

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA.

BIBLIOTECA FAC. DE QUIMICA

"OBTENCION DE ACIDO BENZOICO A PARTIR DE PUNTAS DE
DESTILACION DE ANHIDRIDO FTALICO"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA

ARMANDO ANGEL MAXIMILIANO PEREZ MORENO

MEXICO D.F.

1970.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



Agradezco a Síntesis Orgánicas, S. A. y al Ing. Quim.
Armando Pérez Aguilera, las facilidades concedidas
para el desarrollo del presente trabajo.

INDICE.

INTRODUCCION	1
ESTUDIO DEL PROCESO	5
DISEÑO DE LA PLANTA PILOTO	18
ANALISIS DE PRODUCTOS	41
SELECCION DE CATALIZADORES	55
RECUPERACION DE PRODUCTOS	64
CONCLUSIONES	66
BIBLIOGRAFIA	67

INTRODUCCION.

La finalidad del presente estudio, es encontrar un método de aprovechamiento de las puntas de destilación en el proceso de producción de anhídrido ftálico, ya que hasta la fecha esta fracción de la destilación se ha desechado, siendo que está formada por anhídrido ftálico, anhídrido maléico, ácido benzóico y ácido ortotolúico.

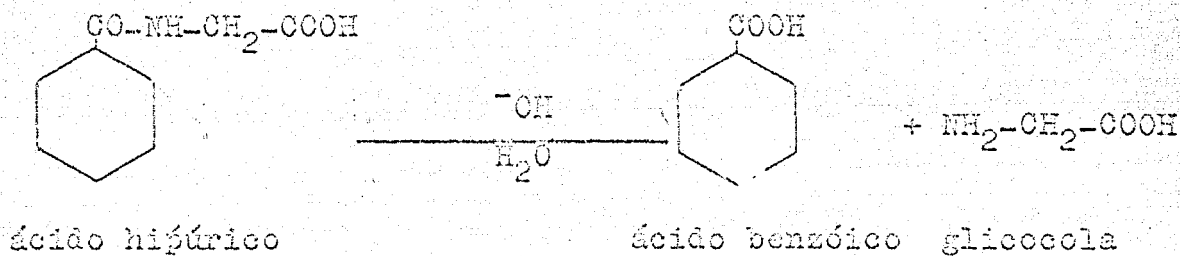
El único intento para aprovechar esta fracción de la destilación, había sido el tratar de separar el anhídrido ftálico del anhídrido maléico, con lo que se tendría a éste último como producto secundario, el método no fué empleado debido a las dificultades que se presentan en la separación de éstos compuestos, nos quedaba de esta manera, la posibilidad de convertir la mezcla, o algunos de los componentes de la misma, a un compuesto de fácil separación.

El trabajo se simplificó grandemente al encontrar un método descubierto en el siglo XIX que convertía al anhídrido ftálico en ácido benzóico por descarboxilación del ácido ftálico, que se forma al hidratar el anhídrido ftálico, este método en su época reportó rendimientos considerables, por lo que podría ser la solución a nuestro problema

El presente estudio se concretará a optimizar éste método, ya que de encontrar las condiciones que lo mejoren, representaría para las compañías productoras de anhídrido ftálico una doble economía.

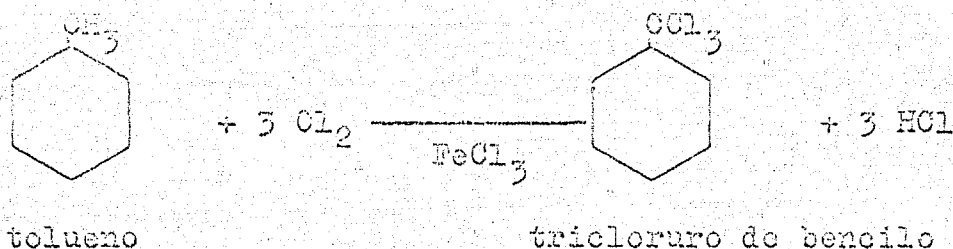
HISTORIA.- El ácido benzóico - fué descubierto en el año de 1608 por Blaise de Vigenere pro fué hasta el año de 1755 que Scheele publicó el método para obtenerlo a partir de la resina del benjuí.

El primer proceso que se llevó a escala industrial, fué descubierto en 1877, consistía en tratar con un álcali, la orina de animales herbívoros en la cuál se encuentra presente el ácido hipúrico.



Los productos obtenidos se aislaban con cloruro de calcio, y después se cristalizaban, éste método fué substituído al instalarse en Alemania la primera compañía que se dedicó a producir ácido benzóico obtenido a partir del tricloruro de bencilo, el cuál a su vez se obtenía del tolueno, la citada compañía fué la Bad & Anzelm fundada en 1879.

El tricloruro de bencilo se obtenía clorando tolueno en presencia de tricloruro férrico.



El tricloruro de bencilo obtenido de ésta forma, se hervía con agua a 140°C y por descomposición se producía el ácido benzóico, éste método se modificó más tarde al substituirse el agua por hidróxido de calcio, y emplear ligaduras de hierro como catalizador, los rendimientos que se alcanzaron llegaron a ser del 90%.

Las bases del proceso que se va a estudiar, fueron establecidas en 1865 por Laurent y Castelas, los que obtenían el ácido benzóico haciendo pasar una corriente gaseosa que tuviese una gran cantidad de vapor de agua, a través de una masa de anhídrido ftálico fundido al que previamente se le había mezclado carbonato de calcio, que actuaría como catalizador descarboxilante del ácido ftálico, obteniendo de esta forma ácido benzóico libre de halógenos que lo impurifican.

De manera que el presente estudio

— 4 —

dio estará enfocado a la prueba de catalizadores descarboxilantes a nivel de planta piloto, partiendo de purtas de destilación del proceso de obtención de anhídrido ftélico, las que hasta la fecha se han desechado como inutilizables.

ESTUDIO DEL PROCESO.

Las bases del proceso que utilizaremos en nuestro trabajo, fueron establecidas en 1865 por Laurent y Castelaz, esencialmente se conservarán los mismos fundamentos, o sea, sobre una masa de anhídrido ftálico fundido se hace pasar una corriente de gases que contengan gran proporción de vapor de agua, en presencia de un catalizador que favorezca la formación del ácido benzoico por descarboxilación del ácido ftálico que se forma al hidratarse el anhídrido ftálico.

Lo que más a variado con el transcurso del tiempo ha sido el catalizador, los primeros que se emplearon fueron el hidróxido de calcio y el carbonato de calcio. Fue hasta la segunda guerra mundial que se desarrolló el estudio de catalizadores descarboxilantes que pudiesen dar buenos rendimientos empleando anhídrido ftálico de no muy alta pureza, o sea que en vez de procesar anhídrido ftálico refinado, se podría emplear la materia prima tal y como saliera de los reactores de oxidación de naftaleno, que era el método comercial que se empleaba para la fabricación del anhídrido ftálico.

En la actualidad existen dos procesos para la fabricación del anhídrido ftálico, uno

consiste en la oxidación del naftaleno en fase gaseosa - con aire, y el otro en la oxidación del orto-xileno en - fase gaseosa con aire, en ambos procesos se emplean catalizadores a base de vanadio como componente principal.

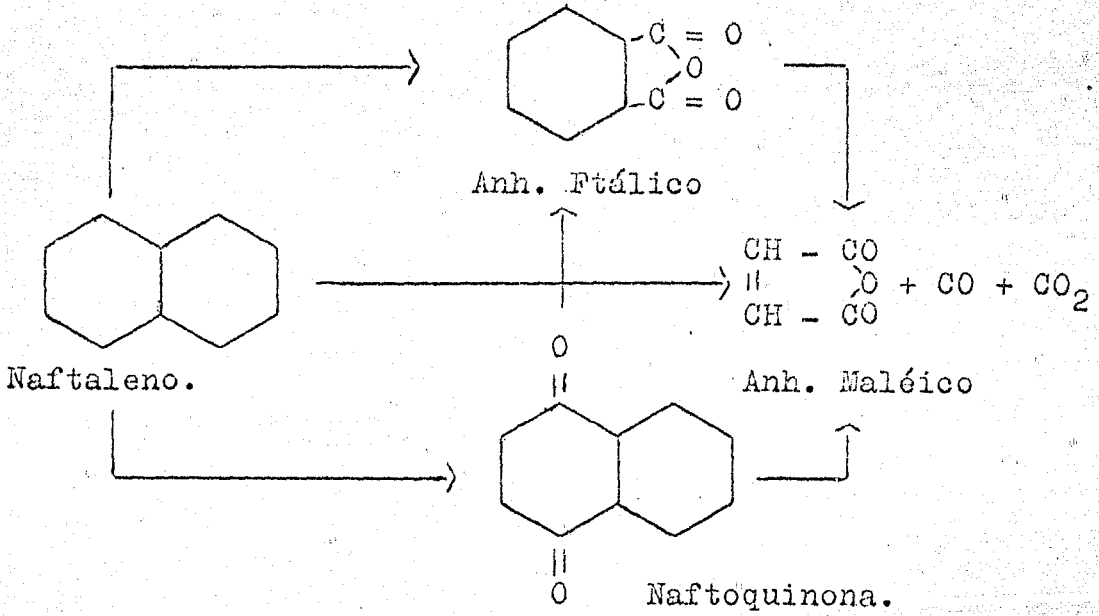
Los mecanismos de reacción para ambos procesos fueron estudiados por Paul H, Emmet y se encuentran representados en la grafica (2-A).

Los productos obtenidos en la - oxidación se destilan para obtener anhídrido ftálico con un porcentaje de pureza mínimo de 99%, o sea que casi la totalidad de las impurezas deben separarse en la destilación, esta separación se lleva a cabo gracias a la diferencia de puntos de ebullición que existen entre los diferentes componentes de la mezcla de productos de la oxidación, los cuales vienen tabulados en el Handbook of -- Physical Chemistry de Jhon Perry de la siguiente manera:

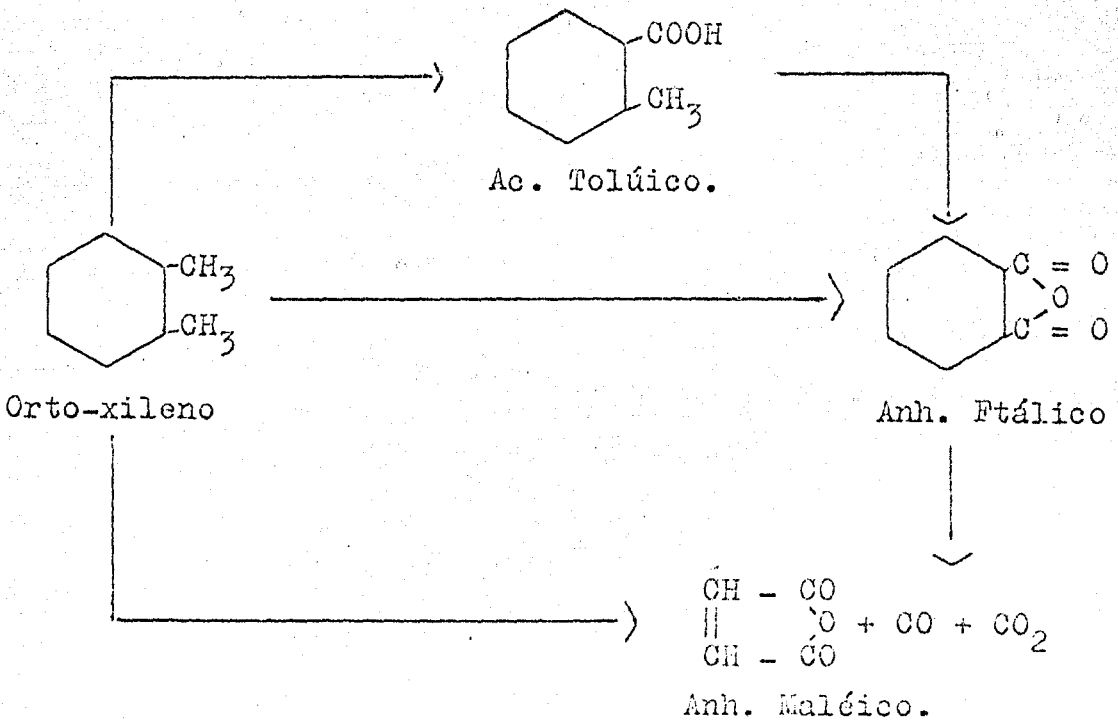
Anhídrido Maléico.....	202.0 ° C a 760 mm de Hg.
Acido Benzóico.....	249.0 ° C a 760 mm de Hg.
Acido Tolúico.....	259.0 ° C a 760 mm de Hg.
Anhídrido Ftálico.....	284.5 ° C a 760 mm de Hg.
Naftoquinona.....	100.0 ° C sublima.
Polimeros y Breas.....	el punto de ebullición no se a determinado.

Como es bien sabido la presión externa influye en la temperatura de ebullición, motivo

OXIDACION DEL NAFTALENO.



OXIDACION DEL ORTO-XILENO.



por el cual serán calculados de acuerdo con la ecuación de Classius-Clapeiron.

$$\Delta T_b = 0.00012 T_b \Delta P$$

donde ΔT_b = Variación en el punto de ebullición

T_b = Punto de ebullición a una atmósfera de P.

ΔP = Diferencia de presión entre 760 mm de Hg.

y la presión a la que se va a calcular.

A pesar de ser la ecuación anterior la más empleada, los valores obtenidos al emplearla no concordaron con los valores reales, por lo que se empleará una ecuación de mayor exactitud:

$$\text{Log } P = \frac{0,05223 A}{T} + B$$

dónde A y B son constantes tabuladas en libros, y T es la temperatura en grados Kelvin.

Los valores de las constantes para ésta ecuación se encuentran en la página 2519 del Handbook of Chemistry and Physics de Charles D. Hodgman, las constantes de la naftoquinona no se tabulan debido a que ésta sublima a 100°C a una atmósfera de presión, y las del ácido telúrico no se encuentran en tablas, siendo además imposible calcularlas con los datos con que contamos ya que no podemos establecer un sistema de ecuacio--

nes tal que permita la resolución de las incógnitas "A" y "B" para la ecuación.

