



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

" SINTESIS Y ESTUDIO CINETICO DE LA
REACCION DE OXIDACION PARA LA
PRODUCCION DE ACIDO BENZOICO A PARTIR DE
TOLUENO "

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

MARIA ISABEL ALMEYDA HERNANDEZ



MEXICO, D. F.

1997

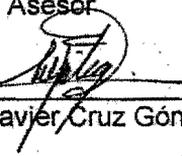
JURADO ASIGNADO

| | |
|---------------|------------------------------------|
| Presidente | Prof. CETINA ROSADO RAÚL |
| Vocal | Prof. MEDINA OROPEZA JAIME |
| Secretario | Prof. CRUZ GÓMEZ M. JAVIER |
| 1er. suplente | Prof. MARAMBIO DENNETT EDUARDO |
| 2do. suplente | Prof. CENICEROS GÓMEZ AGUEDA ELENA |

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA

Laboratorio E-212
Edificio E, Facultad de Química, UNAM.

Asesor


Dr. M. Javier Cruz Gómez

Supervisor Técnico


M. en C. Cornelio de la Cruz Guerra

Sustentante


María Isabel Almeyda Hernández

AGRADECIMIENTOS

A DIOS.

Por esta oportunidad.

A MIS PADRES.

A quienes debo lo que soy. Gracias por su apoyo durante todo este tiempo, por su cariño, por sus consejos y sus enseñanzas. Mil gracias a los mejores padres del mundo.

A MI HERMANA NORMA.

Por su ayuda sincera.

A MIS HERMANOS RUPERTO, RAÚL Y JORGE.

Por su ejemplo y apoyo.

A MIS TÍAS.

Por su amor y comprensión.

MI MÁS SINCERO AGRADECIMIENTO AL Dr. M. JAVIER CRUZ GÓMEZ.

Porque además de ofrecerme su experiencia me brindo su apoyo y estímulo, pero sobre todo, por su experiencia para que yo pudiera concluir este trabajo.

CON RESPETO Y AGRADECIMIENTO AL M. EN C. CORRENTÍO DE LA CRUZ GUERRA.

Por revisar pacientemente este trabajo y hacerme observaciones, que me permitieron darle mayor claridad.

A MARÍA MONSALVO DEL RÍO.

Por su comprensión y apoyo.

A MIGUEL ÁNGEL DE LA FUENTE GARCÍA.

Por su apoyo y ayuda sincera.

A MIS AMIGAS ZOILA, ARCELIA, ANGELA Y ELIZABETH.

Por todas las experiencias juntas.

A FELIPE LOVERA FRUTOS.

Por sus enseñanzas y amistad.

A NESTOR NOÉ LÓPEZ CASTILLO.

Por su amistad, estímulo y colaboración desinteresada.

A MI UNIVERSIDAD.

Por mantener viva y alimentar el alma de la gente a la que sirve.

y...

A todos aquellos comprometidos por hacer de nuestro país una nación cada vez más grande y llevarlo al lugar al que pertenece, libre de injusticias y pobreza...

6

*¿Acaso la importancia no significa nada,
señor mío?. De ella dimana el respeto de
los tontos, el asombro de los niños, la
envidia de los ricos y el desprecio del sabio.*

ÍNDICE

LISTA DE TABLAS

LISTA DE FIGURAS

ABREVIATURAS

| | |
|---|----------|
| I.-INTRODUCCION | 1 |
| 1.1. Importancia del ácido benzoico en México | 2 |
| 1.2. Objetivos de la tesis | 2 |
| 1.3. Relevancia del proceso | 3 |
| II. ANTECEDENTES | 6 |
| 2.1. HISTORIA | 6 |
| 2.2. OXIDACIÓN DE TOLUENO CON AIRE | 9 |
| 2.2.1. Estudios Cinéticos | 10 |
| 2.2.2. Mecanismo de reacción | 13 |
| 2.3. CATALIZADOR | 15 |
| 2.3.1. Propiedades | 15 |
| 2.3.2. Compuestos | 16 |
| 2.3.3. Efecto del catalizador de cobalto en reacciones de oxidación | 17 |
| 2.4. PRODUCCIÓN DE ÁCIDO BENZOICO | 18 |
| 2.4.1. Tecnología disponible | 19 |
| 2.4.1.1. Oxidación de tolueno | 19 |

| | |
|---|----|
| 2.4.1.2. Oxidación de tolueno en fase líquida | 19 |
| 2.4.1.3. Manufactura catalítica del ácido benzoico | 20 |
| 2.4.2. Selección de la tecnología | 20 |
| 2.4.2.1. Condiciones típicas de reacción | 21 |
| 2.4.2.2. Purificación | 22 |
| 2.4.2.3. Recuperación de tolueno | 22 |
| 2.4.3 Procesos industriales | 23 |
| 2.4.4 Proceso de la Sna Viscosa | 24 |
| 2.5. USOS Y ALMACENAMIENTO | 26 |
| 2.5.1. Usos del ácido benzoico | 26 |
| 2.5.1.1. Como intermediario | 26 |
| 2.5.1.2. Como conservador de alimentos | 27 |
| 2.5.1.3. En resinas alquídicas y pinturas | 27 |
| 2.5.1.4. Usos terapéuticos | 28 |
| 2.5.1.5. Resinas poliéster para el reforzamiento de pinturas | 29 |
| 2.5.1.6. Como catalizador | 29 |
| 2.6. DEMANDA EN MÉXICO | 29 |
| 2.7. GENERALIDADES DE CINÉTICA QUÍMICA | 32 |
| 2.7.1 Influencia de la temperatura sobre la rapidez de reacción | 36 |
| 2.7.1.1. Ley de Arrhenius | 36 |
| 2.7.2 Cinética de las reacciones homogéneas | 37 |

| | |
|---|----|
| 2.7.2.1. Factor dependiente de la concentración en la ecuación cinética | 39 |
| 2.7.3. Reacciones simples y múltiples | 39 |
| 2.7.4. Molecularidad y orden de reacción | 40 |
| 2.7.5. Coeficiente cinético k | 41 |
| 2.7.6. Tipo de reactor | 42 |
| 2.7.7. Métodos de análisis cinéticos | 43 |
| 2.7.8. Ventajas y desventajas de los métodos diferencial e integral | 44 |

III. TRABAJO EXPERIMENTAL 45

| | |
|--------------|----|
| 3.1. RESUMEN | 45 |
|--------------|----|

| | |
|----------------------------------|----|
| 3.2. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR | 46 |
|----------------------------------|----|

| | |
|----------------|----|
| 3.2.1. Técnica | 47 |
|----------------|----|

| | |
|-------------------|----|
| 3.2.2. Resultados | 49 |
|-------------------|----|

| | |
|---|----|
| 3.3. REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE TOLUENO CON AIRE (NIVEL PILOTO) | 50 |
|---|----|

| | |
|----------------------------|----|
| 3.3.1. Esquema de reacción | 50 |
|----------------------------|----|

| | |
|---------------|----|
| 3.3.2. Equipo | 51 |
|---------------|----|

| | |
|--|----|
| 3.3.2.1. Características del sistema de reacción | 52 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| 3.3.2.2. Procedimiento de operación del reactor de oxidación | 54 |
|--|----|

| | |
|-------------------|----|
| 3.3.3. Resultados | 56 |
|-------------------|----|

| | |
|--------------------------------|----|
| 3.3.4. Temperatura de reacción | 57 |
|--------------------------------|----|

| | |
|-------------------------------------|----|
| 3.3.5. Concentración de catalizador | 59 |
|-------------------------------------|----|

| | |
|--|-----------|
| 3.3.6. Tiempo de reacción | 61 |
| 3.3.7. Flujo de aire | 62 |
| 3.3.8. Análisis cromatográfico del producto | 64 |
| 3.4. PURIFICACIÓN | 65 |
| 3.4.1. Técnica | 65 |
| 3.4.2. Cristalización con tolueno | 66 |
| 3.4.3. Cristalización con agua | 66 |
| 3.5. DISEÑO PRELIMINAR DE LA PLANTA DE ÁCIDO BENZOICO | 66 |
| 3.5.1. Descripción | 67 |
| 3.6. ESTUDIO CINÉTICO | 69 |
| 3.6.1. Modelo cinético sin considerar reacciones secundarias | 69 |
| 3.6.1.2. Diagrama de flujo para determinar los parámetros cinéticos | 70 |
| 3.6.1.3. Resultados | 71 |
| 3.6.2. Modelo cinético considerando la formación de subproductos | 71 |
| 3.6.2.1. Resultados | 75 |
| IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES | 78 |
| 4.1. Análisis de resultados de las reacciones a nivel piloto | 76 |
| 4.2. Discusión de resultados del calculo de las constantes cinéticas | 79 |
| 4.3. Conclusiones | 81 |

| | |
|--|-----------|
| APÉNDICES: | 84 |
| I. PROPIEDADES FÍSICAS DE TOLUENO Y ÁCIDO BENZOICO | 84 |
| II. ANÁLISIS TERMODINÁMICA DE LA REACCIÓN | 91 |
| III. TÉCNICA DEL NÚMERO DE ÁCIDO | 94 |
| IV. EQUIPO DE REACCIÓN CON AGITACIÓN MECÁNICA | 98 |
| V. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO | 99 |
| BIBLIOGRAFÍA | 106 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 2.1. Productores de ácido benzoico en Norteamérica..... | 23 |
| Tabla 2.2. Instalaciones comerciales de Snia Viscosa..... | 23 |
| Tabla 2.3. Demanda de ácido benzoico en México..... | 30 |
| Tabla 3.1. Cantidades estequiométricas utilizadas en la preparación del catalizador..... | 47 |
| Tabla 3.2. Resultados obtenidos en la preparación del catalizador..... | 49 |
| Tabla 3.3. Producción de ácido benzoico al variar la temperatura..... | 58 |
| Tabla 3.4. Producción de ácido benzoico al variar la cantidad de catalizador..... | 59 |
| Tabla 3.5. Producción de ácido benzoico al variar el tiempo..... | 61 |
| Tabla 3.6. Producción de ácido benzoico al variar el flujo de aire..... | 62 |
| Tabla 3.7. Análisis cromatográfico del producto de la reacción de oxidación..... | 64 |
| Tabla 3.8. Conversión de la reacción..... | 64 |
| Tabla 3.9. Datos de conversión a diferentes temperaturas..... | 71 |
| Tabla 3.10. Valores de los parámetros cinéticos k , A y E | 71 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1. Proceso de la Snia Viscosa..... | 24 |
| Figura 2.2. Demanda de ácido benzoico en México..... | 31 |
| Figura 2.3. Valor de la producción de ácido benzoico en México..... | 31 |
| Figura 3.1. Esquema de reacción en la obtención del catalizador..... | 47 |
| Figura 3.2. Equipo para la preparación del catalizador..... | 48 |
| Figura 3.3. Proceso de producción de ácido benzoico (escala piloto)..... | 51 |
| Figura 3.4. Efecto de la temperatura en la conversión..... | 58 |
| Figura 3.5. Efecto de la concentración de catalizador en la conversión..... | 60 |
| Figura 3.6. Conversión en función del tiempo de reacción..... | 61 |
| Figura 3.7. Efecto del flujo de aire en la conversión..... | 63 |
| Figura 3.8. Proceso de producción de ácido benzoico..... | 67 |
| Figura 3.9. Evolución del tolueno en la simulación..... | 75 |
| Figura 3.10. Evolución del alcohol bencílico en la simulación..... | 76 |
| Figura 3.11. Evolución del benzaldehído en la simulación..... | 76 |

ABREVIATURAS

T = temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

P = presión (kg/cm^2)

ppm = partes por millón (concentración de catalizador)

NT_0 = moles iniciales de tolueno

$\text{Xt}_{i,j}$ = conversión de tolueno a ácido benzoico

t_i = tiempo de reacción (min)

T_i = temperaturas de reacción

m = valores que toma la temperatura en las corridas experimentales

n = número de corridas experimentales

i = 1,, n = subíndice que indica el valor de las corridas

j = 1,, m = subíndice que indica el valor de las temperaturas

k = constante cinética

A = factor de frecuencia ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{min}$)

E = energía de activación (calorías/mol)

mg KOH = peso en mg. de KOH que reaccionan con la muestra

W_m = peso de la muestra (g)

N = normalidad del KOH

V = volumen en ml gastados del KOH

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La función del ingeniero químico consiste en aplicar la química a un proceso en particular a través de la aplicación de principios científicos y de ingeniería. El factor individual más importante en el caso es generalmente el *rendimiento*, el cual debe ser cuidadosamente diferenciado de la *conversión*. “El rendimiento es la fracción de materia prima transformada” a producto principal (o deseado), y la conversión es esa fracción transformada en otra cosa subproductos o productos. La meta del ingeniero químico, siempre preocupado por el costo, es lograr que la conversión iguale al rendimiento.

La meta final de un ingeniero químico al trabajar con reacciones químicas incluye, en general: la selección del tipo de reactor entre muchas alternativas de diseño, determinar el tamaño necesario del reactor, y especificar las condiciones de funcionamiento. Para alcanzar este objetivo debe conocer la velocidad de la reacción química, la máxima conversión que puede obtenerse, la naturaleza de los procesos físicos que interactúan con la reacción química y los parámetros que influyen en los aspectos antes citados.

1.1. Importancia del ácido benzoico en México:

La importancia del ácido benzoico en México se basa en sus tres usos principales:

1. Como materia prima en la producción de plastificantes de dibenzoato de glicol.
2. Para la obtención del benzoato de sodio.
3. Como materia prima en la obtención del peróxido de benzoilo.

Los usos del ácido benzoico anteriormente mencionados son los principales factores que motivaron al desarrollo del presente proyecto.

1.2. Objetivos de la Tesis.

Los objetivos de esta tesis son:

1. Hacer un estudio cinético de la reacción homogénea entre el tolueno y el oxígeno catalizada con sales de cobalto (octoato de cobalto), es decir, establecer la expresión de rapidez de reacción, determinando el orden y el valor de la constante cinética de la reacción.
2. Determinar los parámetros cinéticos, A y E, de la ecuación de Arrhenius, de la reacción de oxidación de tolueno con aire.

3. Desarrollar un modelo matemático que determine las constantes cinéticas de las reacciones de oxidación, tomando en consideración la formación de subproductos.

1.3. Relevancia del Proceso.

Cuando se pretende introducir un proceso nuevo, en México, primero se hace una consulta y un análisis de las tecnologías del proceso que ya han sido patentadas y desarrolladas en otros países, y posteriormente se elige la tecnología más viable. A partir de entonces la compañía extranjera manda a sus especialistas para que asesoren y capaciten a los ingenieros que estarán a cargo de la planta una vez que esta se ponga en marcha.

Al hablar de desarrollo tecnológico en el área química, en México, no quiere decir que alguna empresa se dedique al desarrollo de un proceso en su totalidad, es decir, desde las reacciones en el laboratorio hasta la escala a nivel comercial y la construcción de la planta, sino más bien sus áreas o departamentos de desarrollo tecnológico se dedican a realizar mejoras para los procesos ya existentes, por ejemplo la optimización del proceso de reacción.

Las universidades, donde existe un gran potencial para el desarrollo tecnológico, no cuentan con un apoyo real de parte del gobierno o de empresas privadas para el desarrollo de nuevos procesos alternativos, ya que con una baja inversión desean obtener beneficios a corto plazo. No toman en cuenta el beneficio que da el desarrollar un proceso de calidad, prestigio ante la sociedad y la

comunidad industrial, y los altos ingresos económicos al vender un producto o proceso patentado.

El investigador, al no contar con el apoyo esperado, decide buscar la oportunidad en otro país donde ya cuentan con la infraestructura y el apoyo necesario para que pueda aplicar sus ideas en el desarrollo tecnológico. De esta forma el prestigio del investigador y de la institución de investigación crecen a la par con el proceso.

A pesar de que existe una demanda de productos no fabricados en México, el empresario no se arriesga a invertir su dinero para llevar a cabo la producción de alguno de ellos que haga que su empresa tenga una posición mas fuerte en el mercado. En lugar de esto prefiere buscar una tecnología ya desarrollada o prefiere importar el producto para satisfacer la demanda existente. Aunque mediante éste último recurso su fortaleza estará sujeta al precio del producto, sin que pueda hacer nada para controlarlo.

Aunque existen diversas tecnologías y rutas para producir el ácido benzoico, no se ha desarrollado una tecnología nacional que comprenda toda la ruta de producción, desde el laboratorio hasta nivel comercial, y que permita realizar mejoras durante cualquiera de las etapas de proceso.

Existen reportes en la literatura sobre la producción de ácido benzoico, siendo la ruta de oxidación de tolueno con aire la que mejor se podría aplicar. Además, esta ruta es la que mejores beneficios económicos tendría ya que el precio al que vende

PEMEX el tolueno es competitivo a nivel internacional. Todo esto hace que el proceso resulte atractivo y que el ácido benzoico tenga un precio competitivo en el mercado.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

2.1. HISTORIA.

El ácido benzoico (ácido bencen carboxílico), C_6H_5COOH , peso molecular 122.12, cristaliza en hojuelas o agujas monoclinicas blancas lustrosas. Se obtuvo primero del benjuí, exudación resinosa provocada por incisiones en la corteza del *Styrax benzoin*, árbol de la familia de las lauráceas.

Blaise de Vignere, medico francés y yatroquímico, aunque no fue el primero en mencionar el ácido benzoico, si fue en descubrirlo en lenguaje moderno (1618). Wohley y Liebig (1832) y Mitscherlich (1834) determinaron su estructura. El ácido benzoico se convirtió en un importante artículo de comercio en la segunda mitad del siglo XIX. Fue reconocido como sustancia medicinal en la farmacopea francesa en 1840.

El interés en el ácido benzoico, medicinalmente hablando, tuvo un incremento notable, lo cual condujo a investigaciones de materias primas por medio de las cuales se obtuvo económicamente este producto. Una de ellas fué utilizando el ácido hipúrico ($C_6H_5CONHCH_2COOH$) obtenido de la orina de los caballos y de las vacas.

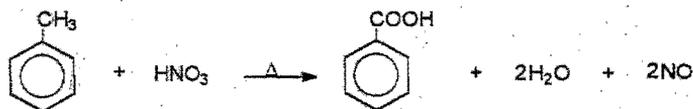
En 1870 se cambiaron estas materias primas por el alquitrán de hulla. El primer paso es la obtención del ácido ftálico ($C_6H_4(COOH)_2$) y de éste se prepara el

ácido benzoico.

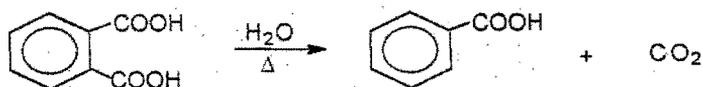
La preparación del ácido benzoico por hidrólisis de feniltriclorometano ($C_6H_5CCl_3$) fue descrita en 1866. Otros procedimientos empleados en la segunda mitad del siglo XIX fueron la cloración del tolueno para convertirlo en cloruro de bencilo ($C_6H_5CH_2Cl$) que oxidado con ácido nítrico daba ácido benzoico, y la oxidación directa del tolueno con dióxido de manganeso y otros compuestos de manganeso. Hacia finales del siglo XIX se realizó la hidrólisis del benzonitrilo (C_6H_5CN) obtenido del alquitrán de hulla²⁷. También por oxidación del cloruro de bencilo con hipoclorito se podía obtener ácido benzoico.

En el período de rápidos progresos químicos tecnológicos que surgió después de la primera guerra mundial, se desarrollaron métodos industriales que no dependían de la cloración del tolueno, de los cuales se presentan a continuación los siguientes:

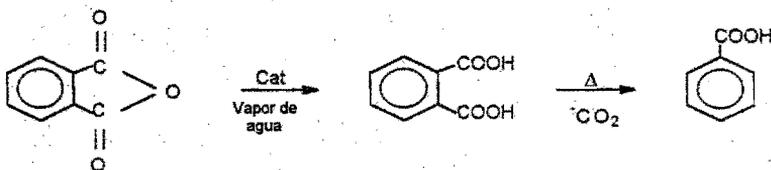
1). Oxidación de tolueno con ácido nítrico.



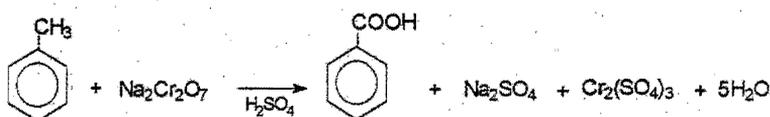
2). Descarboxilación del ácido ftálico disuelto en agua.



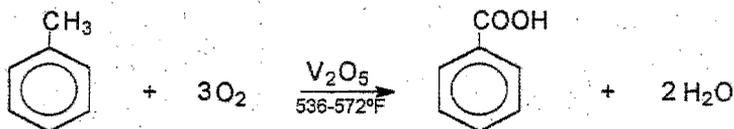
3). Descarboxilación del ácido ftálico disuelto en anhídrido ftálico.



4). Oxidación de tolueno con dicromato de sodio.



5). Oxidación de tolueno líquido con aire.



Además de los procesos mencionados, en el período comprendido entre las dos guerras mundiales se propusieron otros métodos nuevos o modificados para fabricar el ácido benzoico, pero estos no fueron empleados a escala industrial, los cuales estaban basados en:

- 6). La formación de benzonitrilo por reacción del ácido bencensulfónico con cianuro alcalino, seguida por hidrólisis del nitrilo.
- 7). Oxidación de dibencilo con oxígeno molecular.
- 8). Reacción del dióxido de carbono con el benceno en presencia de cloruro

de aluminio.

- 9). Reacción del benceno con fosgeno en presencia de cloruro de aluminio.
- 10). Oxidación del tolueno con aire a la luz del sol y en presencia de antraceno.
- 11). Reacción catalítica entre el clorobenceno, vapor de agua y monóxido de carbono en fase acuosa con un catalizador.
- 12). Reacción del clorobenceno en solución bencénica con dióxido de carbono y sodio metálico.
- 13). Oxidación electroquímica de tolueno en fase gas (uno de los progresos más recientes para producir ácido benzoico).

Actualmente los procesos para producir ácido benzoico usan la oxidación de tolueno con aire en fase líquida.

2.2. OXIDACIÓN DE TOLUENO CON AIRE.

Durante 1875 se habló con frecuencia de métodos para realizar la oxidación de tolueno con aire, sin embargo estos métodos no tuvieron éxito en la industria¹. La formación de ácido benzoico en la oxidación catalítica del vapor de tolueno con aire fue desarrollada primero por Coquinon en 1875; para ello utilizó un catalizador de platino. Walter descubrió en 1895 un método que parecía más adecuado; consistía en hacer pasar vapor de tolueno y aire sobre un catalizador de óxido de vanadio calentado al rojo oscuro, se formaba benzaldehído y ácido benzoico. En 1916

Gibbs descubrió un método muy semejante al de Walter. Después se estudiaron repetidamente métodos para la preparación del ácido benzoico por oxidación catalítica del tolueno en fase vapor.

