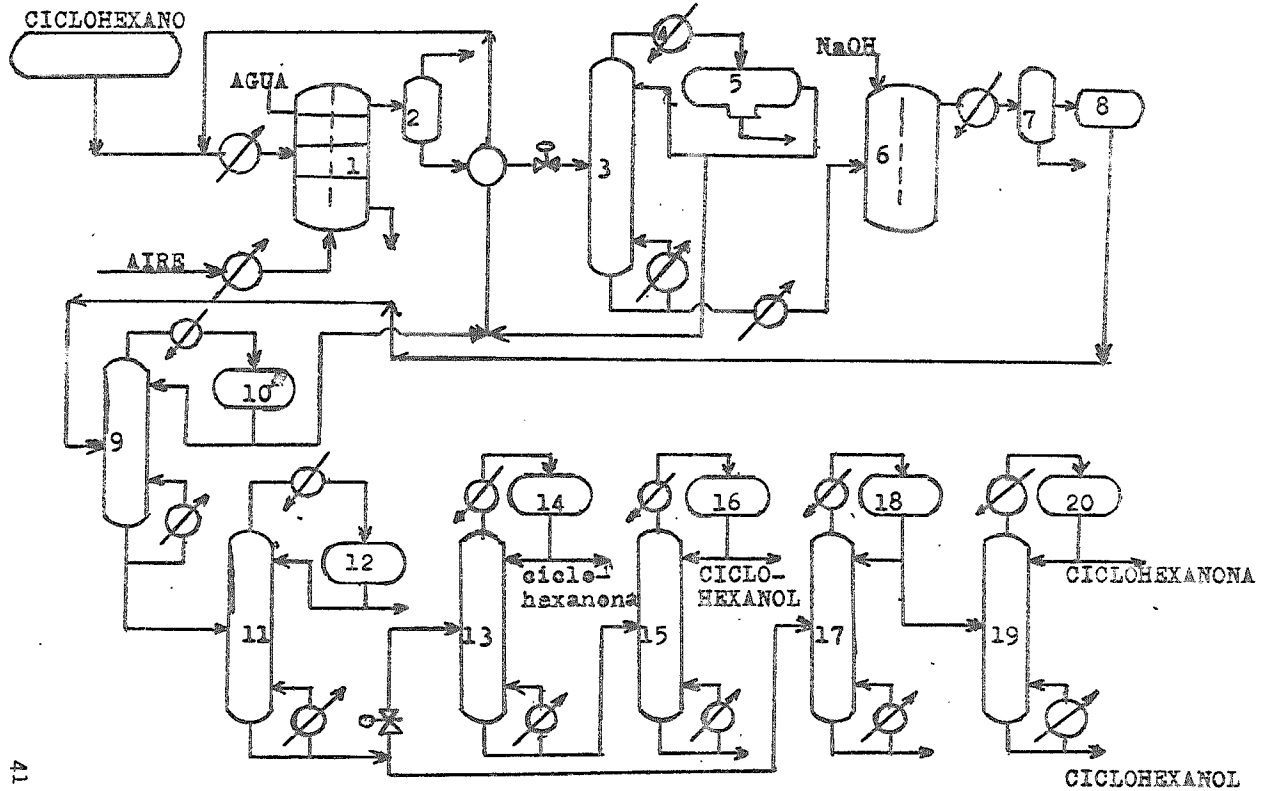


Fig. No. 5.- PRODUCCION DE CICLOHEXANONA Y CICLOHEXANOL POR OXIDACION DEL CICLOHEXANO CON AIRE.

líquido 2, los gases salen por arriba y son nitrógeno y CO_2 . El líquido se pasa a un cambiador de calor y luego a una columna fraccionadora 3, donde se concentran los productos oxigenados, quitando agua y ácidos de baja temperatura de ebullición que se forman en la oxidación. El efluente del domo se pasa a un condensador 4 y luego a un acumulador 5, aquí se hace una separación de la fase orgánica (ciclohexano) y de la fase acuosa (solución de agua y ácidos). El ciclohexano se retira por la parte media del condensador y una parte se recircula a la torre y la otra se pasa a través de un cambiador de calor y se alimenta al reactor. La parte acuosa del acumulador 5 se retira por el fondo y se desecha como residuo o puede hacerse una recuperación de subproductos.

El producto pesado de la columna fraccionadora 3 se retira por el fondo y se pasa a través de un cambiador de calor y luego a un reactor 6 de tratamiento, donde se combinan con una solución de 5 - 15 % de NaOH, para neutralizar los ácidos de alta temperatura de ebullición y saponificación de los ésteres. La temperatura de este reactor es de $75 - 204^{\circ}\text{C}$ y la mezcla tratada permanece dentro del reactor entre 1 - 40 min. El álcali que controla por su pH arriba de 13.

La saponificación de los ésteres es importante porque de aquí se recupera el ciclohexanol. La descomposición de los hidroperóxidos es función del tratamiento caustico.