A continuación se encuentran -- tabuladas las constantes para los siguientes compuestos:

	Valor de "A"	Valor de "B"
Anhidrido Maléico	6,782.01	4.600
Anhidrido Ftálico	54,920.00	8.022
Acido Benzóico	63,820.00	9.033

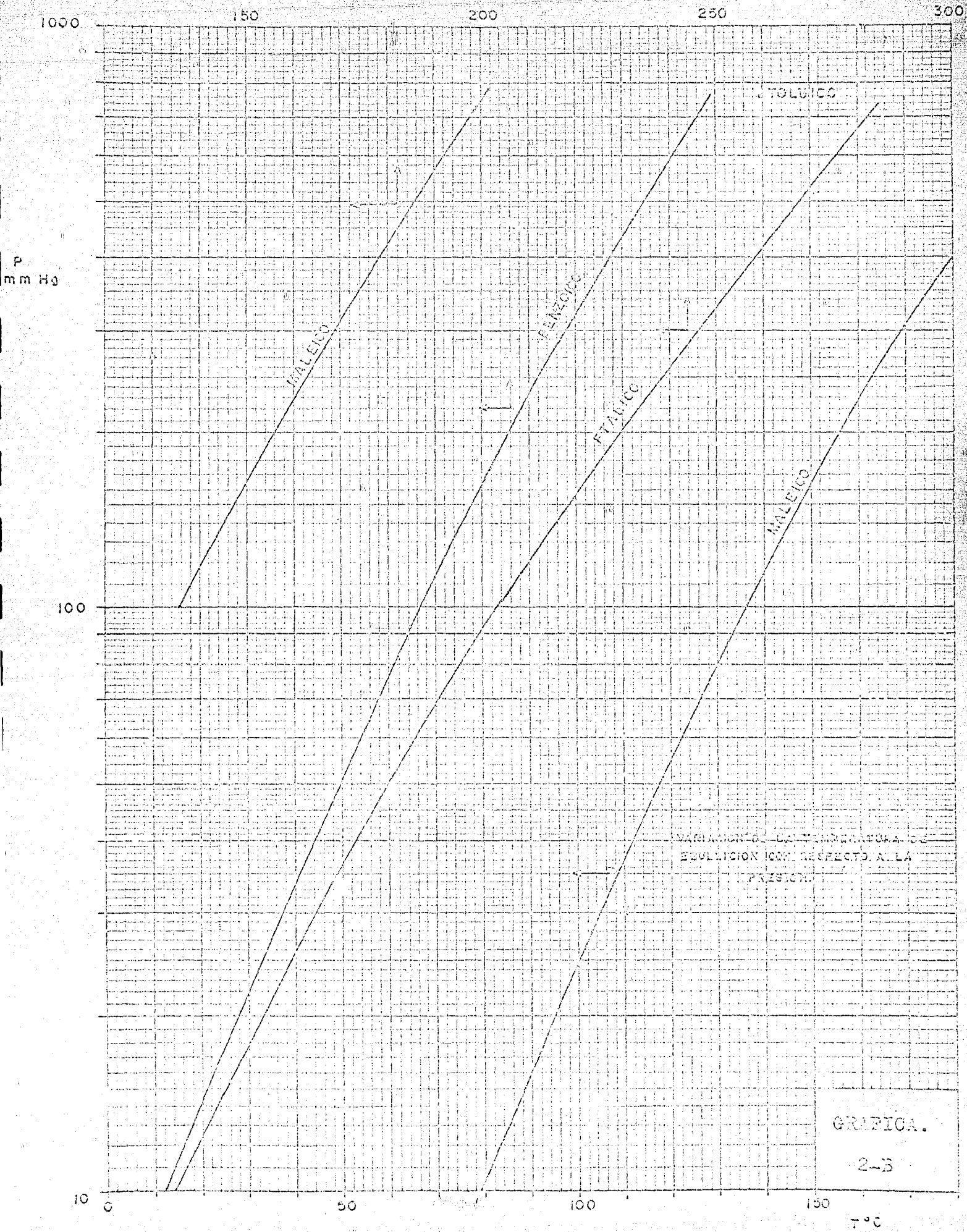
De manera que substituyendo las constantes en la ecuación:

$$\text{Log. } P = \frac{0.05223 A}{T} + B$$

obtenemos las curvas de variación de la temperatura de ebullición con respecto a la presión, las cuáles después de la substitución quedan de la siguiente manera:

- Anhidrido Maléico..... $\text{Log. } P = 354.2244 / T + 4.600$
- Anhidrido Ftálico..... $\text{Log. } P = 2868.4716 / T + 8.022$
- Acido Benzóico..... $\text{Log. } P = 3333.3186 / T + 9.033$

Las ecuaciones se resuelven y se grafican en papel semilogarítmico y ya teniendo las curvas de variación, podremos calcular el punto de ebullición de los compuestos a diferentes presiones del sistema. Grafica (2-B).



VARIACIONES DE TEMPERATURA DE
EBULLICION CON RESPECTO A LA
PRESION

GRAFICA.

ORIGEN DE LA MATERIA PRIMA: Durante la destilación es imposible extraer únicamente -- las impurezas, debido a que parte del anhídrido ftálico es arrastrado al destilar la fracción de ligeros, ésta fracción es llamada comúnmente "Puntas". Hasta la fecha las puntas se desechan, ahora nosotros trataremos de aprovecharlas, ya que contienen aproximadamente 50 % en peso de anhídrido ftálico.

Tomando como base que la carga total de la olla de destilación será el 100 % en peso, las fracciones de la destilación estarán distribuidas -- de la siguiente manera:

Cuerpo de la Destilación.....	87.00 %
Puntas.....	9.33 %
Colas y residuos.....	2.22 %
Pérdidas.....	1.45 %

En dónde cada una de las fracciones anteriores estará compuesta por: Cuerpo de la destilación (formado por anhídrido ftálico de 99 % de pureza mínimo), Puntas (primera fracción de la destilación -- formada por impurezas de punto de ebullición menor al -- del anhídrido ftálico, y por parte de éste que es arrastrado al destilar los ligeros), Colas (última fracción

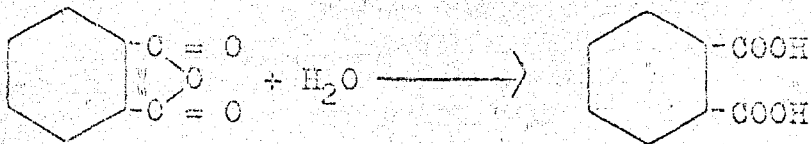
de la destilación, compuesta por impurezas, de mayor punto de ebullición que el anhídrido ftálico), Residuos - (compuestos por breas y polímeros de elevado peso molecular que no son destilados, y quedan en la olla de destilación) y por último, Pérdidas.

Los datos obtenidos anteriormente provienen de los reportes de destilación del mes de Abril de 1969 en la Planta de Síntesis Orgánicas S.A. - instalada en Tlalnepantla Estado de México.

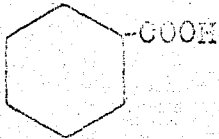
REACCION QUIMICA: El proceso a estudiar consiste básicamente en la descarboxilación -- del ácido ftálico con la ayuda de un catalizador; como la materia prima de la que se va a partir será anhídrido ftálico, se llevarán a cabo dos reacciones: A.-) La formación del ácido ftálico, y B.-) La descarboxilación catalítica del ácido ftálico.

A.-) Como la descarboxilación solo se lleva a cabo sobre el ácido ftálico, será necesario hidratar al anhídrido ftálico, lo cual se logra por adición de agua y calentando, la reacción es exotérmica, por lo que hay que controlarla una vez que ésta empieza, como la materia prima consta de varios compuestos, se presentan varias reacciones paralelas, las cuales se muestran a continuación:

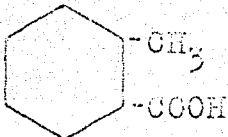
Iº El anhídrido ftálico se hidrata y da lugar al ácido ftálico.



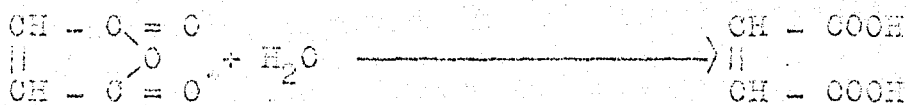
IIº El ácido benzóico no reacciona con el agua.

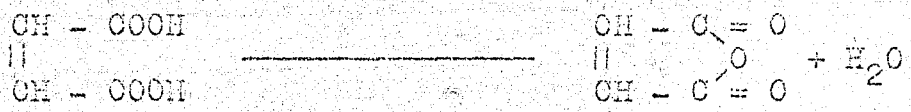


IIIº El ácido ortotolúico no reacciona.

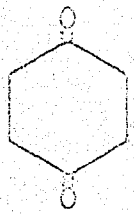


IVº El anhídrido maléico sufre una hidratación que lo transforma en ácido maléico, pero éste ácido se descompone a 135º C por lo que al momento de formarse se deshidrata y pasa a ser de nuevo anhídrido maléico.





Vº La naftoquinona sublima a 100º C, por lo que al iniciarse el calentamiento pasa a fase vapor y sale por el venteo del condensador de reflujo.



Del estudio de las reacciones - que se citan con anterioridad, se deduce que las impurezas con las que se van a trabajar serán: El ácido ortotolúico, y el anhídrido maléico.

Durante la primera parte de la reacción hay que calentar la mezcla, cuidando que - la temperatura no pase de los 200º C, ya que la hidratación del anhídrido ftálico es una reacción exotérmica, o sea que va a desprender calor, lo que -- hace que la temperatura se eleve, una vez que se -- presente ésta elevación de temperatura se deja de -- calentar para que ésta se conserve en 220º C que es la temperatura más favorable para la reacción.

B.-) Descarboxilación: Sobre el ácido ftálico que se ha formado actuará el catalizador, descarboxilando uno

de los dos substituyentes carboxílicos del anillo -
 bencénico, el mecanismo de ésta reacción no se en-
 cuentra descrito en la literatura química, pero por
 los datos obtenidos, se puede considerar que el ca-
 talizador, cualquiera que sea, se unirá al radical
 carboxílico activo en forma tal que desprende el hi-
 drogenu del grupo ácido, el siguiente paso consiste
 en la separación del catalizador en forma de carbo-
 nato, la valencia libre del grupo aromático es cu-
 bierta por un H⁺ debido a que nos encontramos traba-
 jando en medio ácido, de ésta manera obtenemos áci-
 do benzóico, y carbonato correspondiente al catali-
 zador, el cual se descompone en CO₂ y óxido, éste
 óxido regenera al hidróxido que atacará otra molécu-
 la de ácido ftálico.

DESCRIPCION DEL PROCESO.

La ma-
 teria prima es cargada en un reactor, el cual deberá ser
 de acero inoxidable, o bien de acero al carbón vidriado
 debido a la corrosividad de las substancias que contendrá
 éste reactor, deberá contar con un medio de calentamiento
 externo, ya que será necesario fundir la materia prima -
 que le carguemos, como es conveniente que durante la ---
 reacción contemos con una buena dispersión de las sub-
 stancias deberá contar con un agitador, y por último, con

una línea de vapor que llegue hasta el fondo del reactor para que el vapor pase a través de toda la masa reaccionante.

Como durante la reacción de hidratación del anhídrido ftálico, el vapor de agua va a arrastrar una pequeña cantidad de las sustancias reaccionantes, es necesario conectar la salida superior del reactor, a un condensador, el cuál nos separará el agua y los compuestos pesados de los incondensables, los que serán extraídos por el venteo del condensador.

Se puede considerar que el ácido ftálico se descarboxila en el momento de formarse, por lo que cuando deje de salir CO_2 por el venteo del condensador se podrá considerar que la descarboxilación a terminado.

Antes de empezar la destilación es conveniente agregar una proporción de dos moléculas de benzoato de sodio por cada molécula de ácido ftálico libre, con lo que se forma el ftalato de sodio, y se evita el arrastre de ácido ftálico.

La destilación se lleva a cabo por arrastre con vapor sobrecalentado, por lo que los condensados que recogemos van a formar dos capas, una de ácido benzoico con la que haya alcanzado a destilar del ácido ftálico y la otra formada por agua e impurezas.

disolueltas. Se separan éstas dos capas y se purifica el --
ácido benzoico por medio de una segunda destilación, de
ésta manera, obtenemos el ácido benzoico puro, que por ca
lentamiento sublima y condensa en forma de cristales ya -
secos.

DISEÑO DE LA PLANTA PILOTO.

La planta piloto estará diseñada para una capacidad de 5 kilos de materia prima, que serán tratados tal y como se describe en el capítulo anterior, ésta materia prima se tomará de la fracción desechable de la destilación del anhídrido ftálico.

Por requerimientos del proceso - será necesario calcular y construir el siguiente equipo:

- A.-) Un reactor de acero inoxidable.
- B.-) Un sistema de sobrecalentamiento y dosificación de - vapor sobrecalentado.
- C.-) Un sistema de condensación.

La selección de los materiales - empleados en la planta piloto se hizo mediante experimentación en laboratorio con equipo de vidrio, de manera que se tratará de evitar hasta dónde sea posible los problemas que surgieron durante dicha experimentación.

A.-) REACTOR DE ACERO INOXIDABLE

Se escogió éste material debido a la corrosividad de los compuestos que se van a tratar en él.

Al construir el reactor tomare-- mos en cuenta que la materia prima se encuentra en forma de escamas, con una densidad de bulo aproximada de 0.69 gramos por mililitro, ésta se obtuvo pesando un volumen

conocido de materia prima sin comprimir.

Conociendo la densidad podemos calcular el volúmen que ocuparán cinco kilos.

$$\text{Volúmen} = \text{Masa} / \text{Densidad} = 5,000 / 0.69 = 7,247.0 \text{ ml}$$

o sea que el volúmen mínimo deberá ser 7.25 litros, pero tenemos que considerar, el volúmen en estado líquido ya que se trabajará la mayor parte del proceso sobre líquido por lo que sería conveniente el conocer la densidad de la materia prima a 200°C, éste dato se calcula calentando un peso conocido de materia prima en un vaso de precipitados graduado, al que se le han hecho marcas adicionales de aforo con un cortavidrio, la materia prima se calienta hasta que la temperatura sobrepase de los 200°C, se deja enfriar agitando con un termómetro, y al llegar a los 200°C se lee el volúmen que ocupa, la densidad obtenida por éste método fué de 1.1271 gr/ml, o sea que el volúmen que ocupa la materia prima a 200°C es de 4.43616 litros, hay que considerar que éste líquido va a estar en agitación constante, además se va a burbujear vapor a través de él, por lo que se va a formar espuma, la cuál no es conveniente que inunde los condensadores.

El condensador de reflujo va a retornar además de los compuestos pesados que serán arrastrados, el agua proveniente de la condensación del vapor

por lo que el volúmen real del reactor deberá ser tal que permita la formación de espuma, y el aumento de volúmen de líquidos, por lo que se calculará el reactor con una capacidad dos veces mayor que el volúmen ocupado por la materia prima fundida.

El reactor será un cilindro de placa de acero inoxidable tipo 304 de 1/8" de espesor, soldado en cordón pero sin preparación para soldadura, pero se soldará con un espacio entre bordes de la placa para asegurar la penetración de la soldadura.

Las dimensiones serán: altura 30 centímetros, radio de la base 10 centímetros. Lo que nos dá un volúmen de 9.425 litros, con lo que nos aseguramos que el volúmen del reactor es lo suficientemente grande para que exista una zona de vapores antes de la entrada al condensador.