La fabricación del ácido benzoico por oxidación del tolueno en aire se practicó por primera vez en Alemania durante la segunda Guerra Mundial produciéndose los progresos más importantes entre 1930 y 1945.

2.2.1. Estudios cinéticos.

En los estudios realizados⁷ para conocer la cinética de la reacción, el tolueno se oxidaba con oxígeno a presión atmosférica y 90 °C, empleando una sal de cobalto (diacetato de cobalto) en ácido acético manteniendo la concentración de agua constante. Las pruebas se realizaron utilizando la sal de cobalto (II) y se comparó con una sal de cobalto (III) preparada con una sal de cobalto (II), siendo ésta última con la que se obtuvieron los mejores resultados. El período de inducción resultó menor con la sal de cobalto (III), la cual se forma, por oxidación de la sal de cobalto (II) durante la oxidación. Después del período de inducción y a concentraciones de acetato cobáltico y de oxígeno constantes, la rapidez resultó ser proporcional a la concentración de tolueno.

La adición de tolueno a la solución de acetato de Co(III) en ácido acético dá como resultado la formación inicial de acetato de bencilo y acetato de Co(II) como productos principales y de alcohol bencílico y 1,2 difeniletano como subproductos

(1-5%). Una vez logrado el 2-10% de conversión de tolueno se alcanza el estado estacionario donde las relaciones de concentración del Co(II) y Co(III) y del tolueno y aldehído son constantes. En el estado estacionario, se forma el ácido benzoico como producto principal y pequeñas cantidades de alcohol bencílico (0.01-0.4%), acetato de bencilo (0.1-0.3), benzoato de bencilo (0.05%) y 1,2-difeniletano (0.1-0.2%). El estado estacionario se mantiene hasta que se ha convertido más del 95% del tolueno. En la etapa final de la reacción, la oxidación del solvente (ácido acético) con Co(III) llega a competir con la de tolueno y benzaldehído, provocando una disminución en la concentración del Co(III). El inicio de la reacción por el ion Co(III) es muy rápido, de modo que el orden de reacción encontrado es de uno.

Se ha estudiado el efecto que tiene el porcentaje de oxígeno sobre la constante de rapidez, para ello se utilizó una mezcla de oxígeno-nitrógeno, manteniendo las concentraciones de tolueno y acetato de cobalto (III) en ácido acético a una temperatura de 90 °C. Los resultados mostraron que la rapidez de reacción es independiente cuando el porcentaje de oxígeno es mayor al 41%, mientras que a porcentajes menores al 41% la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de oxígeno.

Se ha publicado¹ que la adición de aldehídos acelera la oxidación y reduce el tiempo de inducción. A bajas concentraciones de benzaldehído se acorta el período de inducción, pero a altas concentraciones aumenta la rapidez y el período de inducción desaparece. Se tiene una relación lineal entre la rapidez de reacción y la

concentración del aldehído. Si se realiza una oxidación prolongada se incrementa la formación de fenol como subproducto.

Los estudios³ para conocer la influencia que tiene el agua sobre la rapidez de reacción revelaron que, el agua formada durante la oxidación tiene un marcado efecto sobre la rapidez de absorción de oxígeno y sobre la reducción del acetato de Co(II). Bajo condiciones anaeróbicas no se observa una influencia del agua, pero bajo condiciones anaeróbicas si existe una influencia significativa. Los experimentos se llevaron a cabo a 86 °C y 0.6 bar encontrándose que durante el período de calentamiento existe una pequeña formación de producto. Después del 5-15 % de conversión, se alcanza el estado estacionario en donde las relaciones de $\text{Co}^{+3}/\text{Co}_{\text{total}}$ y $\text{PhCHO}/\text{PhCH}_3$ permanecen constantes. La concentración de agua tiene poca influencia sobre éstas relaciones, pero tiene una gran influencia en la rapidez de reacción. La rapidez de formación del ácido benzoico tuvo un máximo en aproximadamente 64.55 % mol de agua (cuando la concentración de tolueno fue de 26.81 % en mol). Si se tiene una alta concentración de agua se inhibe la reacción.

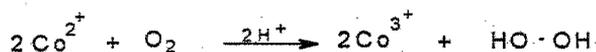
La causa de que una baja concentración de agua tenga un efecto favorable sobre la rapidez de reacción es por la baja reactividad que presentan los radicales de agua formados durante la reacción (por los iones Co^{+3}).

2.2.2. Mecanismo de reacción.

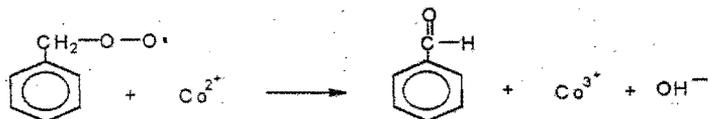
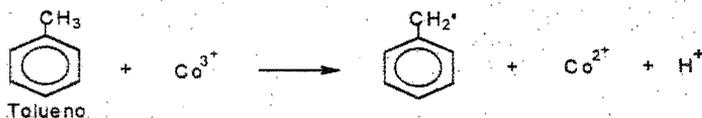
El mecanismo de reacción, de la oxidación de tolueno es por radicales libres, con peróxidos como intermediarios de reacción⁸.

La oxidación, con una concentración de agua constante procede vía radicales libres y el benzaldehído formado como intermediario actúa como cooxidante. El Co^{+3} reacciona con el tolueno, formando un catión, mediante un mecanismo de transferencia de electrones.

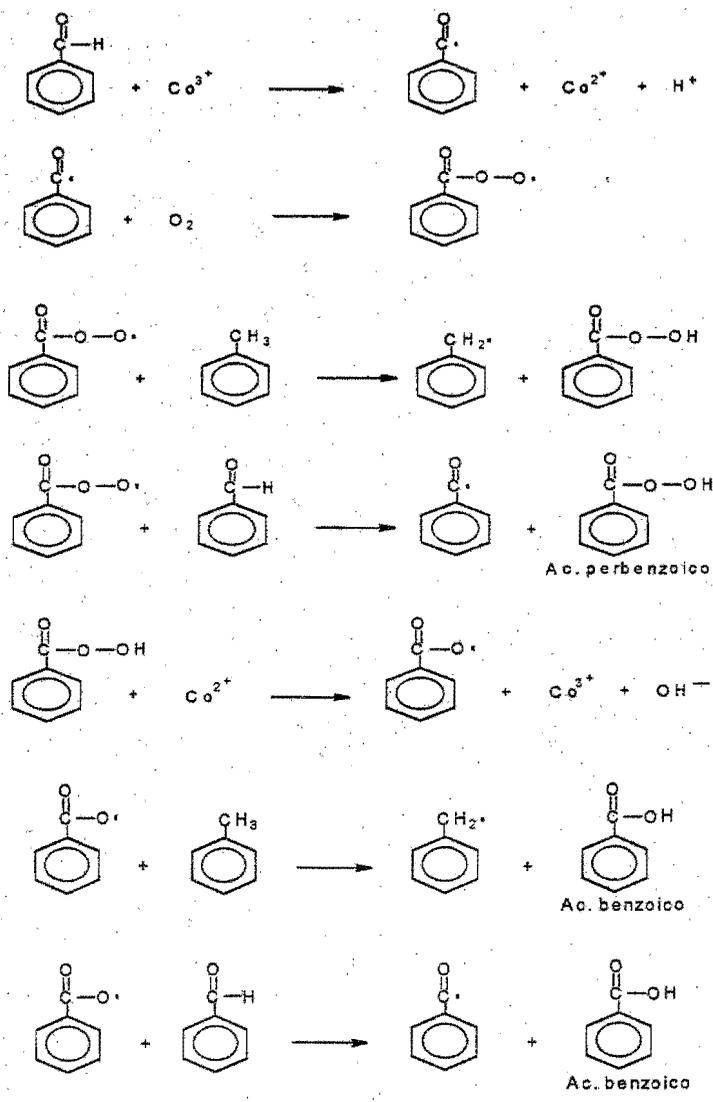
Como primer paso se considera la oxidación del Co^{2+} a Co^{3+}



Después, la sustracción del hidrógeno del tolueno por el ion cobáltico, formándose peróxidos y benzaldehído.



El benzaldehído vuelve a perder el hidrógeno y, de manera similar al tolueno, forma peróxidos y finalmente ácido benzoico.



En presencia de altas concentraciones de oxígeno se termina la reacción con la unión de dos radicales peroxi mientras que a bajas concentraciones la terminación involucra radicales alquilo.

La ausencia de ácido perbenzoico en los productos de reacción de la autooxidación es causada, probablemente, debido a que su consumo es más rápido que su formación.

2.3. CATALIZADOR.

Cuando se presenta una rapidez de reacción baja es necesario el uso de un catalizador¹⁷. La reacción de oxidación del tolueno, en fase líquida, puede ser catalizada heterogéneamente con óxidos de metal (V_2O_5, CoO_3) y homogéneamente¹⁷ con sales de metales de transición (en particular Co y Mn). Para la producción industrial del ácido benzoico se prefiere trabajar en fase homogénea utilizando un catalizador de cobalto. Se han empleado un gran número de catalizadores de cobalto para llevar a cabo la reacción de oxidación de tolueno, siendo los más comunes el acetato de cobalto, el naftenato de cobalto y el octoato de cobalto.

2.3.1. Propiedades.

El cobalto no se combina directamente con hidrógeno o nitrógeno, pero bajo calentamiento puede combinarse con carbono, fósforo y azufre.

Los estados de oxidación principales del cobalto son 0 y +1 para los compuestos organometálicos, mientras que para los compuestos de coordinación son 2^+ y 3^+ . De los dos complejos de cobalto, los que poseen el estado de oxidación 2^+ son los que tienen, termodinámicamente, la forma más estable. Aparte de estos

estados de oxidación, el cobalto también presenta estados de oxidación de 1^- y 4^+ . Hay muy pocos ejemplos de compuestos de cobalto (IV) siendo los principales los complejos de flúor, CoF_6^{2-} , y mezclas de óxidos de metal³¹.

2.3.2. Compuestos.

Los compuestos de cobalto que se utilizan como catalizadores en la oxidación de tolueno poseen el estado de oxidación 2^+ , pero durante la oxidación el compuesto cambia al estado de oxidación 3^+ .

El cobalto (II) forma, con todos los aniones comunes, un gran número de sales hidratadas simples incluyendo el acetato, bromuro, carbonato, cloruro, fluoruro, nitrato, perclorato y sulfato. Muchas de las sales hidratadas y sus soluciones contienen el ion octaédrico $(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ de color rosa. Los colores producidos por los complejos de cobalto (II) en medio acuoso permiten distinguir entre una coordinación octaédrica y una tetraédrica. En general, las especies octaédricas tienen un tono de color de rosa a violeta mientras que las especies tetraédricas son azules. Los compuestos de cobalto (II) son lábiles frente a las reacciones de sustitución mientras que las de cobalto (III) son inertes. Se puede efectuar la oxidación de soluciones de Co^{2+} con aire o con peróxido de hidrógeno para obtener el Co^{3+} .

Se conocen muy pocas sales simples de cobalto (III), ya que éste es muy inestable y rápidamente se reduce a Co^{2+} , y se les ha observado con más frecuencia

la coordinación octaédrica. El ion Co^{3+} es un agente oxidante muy poderoso que puede ser capaz de oxidar al agua para formar O_2 . Esta capacidad es presumiblemente la causa de que las sales de Co (III) solamente puedan ser obtenidas con aniones que no sean fáciles de oxidar.

2.3.3. Efecto del catalizador de cobalto en reacciones de oxidación.

En la oxidación de tolueno con aire el catalizador de cobalto reduce el período de inducción de la reacción y retarda la acumulación de inhibidores¹. Una alta presión retarda la reacción, especialmente a bajas concentraciones de catalizador.

El manganeso llega a ser similar al cobalto como catalizador pero su acción es mucho más lenta, aunque se sugiere como co-catalizador. Hay indicios de que el manganeso afecta adversamente el equilibrio de la reacción de modo que existe una coproducción de benzaldehído. Aquellos productores de ácido benzoico, que también utilizan benzaldehído, no utilizan manganeso en sus sistemas.

Las reacciones de oxidación de alquilaromáticos son mejoradas substancialmente adicionando compuestos de bromo al catalizador de cobalto. Esta es la base del proceso en la producción de ácido tereftálico, pero también es aplicable al ácido benzoico; usualmente el ácido acético se emplea como solvente, pero bajo ciertas condiciones se puede emplear el mismo ácido benzoico. Con este proceso se incrementa la rapidez de la reacción y la conversión, y casi no se tienen

problemas de inhibición. El inconveniente es que para evitar problemas de corrosión el equipo debe ser construido de titanio o de materiales aún más costosos.

Otro tipo de activadores de los catalizadores de cobalto son un grupo de compuestos carbonílicos fácilmente oxidables, como etilmetilcetona o el acetaldehído. La adición de estos compuestos permiten una reducción considerable en la temperatura de reacción. Debido al alto consumo del activador, este método no es práctico.

2.4. PRODUCCIÓN DE ÁCIDO BENZOICO.

Se toman en cuenta varios factores importantes en la selección del método más adecuado para la obtención del ácido benzoico, estos son:

- Número de pasos de la reacción
- Eficiencia de la reacción
- Disponibilidad de materia prima
- Pureza del producto terminado

Tomando en consideración los factores antes mencionados para la obtención de ácido benzoico se determinó que el proceso más adecuado es la oxidación del tolueno en fase líquida con aire; por ser este el más económico y el más eficiente, y además el proceso más sencillo²⁸.

2.4.1. Tecnología disponible.

Como se observa en las fuentes informativas (Abstracts, libros de procesos industriales, etc.), Las tecnologías para la obtención del ácido benzoico a partir de la oxidación de tolueno con aire tienen variaciones, ya sea en el catalizador usado, en las condiciones de presión y temperatura y en las conversiones. Algunas de estas tecnologías son recomendadas a nivel industrial, otras no. A continuación se citan algunas de ellas.

2.4.1.1. Oxidación de tolueno.

Se introducen 0.6077 kg de tolueno¹⁵ y 1.2698 kg de cobalto (catalizador), se agita en un autoclave hasta alcanzar la presión de 4.87 kg/cm², y una temperatura de 160 °C. Se introduce aire a razón de 86.165 kg/hr y se continúa agregando tolueno y cobalto (1.206 y 06.9839 kg/hr, respectivamente) durante tres horas. La mezcla de reacción se mantiene entre 171-180 °C y 13.35 kg/cm², los vapores de tolueno y agua salen por la parte superior y son condensados y recirculados. La conversión del tolueno a ácido benzoico es de un 65.2%.

2.4.1.2. Oxidación de tolueno en fase líquida.

Se prepara el ácido benzoico por oxidación de tolueno con aire, utilizando como catalizador una mezcla de níquel-cobalto, en ausencia de ácidos grasos y halocompuestos.

Se alimenta aire (99.77 kg/hr) a una mezcla de 0.1995 kg de tolueno, 0.0032 kg de yodo, 0.0049 kg de benzaldehído y 0.00598 kg de níquel y acetato de manganeso, durante 2.5 horas manteniéndose una temperatura de 200 °C y una presión de 14.05 kg/cm². La eficiencia de la reacción obtenida es de un 79.5% con recirculación.

2.4.1.3. -Manufactura catalítica del ácido benzoico.

El ácido benzoico es producido en un reactor Bach, a partir de la oxidación de tolueno en fase líquida con aire o con un gas que contenga oxígeno a una presión de 14.7-16.44 kg/cm² y una temperatura de 187.77 °C y usando una mezcla de manganeso y cobalto como catalizador. La conversión obtenida es de un 60%.

2.4.2. Selección de la tecnología.

La selección de la tecnología para la obtención del ácido benzoico por medio de la reacción de oxidación de tolueno con aire se hizo en base a la siguiente información:

1. Materia prima. Tiene un costo menor que las materias primas usadas en otros procesos.
2. La producción actual de tolueno en México es aceptable. Además, se tienen proyectos para construir plantas de tolueno, lo cual asegura su suministro.

3. El proceso es eficiente y económico.
4. Los pocos pasos de reacción hacen que el proceso sea económicamente rentable.

Los procesos básicos utilizan un reactor largo instalado verticalmente, en donde se hace burbujear aire en la mezcla de tolueno, caliente y presurizado, mezclado con un catalizador de cobalto soluble en tolueno. Los gases venteados del reactor se recuperan y el ácido benzoico producido se envía a un sistema de purificación.

2.4.2.1. Condiciones típicas de reacción:

- | | |
|--|---------------------------------------|
| a). Presión del reactor: | 200-700 kPa (2-7 kg/cm ²) |
| b). Temperatura del reactor: | 136-160 °C |
| c). Concentración del catalizador de cobalto: | 25-1000 ppm |
| d). Concentración del ácido benzoico en el reactor: | 10-60 % en peso |

Abajo de 130 °C, la rapidez de reacción esta determinada por la difusión de oxígeno. Los compuestos fenólicos se acumulan gradualmente durante la reacción y la inhiben²⁸. El cobre que está presente provoca efectos adversos en la oxidación.

2.4.2.2. Purificación.

Durante la reacción se producen pequeñas cantidades de subproductos los cuales incluyen; al ácido acético (cuando se utiliza diacetato de cobalto como catalizador), al ácido fórmico, benceno, benzaldehído, alcohol bencílico, formato de bencilo, benzoato de bencilo, bifenilo, 2-3- y 4-metilbifenilos y ácido ftálico. De todos estos, el benzaldehído y el benceno son los que se recuperan con fines comerciales.

La recuperación y purificación del ácido benzoico involucra la destilación o una combinación de la destilación seguida de una extracción y cristalización.

En ambos casos la destilación inicial involucra la separación de tolueno y otros productos ligeros para ser recirculados al reactor. El ácido benzoico junto con otros compuestos pesados son destilados y después enviados a un sistema de extracción y cristalización para separar el producto deseado. En adición a la presencia de impurezas orgánicas, existe el problema de la estabilidad del color en el ácido benzoico, la mayoría de las técnicas de purificación son técnicas confidenciales de la empresa productora.

2.4.2.3. Recuperación de tolueno.

El tolueno es recuperado de los gases venteados del reactor oxidador, mediante el uso de un sistema de enfriamiento seguido por la adsorción sobre carbón activado.

2.4.3. Procesos industriales.

A finales del año de 1950 y principios de 1960 la compañía Dow Chemical y la Snia Viscosa, debido a los grandes requerimientos de ácido benzoico en la producción de fenol y caprolactama, construyeron plantas para producir ácido benzoico por oxidación de tolueno en fase líquida.

Los principales productores de ácido benzoico en Norteamérica junto con su capacidad de producción estimada²⁹ son presentados en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Productores de ácido benzoico en Norteamérica.

| Productor | Capacidad (ton/año) |
|--|---------------------|
| Kalama Chemical, Kalama, Washington | 80,000 |
| Catterton Petrochemical, Delta, B., Canadá | 65,000 |
| Velsicol Chemical, Chattanooga, Tennessee | 32,500 |

La mayor parte del ácido benzoico lo consumen los mismos productores. Kalama y Chatterton transforman la mitad del ácido benzoico en fenol. Una gran parte del ácido benzoico de Velsicol es utilizado en la producción de los ésteres dibenzoatos de glicol. Las instalaciones comerciales de Snia Viscosa¹⁸ se muestran en la Tabla 2.2 junto con la capacidad de producción.

Tabla 2.2. Instalaciones comerciales de Snia Viscosa.

| Lugar | Capacidad (ton/año) |
|--|---------------------|
| Torviscosa (SNIA), Italia | 22,000 |
| Manfredonia (Societa Chemical Dauna), Italia | 100,000 |
| Circik (Techmashimport), CEI (antigua URSS) | 100,000 |

2.4 4. Proceso de la Snia Viscosa.

a). **Aplicación:** Proceso para la obtención de ácido benzoico a partir de tolueno (grado nitración) y aire en presencia de un catalizador de cobalto.

b). **Reacción química:** La reacción se lleva a cabo mediante una catálisis homogénea en fase líquida.



c). **Descripción:** El proceso es como se muestra en la Figura 2.1.

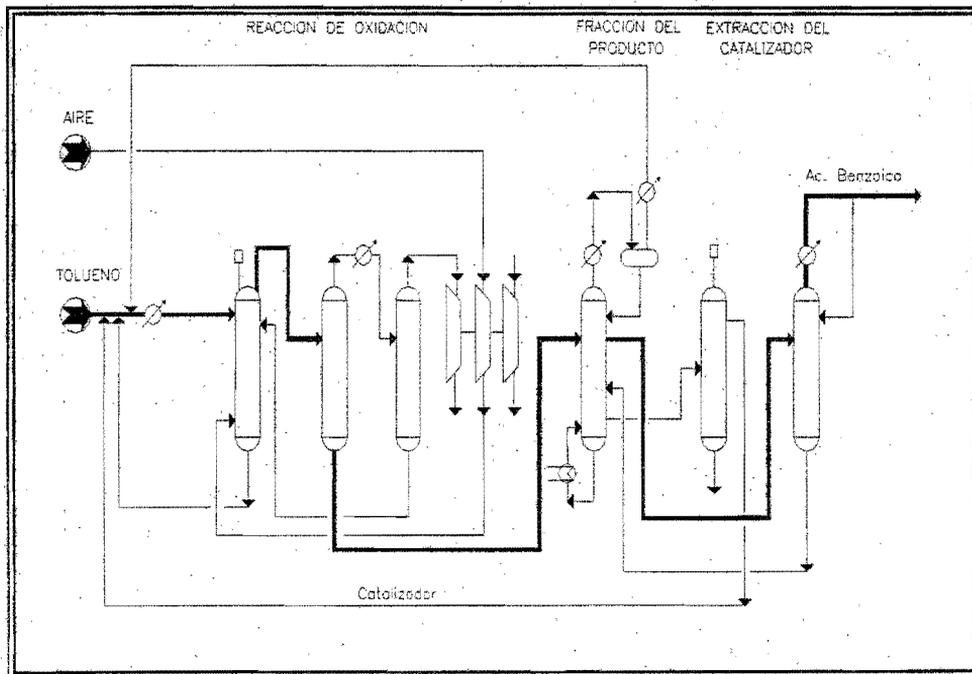


Figura 2.1. Proceso de la Snia Viscosa

El tolueno se oxida con aire en presencia de una sal soluble de cobalto en un reactor de tanque agitado en fase líquida, el cual es operando a 165 °C y alrededor de 9 kg/cm² de presión.