El efluente del reactor 6 se pasa a un enfriador y luego a un separador 7 y de aquí la fase orgánica se pasa a un acumulador 8 y de éste a una torre fraccionadora 9 donde se obtienen vapores que salen por el domo y se pasan por un condensador y luego a un acumulador 10 y recirculándose parte de éste a la columna 9 y parte se pasa a un cambio

dor de calor y se introduce como alimentación al reactor 1.

El producto del fondo de la columna 9 contiene producto neutralizado de alta y baja temperatura de ebullición, ciclohexanona y ciclohexanol. Esta mezcla se pasa a la columna 11 y se obtiene vapores que se sacan por el domo y se pasan a un condensador y luego a un acumulador 12 .

El producto del fondo de la columna 11 contiene productos de alta temperatura de ebullición, ciclohexanona y ciclohexanol. Parte de ésta mezcla se recircula a la columna y la otra corriente se subdivide en dos corrientes:

I).- Una se pasa a la columna 13, donde los vapores que se forman se sacan y se condensan y luego se pasan a un acumulador 14, de aquí parte se recircula y la otra se obtiene como ciclohexanona pura.

Parte del producto del fondo de la columna 13 se recircula y la otra se pasa a la columna 15, sus vapores se sacan y se condensan y se pasan a un acumulador 16, parte de éste se recircula y la otra se saca como ciclohexanol puro.

El producto del fondo de la columna 15, parte se recircula y la otra se saca como subproductos de alta temperatura de ebullición.

II).- La otra corriente se pasa a la columna 17 donde los vapores se sacan por el domo y se pasan por un condensador y luego a un acumulador 18, de aquí una parte se recircula y la otra se manda a la columna 19.. El producto de la columna 17 parte se recircula y la otra se saca como producto de alta temperatura de ebullición.

En la columna 19 se forma en el domo una corriente de ciclohexanona que se saca y se pasa a un condensador y luego a un acumulador 20, parte se recircula y la otra se saca como ciclohexanona pura. - El producto del fondo parte se recircula y la otra se saca como ciclohexanol puro.

Considerando una recuperación completa, el siguiente balance de materia se puede considerar para el proceso descrito:

	lb/h
Carga al reactor 1 - - - - -	100 000
Porción de la carga representado por el ciclohexano - - - - -	
recirculado - - - - -	98 000
Ciclohexano fresco requerido - - - - -	2 000
Conversion - - - - -	2 000
Sosa caustica requerida en 6 - - - - -	226
Agua requerida para la solución - - - - -	<u>2 034</u>
	204 260

Productos y subproductos recuperados;

De baja temperatura de ebullición - - - - -	73
De alta temperatura de ebullición - - - - -	108
Acidos de alta temperatura de ebullición- - - - -	398
Acidos de baja temperatura de ebullición- - - - -	102
Ciclohexanona - - - - -	574
Ciclohexanol - - - - -	<u>1 270</u>
	2 525

Uno de los usos principales a los que se destina la ciclohexanona producida en la oxidación del ciclohexano con aire (35) es la obtención de Epsilon caprolactama y que sirve como materia prima para la elaboración de las fibras sintéticas del nylon 6, para usos textiles, elaboración de resinas, películas y otros tipos de nylon. Debido a su aceptación en telas y prendas se ha incrementado la producción de la materia prima.

V.- CONCLUSIONES

De lo descrito anteriormente, se puede afirmar que la oxición de ciclohexano con aire para obtener ciclohexanona y ciclohexanol es posible tanto a nivel de laboratorio como industrial con rendimientos que pueden alcanzar valores del orden del 90 %.

También se puede considerar como positiva la recuperación del ciclohexanol a través del éster bórico y su separación final para ser convertido a ciclohexanona por medio de una deshidrogenación selectiva, o bien ser usado tal cual.

Al mismo tiempo se puede aceptar que el proceso de oxidación de ciclohexano con aire está controlado tanto desde el punto de vista químico como desde el punto de vista de ingeniería, tal como lo demuestra la producción a escala industrial.

Se estima que las mejores condiciones de operación son: -

Presión: 300 - 700 psig

Temperatura: 187 - 199° C

Relación volumétrica: Ciclohexano/aire: 1/40

Tiempo de residencia: 2 - 10 min

Los catalizadores que han demostrado mejores resultados en la iniciación de la cadena son del tipo naftenato de cobalto, muy soluble en el ciclohexano.

El ácido metabórico a mostrado magníficas propiedades en la formación del éster correspondiente con el ciclohexanol obtenido, evitando así la subsecuente oxidación, aunque presenta cierto problema en su recuperación, sin embargo se considera dicho problema como ya resuelto.