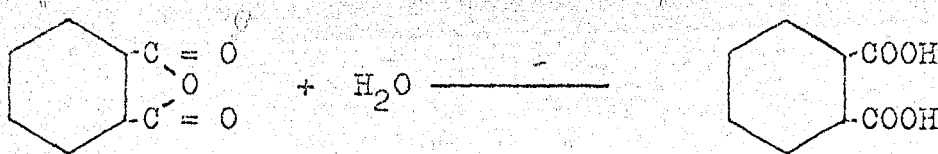
En la parte superior del reactor, a un lado de la brida de carga, se coloca un cople de acero inoxidable de 1/4" de diámetro interno, por el cuál se va a introducir la línea de vapor, a un costado del reactor se coloca un termopozo a una altura conveniente para que la temperatura que leámos se pueda considerar como promedio. El aparato de detección de temperatura será un termómetro de mercurio.

En el proceso se menciona la necesidad de contar con un medio de agitación adecuado en el interior del reactor, la planta piloto carece de éste sistema, debido a que no fué posible adaptar un agitador a un costo razonable, por lo que las únicas fuentes de agitación con que contaremos, serán la ebullición, y la turbulencia que produzca el burbujeo con vapor.

B.-) SISTEMA DE SOBRECALENTAMIENTO Y DOSIFICACION DE VAPOR: El vapor que se empleará para hidratar el anhídrido ftálico, deberá entrar al reactor a una temperatura mayor de 200°C, de lo contrario causaría el enfriamiento de los reactivos y la reacción tomaría más tiempo en efectuarse.

El sobrecalentamiento de vapor lo conseguimos haciendo pasar el vapor por un serpentín de tubo de acero al carbon de 1/4" de diametro, colocado en la base del reactor, de manera que el mechero caliente a ambos.

La cantidad de vapor que se va a emplear se calculará a partir de la estequiometría de la siguiente reacción: una molécula de anhídrido ftálico con peso molecular 148, adiciona una molécula de agua que pesa 18, dandonos una de ácido ftálico de peso molecular 166.



La carga al reactor la vamos a--
tomar como si toda fuese únicamente anhídrido ftálico ya
que se va a necesitar un exceso de vapor para asegurar la
completa conversión del anhídrido ftálico a ácido.

La reacción establece que 148 Kg
(148 Lb) de anhídrido ftálico necesitan de 18 Kg (18 -
Lb) de agua para hidratarse completamente, o sea que por
cada Kg (LB) de anhídrido ftálico, se van a emplear ---
0.1216 Kg (o.1216 Lb) de agua, como se van a procesar -
5 Kg (11.02 Lb) de anhídrido ftálico, se llevaran 0.608
Kg (1.3406 Lb) para la conversión total de la carga, la
cuál se llevará a cabo en un período de tres horas.

Como la adición del agua se hace
por medio de vapor, será necesario contar con un sistema
de medición tal, que nos permita conocer la cantidad de -
agua que pasa en un lapse de tiempo dado, ésto se logrará
empleando una placa de orificio que se montará en la lí--
nea de vapor.

Par el cálculo de ésta placa se
seguirá el método que se propone en el " Flow Meter Engi-

neering " de L.K.Spink.

El método de cálculo será:

- A.-) Establecer el diámetro interior de la tubería de vapor.
- B.-) Establecer los gastos de vapor en libras por hora.
- C.-) Establecer la presión estática en la parte de alta presión de la placa.
- D.-) Calcular el peso específico del vapor en esas condiciones.

Una vez que se tengan todos los datos, se substituyen en la siguiente ecuación.

$$Y_t S_p = \frac{W_h}{359 D^2 F_a X_f P_f} \quad (i)$$

en donde:

$Y_t S_p$ = Factor combinado.

W_h = Gasto de vapor en libras por hora.

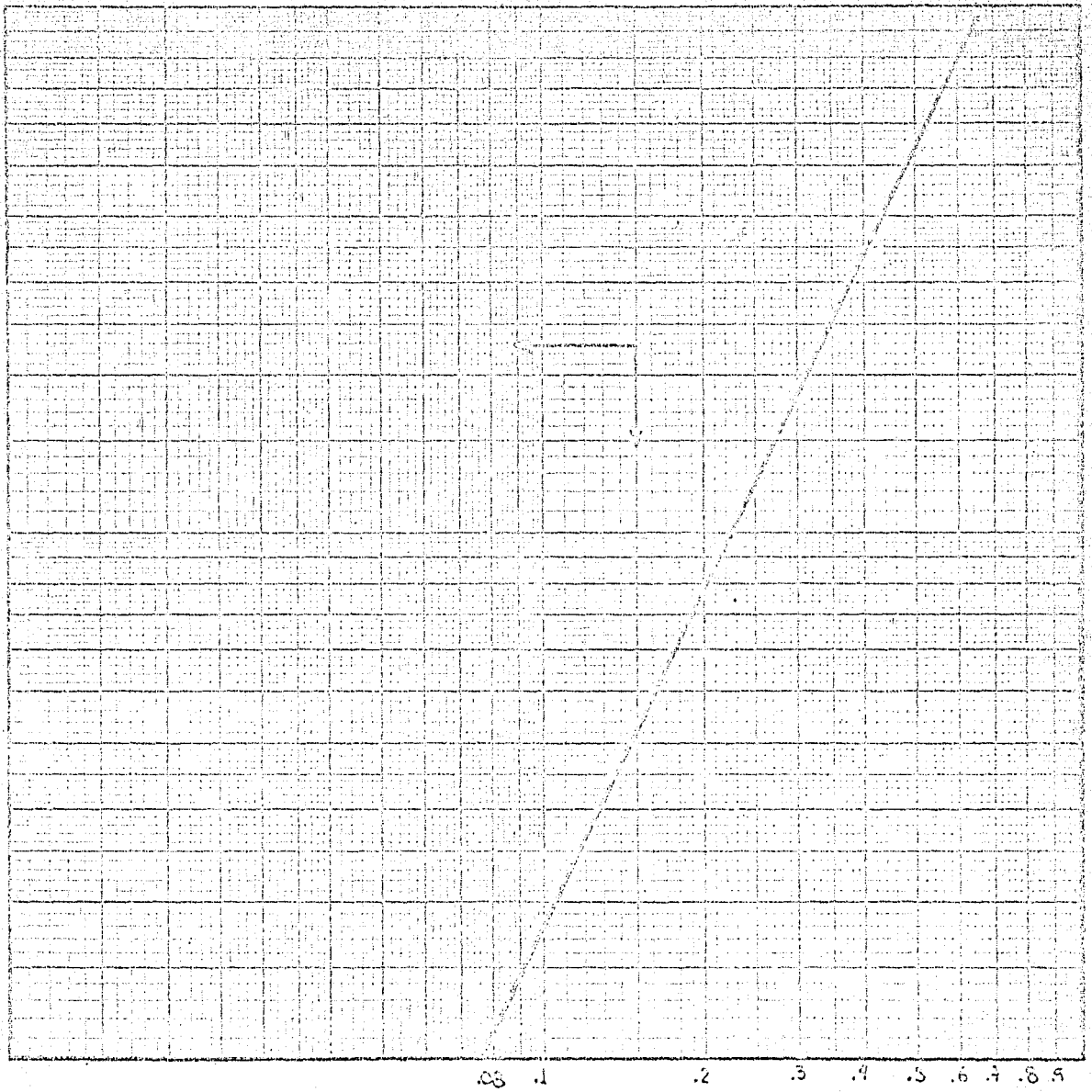
D^2 = Diámetro de la tubería de vapor en pulgadas.

F_a = Factor de expansión por temperatura en el orificio.

X_f = Peso específico del vapor en la zona de alta presión del orificio

P_f = Presión estática en la zona de alta presión del orificio, medido en libras sobre pulgada cuadrada.

El valor de $Y_t S_p$ que obtenemos, se lleva a la gráfica (3-B) y leemos la relación d/D --



δ/D

$Y_t S_p$ para orificios de estrangulación a caídas de presión críticas para aire o vapor.

correspondiente. Por medio de éste valor y conociendo el diámetro de la tubería de vapor "D", podremos calcular el diámetro del orificio de la placa "d".

En nuestro caso va a ser necesario variar la cantidad de vapor que entre al reactor, sabemos que ésta variación se consigue cambiando el diámetro del orificio, o bien cambiando la presión en la línea de vapor.

Se establecieron doce combinaciones a partir de cuatro valores de presión y tres gastos de vapor, éstos valores nos dieron doce diámetros de orificios, los que fueron promediados aritméticamente para obtener el diámetro promedio. Los valores y los resultados se encuentran en la gráfica (5-0).

Los datos que serán constantes en todos los cálculos y que pueden ser fijados son:

Diámetro de la tubería..... 0.476 cm (0.187 in)

Factor de expansión del orificio. 1.00

Al substituir estos valores en la ecuación (i) queda de la siguiente forma:-

$$Y_{t S_p} = \frac{W_v}{12.62 K_d P_v}$$

de manera que bastará con fijar el gasto de vapor requerido, y la presión en la línea de vapor para que pueda ser

calculado directamente el factor $Y_t S_p$, ya que el grupo $Y_t S_p$ es función de la presión que tenga el vapor en la línea.

Una vez que tenemos fijado el diámetro promedio 0.076 cm (0.024 in) establecemos cuatro diámetros cercanos a éste valor, y se calculan las curvas de relación de gasto de vapor contra presión en la tubería de vapor, los diámetros de orificio serán:

$$d_1 = 0.063 \text{ cm. (0.025 in.)}$$

$$d_2 = 0.076 \text{ cm. (0.030 in.)}$$

$$d_3 = 0.089 \text{ cm. (0.035 in.)}$$

$$d_4 = 0.102 \text{ cm. (0.040 in.)}$$

Como ejemplo se describirá el cálculo de la curva para el diámetro 0.063 cm. (0.025 in estos cálculos se harán en el sistema inglés debido a que tanto las tablas como las gráficas en que nos tendremos que basar están hechas únicamente en dicho sistema.

Se partirá de las siguientes bases:

$$d = 0.025 \text{ in.}$$

$$D = 0.1675 \text{ in}$$

una vez que conocemos éstos valores, calculamos la relación d/D que es la que nos servirá para obtener el $Y_t S_p$ correspondiente, o sea para $d/D = 0.133$ leemos en la grá-

PUNTO:		GASTO DE VAPORES:		$\sqrt{X_f}$	$\sqrt{P_f}$	$Y_{4.5p}$	d/D	DIAMETRO DE ORIFICIO
Kg/cm ²	lb/in ²	Kg/hr	lb/hr					pulgadas.
0.984	14	0.20266	0.4468	0.1888	3.7416	0.0501	0.1600	0.03000
0.984	14	0.40537	0.8937	0.1888	3.7416	0.1002	0.2250	0.04220
0.984	14	0.60809	1.3406	0.1888	3.7416	0.1503	0.2720	0.05100
1.968	28	0.20266	0.4468	0.2631	5.2915	0.0254	0.1185	0.02221
1.968	28	0.40537	0.8937	0.2631	5.2915	0.0508	0.1602	0.03003
1.968	28	0.60809	1.3406	0.2631	5.2915	0.0763	0.2020	0.03787
2.952	42	0.20266	0.4468	0.3158	6.4807	0.0173	0.0979	0.01835
2.952	42	0.40537	0.8937	0.3158	6.4807	0.0346	0.1360	0.02550
2.952	42	0.60809	1.3406	0.3158	6.4807	0.0519	0.1608	0.03015
3.937	56	0.20266	0.4468	0.3614	7.4853	0.0131	0.0850	0.01593
3.937	56	0.40537	0.8937	0.3614	7.4853	0.0262	0.1202	0.02253
3.937	56	0.60809	1.3406	0.3614	7.4853	0.0393	0.1440	0.02700

PROMEDIO: 0.02939 in.

fica (3-B), $V_S = 0.0530$, éste valor lo substituímos en la ecuación condensada de la página 24 y obtenemos la siguiente relación:

$$0.4278 \quad X_f P_f = \frac{W_f}{h}$$

como los valores X_f y P_f varía en relación a la variación de la presión en la línea del vapor, bastará con fijar ésta, para obtener el gasto de vapor directamente; la curva que resulta es una recta, y para trazarla se harán cuatro cálculos de puntos a diferentes presiones. Gráfico (3-D).

Una vez que tenemos calculados los valores para los cuatro diámetros de orificio, trazamos las rectas en papel milimétrico, gráficas (3-D y 3-F) Ya que tenemos estas curvas, nos bastará con conocer la presión en la línea de vapor para saber la cantidad de agua en forma de vapor que pasa por el orificio.

El sistema de dosificación por lo tanto, deberá contar con una válvula de globo o aguja, un manómetro montado sobre la línea, una placa de orificio con su soporte, y las conexiones adecuadas tal y como se indica en el diagrama de vapor.

0.-) SISTEMA DE CONDENSACION: ES

tá compuesto por dos condensadores, uno de refino, y el otro de salita. La necesidad de contar con un sistema de

PRESTION

$\sqrt{X_f}$

$\sqrt{P_f}$

$\sqrt{X_f P_f}$

GASTO DE VAPOR.