Debido a que la reacción es exotérmica, el calor de reacción es recuperado haciendo circular el producto líquido a través de un evaporador el cual produce vapor de baja presión.

El efluente, va a una torre atmosférica en la cual se recupera el tolueno que no reaccionó así como algunos materiales ligeros, los cuales son regresados a los reactores.

De la torre atmosférica se toma una corriente de vapor y es rectificada en una columna pequeña donde se obtiene, por el domo, el ácido benzoico puro.

Los fondos de esta columna son regresados a la torre principal, donde son rehervidos con aceite.

Los fondos de la torre atmosférica son extraídos para recuperar el catalizador de cobalto y regresarlo a la sección de reacción.

Los gases venteados de los reactores son enfriados, con agua de enfriamiento y amoníaco de refrigeración, lo que permite recuperar la mayor cantidad de tolueno, antes de expandirlo en una turbina de gas y comprimirlo en un compresor de aire para recuperar la energía.

El tolueno remanente es recuperado en un lecho de adsorción de carbón activado.

La corriente de alimentación contiene 830 kg de tolueno y 0.02 kg de acetato de cobalto (21 % de Co) por tonelada de ácido benzoico.

Para un proceso como este, debe existir un mercado demandante del producto que justifica el estudio y el desarrollo de la tecnología para lograr una producción en gran escala.

2.5. USOS Y ALMACENAMIENTO.

El ácido benzoico presenta problemas de almacenamiento debido a que es higroscópico y absorbe humedad del medio ambiente si no se cuenta con una adecuada protección²⁴.

En el caso de un polvo finamente dividido, si se almacena durante mucho tiempo puede ocurrir una aglutinación del mismo en forma de grumos, por lo cual los tiempos largos de almacenamiento no son recomendables.

2.5.1. USOS DEL ÁCIDO BENZOICO.

2.5.1.1. Como intermediario en la manufactura de:

- a) Sales metálicas
- b). Esteres
- c). Plásticos
- d). Tintes y corrosivos
- e). Resinas sintéticas
- f). Pesticidas

2.5.1.2. Como conservador de alimentos

El ácido benzoico es una sustancia que es reconocida por sus propiedades como un preservativo en los alimentos según la norma (Sección 409) de la Federación Alimenticia (Drogas y Cosméticos) y según la enmienda con Registro Federal 1/30/61, 26 F.R. 938.

El uso de este producto en alimentos es permitido en cantidades no mayores al 1% en peso. Condiciones prescritas por el acta requieren que el ácido benzoico grado alimenticio se use de acuerdo con una buena práctica de su manufactura.

El ácido benzoico es normalmente usado en la formación de benzoato de sodio para la preservación de alimentos, cosméticos y preparaciones farmacéuticas. Por su solubilidad en agua es frecuentemente usado directamente y para este propósito es necesario que la acidez media esté en un intervalo entre 4 y 6 pH.

2.5.1.3. En resinas alquídicas y pinturas.

Las resinas alquídicas son modificadas, por el uso de ácido benzoico, adquiriendo propiedades de transparencia.

Algunos barnices con el uso del ácido benzoico presentan una viscosidad estable y esto incrementa su tiempo de servicio.

El ácido benzoico usado en la producción de resinas alquídicas permite la producción de resinas de bajo nivel de acidez, obteniéndose mejoras en su apariencia, alcalinidad y resistencia al agua.

El ácido benzoico controla su viscosidad actuando como una cadena molecular que detiene la formación de la resina.

Cuando se usa para controlar la viscosidad de la resina, también contribuye en las siguientes propiedades deseadas:

- a). Más fácil de secar
- b). Capas más duras
- c). Mayor resistencia a la humedad
- d). Aumenta la resistencia alcalina

El ácido benzoico modifica los aceites alquídicos de alto peso molecular, dando un secado más rápido y un mayor endurecimiento que mejora la resistencia al álcali.

El ácido benzoico es usado en la manufactura de pinturas, siendo más tersas éstas al aplicarse, recubriendo en forma homogénea y permitiendo el uso de mayores cantidades de pigmentos.

El brillo también se mejora debido a una mejor distribución del pigmento en la superficie pintada.

2.5.1.4. Usos terapéuticos:

- a). Antisépticos
- b). Para estimular la expectoración
- c). Compuesto anestésico cuando se usa como agomina
- d). Bacteriostato en soluciones ácidas
- e). Para infecciones superficiales de la piel debido a su acción fungicida

2.5.1.5. Resinas poliéster para el reforzamiento de pinturas:

Se sabe que los benzoatos de alcoholes aromáticos, fenoles y naftoles son muy útiles para obtener una pintura de un alto peso molecular. Estos compuestos polimerizan a la resina poliéster (tereftalato de etileno) y le proveen a la pintura una mayor intensidad en los colores.

2.5.1.6. Como catalizador.

El ácido benzoico es fácil de adquirir en estado de gran pureza. En estado puro se utiliza en los trabajos científicos como audimetría, termometría y calorimetría.

2.6. DEMANDA EN MÉXICO.

En México no existe una planta productora de ácido benzoico, el ácido utilizado proviene de importación o como subproducto de las plantas productoras de ácido tereftálico. En la Tabla 2.4 se muestra la demanda^{10,11} que ha tenido el ácido benzoico en México.

Tabla 2.3. Demanda del ácido benzoico en México.

| Año | Capacidad Instalada* (Ton) | Producción (Ton) | Importación (Ton) | Exportación (Ton) | Consumo Aparente (Ton) | Valor de la producción (Miles de pesos) |
|------|----------------------------|------------------|--------------------|-------------------|------------------------|---|
| 1986 | 0 | N.D. | 0.2 | 0 | - | - |
| 1987 | 0 | N.D. | 0 | 0 | - | - |
| 1988 | 2,100 | 600 | 350 | 295 | 655 | - |
| 1989 | 4,600 | 1,600 | 531 | 517 | 714 | 3,356 |
| 1990 | 4,600 | 1,800 | 611 | 700 | 679 | 3,684 |
| 1991 | 4,600 | 1,400 | 1,400 | 400 | 2,400 | 2,945 |
| 1992 | 4,000 | 1,000 | 1,400 | 1,200 | 1,200 | 2,421 |
| 1993 | 4,000 | 1,000 | 2,500 | 100 | 3,400 | 2,608 |
| 1994 | 4,000 | 1,000 | 3,000 ^P | 100 ^P | 3,900 | 1,206 ^P |

^P Valores preliminares.

N.D. No disponible

* Capacidad Instalada para la producción de petroquímicos intermedios.

Estos datos son representados en la Figura 2.2. La capacidad instalada ha estado entre las 4,000 y 4,600 ton/año. La producción ha resultado baja (menor a las 2,000 ton/año) siendo que el consumo ha crecido lo que obliga a importar el ácido.

A pesar de la baja producción, se exporta ácido benzoico, esto quiere decir que existe un buen mercado para éste producto.

Figura 2.2. Demanda de ácido benzoico en México.

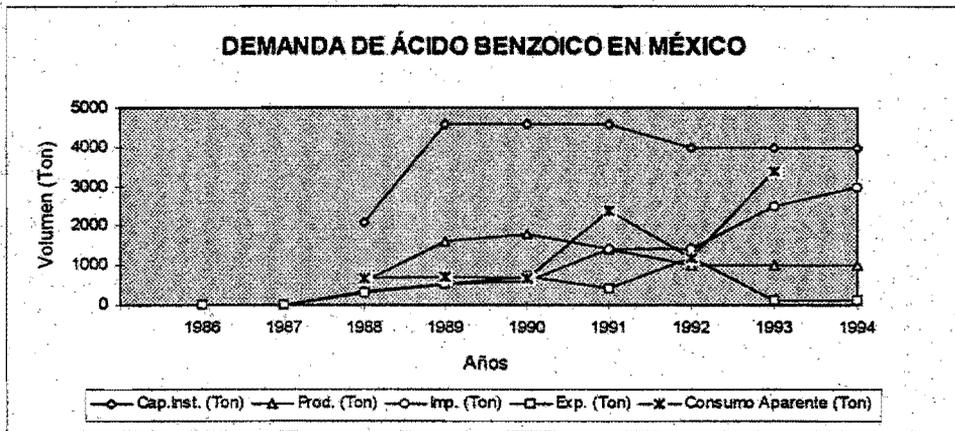
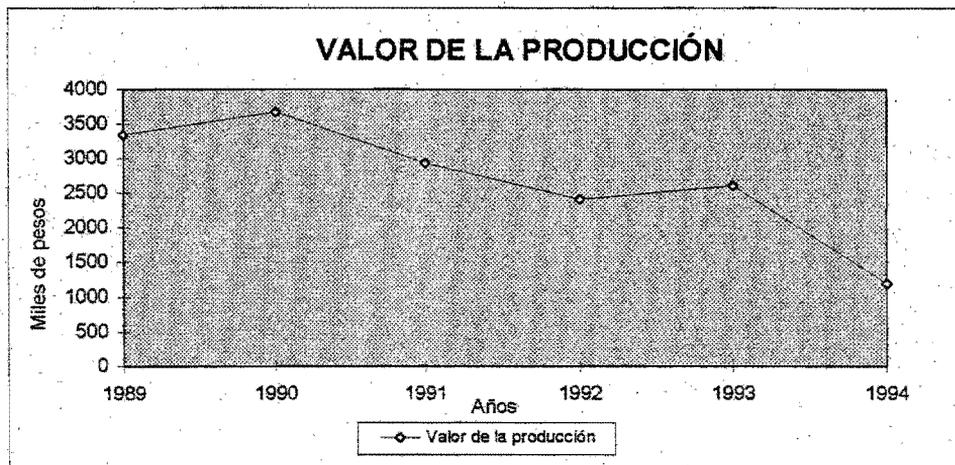


Figura 2.3. Valor de la producción de ácido benzoico en México.



2.7. GENERALIDADES DE LA CINÉTICA QUÍMICA

El análisis de una reacción química consta fundamentalmente de tres aspectos: termodinámico, cinético y mecanismo de reacción^{35,38}.

La termodinámica proporciona información sobre la viabilidad del proceso ya que aporta datos como el calor de reacción y la conversión al equilibrio; sin embargo la información que se obtiene en ésta forma es limitada ya que se refiere exclusivamente a los estados inicial y final del sistema. La termodinámica no proporciona información acerca de la rapidez con que tendrán lugar las transformaciones viables.

La rapidez con que se alcanza el equilibrio químico en condiciones específicas constituye el campo de estudio de la cinética, entonces, la cinética química complementa a la termodinámica al proporcionar información que permite apoyar o eliminar los mecanismos propuestos de transformación de reactivos a productos y con base en esto se establece la siguiente definición: *La cinética química* es la rama de la transformación que estudia la rapidez de las reacciones y sus mecanismos.

La rapidez de una reacción depende de varios aspectos tales como: la naturaleza de las sustancias participantes, (C_i), la temperatura, (T), la presión (P), el pH, los catalizadores y otras variables relacionadas con la superficie de contacto entre especies activas.

En general podemos expresar la rapidez de una reacción como:

$$r = V_f(P, T, C_i) + A_f(P, T, C_i)$$

En una reacción heterogénea el término $V_f(P, T, C_i)$ se desprecia y la rapidez de reacción es expresada por:

$$r = A_f(P, T, C_i)$$

En una reacción homogénea se desprecia el término $A_f(P, T, C_i)$; con lo que la ecuación de rapidez queda de la siguiente forma:

$$r = V_f(P, T, C_i)$$

Al iniciar el estudio cinético de una reacción química es necesario plantear la ecuación estequiométrica que la represente. El *mecanismo de una reacción* se define como la secuencia de etapas elementales por la cual los reactivos se transforman en productos.

Otro de los factores que modifican la rapidez de una reacción es la presencia de un catalizador en el seno de aquella. Un *catalizador* es una entidad que modifica sensiblemente la rapidez de una reacción sin aparecer en la estequiometría de la misma.

Aunque se habla de los catalizadores positivos (los que aceleran la rapidez de la reacción) y los negativos (los que inhiben la rapidez de la reacción), es práctica usual reservar el término catalizador únicamente para aquellas especies que aceleran la rapidez de las reacciones.

En cualquier caso la presencia del catalizador no modifica la constante de equilibrio de la reacción ya que sólo afecta al tiempo en que se alcance ese valor de la constante.

El hecho de alterar la rapidez de reacción sin modificar el valor de constante de equilibrio permite suponer que la intervención del catalizador se da en la conformación del complejo activado y por tanto la reacción catalizada sigue otro mecanismo de reacción con diferente energía de activación.

Bajo condiciones apropiadas unas sustancias pueden transformarse en otras que constituyen diferentes especies químicas. Si esto ocurre sólo por reordenación o redistribución de los átomos para formar nuevas moléculas, decimos que se ha efectuado una reacción química; en química se estudian estas reacciones considerando su modo y mecanismo, los cambios físicos y energéticos que tienen lugar, y la velocidad con que se transforman los productos.

La cinética química trata principalmente el estudio de la velocidad, considerando todos los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción. Entre las numerosas reacciones que hacen importante su estudio, podemos citar:

1. Para los químico-físicos, es la herramienta que les permite profundizar en la naturaleza de los sistemas reaccionantes, comprender como se forman y se rompen los enlaces químicos, y estimar sus energías y estabilidades.

2. Para los químico-orgánicos, el valor de la cinética es aún mayor porque el

modo en que reaccionan los compuestos les sirven de guía para tener una idea sobre su estructura. La fuerza relativa de los enlaces químicos y la estructura molecular de los compuestos se pueden investigar con esta herramienta.

3. Por otra parte, es la base de importantes teorías sobre combustión y disolución, suministra un método para el estudio del calor y materia, y sugiere métodos para tratar fenómenos de velocidad en otros campos.

4. El Ingeniero Químico ha de conocer la cinética de la reacción para hacer un diseño satisfactorio del aparato en que ésta ha de efectuarse a escala técnica. Si la reacción es suficientemente rápida para que el sistema esté prácticamente en equilibrio, el diseño es muy sencillo ya que no es necesaria la información cinética y resulta suficiente la información termodinámica. Dado que el modo de expresar las leyes cinéticas depende, en gran parte, del tipo de reacción que se va a efectuar. La velocidad de una reacción química puede estar afectada por diversas variables. En los sistemas homogéneos las variables son la temperatura, la presión y la composición, mientras que en los sistemas heterogéneos, como está presente más de una fase, el problema es más complejo.

La cinética química define el término *rapidez* como el cambio de número de moles de un componente con respecto al tiempo por unidad de volumen de la mezcla reaccionante con base en los mecanismos de reacción.

A la cinética química le conciernen fundamentalmente los detalles del proceso cuando un sistema pasa de un estado a otro con un tiempo de transición

requerido.

El análisis de los cambios de concentración y temperatura con respecto al tiempo conduce al cálculo de conversiones de reactivos a productos en función del tiempo de proceso.

2.7.1. Influencia de la temperatura sobre la rapidez de reacción.

2.7.1.1. Ley de Arrhenius.

La variable que más influye en la rapidez de reacción es la temperatura. Arrhenius, basandose en los trabajos de Vant-Hoff, fué quien primero evaluó la forma de la función:

$$k = f(T)$$

partió de las variaciones de la constante de equilibrio en función de la temperatura:

$$\frac{d \ln(k)}{dt} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

debido a que la constante de equilibrio k , se representa como una razón entre la constante de rapidez de la reacción directa y de la reacción reversible:

$$K = \frac{k}{k'}$$

la variación de éstas con la temperatura debe seguir el mismo esquema que la constante de equilibrio:

$$\frac{d \ln(k)}{dt} = \frac{\Delta H^*}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln(k')}{dt} = \frac{\Delta H^*}{RT^2}$$

La integración de las ecuaciones anteriores conduce a otras que relacionan directamente la rapidez con la temperatura:

$$\ln(k) = \frac{-\Delta H^*}{RT} + \ln(A)$$

$$k = A \cdot e^{-\left(\frac{\Delta H^*}{RT}\right)}$$

a la última ecuación se le conoce como LEY DE ARRHENIUS, en ella A es un factor pre-exponencial, que expresa el número de colisiones efectivas entre las moléculas de reactivos que se transforman en productos y ΔH^* es la energía de activación frecuentemente denotada con E_a .

Se define a la energía de activación como la energía mínima que requieren las moléculas de reactivos para llegar a ser productos.

La ley de Arrhenius es de validez universal para las reacciones elementales en cualquier intervalo de temperatura y válida para las reacciones no elementales en intervalos cortos de temperatura. Así que cuando el comportamiento de la reacción se desvía de la ley de Arrhenius se tiene evidencia de que su mecanismo es complejo.

2.7.2. Cinética de las reacciones homogéneas.

En las reacciones homogéneas³⁶ todas las sustancias reaccionantes se encuentran en una sola fase: gaseosa, líquida o sólida. Por otra parte, si la reacción es catalizada, el catalizador también ha de estar presente en la misma fase. Aunque la velocidad de reacción puede definirse de diversas formas, en los sistemas homogéneos se emplea casi exclusivamente la medida intensiva basada en la unidad de volumen de flujo reaccionante. De este modo, la velocidad de reacción con respecto a un componente cualquiera "A" se define como:

$$r_A = \frac{1}{V} \left(\frac{dN_A}{dt} \right)_{\text{por reaccion}} = \frac{(\text{moles de A que aparecen por reaccion})}{(\text{unidad de volumen})(\text{unidad de tiempo})} \quad (1)$$

De acuerdo con esta definición, la velocidad será positiva si "A" aparece como producto, mientras que será negativa si "A" es un reactante que se está consumiendo; es decir, $-r_A$ es la velocidad de desaparición del reactante.

Es de esperar que el transcurso de este tipo de reacciones dependa de la composición de las sustancias en la fase considerada, de la temperatura y de la presión del sistema. No deben influir sobre la velocidad de las reacciones homogéneas: la forma del recipiente, las propiedades de la superficie de los sólidos en contacto con la fase y las características difusionales del fluido. Por consiguiente, para la velocidad de reacción del componente "A", podemos escribir:

$$r_A = f(\text{estado del sistema}) = f(\text{temperatura, presión, composición})$$

Estas variables: presión, temperatura y composición, son independientes, en el sentido de que la presión queda determinada dada la temperatura y la composición de la fase. En consecuencia, podemos escribir, sin perder generalidad:

$$r_A = f(\text{temperatura, composición})$$

2.7.2.1. Factor dependiente de la concentración en la ecuación cinética.

Para encontrar la relación entre la velocidad de reacción y la concentración, hemos de distinguir diversos tipos de reacciones, esta distinción se basa en la forma y en el número de las ecuaciones cinéticas utilizadas para describir el transcurso de la reacción. Si consideramos que la velocidad de reacción depende de la concentración, entonces, podemos suponer que la temperatura del sistema permanece constante.

2.7.3. Reacciones simples y múltiples.

Cuando las sustancias reaccionan para formar productos, suele resultar sencillo decidir, por su estequiometría, si la reacción es simple o múltiple, sobre todo si se conoce la estequiometría a más de una temperatura.

Decimos que la reacción es simple cuando el transcurso de la misma se puede representar por una sola ecuación estequiométrica y una sola ecuación cinética. Tenemos reacciones múltiples cuando para representar los cambios observados se necesita más de una ecuación estequiométrica, y por consecuencia, más de una

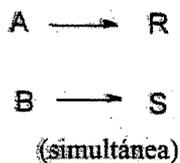
expresión cinética para seguir las variaciones de la composición de cada uno de los componentes de la mezcla reactiva.

Las reacciones múltiples pueden clasificarse en:

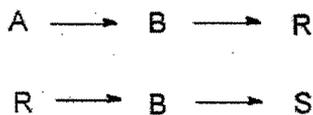
1. Reacciones en serie:



2. Reacciones en paralelo, que son de dos tipos:



3. Esquemas más complicados, como:



2.7.4. Molaridad y orden de reacción.

La molaridad de una reacción elemental es el número de moléculas que intervienen en la reacción, y se ha encontrado que puede tener un valor de uno, dos y, en ocasiones, tres. Obsérvese que la molaridad se refiere solamente a una reacción elemental.

Frecuentemente encontramos que la velocidad con que transcurre una reacción en la que interviene las sustancias A, B, . . . , D puede darse aproximadamente por una ecuación del tipo:

$$r_A = kC_A^a C_B^b \dots C_D^d, \quad a + b + \dots + d = n \quad (2)$$

donde a, b, . . . ,d no han de estar necesariamente relacionados con los coeficientes estequiométricos. El orden de reacción es el exponente a que están elevadas las concentraciones. Así, la reacción anterior es de:

orden "a" con respecto a A

orden "b" con respecto a B

orden global "n"

Como el orden se refiere a expresiones cinéticas determinadas experimentalmente, no tiene por qué ser un número entero, mientras que la molecularidad de una reacción se expresa por un número entero, ya que se refiere al mecanismo de reacción y puede aplicarse solamente a una reacción elemental.

2.7.5. Coeficiente cinético k

Cuando una expresión cinética para una reacción química homogénea está escrita en la forma de la ecuación (2), las dimensiones del coeficiente cinético k para la reacción de orden "n" son:

$$(\text{tiempo})^{-1}(\text{concentración})^{1-n} \quad (3)$$

y para una reacción de primer orden será simplemente:

$$(\text{tiempo})^{-1} \quad (4)$$

La catálisis homogénea se presenta para un gran número de reacciones; pero su aplicación a nivel industrial se ve limitada por la dificultad para separar los productos, de la mezcla reaccionante, del catalizador.

2.7.6. Tipo de reactor.

Una ecuación cinética caracteriza a la velocidad de reacción y su forma puede provenir de consideraciones teóricas o ser simplemente el resultado de un procedimiento empírico de ajuste de curvas. En ambos casos, el valor de los coeficientes cinéticos de la ecuación solamente pueden determinarse por vía experimental, ya que en la actualidad resultan inadecuados los modelos de predicción.

La determinación de la ecuación cinética suele realizarse mediante un procedimiento en dos etapas: primero se determina la variación de la velocidad con la concentración a temperatura constante, y después la variación de los coeficientes cinéticos con la temperatura, para obtener la ecuación cinética completa.