VI.- L I T E R A T U R A Q U I M I C A
C O N S U L T A D A

- 1.- Peter W. Sherwood. Modern Textiles Magazine. p4g. 26-27 (1960).
- 2.- J. Damme, J.T. Van Goolen and A. H. DE Rooij, . Chem. Eng. 79
(7),54-55 (1972).
- 3.- Emanuel, Denisov, Maizus. Chain Reactions in The Liquid Phase -
Oxidation of Hydrocarbons. Ed. Nauka, Moscow, 1965.
- 4.- 7/o. Congreso Mundial del Petróleo. Nuevos Conceptos y Técnicas en
la Oxidación de Hidrocarburos. 18 (10),171-177 (1967).
- 5.- F.I. Novak, V.V. Kamzolkin, A.N. Bashkirov. The Oxidation of Hydro-
carbons in The Liquid Phase. The Mcmillan Corp. 1965.
- 6.- Emanuel N.M. .The Oxidation of Hydrocarbons in the Liquid Phase.
The Mcmillan. Corp. 1965.
- 7.- L. Ya. SHTERN,. The Gas Phase Oxidation of Hydrocarbons, Pergamon -
Press, 1964.
- 8.- Hoot and Kenneth. Vapor-Phase air Oxidation of Cyclohexane.
C.A. vol. 49, 8833, 1965.
- 9.- Baner and Schensider. A Study of Oxidation Cyclohexane and Homologs
C.A. vol. 53, 10070, 1970.
- 10.- Chung-Fu Chang, Chen-Ya Hu. Study of Liquid-Phase Oxidation of Cy-
clohexane. C.A. vol. 54, 1959.
- 11.- Alagy, Busson, Lionel. Oxidation of Cyclohexane to Cyclohexanol. -
C.A.vol. 69, 51714t, 1968.
- 12.- Kilsheiner, Tannsing. Continuous Extractive Oxidation of Cyclohexa-
ne. C.A.vol. 69, 51699s, 1968.
- 13.- Yamada, Nagaaki, Murata. Oxidation of Cyclohexane. C.A. vol. 71,
12666a, 1969.
- 14.- Furman, Lips. Liquid-Phase high temperature Oxidation of Cyclo-
hexane. C.A. vol. 69, 2552e, 1968.

- 15.- Alagy, Busson, Jrenez. Selective Catalysts for Liquid-Phase Oxidation of Cyclohexane to Cyclohexanol. C.A. vol. 71, 123714j, 1969.
- 16.- M.N. Emanuel, Denisov. Oxidation of Cyclohexane. C.A. vol. 56, 14097, 1960.
- 17.- Denisov. Study of Cyclohexane Oxidation by inhibition during the Reaction. C.A.vol. 54, 1959.
- 18.- Berezin, Kazankaya. Sequence in the Liquid-Phase Oxidation of Cyclohexane in a Steel Vessel. C.A. vol. 55, 20580, 1961.
- 19.- Pilot Plant Study of the Oxidation of Cyclohexane with air under Pressure. Berenzin, Kazankaya. C.A. vol. 55, 19637, 1967.
- 20.- D.O. Nelsen. Apparatus for Incorporation of Boric Acid into the Reaction mixture in a Cyclohexane Oxidation Process. Patent in U.S 3, 336, 390. August 15, 1967.
- 21.- W. L. Seddon. Colum-Type reactor suitable for the Oxidation of Cyclohexane to Cyclohexanol and Cyclohexanone. Patent in U.S. 3, 274, 254. Sept. 20, 1966.
- 22.- J. E. Helbig. Apparatus for Boric Acid recovery from Cyclohexane Oxidation Process. Patent in U.S.3, 232, 704. Sept. 27, 1966.
- 23.- G. Poshler. Plant Design for the recovery of pure Cyclohexanol and Cyclohexanone from Cyclohexane Oxidation products by rectification Patent in U.S. 3, 275, 692. Feb. 1, 1966.
- 24.- H. Olenbeg. Cyclohexane Oxidation process layout feature means for recovery of metaboric acid crystals of controlled particle size for reuse in the Reaction zone. Patent in U.S.3, 324,186. Jun6,67.
- 25.- Furman, Gol'dman. Continuous Oxidation of Cyclohexane. C.A. vol. 55 3469, 1960.
- 26.- Lee, Joseph. Oxidation of Cyclohexane to Cyclohexanol in the presence of Boron Compounds. C.A. vol. 71, 72654e, 1969.

- 27.- Russell, Joseph Lee. Cyclohexane Partial Oxidation Process. C.A. -
vol. 71, 12663x, 1969.
- 28.- Viickers, Zimmer. Manufacturing Cyclohexanol-Cyclohexanone by Oxi-
dizing Cyclohexane. C.A. vol. 73, 130689z, 1970.
- 29.- Viickers, Zimmer. Cyclohexanol and Cyclohexanone Mixtures. C.A. -
vol. 71, 123699h, 1969.
- 30.- Jacob, Francois, Bernard. Alcohols by Hydrocarbons Oxidation. C.A.
vol. 72, 42945d, 1970.
- 31.- Jacob, Christian. Alcohols by Oxidation of Saturated Hydrocarbons
C.A. vol. 73, 14292r, 1970.
- 32.- Russell, Joseph Lee. Cyclohexanol- Cyclohexanone by Borate Oxida-
tion of Cyclohexane. C.A. vol. 72, 42943b, 1970.
- 33.- Alagy, Busson, Bernard. High- Temperature Oxidation of Hydrocarbon
C.A. vol. 72, 42943g, 1970.
- 34.- Grouch and Hiller. Oxidation of Cyclohexane. Patent U.S.2, 931,834
April 15, 1970.
- 35.- Ing. G. Ahumada G. . IMIQ . vol. 13, pag. 33-43., Marzo, 1972.