KG / cm²

Lb / in²

KG / HR

Lb / Hr

0.904

14

0.1886

3.7416

0.70641

0.30220

1.968

28

0.2631

5.2915

1.39219

0.59557

2.952

42

0.3158

6.4307

2.04660

0.87553

3.937

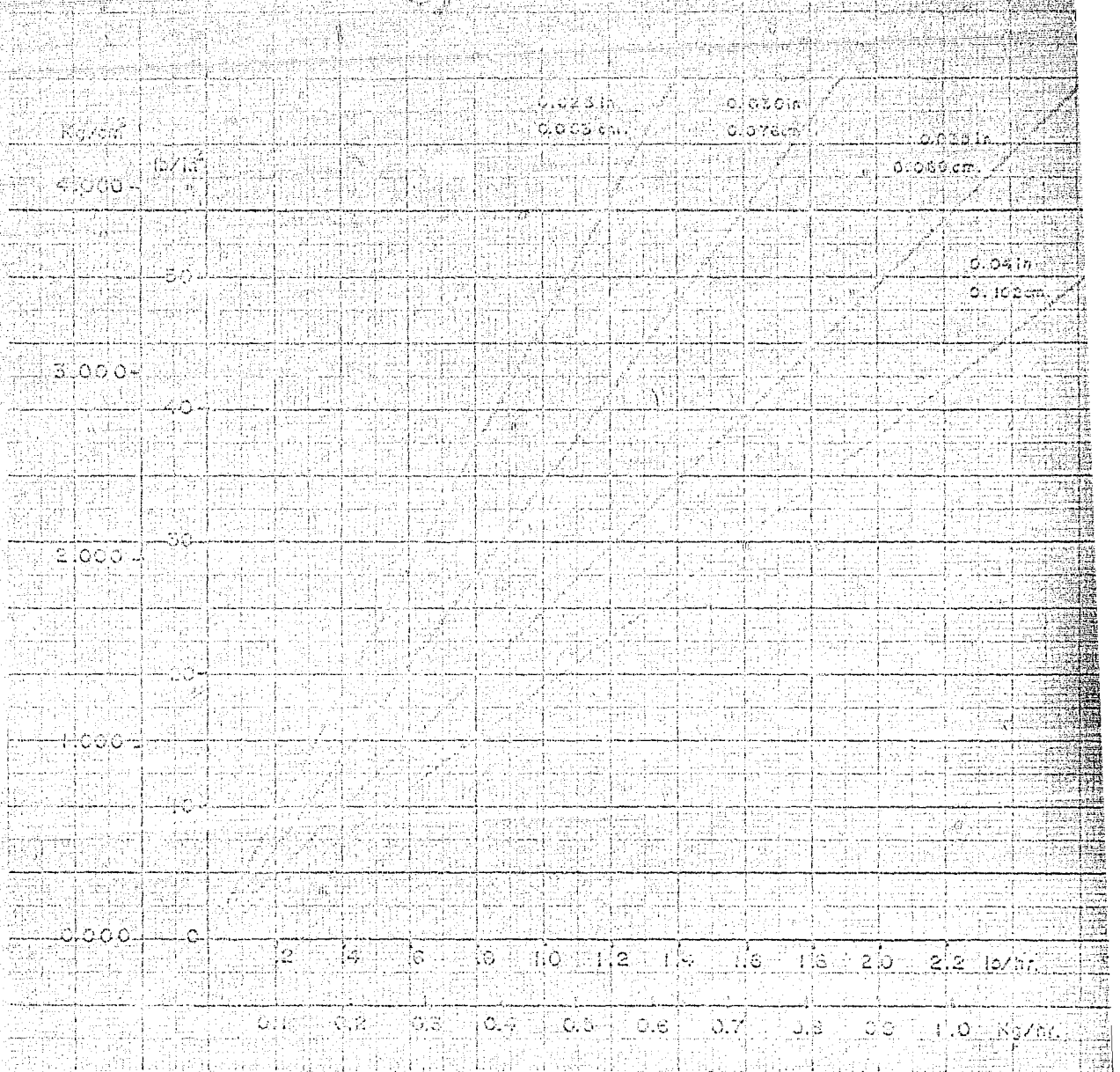
56

0.3614

7.4833

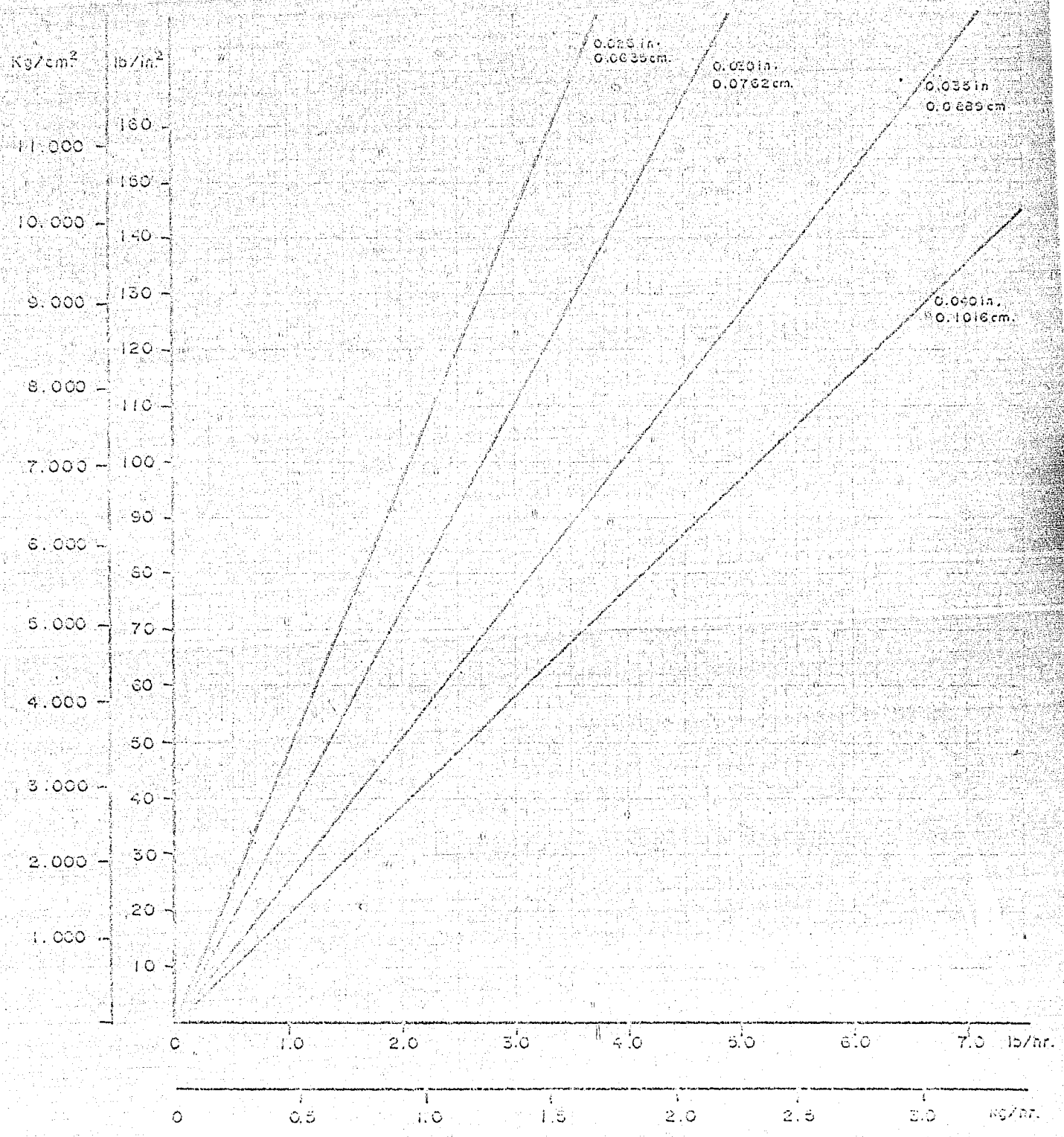
2.70446

1.15696



VARIACION DE FLUJO DE VAPOR DE AGUA CON RESPECTO AL CAMBIO DE PRESION EN PLACAS DE ORIFICIO.

(LOS DIAMETROS SON LOS INDICADOS EN LAS RECTAS.)



VARIACION DEL ALICO DE VAPOR CON RESPECTO A LA PRESION EN PLACAS
DE GRUPO (DIMENSION INDICADO EN LAS LINEAS)

condensación compuesta por dos unidades es creada debido a la existencia de dos tipos de vapores que se deberán -- condensar; I^o.-) Compuesto casi en su totalidad por vapor que contendrá un pequeño porcentaje de producto debido al arrastre, éste vapor estará presente durante el calenta-- miento y la hidrólisis del anhídrido ftálico, y su compo-- sición aproximada es de :

Vapor de agua	90 % mínimo
Acido Benzóico.....	5 a 7 %
Acido Ftálico.....	7 a 5 %

Este vapor deberá ser condensado y reflujaado, ya que de lo contrario tendríamos una pérdi-- da tanto de producto, como de agua que se está empleando en la hidrólisis. II^o./) El segundo tipo de vapor es el -- proveniente de la destilación final del producto, o sea -- que estará formado por ácido benzóico conteniendo una pe-- queña cantidad de ácido ftálico, se empleará un condensa-- dor de salida por gravedad.

Debido a que la planta piloto va a manejar cantidades muy pequeñas de substancias, no es -- recomendable calcular los equipos mencionados para los flu-- jos que se tendrán, sino que nos concretaremos a ver si es posible emplear dos condensadores que fueren los más peque-- ños que se encontraron ya construidos.

Los dos condensadores son idénticos, formados de tubos concéntricos con las siguientes dimensiones:

	INTERIOR.		EXTERIOR.	
Largo:	50,000cm.	19.68 in.	50.000	cm 19.68 in
Diám. Interno.	3.002cm	1.18 in	5.250	cm 2.07 in
Diám. Externo.	3.340cm	1.31 in	6.030	cm 2.37 in
Diám. Nominal.	2.540cm	1.00 in	5.030	cm 2.00 in
Cédula.	standard		ed. 40	
Material.	acero inoxidable		acero al carbón	
Area Interna.	471.6cm ²	73.1 in ²		
Area Externa.	524.7cm ²	81.3 in ²		

A continuación se hará el cálculo del área aproximada requerida para extraer la carga térmica que cederá el vapor que vamos a condensar, al agua de enfriamiento que circularemos.

1º) Cálculo del Cp promedio.

Se buscan en tablas los Cp de cada uno de los componentes del vapor:

- Cp del agua..... 1.000 Kcal / Kg °C
- Cp del bencéico..... 0.237 Kcal / Kg °C
- Cp del etílico..... 0.232 Kcal / Kg °C

Por la composición de los vapo-

res se calculará el C_p de la mezcla:

	C_p	%	
Agua.....	1.0000	90	0.90000
Acido Benzóico.	0.2870	3	0.00861
Acido Ftálico..	0.2320	7	0.01624
			<hr/>

$$C_p = 0.92484 \text{ Kcal/Kg. } ^\circ\text{C}$$

Este valor de C_p es para las condiciones iniciales, ya que conforme el tiempo avanza, el porcentaje de ácido benzóico en los vapores aumenta, hasta alcanzar el 7 %, momento en el cuál el $C_p = 0.92705$ Kcal / Kg $^\circ\text{C}$.

2ª) Cálculo de la carga térmica que hay que extraer al vapor.

El cálculo aproximado de la cantidad, de vapor que sale del sistema y que hay que retornar como condensador, se hace basándonos en la cantidad de vapor que se introduce al reactor, a ésta cantidad se resta la fracción que hidrata al anhídrido ftálico, la que se calcula por estequiometría, y la restante es la que se condensará.

Como durante el proceso se varía la relación de moléculas de anhídrido ftálico-agua, el

valor de la carga térmica a extraer se obtendrá, para el caso de introducir al reactor diez moléculas de agua por cada molécula de anhídrido ftálico, lo cual sería el caso extremo.

La temperatura del vapor se considerará de 200°C ya que en la parte superior del reactor existe una zona fría, provocada por el condensado que retorna al reactor a una temperatura aproximada de 75 °C.

$$W \text{ molécula} = 2.027 \text{ Kg} / \text{Hr} = 4.467 \text{ lb} / \text{Hr}$$

$$C_p = 0.92484 \text{ Kcal} / \text{Kg} \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta T = 125.00 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$Q = W \cdot m \cdot C_p \cdot \Delta T$$

$$Q = 2.027 \text{ Kg/Hr} \cdot 0.92484 \text{ Kcal/Kg} \cdot 125 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$Q = 234.53 \text{ Kcal} / \text{Hr}$$

3c) Calcule del agua que se empleará para extraer la carga térmica.

El aumento en la temperatura del agua, lo vamos a fijar en 15°C, de manera que la cantidad de agua será :

$$Q = 234.53 \text{ Kcal} / \text{Hr}$$

$$C_p = 1.0000 \text{ Kcal} / \text{Kg} \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta T = 15 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$W = \frac{Q}{C_p \Delta T}$$

$$W = \frac{234.93 \text{ Kcal Kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}}{1.00 \times 15 \text{ Kcal Hr}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}}$$

$$W = 15.622 \text{ Kg / Hr}$$

4ª) Cálculo del volumen de agua requerido.

El volumen lo obtenemos dividiendo la masa entre la densidad que es de 0.996 Kg / Lt en las condiciones de México a 18°C.

$$V = \frac{\text{Masa}}{\text{Densidad}}$$

$$V = \frac{15.622 \text{ Kg Lt}}{0.996 \text{ Hr Kg}}$$

$$V = 15.685 \text{ Lt / Hr}$$

5ª) Cálculo de la LMTD.

La media logarítmica de temperatura la calcularemos con la siguiente ecuación:

$$LMTD = \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln \frac{(T_1 - t_2)}{(T_2 - t_1)}}$$

$$T_1 = 200^\circ\text{C} \quad 392 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$t_1 = 35^\circ\text{C} \quad 95^\circ\text{F}$$

$$T_2 = 75^\circ\text{C} \quad 167 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$t_2 = 20^\circ\text{C} \quad 68^\circ\text{F}$$

$$LMTD = 100.25 \text{ } ^\circ\text{C}$$

El resultado está dado en grados Fahrenheit debido a que los datos para calcular el área -- del condensador están dados en el sistema inglés.

64) La U_D que se va a emplear va a ser la mínima recomendada, o sea que si el Kern recomienda para vapores orgánicos condensados con agua; usar $U_D = 200$ a $700 \text{ BTU} / \text{Hr Ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$ nosotros emplearemos $250 \text{ BTU} / \text{Hr Ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$ para el cálculo del área.

72) Cálculo del área requerida.

$$Q = 929.262 \text{ BTU} / \text{Hr} \qquad 234.53 \text{ Kcal} / \text{Hr}$$

$$U_D = 250.0 \text{ BTU} / \text{Hr Ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$LMTD = 130.23 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$A = \frac{929.262 \text{ BTU Hr Ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}{250 \times 130.23 \text{ BTU Hr } ^\circ\text{F}}$$

$$A = 0.02062 \text{ Ft}^2$$

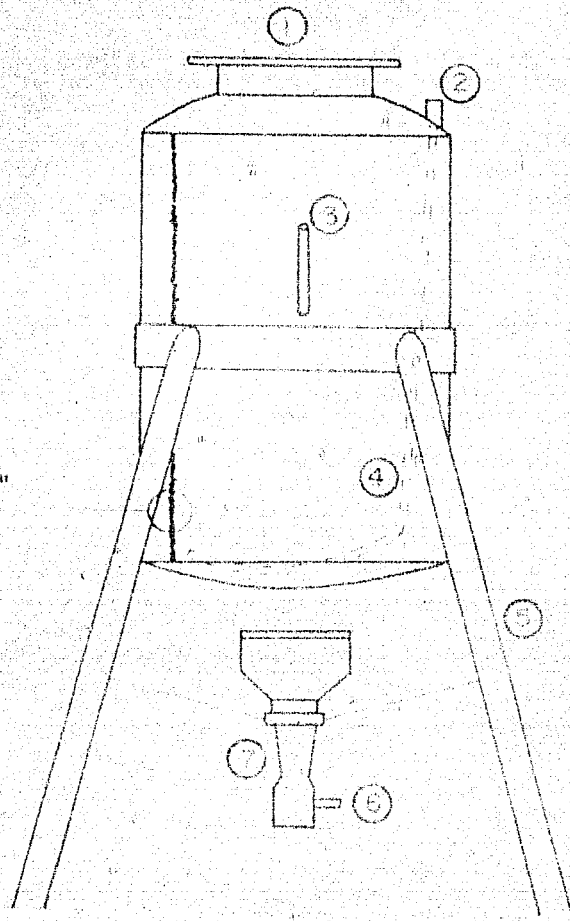
$$A = 2.929 \text{ in}^2$$

O sea que para tener las condiciones que hemos fijado, sería necesario contar con un cambiador de calor que tuviese un área de transferencia de 2.929 in^2 , como los cambiadores que se mencionan en el inciso número 14, están muy sobrados de tamaño, se pueden utilizar si empleamos un flujo de agua muy bajo, que debe ser mayor o igual a $13.53 \text{ lb} / \text{Hr}$ que es el mínimo re-

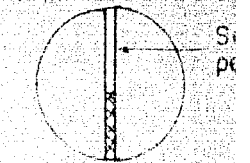
oscuro para condensar los vapores.