Los aparatos para obtener los datos empíricos pueden clasificarse en dos tipos: *reactores discontinuos o por cargas*, y *reactores de flujo*. El reactor discontinuo es simplemente un recipiente en el que están contenidas las sustancias

mientras reaccionan; lo que hemos de determinar es la extensión de la reacción para diferentes tiempos, que puede seguirse por varios caminos, por ejemplo:

1. Siguiendo la marcha de la concentración de un determinado componente.
2. Siguiendo la variación de alguna propiedad física del fluido, tal como la conductividad eléctrica o el índice de refracción.
3. Siguiendo la variación de la presión total, en un sistema a volumen constante.
4. Siguiendo la variación del volumen, en un sistema a presión constante.

El reactor discontinuo experimental suele operar isotérmicamente y a volumen constante. Debido a la fácil interpretación de los resultados experimentales procedentes de las experiencias de laboratorio en pequeña escala y debido a que sólo necesita pequeños instrumentos o aparatos auxiliares este tipo de reactor es el preferido para la obtención de datos cinéticos en sistemas homogéneos.

2.7.7. Métodos de análisis cinéticos.

Para analizar los datos cinéticos se emplean dos métodos: el *integral* y el *diferencial*. En el método integral seleccionamos una forma de ecuación cinética. Una vez integrada esta ecuación, se trazan ciertas funciones de las concentraciones de manera que generen una recta. Si los datos trazados se aproximan a una línea recta el orden propuesto de la reacción es correcto. Si los datos experimentales se distribuyen sobre una recta decimos que es satisfactoria la ecuación cinética

seleccionada. En el método diferencial ensayamos directamente el ajuste de la expresión cinética a los datos, sin integración alguna. Sin embargo, como esta expresión es diferencial, antes de intentar el procedimiento de ajuste se calculan los valores de $(1/V) (dN/dt)$ a partir de datos experimentales.

2.7.8. Ventajas y desventajas de los métodos diferencial e integral.

Cada uno de estos métodos presenta ventajas y desventajas específicas. El método integral es fácil de aplicar y está recomendado cuando se ensayan mecanismos específicos o expresiones cinéticas relativamente sencillas, o cuando los datos están tan dispersos que no pueden calcularse, con suficiente exactitud, las derivadas necesarias para aplicar el método diferencial. El método diferencial es útil en casos más complicados, pero requiere más exactitud o mayor cantidad de datos.

El método integral puede ensayar solamente el mecanismo o la forma cinética elegidos; el método diferencial puede emplearse para deducir o desarrollar una ecuación cinética que se ajuste a los datos.

En general se recomienda que se intente en primer lugar el método integral, y que se ensaye después el método diferencial, si aquél no resulta satisfactorio. En los casos complicados puede necesitarse el empleo de métodos experimentales especiales que den una solución parcial al problema, o el empleo de reactores de flujo juntamente con el análisis diferencial.

CAPÍTULO III

TRABAJO EXPERIMENTAL

3.1. RESUMEN.

El equipo fundamental en una planta piloto es el reactor. Es en él donde se lleva a cabo la reacción y sobre el que se derivan los equipos para separar y purificar el producto deseado. Por lo anterior, para poder desarrollar un proceso; primero se debe conocer la reacción, después se deben realizar pruebas a nivel de laboratorio y posteriormente estas deben ser realizadas a escala piloto. Una vez obtenido el producto se le hace un análisis para identificar los subproductos formados y poder proponer las vías de purificación. Si los resultados son satisfactorios se procede a hacer el escalamiento a una planta comercial.

En este trabajo, se realizaron dos etapas de experimentación para la producción del ácido benzoico: en la primera, se llevaron a cabo los experimentos a nivel de laboratorio en un reactor de 650 ml con el propósito de determinar las mejores condiciones de reacción, y en la segunda etapa, los experimentos se realizaron en un reactor piloto de 4.8 litros de capacidad usando las condiciones de operación encontradas en la primera etapa. Antes de realizar las pruebas experimentales se preparó el catalizador con el cual se llevaron a cabo las oxidaciones.

A continuación se explican los pasos que se siguieron para determinar las mejores condiciones de la reacción de oxidación como son: la temperatura, el flujo de aire y la concentración de catalizador. Las mejores condiciones de reacción encontradas fueron usadas para producir el ácido benzoico y confirmar que a estas condiciones, efectivamente, se obtiene un producto de mejor calidad.

Un análisis cromatográfico de los productos de cada reacción fue hecho para identificar al producto principal (ácido benzoico) y a los subproductos formados (principalmente benzaldehído y alcohol bencílico). Este análisis se realizó en un Cromatógrafo de Gases HP 5980 con detector de infrarrojo modelo HP 5965B. Además se le determinó el punto de fusión para verificar la pureza del ácido benzoico antes y después de ser purificado. Por último se determinaron los parámetros cinéticos, A y E, de la ecuación de Arrhenius, de la reacción de oxidación, sin tomar en cuenta la formación de subproductos. El avance de reacción fue seguido por el método del número de ácido (ver apéndice III).

3.2. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.

Se preparó el catalizador a partir de diacetato de cobalto, este se hizo reaccionar con el ácido 2-etilhexanoico para obtener el 2-etilhexanoato de cobalto (octoato de cobalto). La reacción se muestra en la Figura 3.1.

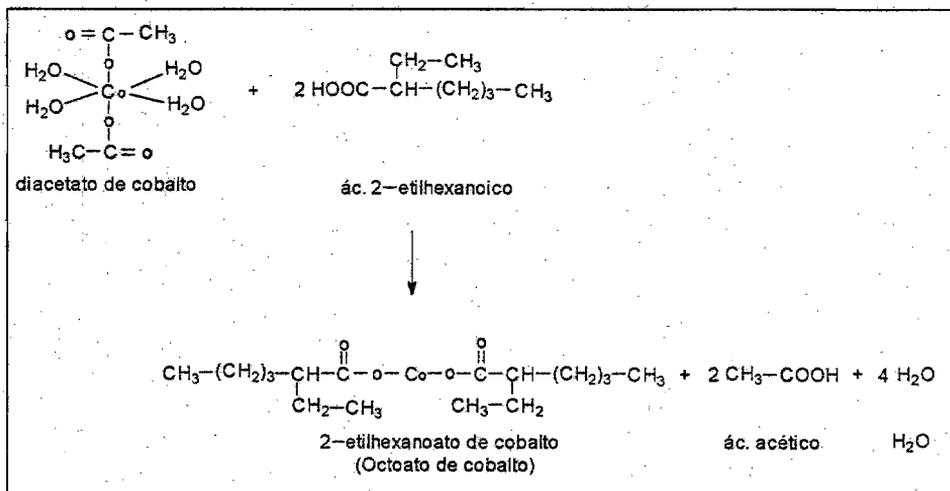


Figura 3.1. Esquema de reacción en la obtención del catalizador

3.2.1. Técnica.

Se instala un equipo de destilación simple provisto de un matraz de bola de 1000 ml al cual se agregan 50 ml de ácido 2-etilhexanoico ($\rho=0.9 \text{ g/ml.}$) junto con la cantidad estequiométrica de diacetato de cobalto. Una vez cargados estos reactivos: se inicia el calentamiento con agitación mecánica, se hace pasar agua por el refrigerante durante todo el tiempo de reacción y se controla la temperatura en el seno del líquido y en la parte superior de la columna de destilación para evitar el arrastre del ácido 2-etilhexanoico.

La reacción termina cuando ya no destila ningún producto. En éste momento se suspende el calentamiento y cuando el producto en el matraz se enfría se suspende la agitación. Las cantidades estequiométricas usadas en la preparación del catalizador son mostradas en la Tabla 3.1.

La reacción así efectuada es una destilación con reacción química.

Tabla 3.1. Cantidades estequiométricas utilizadas en la preparación del catalizador.

| REACTIVOS | | | PRODUCTOS | | |
|------------------------|-----------------|--------------------|-------------|-------|-------------------------------------|
| | Diacetato de Co | Ác. 2Etilhexanoico | Catalizador | Agua | $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{H}^+$ |
| Peso Molecular (g/mol) | 249.1 | 144.2 | 261.2 | 18 | 60 |
| Cantidad | 38.9 | 25 ml | 40.79 | 11.25 | 9.37 |

El equipo utilizado para la preparación del catalizador se ilustra en la Figura 3.2 que se muestra a continuación:

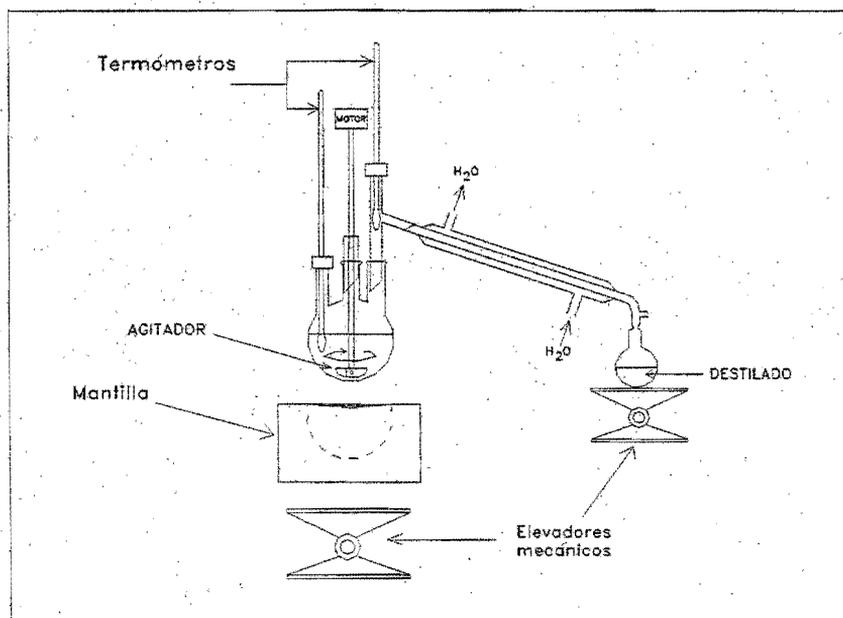


Figura 3.2. Equipo para la preparación del catalizador

3.2.2. Resultados.

Los resultados obtenidos en la preparación del catalizador siguiendo la técnica descrita anteriormente se muestran a continuación, en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Resultados obtenidos en la preparación del catalizador.

| | |
|-------------------------------------|---|
| Diacetato de cobalto | 38,9 g |
| 2-Etilhexanoico inicial | 50 ml |
| Intervalo de destilación | 88-200 °C (domo) 216-250 °C (seno del líquido) |
| Producto destilado | Ác. acético y agua |
| Catalizador (2-Etilhexanoato de Co) | 41.7 g |
| Color | azul marino |
| Solubilidad en tolueno | soluble |

Al inicio de la reacción, la mezcla reactiva tiene el color rosa (color del diacetato de cobalto) pero conforme se aumenta la temperatura, la coloración cambia a un tono violeta, después a morado y finalmente a azul marino.

Para que el producto de la reacción (catalizador) sea soluble en tolueno se calienta hasta aproximadamente 250°C para eliminar el agua y los radicales acetato que se forman durante la reacción. Los radicales acetato, $\text{CH}_3\text{COO}^\cdot$, forman ya sea ácido o acetatos, que se mezclan con el catalizador. La conversión alcanzada de 2-Etil hexanoato de Co fue de 77 %.

El análisis cromatográfico reveló la presencia de trazas de agua que provienen de la deshidratación del diacetato de cobalto. El color violeta-morado indica la presencia de radicales acetato y el color azul marino indica que está libre de estos.

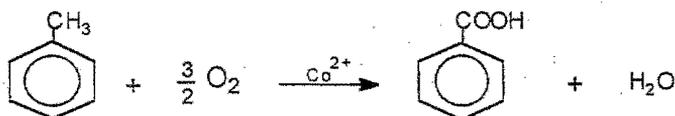
Después de que se llevaron a cabo los experimentos a nivel de laboratorio se procedió a realizarlos en un reactor piloto como se explica a continuación.

3.3. REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE TOLUENO CON AIRE (NIVEL PILOTO)

A continuación se describen; el esquema de reacción, el equipo utilizado y el procedimiento experimental del proceso de producción del ácido benzoico a partir de la oxidación de tolueno con aire. Al final de esta parte se reportan los resultados experimentales obtenidos.

3.3.1. Esquema de reacción.

La reacción se lleva a cabo mediante una catálisis homogénea en fase líquida. A continuación se ilustra el esquema de reacción sin considerar reacciones secundarias.



3.3.2. EQUIPO.

El reactor utilizado se muestra en la Figura 3.3.

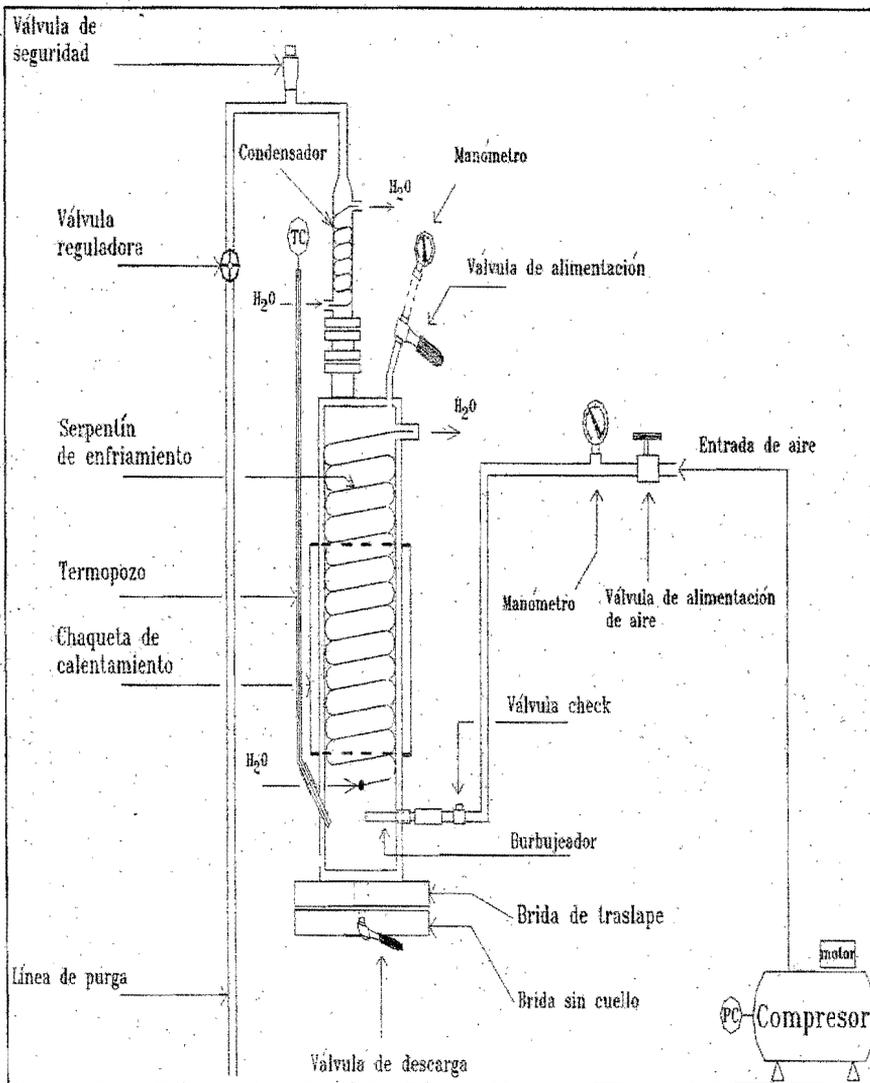


Figura 3.3. Proceso de producción de ácido benzoico (escala piloto)

3.3.2.1. Características del sistema de reacción.

I. Reactor:

- Material: acero inoxidable 316.
- Brida de traslape: acero inoxidable 316 de ½".
- Brida sin cuello: acero inoxidable 316 de ½".
- Capacidad: 4.8 L.
- Espesor: 1".
- Diámetro interno: 4".
- Diámetro externo: 5".
- Serpentín interno: acero inoxidable 316 de ¼".
- Válvulas de descarga y alimentación: válvulas de bola de acero inoxidable 316 de ½".
- Manómetro: rango 0-28 Kg/cm² (0-400 lb/in²).
- Línea de termopozo: tubería de acero galvanizado de ½".
- Chaqueta de calentamiento: marca Kintel, de 2,300W y 220V.
- Controlador de temperatura: Marca Eliwell

II. Condiciones de operación:

- Temperatura: 160°C
- Presión: 9Kg/cm²
- Flujo de aire: 15 ft³/hr

III. Línea de aire:

- Tubería: acero inoxidable 316 de ½" Cd 14.
- Válvula de alimentación de aire: válvula reguladora de acero inoxidable 316 de ½".
- Manómetro: rango de 0-42 Kg/cm² (0-600lb/in²).
- Válvula check: de acero inoxidable 316 de ½".
- Burbujeador: de acero inoxidable 316 con reducción de ½" a ¼".

IV. Condensador:

- Material: acero inoxidable 316.
- Diámetro externo: 1½".
- Espesor: ¼".
- Serpentín interno: acero inoxidable 316 de ¼".

V. Línea de purga:

- Material: tubería de acero inoxidable 316 de 316 de ½" Cd 14 y acero galvanizado de ½" Cd 14.
- Válvula de seguridad: de acero inoxidable 316 de ½" con relevo a 37 Kg/cm².
- Válvula reguladora: válvula de compuerta de acero inoxidable 316 de ½".

VI. Compresor:

- Presión de diseño: 12 Kg/cm².

-Controlador de presión: ajustable, con un rango entre encendido y apagado de 1 Kg/cm².

VII. Motor: 2 HP.

-1675 rpm.

-220/240 V.

-60 Hz.

-7/3.5 Amp.

3.3.2.2. Procedimiento de operación del reactor de oxidación.

- 1). Cerrar la válvula de entrada de aire y la válvula de descarga.
- 2). Abrir la válvula reguladora de purga y la válvula de alimentación.
- 3). Cargar el tolueno y el catalizador.
- 4). Cerrar la válvula de alimentación y la válvula reguladora de purga y conectar el manómetro en la línea de alimentación.
- 5). Encender la chaqueta de calentamiento y ajustar el punto de control a la temperatura de reacción.
- 6). Encender el compresor para alimentar aire y regular la presión de reacción (el compresor tiene un sistema de regulación donde se ajusta punto de control a la presión deseada). Este se encenderá y apagará en un cierto rango de presión.
- 7). Regular el flujo de purga.

- 8). Se toma el tiempo cero, cuando se alcanzan las condiciones de reacción, y se realiza el primer muestreo. La muestra se toma abriendo la válvula de descarga haciendo, antes, una purga de aproximadamente 50 ml de producto. A la muestra se le aplica la técnica del número de ácido. Después se realiza el muestreo cada hora, hasta que el número de ácido permanece constante. De esta forma se sigue el avance de la reacción.
- 9). Una vez que se alcanza el número de ácido máximo, se da por terminada la reacción.
- 10). En caso de que la temperatura aumente demasiado por la exotermia de la reacción.
 - 10.1). Se puede, ya sea, abrir la válvula de agua de enfriamiento o cerrar la válvula de entrada de aire (esta última acción puede provocar que la reacción se detenga).
- 11). En caso de que exista vaporización de tolueno (por la variación de presión en el periodo de prendido y apagado del compresor).
 - 11.2) Abrir la válvula de agua de enfriamiento del condensador del reactor o ajustar el compresor a una presión mayor.
 - 11.2). La reacción es lenta, por lo tanto se lleva a cabo en varios días. Debido a lo anterior se detiene la reacción para seguirla al día siguiente. Los pasos para realizar esta maniobra son:
 - 11.2.1). Ajustar el punto de control a una temperatura de 60-70°C.

11.2.2). Para continuar la reacción se siguen los pasos 5-9.

12). Al término de la reacción

12.1). Enfriar el sistema hasta una temperatura de 130°C y depresionarlo hasta 4 Kg/cm².

12.2). A estas condiciones se descarga el producto (por intervalos de tiempo para evitar que escapen vapores de ácido benzoico) abriendo lentamente la válvula de descarga. La descarga se hace en un recipiente el cual debe estar rodeado de hielo para que el ácido benzoico solidifique inmediatamente. Durante la descarga es indispensable utilizar el equipo de protección necesario.

12.3). Una vez que el producto se enfría, este se pesa, se le aplica la técnica del número de ácido, se le realiza un análisis por cromatografía y se le determina su punto de fusión.

3.3.3. Resultados.

Se realizaron varias corridas manteniendo la presión constante y en cada una de ellas se manejaron las siguientes variables:

- Temperatura
- Concentración de catalizador
- Flujo de aire
- Tiempo de reacción

Los experimentos se llevaron a cabo en fase homogénea utilizando un catalizador de cobalto. Las reacciones fueron seguidas mediante la técnica del número de ácido (apéndice III).

En las Tablas 3.3, 3.4, 3.5 y 3.6 se muestran las condiciones de operación, los tiempos de reacción usados y la conversión máxima alcanzada. El tiempo inicial se tomó cuando se alcanzaron las condiciones de reacción.

En todos los experimentos se utilizó tolueno virgen.

A continuación se describe la metodología que se usó para encontrar las mejores condiciones de reacción.

3.3.4. Temperatura de reacción.

Para determinar el efecto de la temperatura en la conversión de tolueno a ácido benzoico se fijaron las condiciones de carga, la cantidad de catalizador (ppm) y el flujo de aire. Lo anterior se hizo de la siguiente forma:

- 1). Se colocaron en el reactor, 3000 ml de tolueno y 300 ppm de catalizador (octoato de cobalto).

- 2). Ya cargado el reactor se inicia el calentamiento. Las temperaturas a las cuales se llevó a cabo la reacción fueron: 130, 140, 150, 160 y 170 °C.

Una vez alcanzada la temperatura de reacción deseada se fija un tiempo de 6 horas durante el cual se toman muestras cada hora.

La conversión a ácido benzoico a las diferentes temperaturas se muestra en la Tabla 3.3 y en la Figura 3.4.