El empleo de éstos condensadores nos asegura el correcto control de la temperatura en los condensados, además de que podemos emplear flujos de vapor por mucho más altos si así se requiriese, la destilación se controlará también con facilidad.

La distribución y conexión de los condensadores se muestra en los planos de equipo.



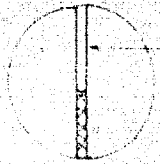
DETALLE "A"
Soldadura



DETALLE "A"

- P A R T E S
- 1 - Brida
 - 2 - Cople
 - 3 - Termo
 - 4 - Línea
 - 5 - Patas
 - 6 - Entrac
 - 7 - Meche

- M E D I D A S
- Altura
 - Radio
 - Brida
 - Cople
 - Termo



Separación de bordes para penetración de la soldadura

DETALLE "A"

PARTES

- 1.- Brida de carga.
- 2.- Cople para conectar línea de vapor.
- 3.- Termopozo.
- 4.- Línea interna de vapor.
- 5.- Pajás de soporte.
- 6.- Entrada de gas al mechero.
- 7.- Mechero para calentamiento.



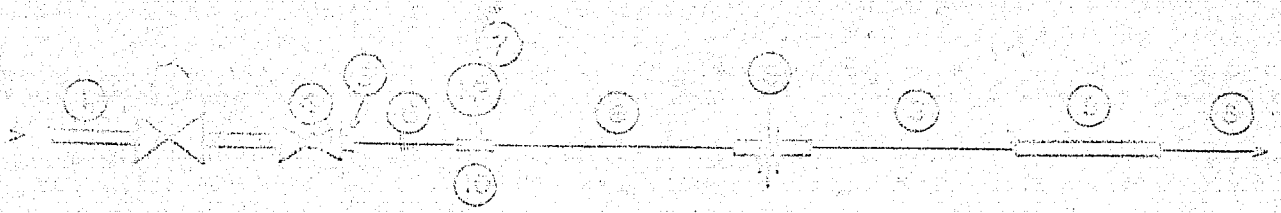
MEDIDAS

- Altura del cilindro = $11 - 13/16''$ = 30 cm.
Radio del cilindro = $3 - 15/16''$ = 10 cm.
Brida de carga ϕ = $7 - 1/16''$ = 8 cm.
Cople de vapor ϕ int. = $1/4''$ = 0.635 cm.
Termopozo ϕ exterior = $1/4''$ = 0.635 cm.

TESIS PROFESIONAL

REACTOR

PLANO Nº 3-A

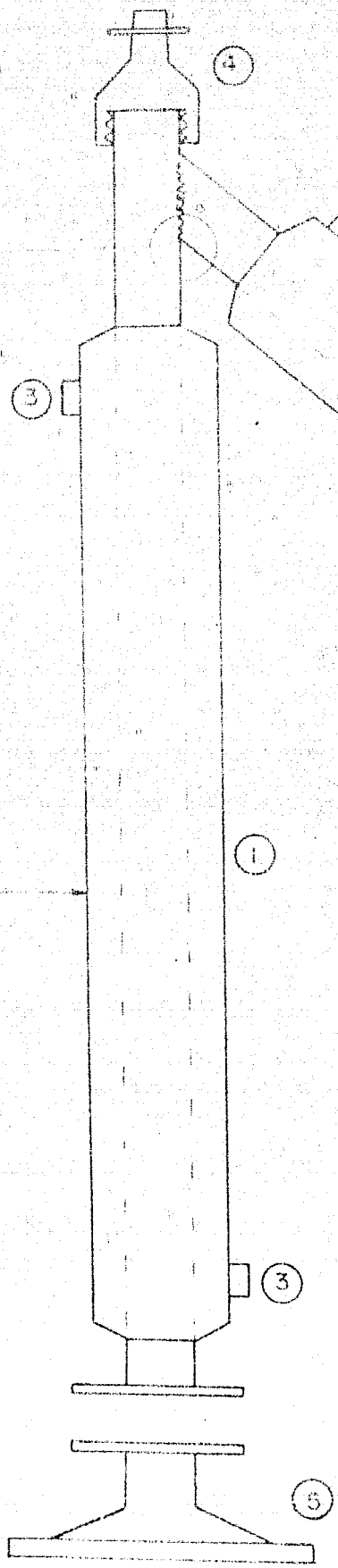


- 1.- Tubo de acero al carbono 1/2" ϕ
- 2.- Valvula de compuerta 1/2" ϕ
- 3.- Niple 1/2" ϕ x 6" largo
- 4.- Valvula de egreso 1/2" ϕ
- 5.- C6nector hierro-acero 1/2" ϕ 1/4"
- 6.- Tubo flexible de acero 1/4" ϕ exterior.
- 7.- Man6metro para vapor.
- 8.- Placa de orificio (0.023" = 0.0036 cm.)
- 9.- Sobrecalentador de vapor.
- 10.- Tee para conexi6n del Man6metro.

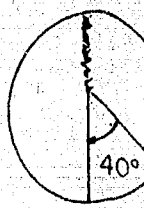
TESIS PROFESIONAL
 DIAGRAMA DE VAPORES
 # LARRO Nº 3-6

DETALLE "A"

Conexión al reactor



De reflujo



DETALLE

P A R T E S

- 1.- Condensador de reflujo.
- 2.- Condensador de salida.
- 3.- Coples de acero al carbón de 1/4" ϕ por 1" largo. para agua de enfriamiento.
- 4.- Tapón hembra de 2" ϕ para limpieza.
- 5.- Conexión entre sistema de condensación y la brida de carga del reactor.

M A T E R I A L E S

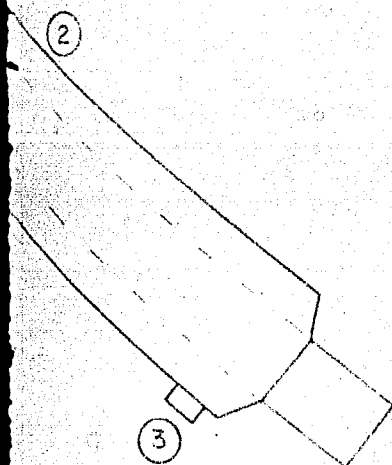
Tubo de acero inoxidable tipo 304 de 2" ϕ

Tubo de acero al carbón de 4" ϕ

Soldadura inoxidable tipo 304

Tapón hembra de limpieza de acero inoxidable tipo 304 torneado.

De salida



TESIS PROFESIONAL

SISTEMA DE CONDENSACION

PLANO N° 3-H



-E "A"

ANÁLISIS DE PRODUCTOS.

Antes de empezar con el estudio de catalizadores es conveniente describir los métodos que se seguirán para el análisis de los productos que se obtendrán en la planta piloto. Estos métodos nos darán a conocer la eficiencia de conversión alcanzada por los diferentes catalizadores que se probarán.

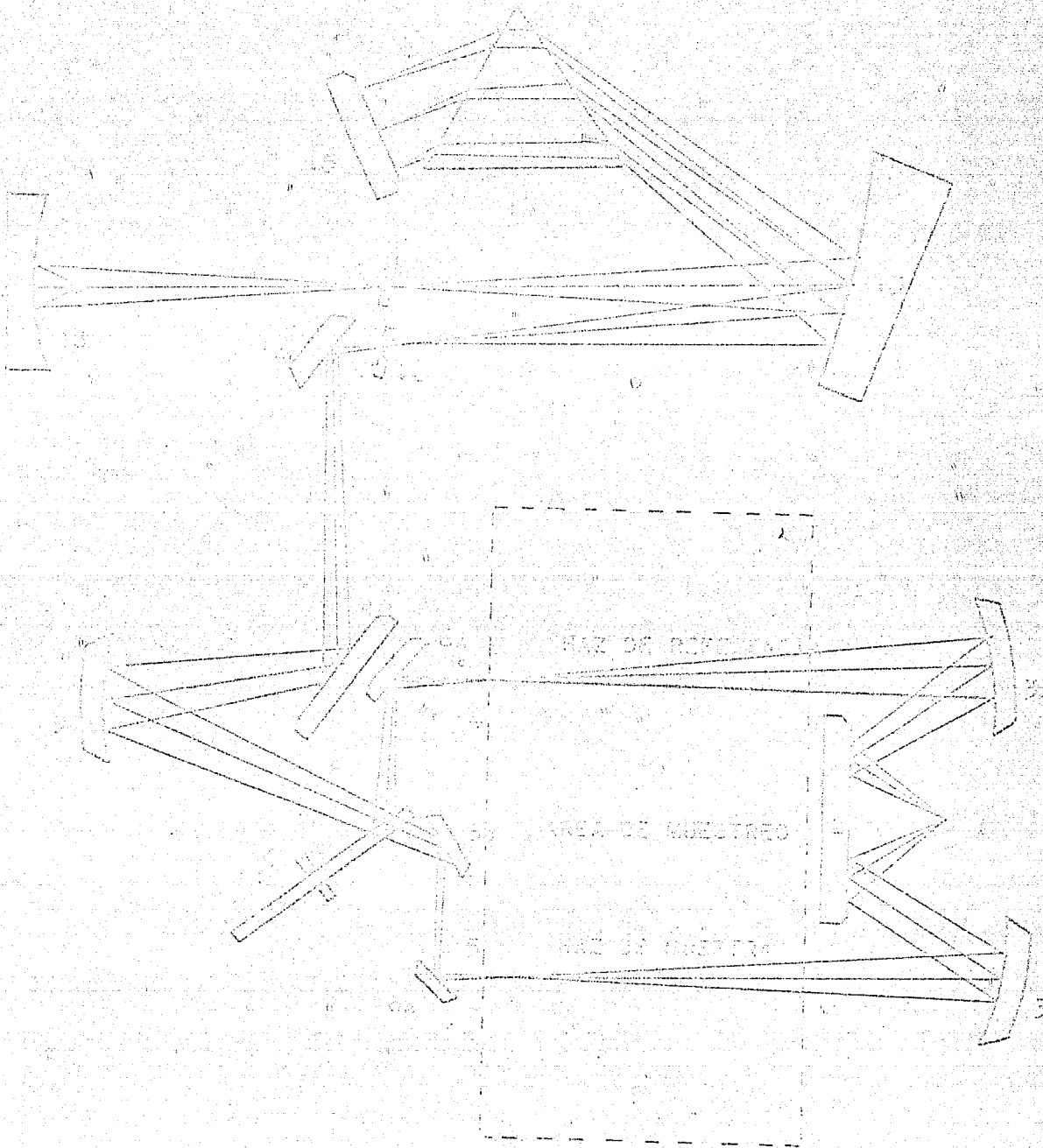
Como es sabido existen dos métodos de análisis, el instrumental, y el no instrumental, el primero se basa en configuraciones moleculares y en las propiedades físicas de los compuestos, mientras que el segundo se basa en propiedades químicas de los compuestos para su identificación.

En nuestro caso solo emplearemos el análisis instrumental, debido a la exactitud y facilidad en su metodología.

Específicamente se empleará los espectros de absorción en la zona de infrarrojo para el análisis, el aparato empleado es un Espectrofotómetro Infrarrojo Perkin-Elmer tipo de doble haz, este aparato da un espectro continuo del compuesto entre 4.5 y 15 micrones o sea que cubre la región del infrarrojo cercano, una que pertenecen las regiones de identificación y distinción de las moléculas orgánicas.

con el objeto de no agotar el número del presente capítulo se darán por vistos los fundamentos de espectroscopía en infrarrojo, así como la descripción de los sistemas electrónicos y mecánicos del aparato empleado, ya que cuando se va a hacer a obra, solo se describirán las partes que componen el sistema óptico, acompañadas de un diagrama sencillo.

- 1.-) Fuente de rayos infrarrojos.
- 2.-) Espejo plano.
- 3a, 4a.-) Espejos esféricos.
- 4.-) Guía óptica.
- 5.-) Ajuste de 100 μ
- 6a, b, c.-) Espejos planos.
- 7.-) Sector de espejo.
- 8.-) Apertura de cierre.
- 9.-) Espejo esférico.
- 10a, b.-) Espejos planos.
- 11.-) Cámara de entrada.
- 12.-) Espejo parabólico.
- 13.-) Prisma.
- 14.-) Espejo de litron.
- 15.-) Cámara de salida.
- 16.-) Espejo esférico.
- 17.-) Componentes.



ESQUEMA OPTICO DEL ESPECTROFOTOMETRO AUTOMATICO DE PUNTO-DETERMINACION

La fuente de rayos infrarrojos es
la formada por una barra de cerámica que contiene en su
centro una resistencia metálica que eleva su temperatura
hasta 1200°C, este elemento posee un coeficiente positivo
de resistencia, por lo que es autorregulable, e sea que no
se emplea ningún medio externo de control de temperatura.

Debido a la necesidad de que el
instrumento tenga una respuesta uniforme a través de todo
el rango de longitud de onda cubierto, y siendo imposible
el tener una fuente de energía de intensidad constante, --
se ha programado mecánicamente la apertura de las ranuras
del monocromador a fin de compensar la variación de inten-
sidad de la fuente a través del espectro.

Las variaciones de intensidad --
debidas a fluctuaciones en el voltaje de la línea de cor-
riente, son compensadas y canceladas automáticamente por
el fotómetro de doble haz.

Hay varias técnicas que se emple-
an en la preparación de las muestras que se analizarán, y
en nuestro caso se emplearán dos de estas técnicas, la --
selección dependerá de la estabilidad de los compuestos en
solución, o de presentar o no el problema de muestra
sólida que capta a las de los compuestos que se analiza-

En nuestro caso se empleará el cloroformo como solvente, debido a la alta solubilidad del anhídrido ftálico y el ácido benzóico, para los análisis de ácido ftálico se empleará otra técnica llamada de "Mull", esto es debido a que el ácido ftálico es insoluble en cloroformo.

La técnica de "Mull" consiste en formar una pasta con el compuesto que se va a analizar, empleando como medio dispersante Nujol (Petrolato puro al 100 %).

Para el primer caso se empleará una celda de cristales de cloruro de sodio de separación fija de manera que siempre se trabaje con el mismo espesor de muestra, en el segundo caso cuando se emplea la técnica de "Mull" se usa un cristal de cloruro de sodio, sobre el cual se extiende una película de la muestra dispersa en Nujol, el espesor en éste caso se dá, frotando contra el cristal que ya tiene la muestra en su superficie otro cristal de cloruro de sodio.

Como es sabido los compuestos tienen bandas de absorción específicas según los grupos característicos de que estén formados, en los compuestos con que trabajaremos, éstas frecuencias de absorción serán las que nos permitan reconocer la substancia de que se trata.

Las bandas de absorción características de los compuestos con que tratamos en el presente estudio se enlistan a continuación:

DISUELTAS EN CLOROFORMO

DISPERSAS EN NUJOL

Cloroformo.