Tabla 3.3. Producción de ácido benzoico al variar la temperatura.

| Reacción | Tiempo de Reacción (min) | Tolueno alimentado (ml) | Concentración de catalizador (ppm Co^{2+}) | P (kg/cm ²) | T (°C) | Conversión (%) | Flujo de aire (l./hr) |
|----------|--------------------------|-------------------------|--|-------------------------|--------|----------------|-----------------------|
| 1 | 480 | 3000 | 300 | 9 | 130 | 16.07 | 10 |
| 2 | 480 | 3000 | 300 | 9 | 140 | 22.6 | 10 |
| 3 | 480 | 3000 | 300 | 9 | 150 | 26.81 | 10 |
| 4 | 480 | 3000 | 300 | 9 | 160 | 29.38 | 10 |
| 5 | 480 | 3000 | 300 | 9 | 170 | 31.12 | 10 |

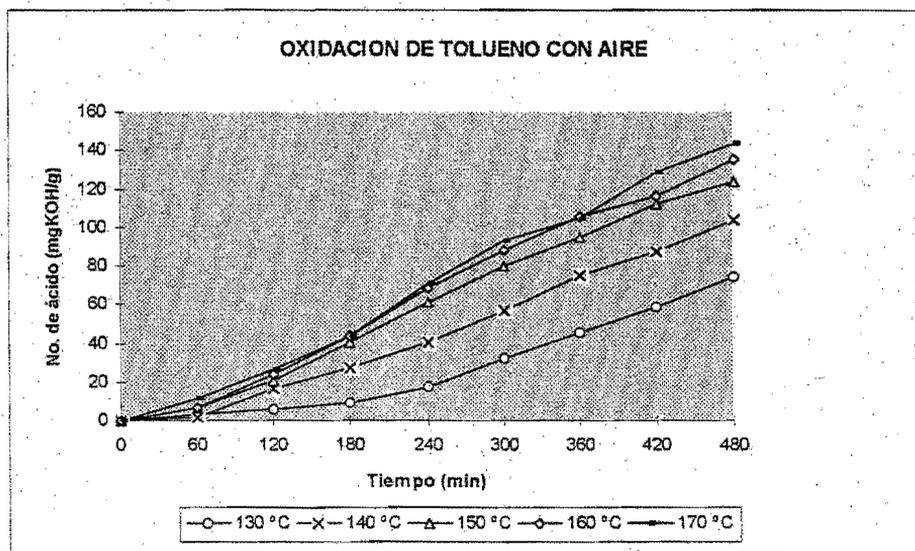


Figura 3.4. Efecto de la temperatura en la conversión.

Como podemos observar, la temperatura óptima para llevar a cabo la reacción es de 160 °C ya que a esta temperatura se alcanza la mayor conversión a ácido benzoico. A temperaturas menores de 160 °C se obtienen conversiones menores y a temperaturas mayores de 160 °C la diferencia en la conversión es mínima.

3.3.5. Concentración de catalizador.

Para determinar el efecto de la concentración de catalizador en la conversión de tolueno a ácido benzoico se fijan las mejores condiciones de temperatura y flujo de aire encontradas.

En la Tabla 3.4 y en la Figura.3.5 se puede observar el comportamiento de la reacción al variar la cantidad de catalizador (ppm).

Tabla 3.4. Producción de ác. benzoico al variar la cantidad de catalizador.

| Reacción | Tiempo de reacción (min) | Tolueno alimentado (ml) | Concentración de catalizador (ppm Co ²⁺) | P (kg/cm ²) | T (°C) | Conversión (%) | Flujo de aire (N ² /hr) |
|----------|--------------------------|-------------------------|--|-------------------------|--------|----------------|------------------------------------|
| 1 | 480 | 3000 | 100 | 9 | 160 | 3.55 | 10 |
| 2 | 480 | 3000 | 150 | 9 | 160 | 28.11 | 10 |
| 3 | 480 | 3000 | 200 | 9 | 160 | 31.15 | 10 |
| 4 | 480 | 3000 | 300 | 9 | 160 | 29.38 | 10 |
| 5 | 480 | 3000 | 400 | 9 | 160 | 36.08 | 10 |
| 6 | 480 | 3000 | 500 | 9 | 160 | 32.43 | 10 |
| 7 | 480 | 3000 | 1500 | 9 | 160 | 27.29 | 10 |

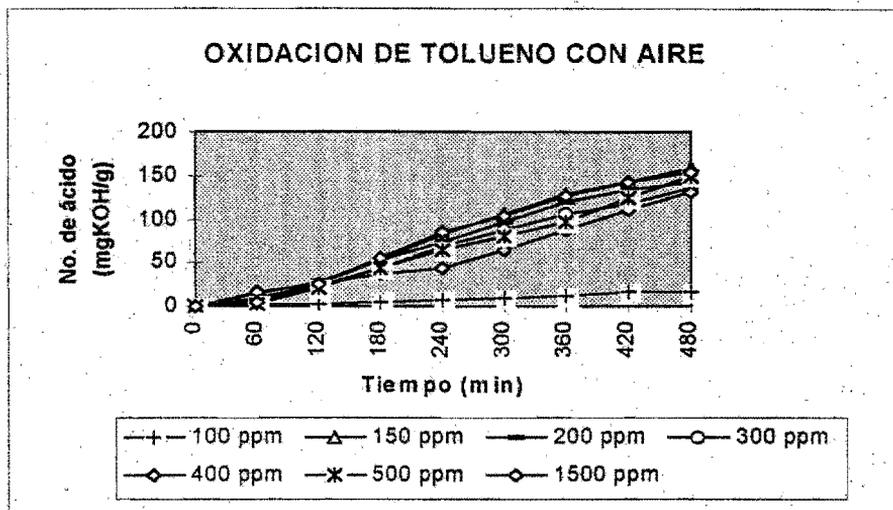


Figura 3.5. Efecto de la concentración de catalizador en la conversión.

Como se observa en la figura 3.5, la concentración de catalizador que da una conversión mayor es de 150 ppm (0.1 % en peso). A concentraciones de 150 y 200 ppm la diferencia en la conversión es insignificante, por lo que la concentración óptima de catalizador puede considerarse de 150 ppm.

En el experimento número 5, siguiendo el orden de la Tabla 3.4, se observó que una concentración alta de catalizador aumenta la rapidez de reacción, sin embargo la purificación se hace más difícil. En el experimento número 1, la cantidad de catalizador usada fue menor y se observó una disminución en la rapidez de la reacción como se muestra en la Figura 3.5.

3.3.6. Tiempo de reacción.

El comportamiento de la conversión con respecto al tiempo, a la temperatura de 160 °C y a una velocidad de flujo de 10ft³/hr se muestra en la Tabla 3.5 y en la Figura.3.6.

Tabla 3.5. Producción de ácido benzoico al variar el tiempo.

| Reacción | Tiempo de reacción (min) | Tolueno alimentado (ml) | Concentración de catalizador (ppm Co ²⁺) | P (kg/cm ²) | T (°C) | Conversión (%) | Flujo de aire (ft ³ /hr) |
|----------|--------------------------|-------------------------|--|-------------------------|--------|----------------|-------------------------------------|
| 1 | 360 | 3000 | 200 | 9 | 160 | 30.14 | 15 |
| 2 | 480 | 3000 | 200 | 9 | 160 | 31.15 | 10 |

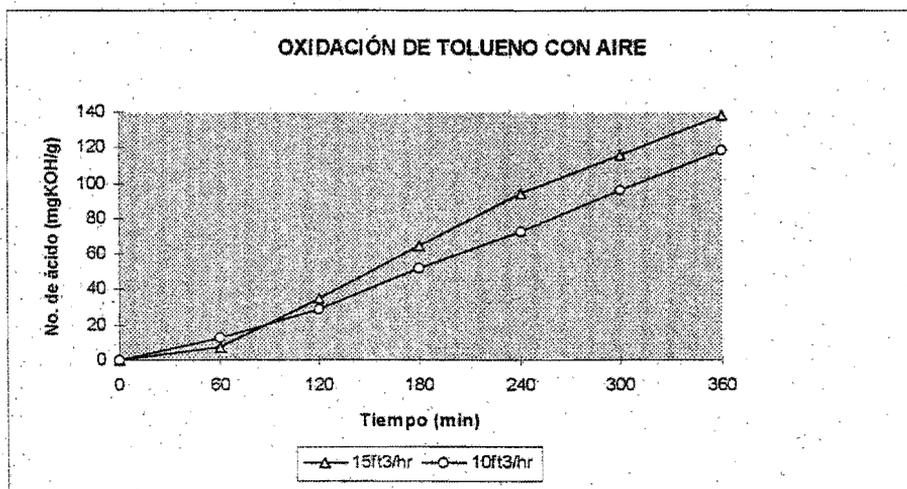


Figura 3.6. Conversión en función del tiempo de reacción

El mejor tiempo de reacción fue encontrado de la siguiente manera: 1. Primero, se llevó a cabo la reacción hasta un tiempo de 8 horas y la conversión alcanzada fue de 31.1543 % y 2. Posteriormente, se llevó a cabo a 6 horas de reacción y la conversión fue de 30.1467 %. A tiempos más largos de reacción se favorece la formación de subproductos, por lo que se considera que el mejor tiempo de reacción es de 6 horas. Además de que el producto comienza a cambiar de color, de blanco a amarillo a partir de este tiempo y se va haciendo más oscuro conforme este sigue aumentando. La formación de subproductos fue cuantificada por medio de un análisis cromatográfico.

3.3.7. Flujo de aire.

El efecto del flujo de aire en la conversión se muestra en la Tabla 3.6 y en la Figura 3.7.

Tabla 3.6. Producción de ácido benzoico al variar el flujo de aire.

| Reacción | Tiempo de reacción (min) | Tolueno alimentado (ml) | Concentración de catalizador (ppm Co ²⁺) | P (kg/cm ²) | T (°C) | Conversión (%) | Flujo de aire (ft ³ /hr) |
|----------|--------------------------|-------------------------|--|-------------------------|--------|----------------|-------------------------------------|
| 1 | 360 | 3000 | 200 | 9 | 160 | 10.06 | 5 |
| 2 | 360 | 3000 | 200 | 9 | 160 | 25.81 | 10 |
| 3 | 360 | 3000 | 200 | 9 | 160 | 26.59 | 13 |
| 4 | 360 | 3000 | 200 | 9 | 160 | 30.14 | 15 |
| 5 | 360 | 3000 | 200 | 9 | 160 | 29.84 | 17 |

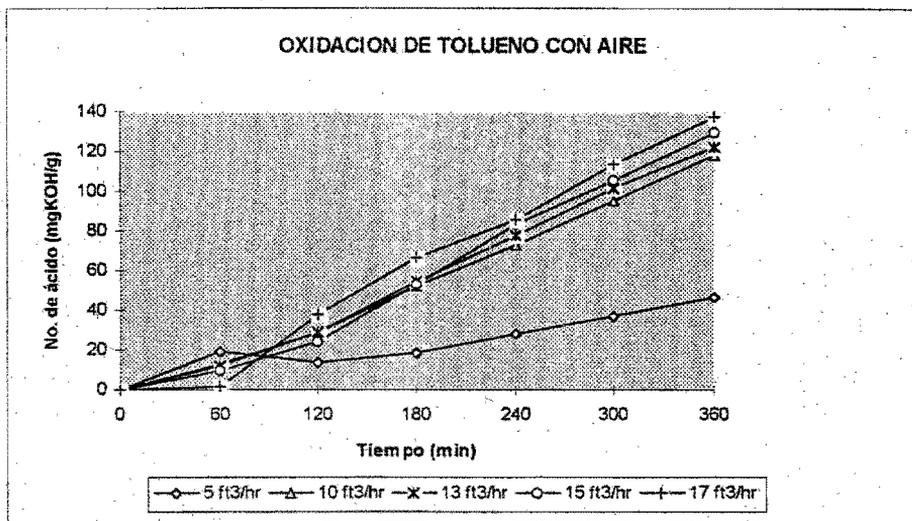


Figura 3.7. Efecto del flujo de aire en la conversión.

El procedimiento para determinar el efecto del flujo de aire en la reacción de oxidación de tolueno fue el siguiente: se llevó a cabo la reacción a diferentes flujos de aire; 5, 10, 13, 15 y 17 ft³/hr, la conversión alcanzada para cada uno de ellos fue de 10.06365, 25.8119, 26.5954, 30.1467 y 29.8427 % respectivamente. Se notó en la gráfica que al aumentar el flujo de aire aumenta la cantidad de este disuelto en la solución y llega un momento en que a un determinado flujo, la cantidad de oxígeno disuelto ya no aumenta porque ya se alcanzó la saturación de la solución con el aire.

Se encontró que el flujo óptimo es de 15 ft³/hr el cual da aproximadamente la misma conversión que para 17 ft³/hr.

En resumen, a flujos de aire altos la reacción no depende de la presión, ya que la mezcla reactiva se encuentra saturada de oxígeno, sin embargo, a flujos de

aire pequeños si depende de la presión ya que esta es requerida para que las moléculas de tolueno estén más cerca de las moléculas de oxígeno.

La concentración óptima de catalizador está entre 100 y 200 ppm de Co^{2+} .

3.3.8. Análisis cromatográfico del producto

En la tabla 3.7 se muestran los resultados del análisis cromatográfico del producto de la reacción de oxidación de tolueno con aire.

Tabla 3.7. Análisis Cromatográfico de la reacción.

| Experimento | (%) | | | |
|-------------|--------------|--------------|------------------|-------|
| 21 | Ác. benzoico | Benzaldehído | Alcohol benílico | Otros |
| | 27.8686 | 0.0045026 | 0.001356 | 0.02 |

En la Tabla 3.8 se muestran los resultados de la conversión alcanzada a las condiciones óptimas de reacción encontradas.

Tabla 3.8. Conversión de la reacción.

| Experimento | Masa _{Producto} (gr) | % Ác benzoico | Masa _{Ac benzoico} (gr) | Conversión (%) |
|-------------|-------------------------------|---------------|----------------------------------|----------------|
| 21 | 2258.9 | 61.86 | 2600.82 | 28.1615 |

En el análisis por cromatografía no se identifica al tolueno. Para analizar la muestra, esta debe disolverse en algún solvente con un punto de ebullición bajo. El solvente utilizado fue metanol, el cual tiene un punto de ebullición de 64.8 °C. Al inyectar y correr la muestra, el intervalo de tiempo en que aparecía el metanol

también aparecía el tolueno (p. eb. 110.6 °C). Una vez encontradas las condiciones de reacción a las cuales fue posible llevar a cabo las oxidaciones se determinó la técnica de purificación para el ácido benzoico.

3.4. PURIFICACIÓN.

En la purificación se elimina el color del catalizador y los subproductos de reacción formados.

3.4.1. Técnica de purificación.

El ácido benzoico fue purificado por cristalización usando como solventes: agua y tolueno. El objeto de la purificación es para eliminar el catalizador y los subproductos formados y como consecuencia el color. La técnica que se siguió es la siguiente:

Se toma una cantidad medida de ácido benzoico así como un volumen de solvente y se mezclan. Se calienta la mezcla hasta que el ácido benzoico se disuelva completamente. La solución caliente se filtra a vacío y la solución filtrada se coloca en un ambiente de baja temperatura para cristalizar al ácido benzoico. Este lavado se repite si se observa que continua la coloración del catalizador, hasta obtener el ácido benzoico de color blanco. Como el ácido benzoico después de los lavados permanece húmedo se seca al vacío en un desecador.

3.4.2. Cristalización con tolueno.

La ventaja de utilizar el tolueno para lavar y cristalizar al ácido benzoico es que se recupera el catalizador disuelto en agua. El tolueno arrastra al catalizador y a una gran cantidad de ácido benzoico.

Se utilizaron diferentes cantidades de tolueno para lavar los productos de la reacción, después de cada lavado se cristalizaba el producto. Como el tolueno arrastra gran parte del ácido benzoico, se recupera el ácido arrastrado por filtración a vacío y de este modo se obtiene un ácido benzoico purificado.

3.4.3. Cristalización con agua.

Esta técnica es muy similar a la purificación con tolueno sólo que aquí existe un inconveniente que es la gran cantidad de agua que se utiliza para el lavado. Además de que el catalizador disuelto no se recupera.

Para verificar la pureza del ácido benzoico se determinaron los puntos de fusión de los productos sin purificar y purificados.

3.5. DISEÑO PRELIMINAR DE LA PLANTA DE ÁCIDO BENZOICO.

En base a los resultados obtenidos en este trabajo es posible hacer el diseño preliminar de una planta industrial de ácido benzoico. En la Figura 3.9 se ilustra un posible diagrama de proceso.

3.5.1. Descripción.

Se carga el tolueno al reactor oxidador y se alimenta aire por el fondo. La reacción se lleva a cabo a las siguientes condiciones:

$$T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P = 9\text{ kg/cm}^2$$

Catalizador: 2-etilhexanoato de cobalto (100-200 ppm de Co)

El reactor cuenta con un sistema de purga para controlar la presión.

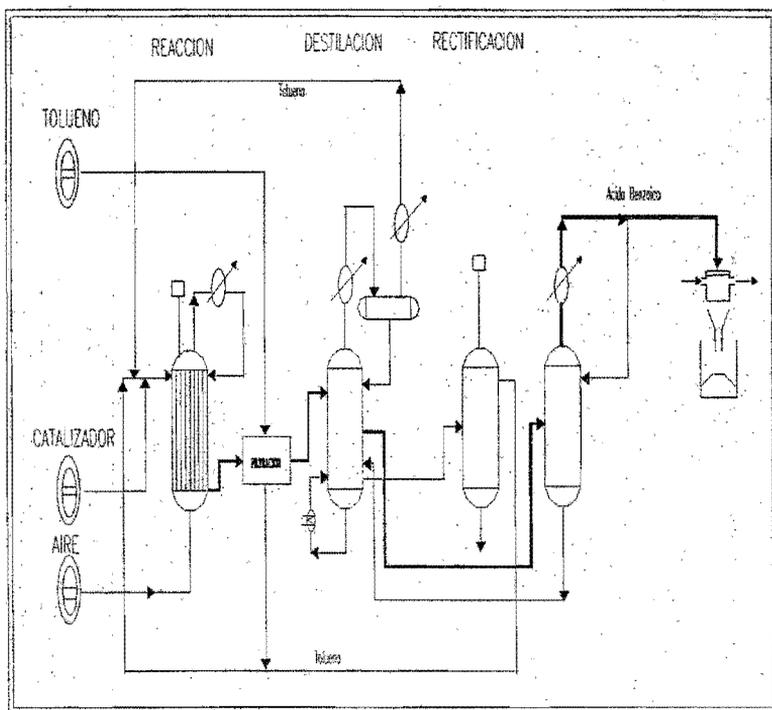


Figura 3.8. Proceso de producción de ácido benzoico.

El tolueno que es arrastrado por la purga se recupera por medio de un condensador.

El producto que sale del reactor se filtra y se cristaliza para separar el catalizador y los subproductos formados. Se utiliza tolueno como solvente, el cual es regresado al reactor junto con el catalizador. El catalizador separado del ácido benzoico se repone con catalizador nuevo.

Se pueden usar dos sistemas de separación: filtración y cristalización por centrifugación. A nivel industrial el sistema más viable sería la centrifugación.

Después de la filtración, el producto es enviado a una torre atmosférica donde se separa el tolueno que queda absorbido en el ácido. El tolueno es separado en una torre rectificadora y es regresado al reactor.

El ácido benzoico se separa en una segunda torre rectificadora donde se obtiene con una pureza del 99.99 % para después mandarlo a un escamador donde se obtienen las lentejas o escamas.

Como trabajo futuro se tiene pensado la producción de 500 ton/mes de ácido benzoico.

3.6. ESTUDIO CINÉTICO

El estudio cinético de las reacciones involucradas en el proceso de producción del ácido benzoico se hizo de la siguiente forma:

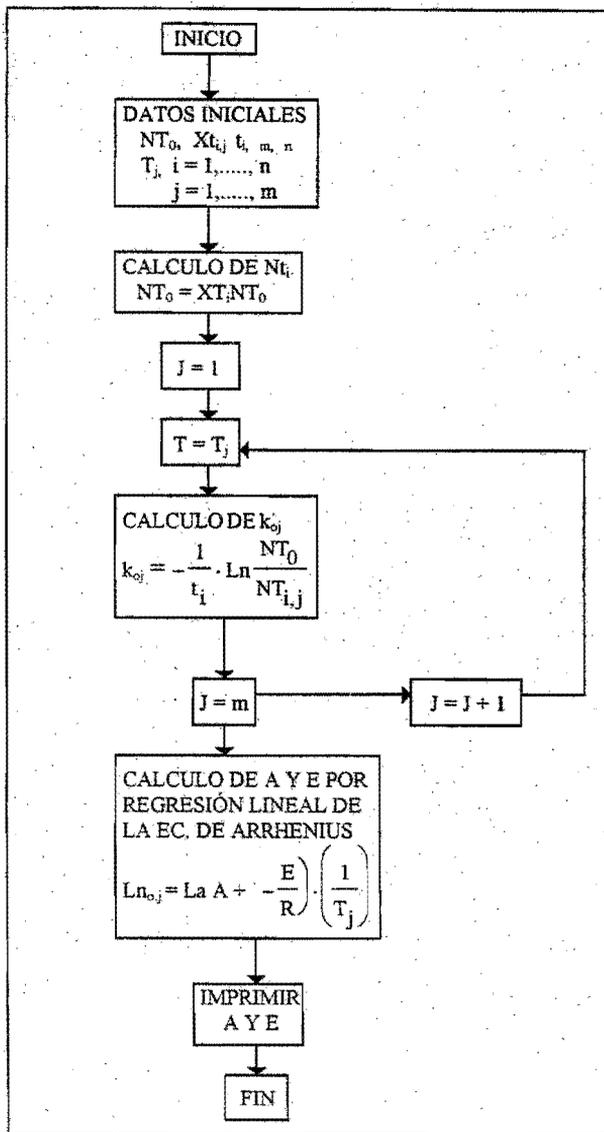
1. Obtención de los datos experimentales de las reacciones de oxidación con aire en fase líquida utilizando un catalizador de cobalto.
2. Desarrollo de un programa computacional para determinar los parámetros cinéticos de las reacciones de oxidación.
3. Análisis de los productos y subproductos por cromatografía de gases.

3.6.1. MODELO CINÉTICO SIN CONSIDERAR REACCIONES

SECUNDARIAS

En este estudio cinético no se tomó en cuenta la formación de subproductos, benzaldehído y alcohol bencílico principalmente.