Nujol.

3.23

3.50

4.10

6.90

6.55

7.30

7.00

8.20

Anhidrido Ftálico.

Anhidrido Ftálico

5.00

5.40

5.40

5.70

5.60

7.40

7.40

12.00

7.90

9.00

11.00

Acido Benzóico.

Acido Benzóico.

3.40

6.20-6.30 (dos picos)

3.70

6.80 }
7.00 } igual tamaño

3.90

5.90

7.50 }
7.80 } igual tamaño

7.80

8.45

9.70

10.70

14.20

Acido Ftálico

6.20-6.30 (un pico)

7.10

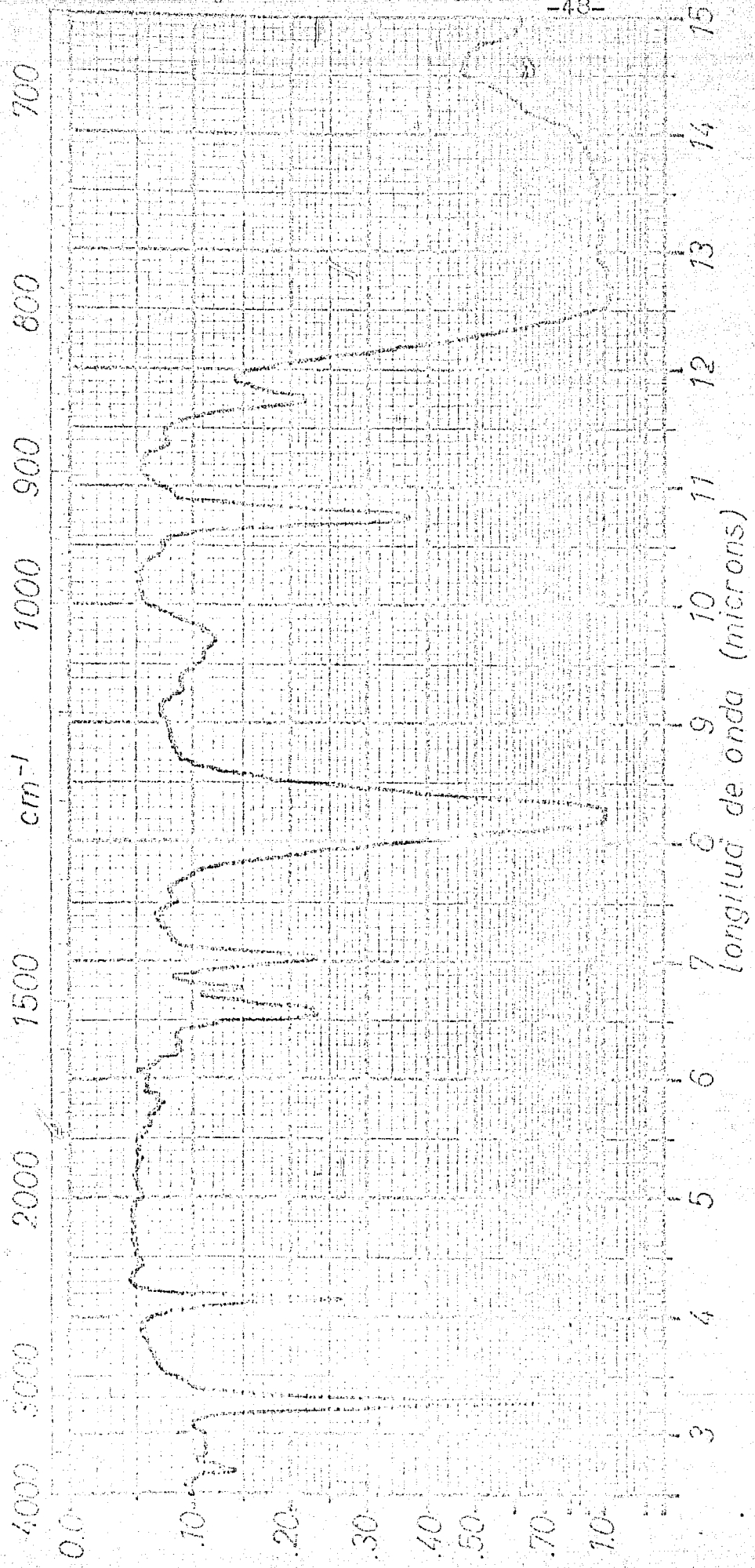
10.20

11.00

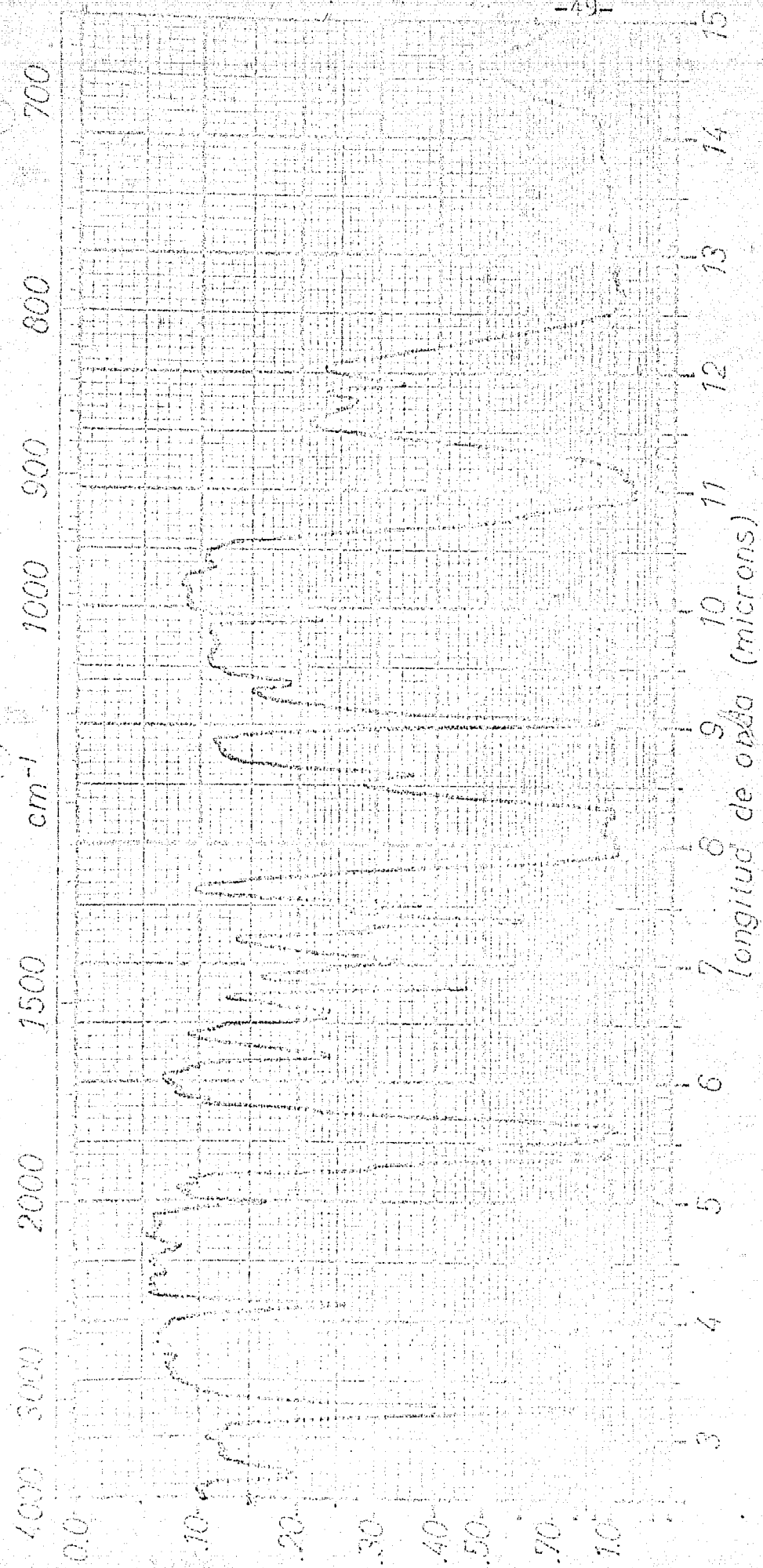
12.00

13.50

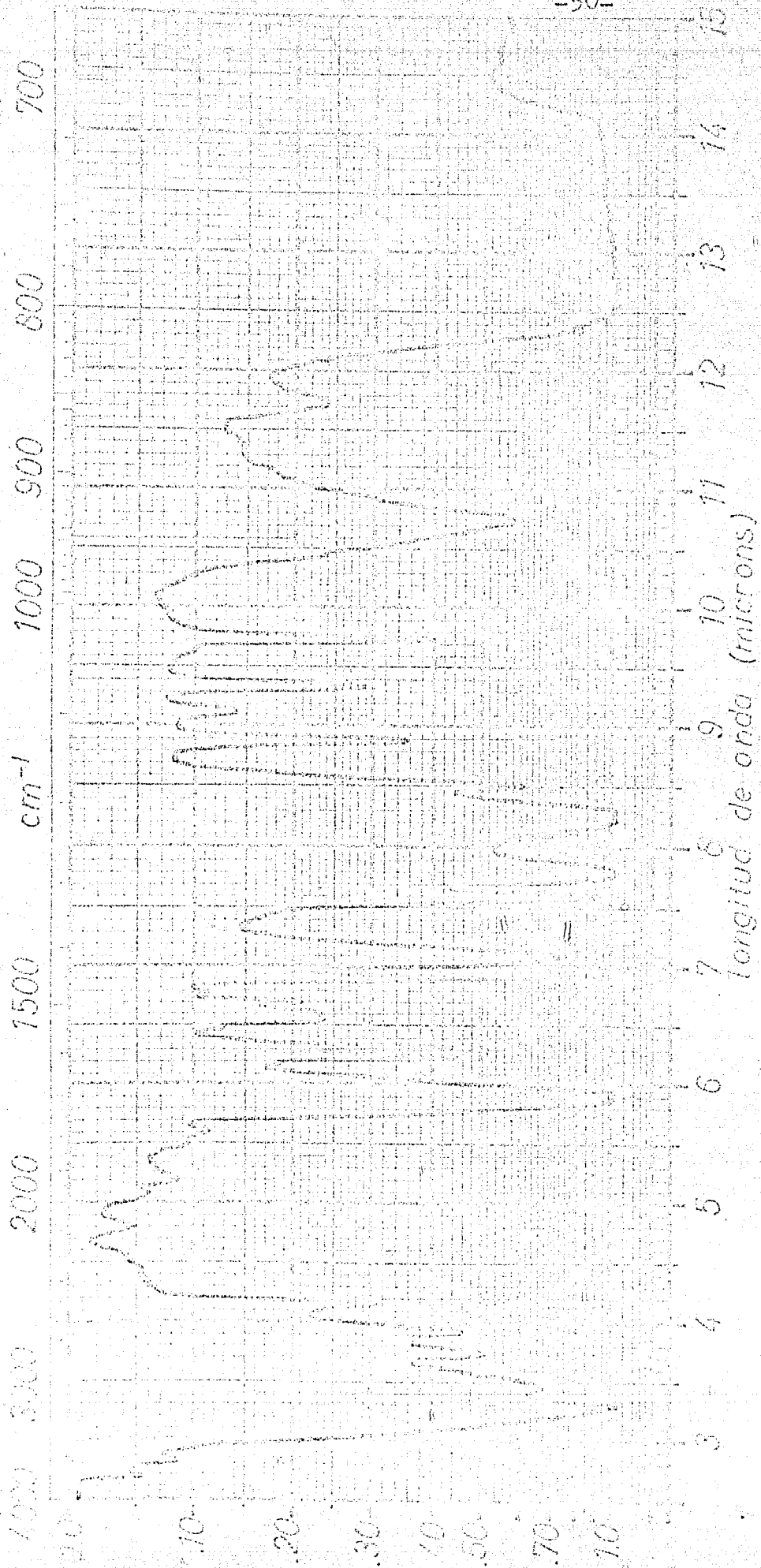
A continuación se presentan las gráficas de los espectros que nos servirán de referencia para interpretar los espectros que obtengamos de las muestras de la planta piloto.



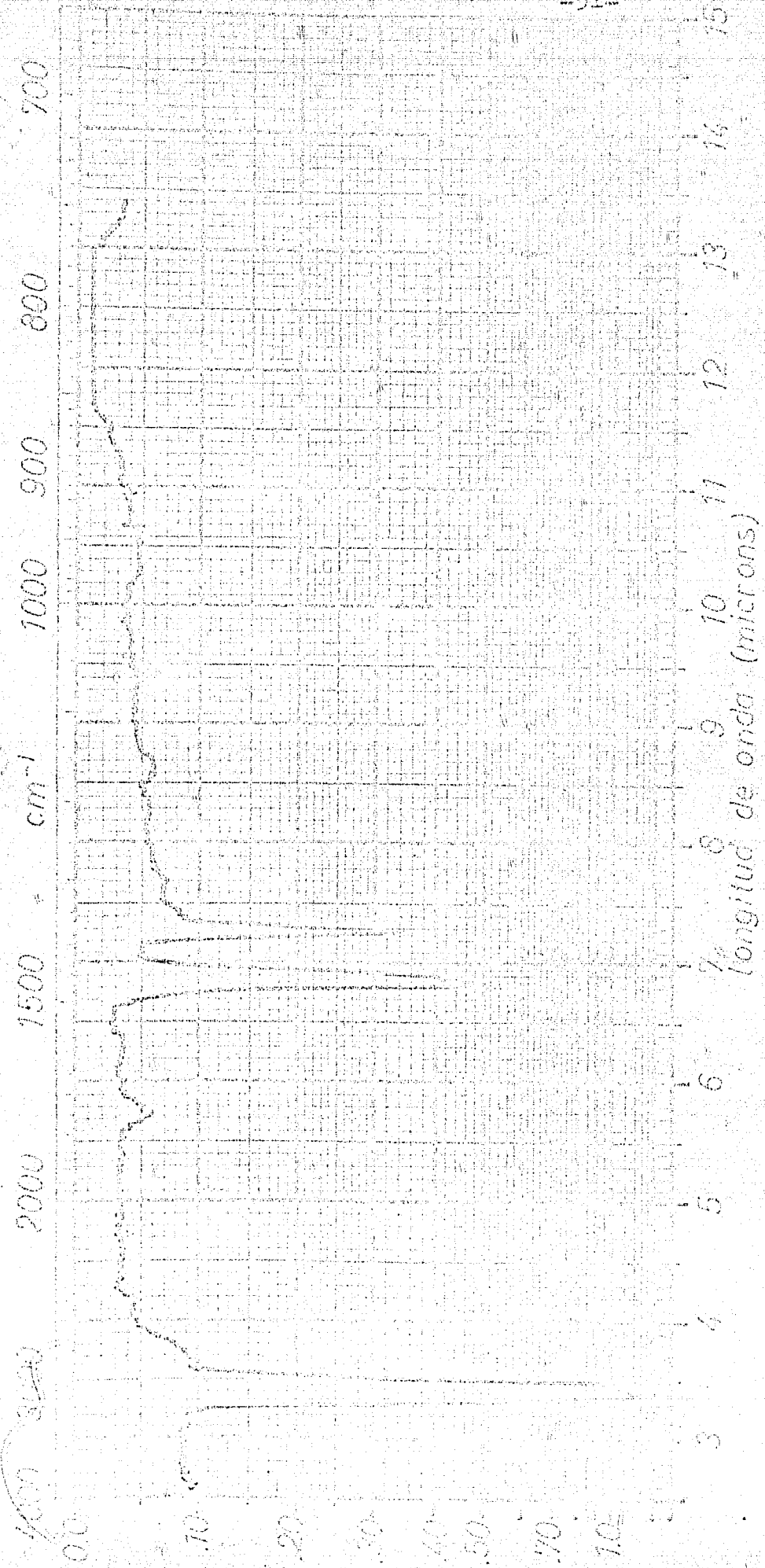
espectro n°	origen LABORATORIO	observaciones
muestra		
CLOROFORMO	pureza	
	fase LIQUIDA	fecha
	espesor 0.1 MM	operador A. P. M.



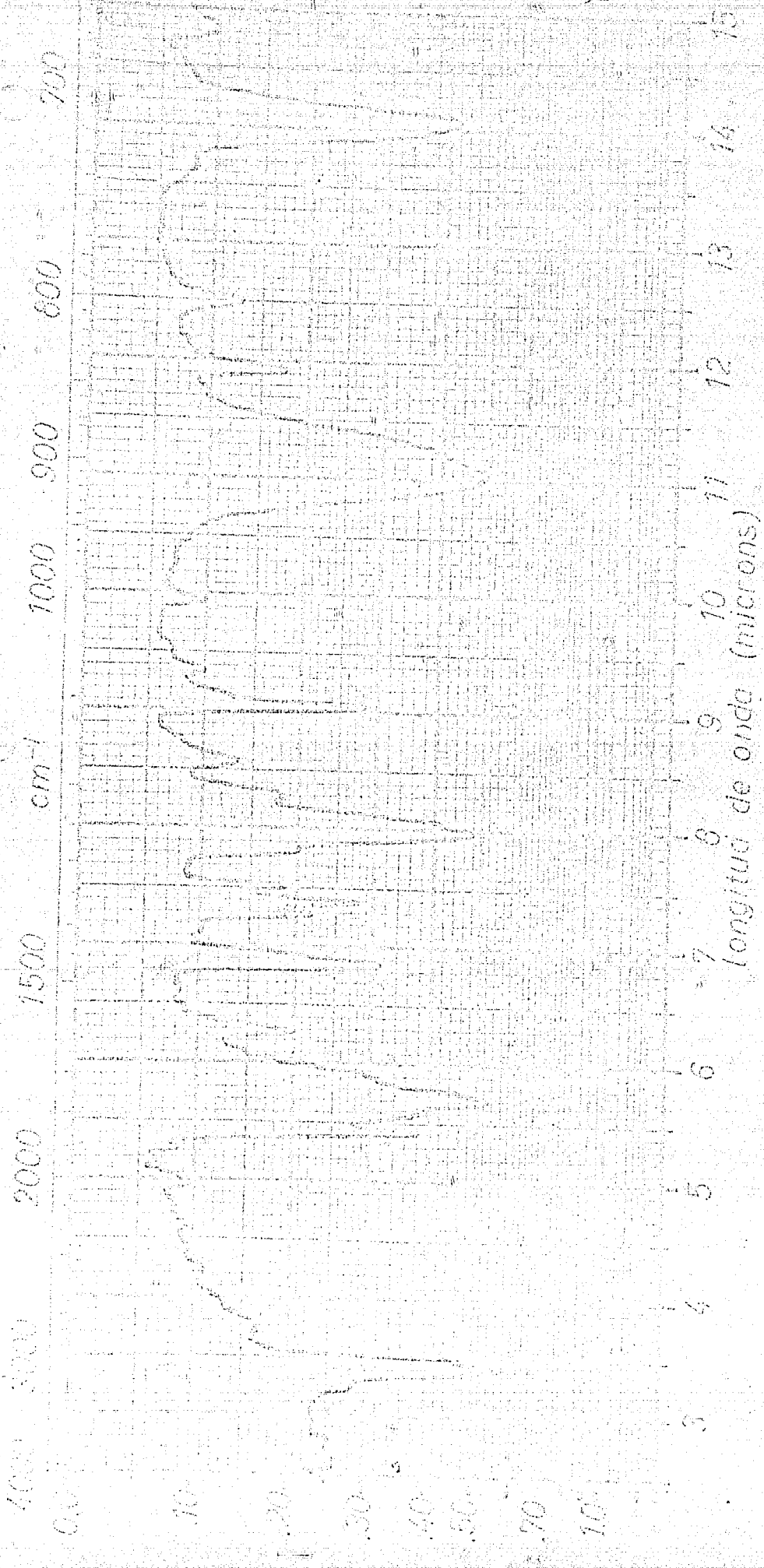
espectro nº	origen	observaciones
1115370	DUREZO	
ANHIDRIDO FTALICO DISUELTO EN CLOROFORMO.	fase: SOLUCION CHCL ₃ espesor: 0.1 MM	fecha: operador: A.P.M.



espectro n°	origen	LABORATORIO	observaciones
NUMERO REFERENCIA			
ACIDO BENZOICO	pureza		
	fase	SOLUCION CHCL ₃	fecha
	espesor	0.1 MM	operador A.P.M.

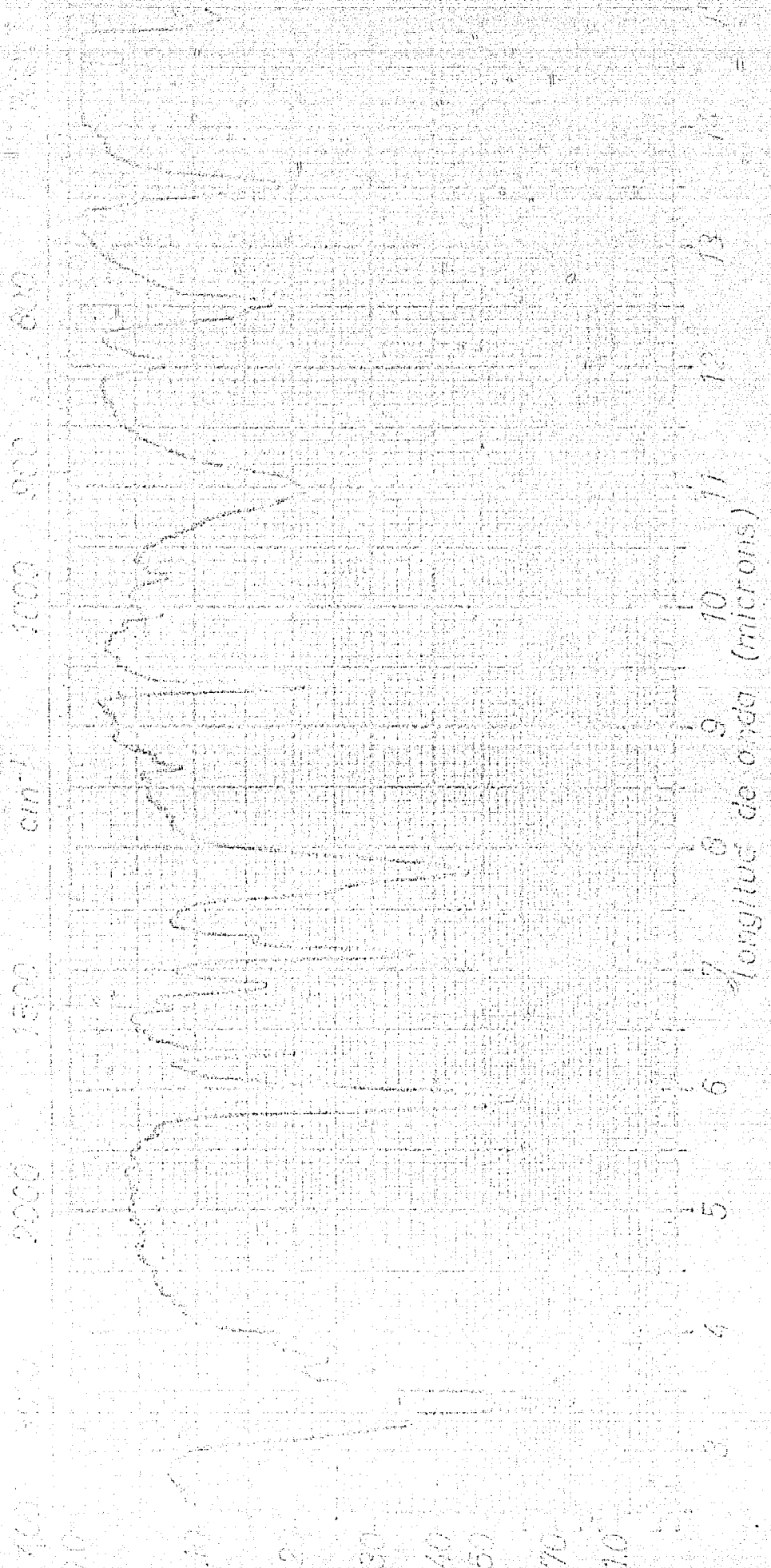


espectro n°	origen	LABORATORIO	observaciones
1755170	PELICULA DE		
NUJOL LIQUIDO QUE SE EMP.	100%		
LEARA DE REFERENCIA	LIQUIDA.	fecha	
	espesor	operador	A.P.M.

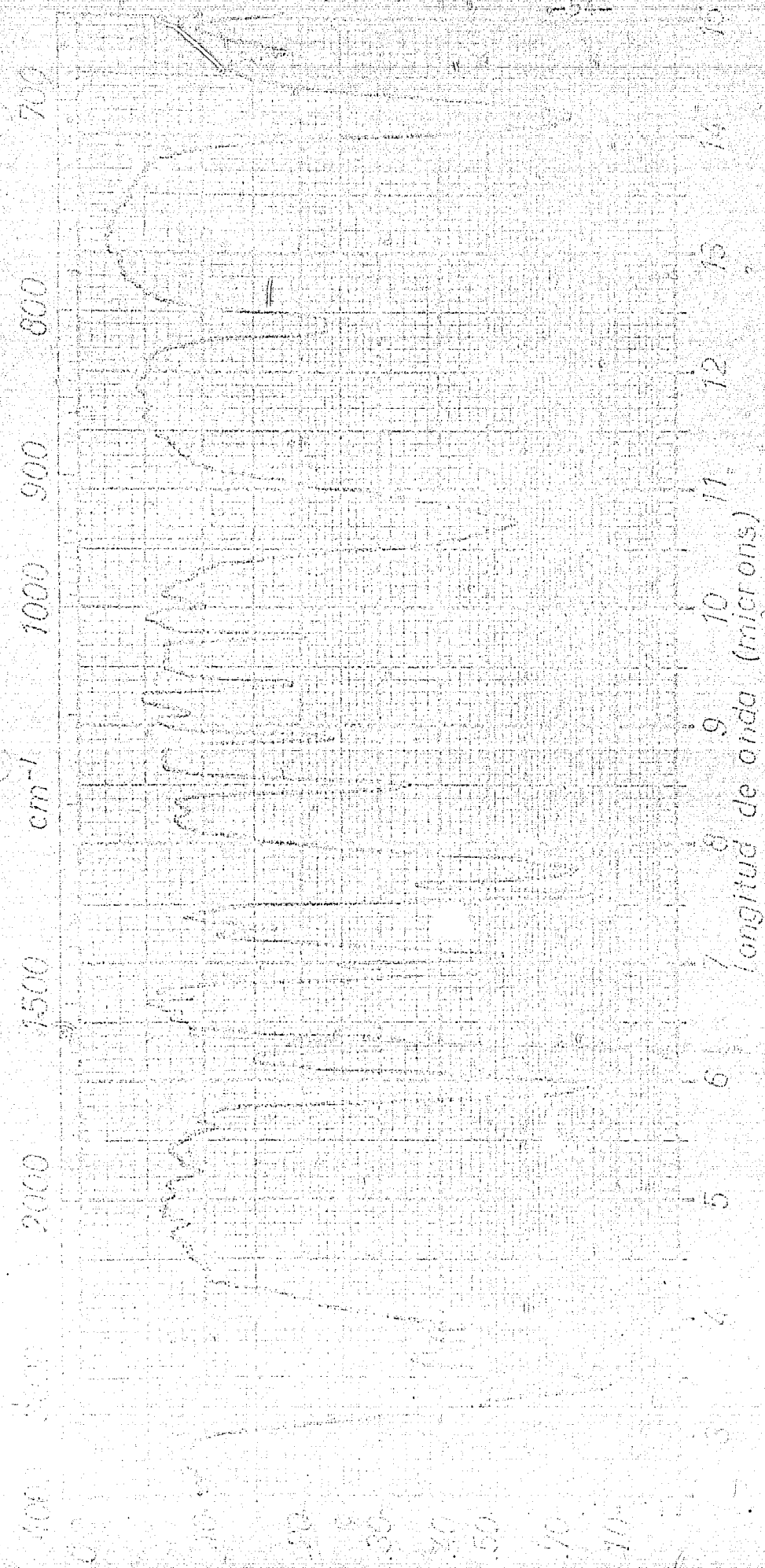


espectro n°	origen LABORATORIO	observaciones
INUCLES ANHIDRIDO FTAL		
ICO DISPERSO EN NUJOL	GRUEZA	
	fase MULL	fecha
	espesor PELICULA	operador A.P.M.

SINTESIS ORGANICAS S.A.



DISPUESTO N.º	ORIGEN	LABORATORIO	observaciones
1017-5701	ACIDO FTALICO		
DISPERSO EN NUJOL	pureza		
	fase	MULL.	fecha
	espesor	PELIGULA	operador
			A.P.M.



número π° 1700113	ORIGEN LABORATORIO	observaciones
ACIDO BENZOICO DIPERSO EN MUJOL	pureza fase: MULL. espesor: PELICULA	fecha: . operador: A.P.M.

SELECCION DE CATALIZADORES:

Ya quedó establecido que la des--
carboxilación del ácido ftálico solo es posible efectuar--
la en presencia de un catalizador, por lo que se nota la --
importancia que tiene la selección del catalizador, ya que
el rendimiento de la reacción va a estar determinado por --
la efectividad del catalizador.

Se estudiarán los comportamientos
de los catalizadores descarboxilantes comunes como son, el
hidróxido de sodio, óxido de calcio, sales de cobre, cromo
y cobalto.