3.6.1.2. Diagrama de flujo para determinar los parámetros cinéticos



DONDE: NT_0 = moles de tolueno iniciales
 X_{t_j} = Tiempo de reacción (min)
 t_i = Tiempo de reacción
 T_j = Temperatura de reacción (°C)

3.6.1.3. Resultados.

Los valores de los parámetros cinéticos k , A y E de la reacción de oxidación de tolueno con aire se reportan en la Tabla 3.10. Estos fueron obtenidos utilizando los datos de conversión reportados en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Datos de conversión a diferentes temperaturas.

| t (min) | 130 °C | | 140 °C | | 150 °C | | 160 °C | | 170 °C | |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | XA | NT |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 60 | 0.008 | 28.680 | 0.029 | 28.680 | 0.014 | 28.680 | 0.014 | 28.680 | 0.025 | 28.680 |
| 120 | 0.013 | 28.481 | 0.036 | 27.857 | 0.045 | 28.263 | 0.052 | 28.270 | 0.058 | 27.951 |
| 180 | 0.020 | 28.314 | 0.060 | 27.645 | 0.088 | 27.365 | 0.094 | 27.194 | 0.085 | 27.020 |
| 240 | 0.039 | 28.107 | 0.088 | 28.973 | 0.133 | 26.161 | 0.150 | 25.974 | 0.155 | 25.960 |
| 300 | 0.070 | 27.599 | 0.124 | 26.143 | 0.174 | 24.856 | 0.192 | 24.392 | 0.203 | 24.230 |
| 360 | 0.088 | 26.673 | 0.164 | 25.975 | 0.206 | 23.683 | 0.230 | 23.177 | 0.229 | 22.849 |

Tabla 3.10. Valores de los parámetros cinéticos k , A y E .

| T °C | k (min ⁻¹) |
|------|------------------------|
| 130 | 3.4×10^{-4} |
| 140 | 5.5×10^{-4} |
| 150 | 7.32×10^{-4} |
| 160 | 7.68×10^{-4} |
| 170 | 8.42×10^{-4} |

$$A = 1.1626 \times 10^{12} \text{ cm}^3/\text{mol}\cdot\text{min.}$$

$$E = 2.3345 \times 10^4 \text{ Cal/mol}$$

3.6.2. Modelo cinético considerando la formación de subproductos.

Para un estudio cinético más preciso de la reacción de oxidación de tolueno con aire se deben tomar en cuenta la formación de subproductos, benzaldehído y alcohol bencílico principalmente.

Un modelo más completo que toma en cuenta la formación de subproductos en el proceso de producción de ácido benzoico a partir de la oxidación catalítica de tolueno con aire.

$$-\frac{d[T]}{dt} = k_1 \cdot [T] \quad (1)$$

$$\frac{d[A_{OH}]}{dt} = k_1[T] - k_2[A_{OH}] \quad (2)$$

$$\frac{d[B_{CHO}]}{dt} = k_2[A_{OH}] - k_3[B_{CHO}] \quad (3)$$

$$\frac{d[A_B]}{dt} = k_3[B_{CHO}] \quad (4)$$

Donde: T, A_{OH}, B_{CHO} y A_B son las moles de tolueno, alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico.

Solución analítica de la ecuación (1).

$$[T] = [T]_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (5)$$

Dividir la ecuación (2) entre la ecuación (1) para obtener la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d[A_{OH}]}{d[T]} - \frac{k_2}{k_1[T]} \cdot [A_{OH}] = -1 \quad (6)$$

Donde: $k_r = \frac{k_2}{k_1}$

Solución analítica de la ecuación (6)

$$[A_{OH}] = \frac{[T]}{k_r - 1} - \frac{[T]^{kr}}{k_r - 1} \cdot [T]_0^{1-kr} \quad (7)$$

Dividir la ecuación (3) entre la ecuación (1) para obtener la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d[B_{CHO}]}{d[T]} - \frac{k_3}{k_1[T]} \cdot [B_{CHO}] = -\frac{k_2}{k_1 \cdot [T]} \cdot [A_{OH}] \quad (8)$$

Sustituir $[A_{OH}]$ de la ecuación (8) por $[A_{OH}]$ de la ecuación (7) para obtener una nueva ecuación diferencial.

$$\frac{d[B_{CHO}]}{d[T]} - \frac{k_3}{k_1[T]} \cdot [B_{CHO}] = -\frac{kr}{[T]} \cdot \left[\frac{[T]}{kr - 1} - \frac{[T]^{kr}}{kr - 1} \cdot [T]_0^{1-kr} \right] \quad (9)$$

Donde: $kr' = k_3/k_1$

Solución analítica de la ecuación (9)

$$[B_{CHO}] = \frac{1}{(kr - 1)(kr' - 1)} \cdot \left[[T] - [T]_0 \cdot \frac{[T]_0}{[T]^{kr'}} \right] \quad (10)$$

La forma integral de la ecuación (2) es:

$$\int_{[A_{OH}]_0}^{[A_{OH}]} \frac{d[A_{OH}]}{\left[[A_{OH}] + \frac{1}{kr} [T] \right]} = -k_2 t \quad (11)$$

Derivando la ecuación (7) se obtiene la siguiente expresión:

$$d[A_{OH}] = \left[\frac{1}{kr - 1} - \frac{kr}{kr - 1} \cdot [T]^{kr-1} \cdot [T]_0^{1-kr} \right] \cdot d[T] \quad (12)$$

Sustituir $[A_{OH}]$ y $d[A_{OH}]$ de la ecuación (11) por las expresiones de $[A_{OH}]$ y $d[A_{OH}]$ de las ecuaciones (7) y (12) respectivamente para obtener una nueva forma de la ecuación (11).

$$\int_{[T]_0}^{[T]} \left[\frac{1}{kr-1} - \frac{kr}{kr-1} [T]^{kr-1} \cdot [T]_0^{1-kr} \right] = -k_2 t \quad (13)$$

$$\int_{[T]_0}^{[T]} \left[\frac{[T]}{kr-1} - \frac{[T]^{kr}}{kr-1} \cdot [T]_0^{1-kr} + \frac{1}{kr} [T] \right]$$

Suponer valores de k_r e integrar numéricamente la expresión del lado izquierdo y calcular la constante cinética k_2 .

Otra forma de calcular la constante cinética k_2 es la siguiente: Primero, se determinan una serie de valores de $[A_{OH}]$ a partir de los datos de tolueno. Segundo, se grafican los valores del lado izquierdo de la ecuación (11) en función del tiempo de reacción. La pendiente de la recta obtenida es el valor de la constante k_2 .

Determinación de la constante cinética k_3 de la ecuación (10) se obtienen una serie de valores de $[B_{CHO}]$ a partir de los datos de tolueno, los cuales se sustituyen en la siguiente ecuación:

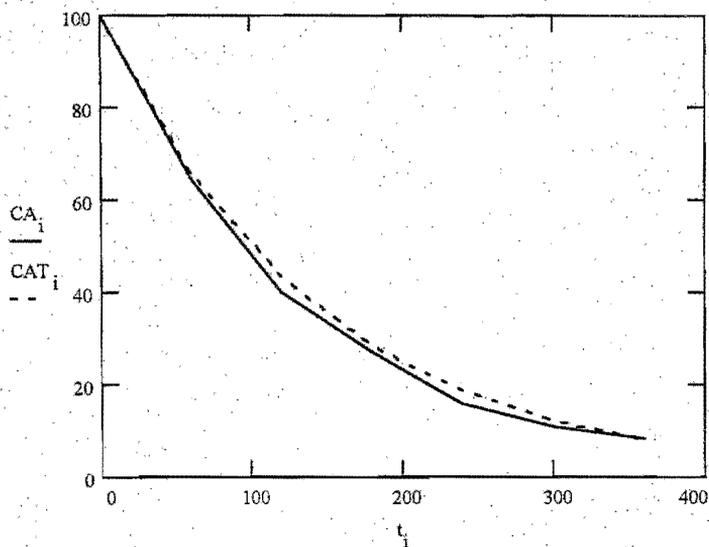
$$\int_{[A_B]_0}^{[A_B]} \frac{d[A_B]}{[B_{CHO}]} = k_3 t \quad (14)$$

Donde $[A_B]$ = Moles de ácido benzoico (datos experimentales).

3.6.2.1. Resultados

Para obtener los valores de las constantes cinéticas se hizo lo siguiente: 1. Se resolvieron analíticamente las ecuaciones diferenciales (1-4) para establecer las expresiones de las concentraciones en función del tiempo de reacción y 2. Se calcularon las constantes cinéticas a través de un ajuste, de los datos experimentales de ácido benzoico, alcohol bencílico y benzaldehído, por mínimos cuadrados.

Figura 3.9. Conversión de tolueno con respecto al tiempo (t_i).

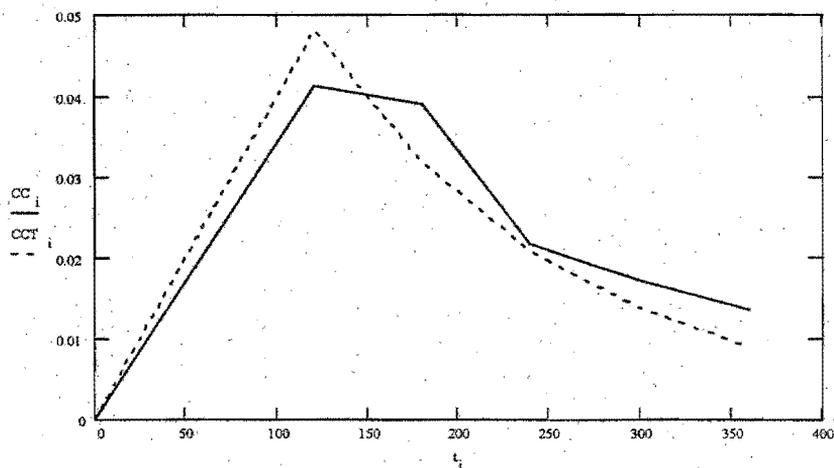


Donde:

CA_i = moles de tolueno experimentales.

CAT_i = moles de tolueno teóricos.

Figura 3.10. Formación de alcohol bencílico con respecto al tiempo (t_i).

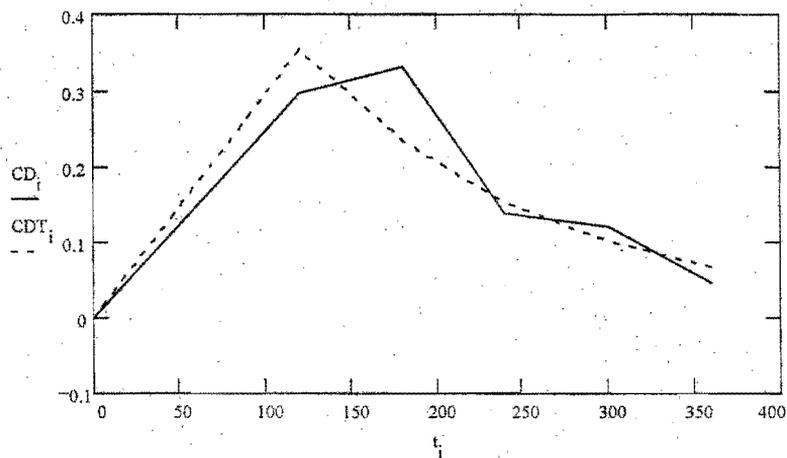


Donde:

CC_i = moles de alcohol bencílico experimentales.

CCT_i = moles de alcohol bencílico teóricos.

Figura 3.11. Formación de benzaldehído con respecto al tiempo (t_i).



Donde:

CD_i = moles de benzaldehído experimentales.

CDT_i = moles de benzaldehído teóricos.

Los valores obtenidos de las constantes cinéticas son:

$$\begin{aligned}k_1 &= 1.5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \\k_2 &= 4.1 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \\k_3 &= 7.3 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}\end{aligned}$$

Como podemos observar el valor de la constante cinética del alcohol bencílico es más grande que el valor de la constante cinética del benzaldehído y del ácido benzoico, esto nos indica que al inicio de la reacción se forma el alcohol bencílico, pero así como se forma el desaparece por ser muy inestable.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

4.1. Análisis de los resultados de las reacciones a nivel piloto.

En un trabajo experimental tiene una importancia relevante el explicar el porque de los resultados obtenidos. En este trabajo, en un principio se tenía pensado utilizar un agitador que rompiera las burbujas de aire y las micronizara con el fin de aumentar la rapidez de reacción, sin embargo no fue posible llevar a cabo los experimentos con agitación mecánica debido a fallas en el sello mecánico, por lo que se utilizó un burbujeador de aire.

El compresor, que alimenta el aire, tiene un sistema automático que lo apaga y lo enciende en un cierto intervalo de presión. Para llevar a cabo las reacciones, este fue ajustado entre 8.5-9.5 Kg/cm². Lo anterior provoca una variación en la presión del reactor en dicho intervalo.

La variación de presión provoca que, al estar la presión en el intervalo mínimo, se arrastra un poco de tolueno por la línea de purga teniendo que utilizar agua de enfriamiento en el condensador.

Durante los experimentos se observó un cambio de color de la mezcla reactiva conforme avanzaba la reacción a ácido benzoico. Al tomar la primera muestra se observó un cambio de color de violeta a naranja y conforme avanzaba la reacción de naranja a verde hasta obtener un color blanco en aproximadamente 6

horas de reacción. Después de este tiempo el producto comienza a adquirir un color amarillo, esto indica que se está quemando. El cambio de color indica la oxidación del cobalto (II) a cobalto (III).

Se observó un efecto significativo de la concentración de catalizador en la conversión, así como también, de la temperatura y el flujo de aire. Los primeros experimentos se llevaron a cabo a la temperatura de 170°C, sin embargo se pudo observar que a la temperatura de 110-112 °C inicia la reacción, por lo que se procedió a optimizar esta variable llevando la reacción a diferentes temperaturas dentro del intervalo de 130 a 170°C.

Para establecer las condiciones óptimas de operación del reactor se llevó a cabo la reacción de oxidación de tolueno con aire a diferentes temperaturas, a diferentes concentraciones de catalizador y a diferentes flujos de aire.

4.2. Discusión de los resultados del calculo de las constantes cinéticas.

En los estudios realizados para conocer la cinética de la reacción, el tolueno se oxidó con oxígeno a una presión de 9 kg/cm² y a una temperatura de 160 °C, empleando una sal de cobalto III, la cual se forma, por oxidación de la sal de cobalto (II) durante la oxidación. Esta sal de Co³⁺ reduce el período de inducción.

Después del período de inducción y a concentraciones de octoato de cobalto y de oxígeno constantes, la rapidez resultó ser proporcional a la concentración de tolueno.

Como primer paso de la oxidación resulta la formación inicial de alcohol bencílico como primer subproducto (1-5%). Una vez logrado el 2-10% de conversión de tolueno se alcanza el estado estacionario donde las relaciones de concentración del Co(II) y Co(III) y del tolueno y aldehído son constantes. En el estado estacionario, se forma el ácido benzoico como producto principal y pequeñas cantidades de alcohol bencílico (0.01-0.4%), benzaldehído (0.1-0.6), benzoato de bencilo (0.05%) y 1,2-difeniletano (0.1-0.2%). El estado estacionario se mantiene hasta que se ha convertido más del 95% del tolueno. En la etapa final de la reacción, la oxidación del solvente (octoato de cobalto) con Co(III) llega a competir con la de tolueno y benzaldehído, provocando una disminución en la concentración del Co(III). El inicio de la reacción por el ion Co(III) es muy rápido, esto implica que el valor de la constante cinética (k_1) que corresponde al alcohol bencílico sea muy grande puesto que es muy probable que la rapidez con que se forma el alcohol bencílico sea la misma con la que desaparece.

Borgaonkar reportó¹ que la adición de aldehídos acelera la oxidación y reduce el tiempo de inducción. A bajas concentraciones de benzaldehído se acorta el período de inducción, pero a altas concentraciones aumenta la rapidez y el período de inducción desaparece. Se tiene una relación lineal entre la rapidez de reacción y la concentración del aldehído. Si se realiza una oxidación prolongada se incrementa la formación de fenol como subproducto, lo cual está de acuerdo con lo obtenido en este trabajo.

4.3. Conclusiones

Actualmente la tecnología disponible para la obtención del ácido benzoico a partir de la oxidación de tolueno con aire en fase líquida puede ser mejorada optimizando las variables del proceso.

Para la producción del ácido benzoico la reacción de oxidación se llevó a cabo en fase homogénea. Las mejores condiciones de reacción encontradas fueron: 160 °C, 150 ppm de catalizador y 15ft³/hr de aire alimentado al reactor. La conversión alcanzada de ácido benzoico a estas condiciones fue de 28.1614 %.

También en este trabajo se desarrollaron dos modelos cinéticos de la reacción de oxidación de tolueno con aire, uno sin tomar en cuenta la formación de subproductos y otro considerando la formación de estos, esto se hizo con el fin de comparar tanto el valor de los parámetros cinéticos así como también el valor de la constante cinética y de esta manera ver si es necesario o no considerar la formación de reacciones secundarias para hacer un estudio más completo de la cinética de la reacción.

Los datos experimentales producidos de la reacción de oxidación, la cual fue llevada a cabo a las mejores condiciones de operación encontradas, fueron usados para determinar los parámetros cinéticos, A y E, de la ecuación de Arrhenius usando el modelo cinético sin considerar la formación de subproductos. Los valores de A y E encontrados fueron 176.87 cm³/mol-min y 1.0477*10⁴ calorías/mol respectivamente.

Con el propósito de ver la evolución de los subproductos en el proceso de producción de ácido benzoico, el producto de la reacción fue analizado por cromatografía de gases. Los resultados obtenidos del análisis muestran que la conversión de los principales subproductos alcohol bencílico y benzaldehído es de 0.04821 y 0.16 % respectivamente. En base a estos resultados se propone un modelo cinético más completo, que toma en cuenta la formación de subproductos, para la determinación de los parámetros cinéticos.

El producto de la reacción fue purificado utilizando agua y tolueno como solventes. La no compatibilidad del ácido benzoico en agua y la gran cantidad que se requiere, marcan la diferencia entre usar uno u otro solvente y conducen a seleccionar al tolueno como el solvente más adecuado, ya que con el tolueno son resueltos los problemas de cantidad y disolución.

Es importante señalar que la reacción fue llevada a cabo sin agitación mecánica y sólo usando un burbujeador de aire, por lo que se supone que las condiciones de reacción pueden ser aún mejoradas, usando agitación mecánica y tolueno proveniente del lavado del producto (el cual contiene el cobalto en estado +3).

En base a los resultados obtenidos en este trabajo se recomienda usar un sistema de reacción que esté provisto de un agitador mecánico y además que sea de mayor volumen (mayor altura). Por último se sugiere, en caso de que el proceso sea

proyectado a nivel industrial, seguir los procesos tanto de reacción como de purificación mostrados en la Figura 3.9 reportada en este trabajo.

APÉNDICE I

(Propiedades del Tolueno y Ácido Benzoico)

1. PROPIEDADES DEL TOLUENO.

El tolueno es un hidrocarburo líquido, segundo miembro de la serie aromática que comienza por el benceno. Es volátil, y tiene un olor característico, parecido al del benceno, aunque más suave y ligeramente semejante al de las resinas balsámicas. Su nombre se deriva del bálsamo tolú. Las fuentes industriales más importantes del tolueno es el petróleo y la hulla grasa.

1. 1. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS.

| | |
|--|-----------------|
| Peso molecular: | 92.134 |
| Punto de congelación (P_c): | -94.99 °C |
| Punto de ebullición (P_e): | 110.625 °C |
| Coefficiente de cambio del punto de ebullición con la presión, °C/mmHg: | 0.04630 |
| d_4^{20} : | 0.86694 |
| n_D^{20} : | 1.49693 |
| Presión de vapor (25 °C) | 28.3 mmhg |
| Densidad del vapor (aire = 1): | 3.14 |
| Calor específico a 20 °C (agua = 1): | 0.4041 cal/g °C |
| Punto de inflamación (copa cerrada): | 4.44 °C |
| Temperatura de ignición (°C): | 552 °C |

| | |
|--|-----------------------|
| Límites explosivos con aire, % en volumen: | 1.27-7 |
| Constante dieléctrica a 20 °C: | 2.24 |
| Momento dipolo: | 0.36×10^{18} |

1.2. PRESIÓN DE VAPOR.

| Temperatura (°C) | Presión de vapor (mm hg) | Presión de vapor (atm) | Presión de vapor (kg/cm ²) |
|------------------|--------------------------|------------------------|--|
| -26.7 | 1 | 0.00132 | 0.00136 |
| 6.36 | 10 | 0.0132 | 0.0544 |
| 31.8 | 40 | 0.0526 | 0.068 |
| 36.394 | 50 | 0.0658 | 0.136 |
| 51.940 | 100 | 0.1316 | 0.272 |
| 69.498 | 200 | 0.2632 | 0.544 |
| 89.484 | 400 | 0.5263 | 0.816 |
| 102.440 | 600 | 0.7895 | 1.0336 |
| 110.625 | 760 | 1 | 1.0336 |
| 112.440 | 800 | 1.0526 | 1.088 |
| 120.57 | 1000 | 1.31158 | 1.36 |
| 136.42 | 1500 | 1.9737 | 2.04 |
| 136.5 | 1520 | 2 | 2.066 |
| 178 | 3800 | 5 | 5.1656 |
| 215.8 | 7600 | 10 | 10.33 |
| 262.5 | 15200 | 20 | 20.66 |

1.3. PROPIEDADES CRÍTICAS.

| | |
|---|----------------------------|
| Temperatura crítica: | 320.8 °C |
| Presión crítica: | 40 atm. |
| Densidad crítica: | 0.29 g/ml |
| Volumen crítico: | 0.32 L/mol |
| Entropía de vaporización en el punto de ebullición, | 20.85 unidades de entropía |
| Calor de vaporización en el punto de ebullición | 86.8 cal/g. |

1.4. TOXICIDAD.

Se considera que el tolueno no es tan tóxico como el benceno, pero la exposición a concentraciones muy por arriba del máximo permitido (200 ppm). durante periodos prolongados puede provocar efectos adversos a la salud. En la tabla siguiente se muestran los efectos que puede provocar en el ser humano la inhalación de tolueno a diferentes concentraciones.

| Concentración (ppm) | Efectos |
|---------------------|---|
| 100 | Efectos psicológicos, irritación pasajera. |
| 200 | Efectos en el sistema nervioso central. |
| 400 | Irritación ligera en ojos, lagrimeo, hilaridad. |
| 600 | Languidez, hilaridad, náusea. |
| 800 | Sabor metálico, dolor de cabeza, languidez, náusea. |

Los datos de espectrografía infrarrojos son útiles en los análisis para determinar la presencia de xilenos y etilbencenos en el tolueno. Para este fin, se mide la absorción a 13.69 y a 14.07 micras, en este intervalo el tolueno tiene claramente absorción fuerte y débil, respectivamente. Sin embargo para determinar la presencia de benceno es preferible hacer un análisis de espectrografía ultravioleta. La absorción se registra según el coeficiente de absorción conforme a la ley de Beer. Las mediciones se hacen a 252.5, 254.5 y 259 milimicras para el benceno y a 267 y 268.5 milimicras para el tolueno.

El tolueno es miscible en todas proporciones en alcohol, cloroformo, éter etílico, acetona y disulfuro de carbono. La solubilidad del agua en tolueno es de 0.15 % mol a 10 °C y de 0.42 a 37.8 °C.

2. PROPIEDADES DEL ÁCIDO BENZOICO.

2.1. PROPIEDADES FÍSICAS.

| | |
|---------------------------|---------------------------------|
| Peso Molecular | 122.12 |
| Punto de Fusión (°C) | 122.375 |
| Punto de ebullición (°C) | 250 |
| a 760 mm Hg. | 249.2 |
| a 400 mm Hg. | 227.0 |
| a 200 mm Hg. | 205.8 |
| a 100 mm Hg. | 186.2 |
| a 60 mm Hg. | 172.8 |
| a 40 mm Hg. | 162.6 |
| a 20 mm Hg. | 146.7 |
| a 10 mm Hg. | 132.1 |
| Aspecto: | Cristales monoclinicos blancos. |

Por otro lado el ácido benzoico comienza a sublimar a 100 °C aproximadamente y forma azeótropos con bifenilo, benzoato de butilo, catecol, difenil éter, difenilmetano y naftaleno.

2.2. PRESIÓN DE VAPOR vs. TEMPERATURA.

| P (kPa) | T (°C) |
|---------|--------|
| 0.133 | 96 |
| 1.33 | 13.3 |
| 13.3 | 186 |

2.3. SOLUBILIDAD.

a). Solubilidad de ácido benzoico en 100g de agua como función de la temperatura.

| TEMPERATURA (°C) | MASA (g) |
|------------------|----------|
| 0 | 0.17 |
| 10 | 0.21 |
| 20 | 0.29 |
| 25 | 0.34 |
| 30 | 0.42 |
| 40 | 0.60 |
| 50 | 0.85 |
| 60 | 1.20 |
| 70 | 1.77 |
| 80 | 2.75 |
| 90 | 4.55 |
| 95 | 6.85 |

A 89.7 °C, una mezcla de agua y ácido benzoico en exceso forman dos fases líquidas estables. La solubilidad del agua en el ácido benzoico es de 26.5% peso. Las dos fases llegan a ser homogéneas a 117.2 °C. La mezcla contiene, entonces, 32.34 % peso de ácido benzoico y 67.66 % de agua.

b). Solubilidad del ácido benzoico en 100g de disolvente orgánico.

| DISOLVENTE | ACIDO BENZOICO (gramos) |
|----------------------------|-------------------------|
| Acetona | 55.60 |
| Benceno | 12.12 |
| Tetracloruro de carbono | 4.14 |
| Alcohol etílico (absoluto) | 58.40 |
| Cloroformo | 15.00 |
| Eter etílico | 40.80 |
| Hexano (a 17 °C) | 0.94 |
| Metanol (a 23 °C) | 71.50 |
| Tolueno | 10.6 |

2.4. PROPIEDADES QUÍMICAS.

El ácido benzoico es estable en: aire, permanganato, ácido crómico, hipoclorito y ácido nítrico diluido.

Abajo de 220°C reacciona con sales de cobre (II) para formar fenol y derivados de éste. Esta reacción, seguida por la regeneración del cobre (II) empleando oxígeno molecular es la base en la producción comercial del fenol a partir del ácido benzoico. El ácido benzoico reacciona con amoníaco bajo condiciones similares para formar anilina. Calentando arriba de 150°C se lleva a cabo una deshidratación para formar anhídrido benzoico.

La descarboxilación ocurre cuando el ácido benzoico es calentado abajo de 370°C, ó menor a 245°C en presencia de un catalizador, formando benceno y una pequeña cantidad de fenol. Está reportado que el cobre y el cadmio aceleran la descarboxilación.

Cuando la sal de potasio del ácido benzoico es calentada con dióxido de carbono se lleva a cabo una reacción de desproporción produciéndose el tereftalato y el benceno. Las sales de cadmio y zinc catalizan ésta reacción.

El ácido benzoico es convertido en ácido hidroxibenzoico empleando hidróxido de potasio fundido. Por hidrogenación se forma el ácido ciclohexanocarboxílico, el cual es un intermediario para producir caprolactama. La cloración da por resultado la producción de ácido 3-clorobenzoico. La nitración forma ácido 3-nitrobenzoico. La sulfonación forma ácido 3-sulfobenzoico.

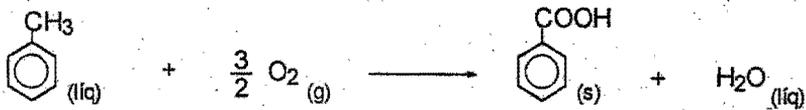
2.5. TOXICIDAD.

En general, el ácido benzoico y sus derivados no son muy tóxicos. El ácido benzoico no se acumula en el cuerpo humano. Después de su administración reacciona con la glicina para formar ácido hipúrico, el cual es excretado en la orina. De acuerdo a la FAO/WHO el límite máximo de ácido benzoico ingerido por día es de 5-10 mg/Kg. La prueba de toxicidad en ratas no muestra anormalidad. El ácido benzoico tiene un efecto irritante en las membranas mucosas. La toxicidad se clasifica como moderada (3 en escala de 1-6) basada en un LD₅₀(oral en ratas) de 2,530 mg/Kg. Los individuos sanos pueden tolerar pequeñas y dosis menores a 0.5 g de benzoato por día provoca alteraciones digestivas tales como dolor estomacal, náuseas, vómito. En pruebas realizadas a seres humanos, está reportado que un hombre de 67 Kg no presenta efectos con dosis ingeridas de 50g. La dosis letal media en perros y gatos es de 2.5 g/Kg. El benzoato de sodio y ácido benzoico pueden ser adicionados a los alimentos en una concentración que no exceda del 0.1%. La principal medida de seguridad que debe tomarse respecto al manejo del ácido benzoico es cuando este se encuentra en estado fundido a alta temperatura (122 °C).

APÉNDICE II

(Análisis Termodinámico de la reacción)

1. REACCIÓN.



1.1. CALOR DE FORMACIÓN.

El cálculo del calor de formación, ΔH_T se hace de la siguiente forma: 1. Se calcula el calor de formación a condiciones estándar (25°C y 1 atm.) y las capacidades caloríficas de productos y reactivos de T_0 a T y 2. Una vez calculadas, ΔH° y ΔC_p , se calcula ΔH_T mediante la ecuación (1).

$$\Delta H_T = \Delta H^\circ + \int_{T_0}^T \Delta C_p dt \quad (1)$$

Donde:

$$\Delta C_p = \sum (N_i C_{p_i})_{\text{prod}} - \sum (N_i C_{p_i})_{\text{reac}}$$

Si se conocen las capacidades caloríficas medias, C_p , para los reactantes y productos en un intervalo de temperatura T_0 a T , no es necesario integrar la ecuación.

Bajo estas condiciones, la relación entre ΔH_T y ΔH° es:

$$\Delta H_T = \Delta H^\circ + \sum (N_i C_{p_{im}})_{prod} (T - T_0) - \sum (N_i C_{p_{im}})_{reac} (T - T_0)$$

Donde: $C_{p_{im}}$ es la capacidad calorífica media del componente, i .

1.1.1. PROCEDIMIENTO DE CALCULO PARA ΔH_T

1.1.1.1. DATOS

a). Los calores de formación a 25 °C para los productos y reactivos son:

$$(\Delta H^\circ_f)_{Ac.bx.} = -91,993.3 \text{ cal / gmol}$$

$$(\Delta H^\circ_f)_{Tol} = 2,867 \text{ cal / gmol}$$

$$(\Delta H^\circ_f)_{Agua} = -68,317 \text{ cal / gmol}$$

$$(\Delta H^\circ_f)_{Oxigeno} = 0 \text{ cal / gmol}$$

b). Las capacidades caloríficas medias para los productos y reactivos son:

$$C_{p_{Ac.bx.}} = 35.14 \text{ cal / gmolK} \quad (20-122.37 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$= 51.806 \text{ cal / gmolK} \quad (122.37-322 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$C_{p_{Tol}} = 41.65 \text{ cal / gmolK} \quad (25-180 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$C_{p_{Agua}} = 18 \text{ cal / gmol} \quad (0-200 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$C_{p_{Aire}} = 7.08 \text{ cal / gmol} \quad (25-200 \text{ }^\circ\text{C})$$

1.1.1.2. Cálculo del calor de formación a 25 °C:

$$\Delta H_f^0 = \sum (\Delta H_f^0)_{prod} - \sum (\Delta H_f^0)_{react}$$

$$\Delta H_f^0 = [-91,993 + (-68,317)] - (2,867) \text{ cal / gmol}$$

$$= -163,180.3 \text{ cal/gmol}$$

1.1.1.3. Cálculo del calor de formación a 180 °C:

$$\Delta H_f^{180} = [(\nu Cp)_{agua} + (\nu Cp)_{ac. bz.}] - [(\nu Cp)_{tol} + (\nu Cp)_{aire}]$$

$$\Delta H_f^{180} = [(1)(18) + (1)(35.14)] - [(1)(41.65) + ((3/2) / 0.21)(7.08)]$$

$$= -6,054.5 \text{ cal/gmol-K}$$

1.1.1.3. Cálculo de ΔH_T :

$$\Delta H_T = \Delta H_f^0 + \Delta H_f^{180}$$

$$= -163,180.3 + (-6,054.5)$$

$$\Delta H_T = -169,134.8 \text{ cal / gmol.}$$

APÉNDICE III

(Técnica del Número de Ácido)

1. PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR EL NÚMERO DE ÁCIDO.

1.1. **Número de ácido.** Es la cantidad expresada en miligramos de hidróxido de potasio por gramo de muestra.

Esta técnica determina los constituyentes ácidos contenidos en los productos del petróleo y lubricantes solubles (o casi solubles) en una mezcla de tolueno y alcohol isopropílico, también es aplicable para la determinación de ácidos cuyas constantes de disociación en agua son mayores a 10^{-9} .

Para determinar el número de ácido, en una mezcla de tolueno y alcohol isopropílico que contiene pequeñas cantidades de agua, la solución se titula a temperatura ambiente con una solución alcohólica básica hasta que se observa el color del indicador usado (cambio de color).

La cantidad relativa de los constituyentes ácidos del petróleo puede ser determinados por titulación a partir de sustancias básicas. El número de ácido calculado es equivalente a la cantidad de grupos funcionales ácidos presentes en la muestra.

En los experimentos de oxidación de tolueno se usó el método alcalinométrico, con NaOH 0.1 N para la titulación y fenofaleina como indicador, disolviendo la muestra en alcohol de caña (etanol) neutralizado.

A continuación se describe el procedimiento de la técnica de número de ácido usando *p*-naftobenceína como indicador.

1). En un matraz erlenmeyer de 250 ml se introduce una cantidad medida de muestra, en base a la Tabla IV.1 que se muestra a continuación:

Tabla IV.1. Cantidad de muestra que debe ser usada.

| Número de ácido | Tamaño de muestra (g) | Sensitividad (g) |
|-------------------------------------|-----------------------|------------------|
| Muestras ligeras o nuevas | | |
| 0-3 | 20 ± 2 | 0.05 |
| 3-25 | 2 ± 0.2 | 0.01 |
| 25-250 | 0.2 ± 0.02 | 0.001 |
| Muestras usadas o coloreadas | | |
| 0-25 | 2 ± 0.2 | 0.01 |
| 25-250 | 0.2 ± 0.002 | 0.001 |

Se adicionan a la muestra 100 ml de solvente y 0.5 ml de indicador, posteriormente se agita la mezcla hasta que la muestra queda completamente disuelta en el solvente.

1.1). Si la muestra toma un color amarillo-naranja, titular inmediatamente a una temperatura menor a 30 °C. Adicionar KOH 0.1 N y agitar para dispersar el KOH. Agitar vigorosamente cerca del punto final para evitar que se disuelva CO₂. Considerar el punto final definitivo cuando el cambio de color persiste por 15 segundos o si se revierte con dos gotas de HCl 0.1 N.

1.2). Si la mezcla toma un color verde o verde-café realizar la titulación con 100 ml de solvente y 0.5 ml de indicador, adicionando KOH 0.1 N en incrementos de 0.05 o 0.1 ml. Registrar la cantidad de KOH 0.1 N requerido para alcanzar el punto final.

Para las muestras de las reacciones de oxidación de tolueno:

1). Se titularon 30 ml de la solución alcohólica (alcohol neutralizado), sin muestra para obtener, por diferencia, el volumen de NaOH requerido.

2). Se tomó una muestra medida, de acuerdo a la Tabla IV.1, la cual se disolvió en 30 ml de solución alcohólica y se agregaron de 3 a 4 gotas de fenofaleína (0.15-0.2 ml). La muestra se titula hasta que se alcanza el punto final de color rosa claro.

1. 2. CÁLCULO DEL NUMERO DE ÁCIDO.

$$\text{Número de ácido (mgKOH/g muestra)} = \frac{56.1(A - B)N}{W}$$

donde: A = solución de KOH requerida para titular la muestra (ml)

B = solución de KOH para titular el blanco (ml)

N = Normalidad de la solución de KOH

W = Peso de la muestra (g)

El número de ácido teórico es:

$$\text{Número de ácido}_{\text{teórico}} = \frac{56.1 \text{ g KOH}}{122 \text{ g Abz}} \times 100 = 459.42$$

1. 3. CONVERSIÓN DE ÁCIDO BENZOICO.

El peso equivalente del ácido benzoico es 122, por lo tanto:

$$W_{ABz} = \frac{(\text{Número de ácido})(W)(122)}{56.1}$$

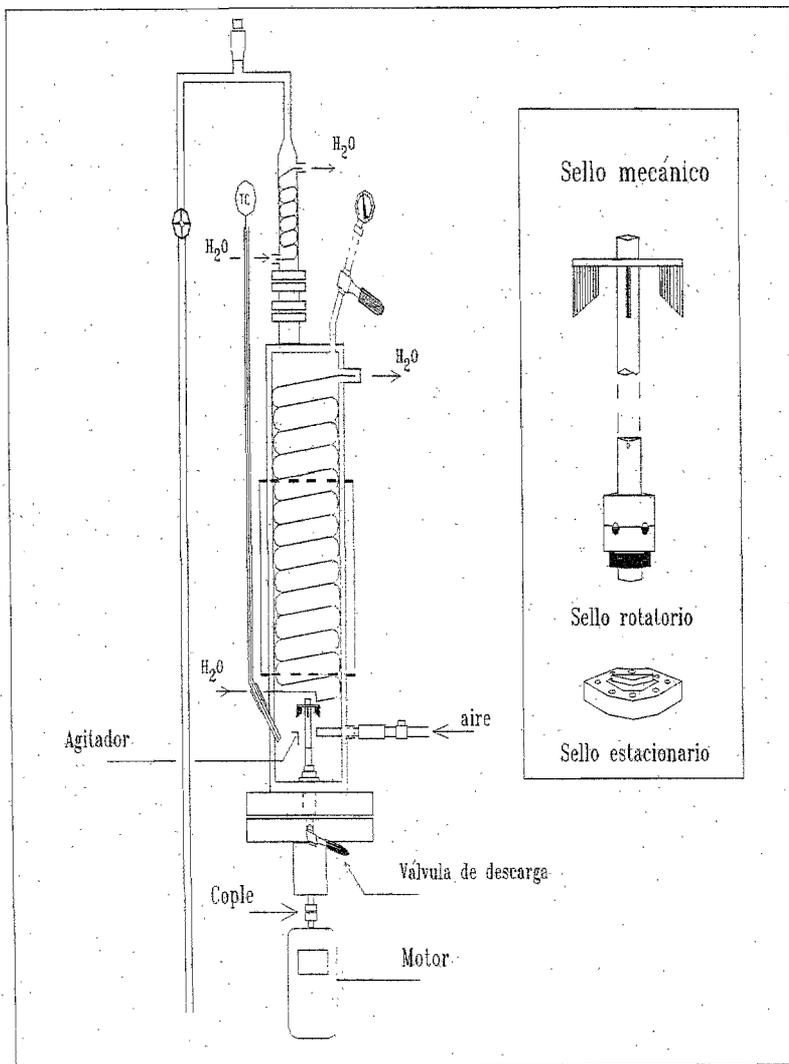
$$\% ABz = \frac{W_{ABz}}{W} \times 100$$

$$\% ABz = \frac{(\text{Número de ácido})(W)(122)}{56.1} \times \frac{100}{W}$$

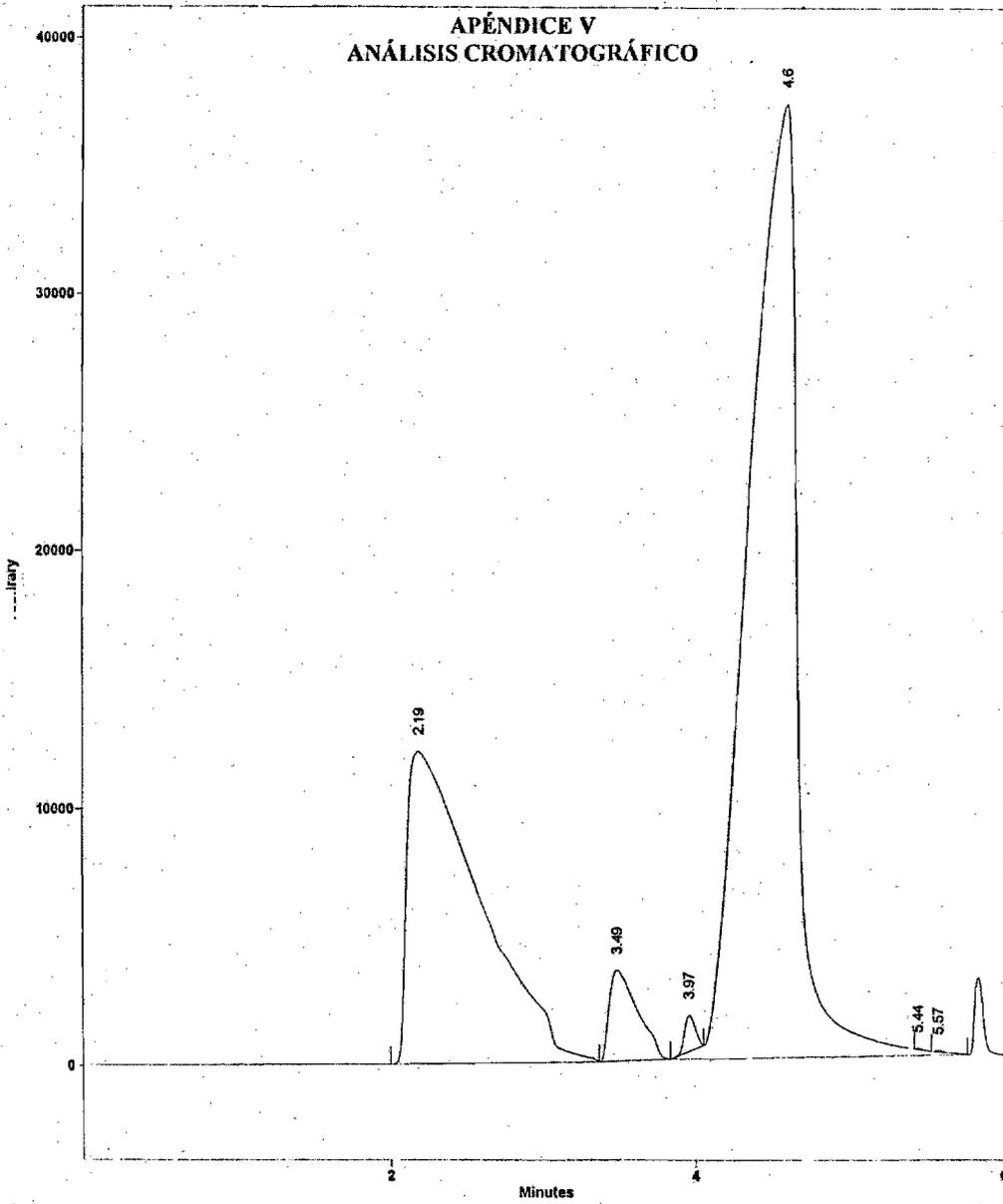
$$\% ABz = 0.2177 (\text{Número de ácido})$$

APÉNDICE IV

(Equipo de Reacción con Agitación Mecánica)

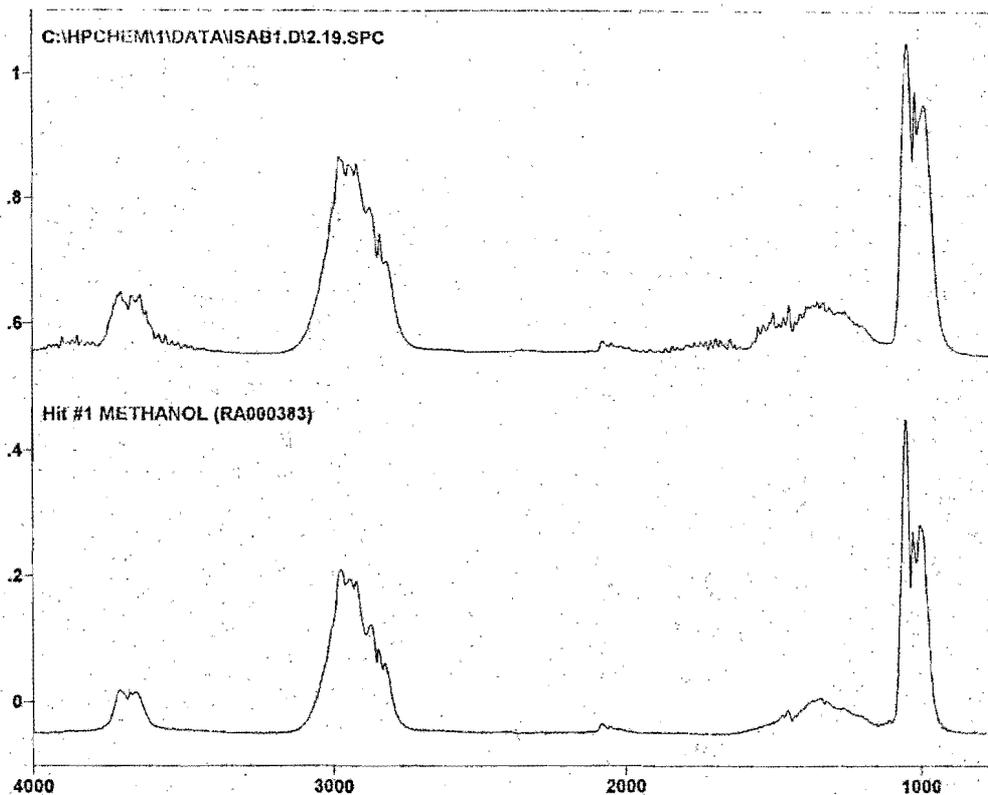


APÉNDICE V
ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO



Search Method for C:\HPCHEM1\DATA\ISAB1.D\2.19.IDS
Sample Name = 2.19.SPC
Search Date = 28/10/98 18:18
Mask Used = None

Text Search = None
Peak Search = Forward
Full Spectrum Search = Euclidian Distance
Custom Search = None



Hit List

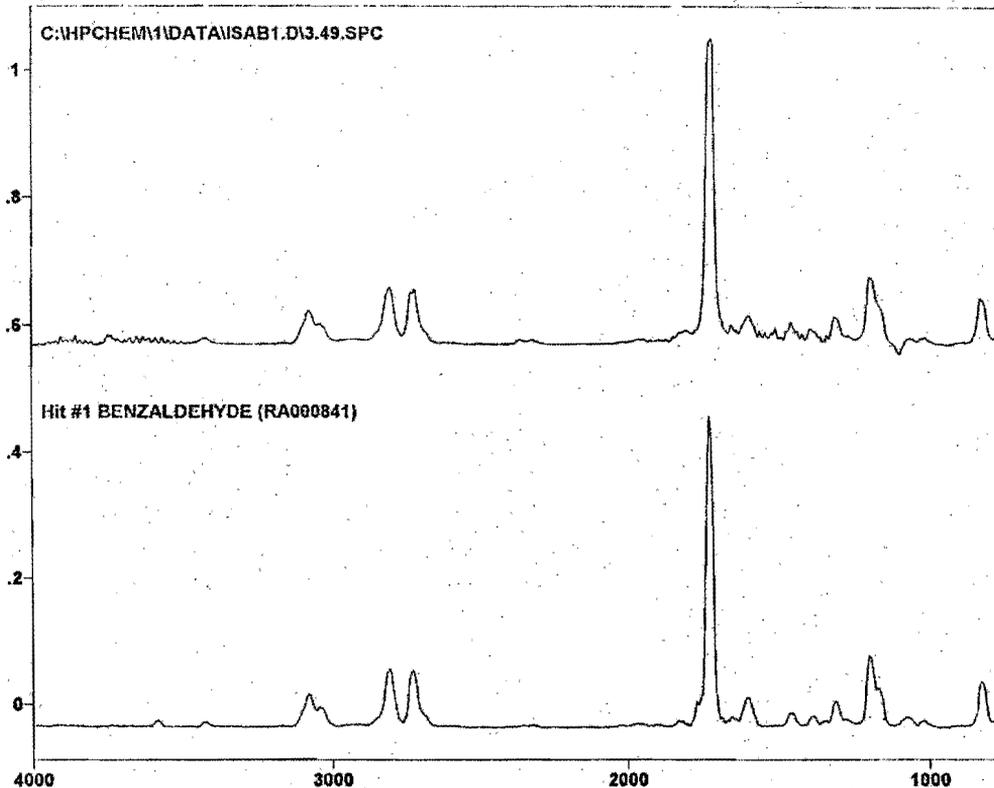
Wavenumber (cm-1)

| Library | Hit Quality | Number | SPC Identification |
|-------------------|-------------|--------|----------------------------------|
| EPA_REVA.LIB#383 | .16026 | 1 | METHANOL |
| EPA_REVA.LIB#499 | .45626 | 2 | ETHYL ALCOHOL |
| EPA_REVA.LIB#578 | .47372 | 3 | 1,2-BUTANEDIOL |
| EPA_REVA.LIB#1726 | .48641 | 4 | 1,2-CYCLOBUTANEDIMETHANOL, TRANS |
| EPA_REVA.LIB#812 | .50815 | 5 | 1,2-PROPANEDIOL |

100

Search Method for C:\HPCHEM1\DATA\ISAB1.D\3.49.IDS
Sample Name = 3.49.SPC
Search Date = 28/10/96 18:18
Mask Used = None

Text Search = None
Peak Search = Forward
Full Spectrum Search = Euclidian Distance
Custom Search = None



Hit List

Wavenumber (cm-1)

| Library | Hit Quality | Number | SPC Identification |
|-------------------|-------------|--------|------------------------------------|
| EPA_REVA.LIB#841 | .30092 | 1 | BENZALDEHYDE |
| EPA_REVA.LIB#2531 | .5008 | 2 | NICOTINALDEHYDE |
| EPA_REVA.LIB#341 | .5031 | 3 | BENZALDEHYDE, P-METHYL |
| EPA_REVA.LIB#2161 | .52123 | 4 | BENZO[B]THIOPHENE-6-CARBOXALDEHYDE |
| EPA_REVA.LIB#289 | .52567 | 5 | BENZALDEHYDE, M-BROMO |

101

Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\ISAB1.D\4.6.IDS

Sample Name = 4.6.SPC

Search Date = 28/10/96 18:19

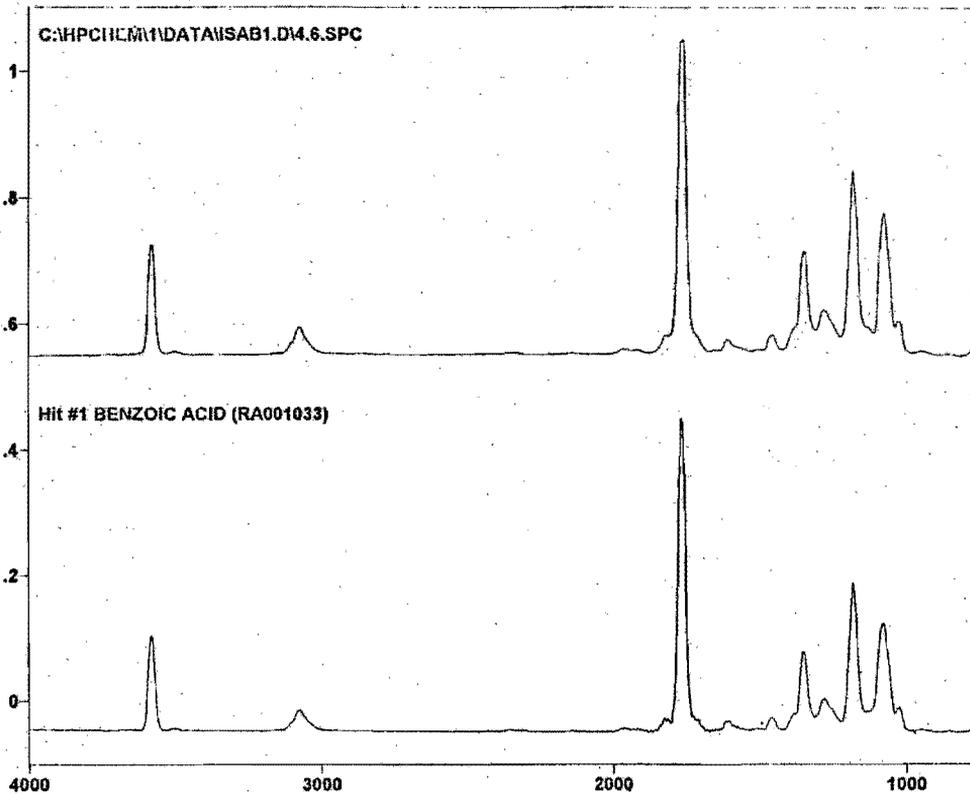
Mask Used = None

Text Search = None

Peak Search = Forward

Full Spectrum Search = Euclidian Distance

Custom Search = None



Hit List

Wavenumber (cm-1)

| Library | Hit Quality | Number | SPC Identification |
|-------------------|-------------|--------|------------------------|
| EPA_REVA.LIB#1033 | .30087 | 1 | BENZOIC ACID |
| EPA_REVA.LIB#1177 | .34206 | 2 | P-TOLUIC ACID |
| EPA_REVA.LIB#1014 | .41495 | 3 | O-TOLUIC ACID |
| EPA_REVA.LIB#1089 | .42288 | 4 | BENZOIC ACID, M-CHLORO |
| EPA_REVA.LIB#1324 | .44326 | 5 | BENZOIC ACID, O-TODO |

102

Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\ISAB1.D\3.97.IDS

Sample Name = 3.97.SPC

Search Date = 26/10/96 18:19

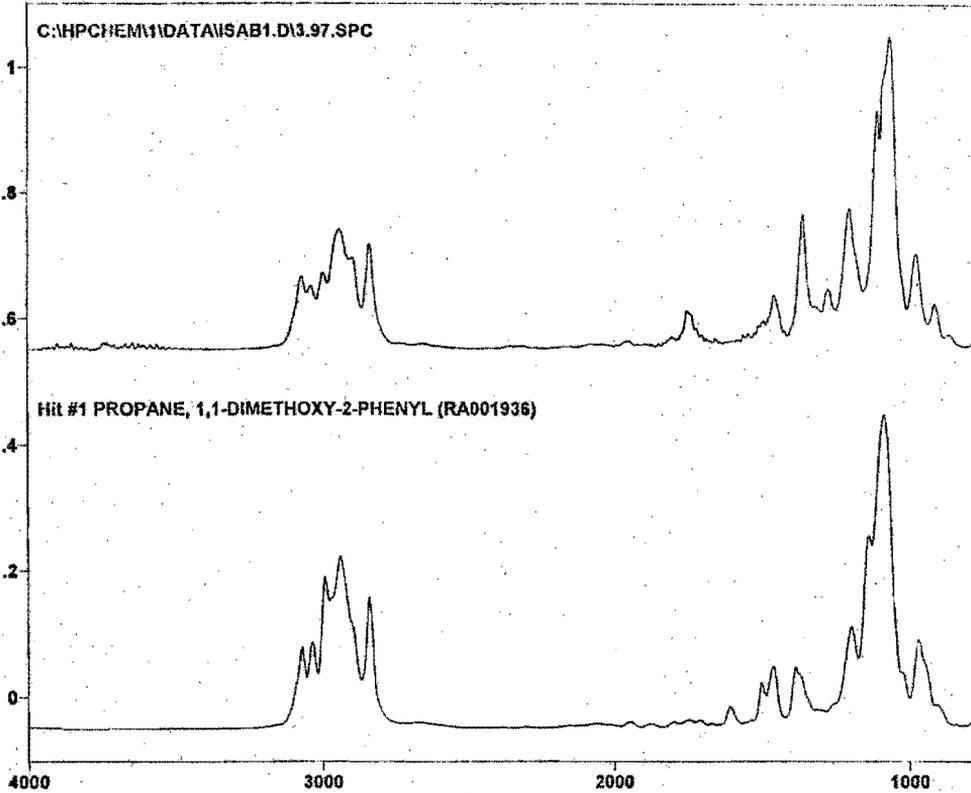
Mask Used = None

Text Search = None

Peak Search = Forward

Full Spectrum Search = Euclidian Distance

Custom Search = None



Hit List

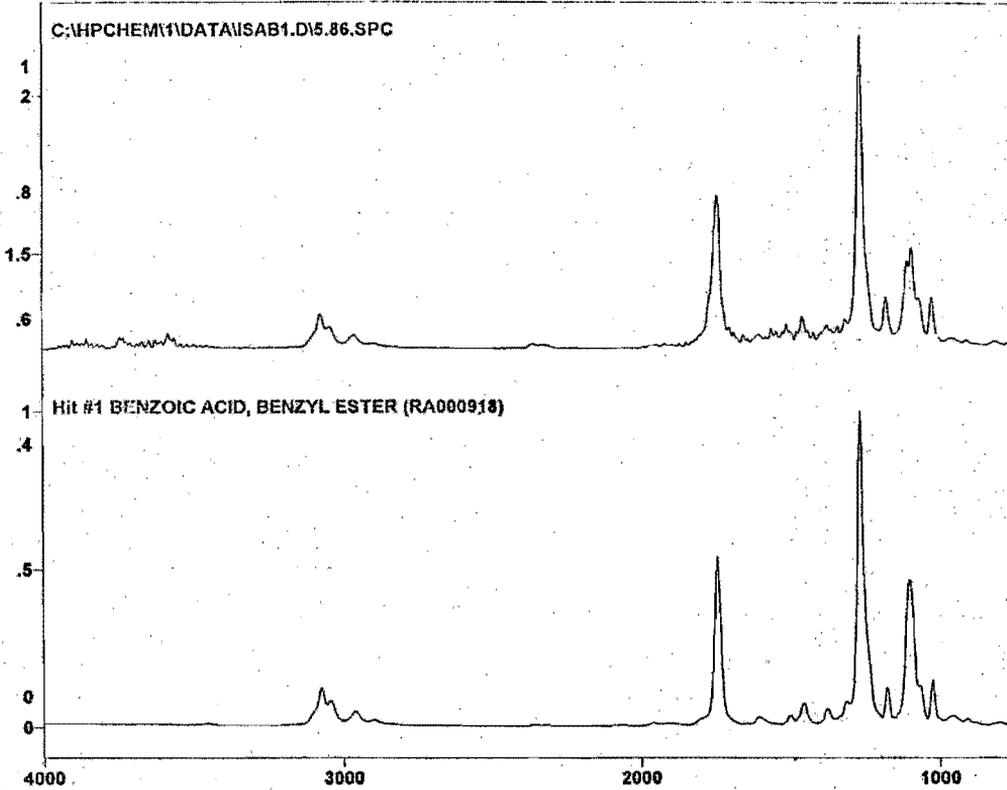
Wavenumber (cm-1)

| Library | Hit Quality | Number | SPC Identification |
|-------------------|-------------|--------|--------------------------------------|
| EPA_REVA.LIB#1936 | .44517 | 1 | PROPANE, 1,1-DIMETHOXY-2-PHENYL |
| EPA_REVA.LIB#1646 | .45011 | 2 | ACETALDEHYDE, PHENYL-, DIMETHYL ACET |
| EPA_REVA.LIB#1776 | .53423 | 3 | ETHANE, 1-BROMO-2,2-DIETHOXY |
| EPA_REVA.LIB#735 | .53976 | 4 | ACETALDEHYDE, CHLORO-, DIETHYL ACETA |
| EPA_REVA.LIB#1619 | .56256 | 5 | BUTYRONITRILE, 4-ISOPROPOXY- 4-PHENY |

103

Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\1SAB1.D\5.86.IDS
 Sample Name = 5.86.SPC
 Search Date = 28/10/95 18:21
 Mask Used = None

Text Search = None
 Peak Search = Forward
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance
 Custom Search = None



Hit List

Wavenumber (cm-1)

| Library | Hit Quality | Number | SPC Identification |
|-------------------|-------------|--------|--------------------------------------|
| EPA_REVA.LIB#918 | .26954 | 1 | BENZOIC ACID, BENZYL ESTER |
| EPA_REVA.LIB#2439 | .27446 | 2 | BENZOIC ACID, 3,5-DICHLOROPENTYL EST |
| EPA_REVA.LIB#1692 | .38472 | 3 | BENZOIC ACID, PHENETHYL ESTER |
| EPA_REVA.LIB#1823 | .39505 | 4 | TEREPHTHALIC ACID, DIBUTYL ESTER |
| EPA_REVA.LIB#257 | .39505 | 5 | TEREPHTHALIC ACID, DIALLYL ESTER |

Peak Report
28/10/96 18:17

..:\HPCHEM\1\DATA\ISAB1.D\IRDATA.CGM

Method.: C:\HPCHEM\1\METHODS\GLICOLI.M
Peaks.: 7
Missed: 0
w/o ID: 7
Area Sum: 21628.07
Written.: 28/10/96 18:17 ORIGINAL

| STD Name | Center | Height | %Height | H/A | Width | Area | %Area |
|----------|--------|--------|---------|-------|-------|--------|--------|
| 0 2.19 | 2.19 | 12163 | 21.39 | 1.79 | 1.36 | 6767.2 | 31.28 |
| 0 3.49 | 3.49 | 3558.8 | 6.26 | 4.58 | .47 | 775.53 | 3.58 |
| 0 3.96 | 3.96 | 1412.8 | 2.48 | 12.96 | .21 | 109 | .50 |
| 0 4.6 | 4.60 | 37149 | 65.35 | 2.70 | 1.93 | 13741 | 63.53 |
| 0 5.44 | 5.44 | 33.68 | .05926 | 16.11 | .11 | 2.09 | .00966 |
| 0 5.58 | 5.57 | 59.47 | .10 | 16.80 | .23 | 3.53 | .01636 |
| 0 5.86 | 5.85 | 2464.6 | 4.33 | 10.71 | 1 | 230.05 | 1.06 |

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Borgaonkar H. V., Raverkar S.R., Chandalla S.B., Liquid Phase Oxidation of Toluene to Benzaldehyde by Air, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol. 23, No. 3, **Sep 1984**, p. 455.
- 2.- Chilton C. H., Developments, Process & Technology Versatile New Route to Aromatic Acids, *Chem. Eng.*, Vol. 64, No. 2, **Feb. 1975**, p.150.
- 3.- Czytko M. P., Bub G. K., Oxidation of Toluene by Cobalt (III) Acetate in Acetic Acid Solution. Influence of Water, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol. 20, No. 3, **Sep. 1981**, p. 481.
- 4.- Dimian A., Use Process Simulation to Improve Plant Operations, *Chem. Eng. Progress*, Vol. 90 No.9, **Sept. 1994**, p. 58.
- 5.- Gündüz G., Akpolat O., Catalytic Vapor-Phase Oxidation of Toluene to Benzaldehyde, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 29, No.1, **Jan. 1990**, p. 45.
- 6.- Hendriks Ch. F., van Beek H. C. A., Heertjes P. M., Autoxidation of Aldehydes in Acetic Acid Solution, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol. 16, No. 4, **1977**, p. 270.
- 7.- Hendriks Ch. F., van Beek H. C. A., Heertjes P. M., The Oxidation of Substituted of Toluenes by Cobalt (III) Acetate in Acetic Acid Solution, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol. 17, No. 1, **March 1978**, p. 256.
- 8.- Hendriks Ch. F., van Beek H. C. A., Heertjes P. M., The Kinetics of the Autoxidation of Aldehydes in the Presence of Cobalt(II) and Cobalt(III) Acetate in Acetic Acid Solution, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol. 17, No. 1, **March 1978**, p. 260.
- 9.- Hronec M., Cvangrosová Z., Ilavský J., Kinetics and Mechanism of Cobalt-Catalyzed Oxidation of *p* Xylene in the Presence of Water, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 24, No. 3, **July 1985**, p. 787.
- 10.- INEGI, La industria química en México, 1992.
- 11.- INEGI, La industria química en México, 1995.
- 12.- Jones J., Asher W., Bomben J., Tips for Justifying Pilot Plants, *Chem. Eng.*, Vol. 100, No. 11, **Nov 1993**, p. 98.

13.- Jones J., Asher W., Bomben J., Keep Pilot Plants on the Fast Track, *Chem. Eng.*, Vol. 100, No. 11, **Nov 1993**, p. 98.

14.- Kumar V., Grover P. D., Catalyst Evaluation for the Vapor-Phase Oxidation of *p*-Xylene, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 30, No. 6, **June 1991**, 30, p. 1139.

15.- Lo F. Oakes D., Leap from Pilot to Full Scale Production, *Chem. Eng.*, Vol. 100, No. 11, **Non. 1993**, p. 110.

16.- Messina G., Upgrade Toluene to Benzoic Acid, *Hydrocarbon Processing*, Vol. 43, No. 11, **Nov. 1964**, p. 191.

17.- Otsuka K. Kiyokazu, The Selective Oxidation of Toluene to Benzaldehyde Applying a Fuel Cell System in the Gas Phase, Vol. 138, No. 11, *J. Electrochemical*, **1991**, p. 3176.

18.- Petrochemical Handbook Issue, Benzoic acid-Snia Viscosa, *Hydr. Processing*, Vol. 56, No. 11, **November 1977**, p. 134.

19.- Towle P. H., Baldwin R. H., Make Most Aromatic Acids Using Mid-Century Oxidation Process, *Hydr. Processing*, Vol. 43, No. 11, **November 1964**, p. 149.

20.- Yaws C. L., Calculate Liquid Heart Capacity, *Hydr. Processing*, Vol. 70, No. 12, **December 1991**, p. 73.

21.- ASTM, 1991 Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration, Annual Book of ASTM Standarda, Section 5, Petroleum Products, Lubricants, & Fossil Fuels, Vol. 05.01, Designation: D 974-87, USA, p. 328.

22.- Budavaris, The Merk Index, 11th Edition, Merck & Co. Inc., USA, 1898.

23.- Clayton and Clayton, Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Vol. IIIA, IIB y IIIB, 3th Edition, John Wiley & Sons, USA, 1981.

24.- Grahams Solomons T. W., Fundamentos de Química Orgánica, 1^a Edición, Limusa, México, 1988.

25.- Grimaldi J. V., Simonds R. H., La Seguridad Industrial, su administración, 1^a Edición en español, Representaciones y Servicios de Ingeniería, México, 1978.

26.- Himmelblau D. M., Balances de Materia y Energía, 4^a Edición, Prentice-Hall Hispanoamericana, México, 1988.

27.- Kirk-Othmer, Enciclopedia de la Tecnología Química, Tomo III y XV Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americana, México, 1961.

28.- Kirk-Othmer, Enciclopedia of Chemical Technology, Vol. 4, 4th Edition, Wiley Interscience, USA, 1992.

29.- Lide D. R., Handbook of Chemistry, Handbook of Chemistry and Physics, 74th Edition, CRC Press, USA, 1992.

30.- McMurry J., Química Orgánica, 3^a Edición, Grupo Editorial Iberoamérica, México, 1994.

31.- Manku G. S., Principios de química inorgánica, 1^a edición, McGraw-Hill, México 1989.

32.- Pouchert C. J., The Aldrich library of FT-IR spectra, Vol. 3 Vapor Phase, 1th Edition, USA, 1989.

33.- Purcell K. F., Kotz J. C., Química inorgánica, Reverté, España, 1979.

34.- Secretaría de Salud. Comisión Permanente de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos, Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos, 5^a Edición, México, 1988.

35.- Smith J. M., Van Ness H. C., Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, 4^a Edición, McGraw-Hill, México, 1989.

36.- Smith J. M., Ingeniería de la Cinética Química, 1^a Edición, Compañía Editorial Continental, México, 1986.

37.- Octave Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas, 3^a Edición, Editorial Reverté, S.A., México, 1986.

38.- Betancourt Mar J. A., Desarrollo de un proceso de epoxidación de aceites insaturados, sustituyendo al reactante peróxido de hidrógeno por oxígeno del aire en generación del perácido, tesis de maestría, Centro de Graduados e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Cd. Madero, Tams., Marzo 1994.

39.- Marcos Alvarez Pimentel. Desarrollo de la Ingeniería Básica para la producción de Ácido Benzoico. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 1996.