Las pruebas se llevarán a cabo --
de la siguiente manera: Se cargará al reactor la materia --
prima tal y como se describió, a continuación se agregará
el catalizador en una cantidad tal que no pase del 3 % en
peso de la carga total del reactor, una vez hecho esto se
dará principio a la hidratación, comenzando con el fundido
de la materia prima, al cabo de tres horas de mantener la
temperatura entre 200°C y 220°C, se deja enfriar y se saca
una muestra del reactor, la cuál se analizará, y de los --
resultados obtenidos, dependerá que se desecho el catali--
zador, o se pruebe a una concentración mayor.

A continuación se encuentran cita

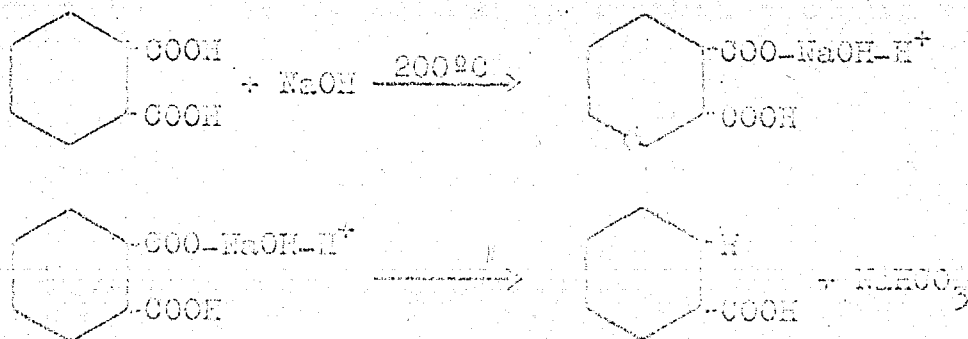
dos los catalizadores y las observaciones que se hicieron durante las pruebas de los mismos.

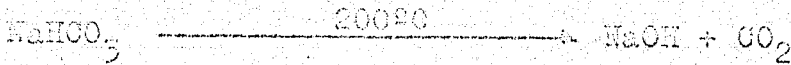
A.-) Catalizador de Hidróxido de Sodio. Se hicieron dos pruebas con éste catalizador, la primera al 3 % en peso y la segunda al 5 % en peso de la carga total del reactor, durante la operación se presentaron varios problemas: La temperatura de descarboxilación se alcanzó con mucha dificultad, se formaron costras en el catalizador que impedían el flujo libre a través de él, dentro del reactor se formaron piedras de ftalato de sodio, las cuales aumentaron de volumen al probar el catalizador al 5 % en peso.

La conversión alcanzada fué muy baja, como se puede ver en el espectro correspondiente -- (5-A) esta conversión tan pobre se puede explicar debido a la formación del ftalato de sodio.

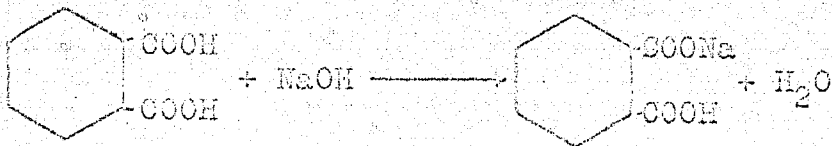
Los mecanismos probables serán los siguientes:

DESCARBOXILACION.





SUBSTITUCION DE UN HIDROGENO H⁺



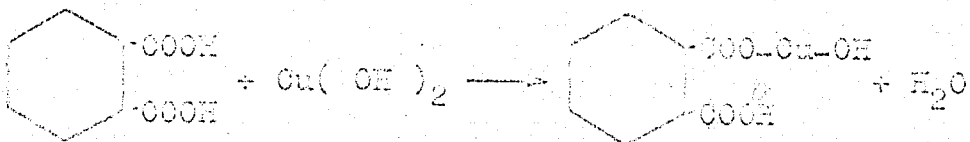
B.-) Catalizador de óxido de calcio: Se obtuvieron conversiones muy pobres por lo que fué desechado.

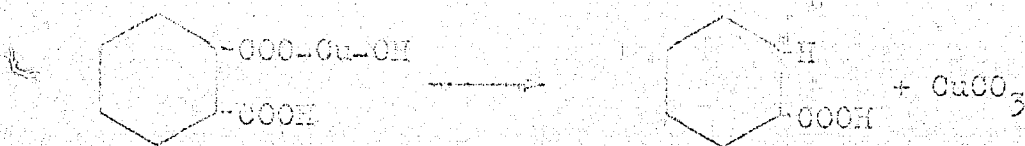
C.-) Catalizador a base de cobre

De los compuestos de cobre que se probaron solo se pueden emplear aquellos que se conviertan en hidróxido de cobre, sin importar si es cúprico o cuproso.

El rendimiento máximo que se alcanzó, fué de 47 % de conversión, empleando como catalizador óxido cúprico al 9 % en peso de la carga total. (5-0)

El mecanismo de reacción probable se muestra a continuación:





El carbonato cúprico que se forma se descompone instantáneamente dando lugar a la formación del óxido correspondiente, liberando CO₂, el óxido forma el hidróxido correspondiente.

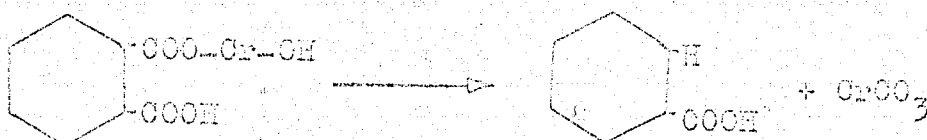
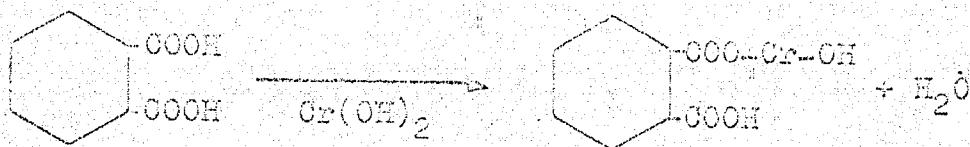
D.-) Catalizadores base de Cobalto : Con éste catalizador no se descarboxila el ácido Ftálico.

E.-) Catalizador a base de Cromo
 Fue el catalizador que más alta conversión dió, ya que alcanzó un 78 %, durante la operación de la planta piloto no se presentó ningún problema, además de que la destilación dió como producto ácido benzóico de elevada pureza, como lo muestran los espectros del destilado (5-E y 5-E').

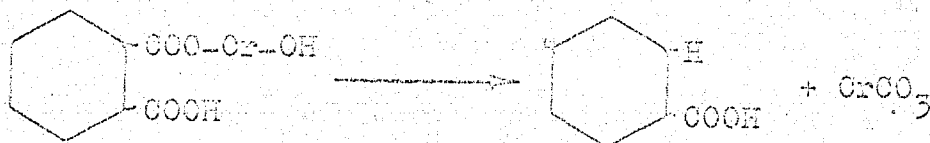
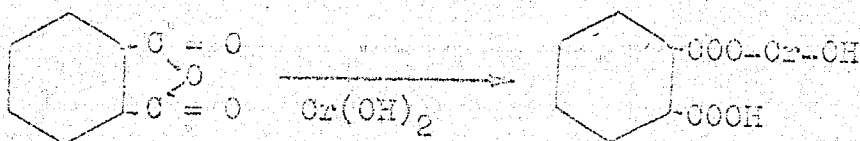
El cromo se empleó como dicromato de sodio, el cual se transforma a hidróxido de cromo que es el descarboxilante.

Una ventaja que presenta éste catalizador es que además de descarboxilar el ácido Ftálico, también ataca al anhídrido ftálico produciendo ácido benzóico.

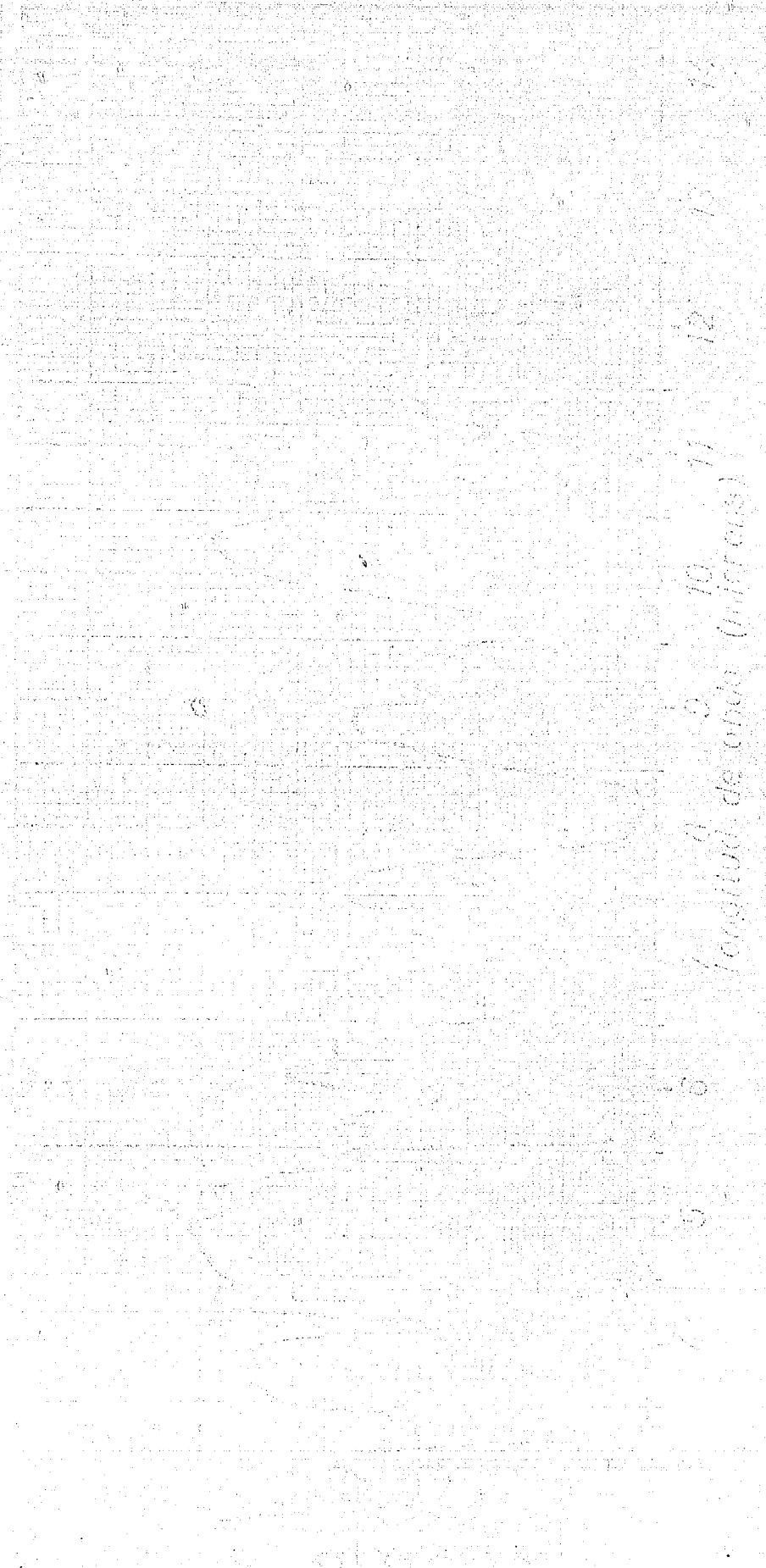
DESCARBOXILACION DEL ACIDO FTALICO.



ATAQUE AL ANHIDRIDO FTALICO.



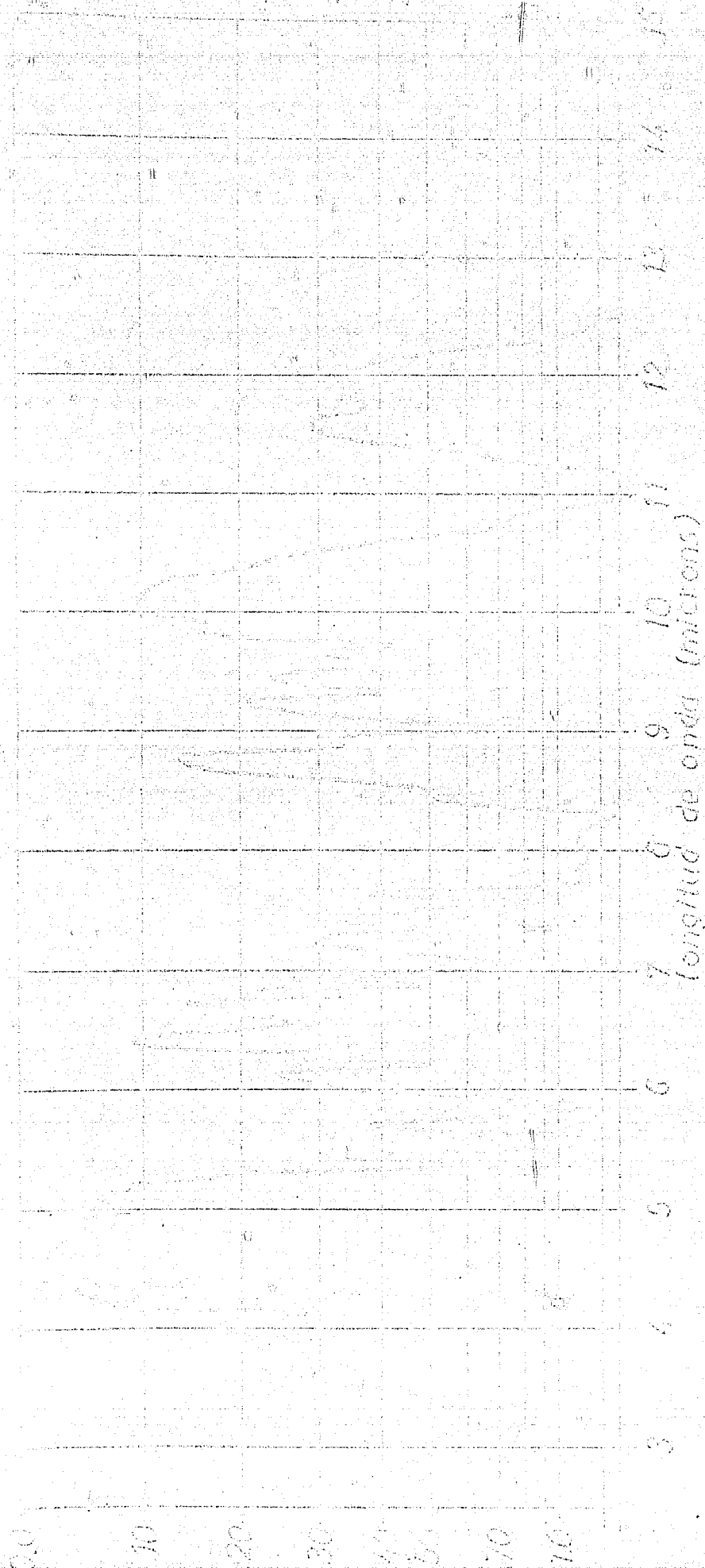
El carbonato de cromo que se ha formado, se descompone inmediatamente formando el óxido correspondiente y liberando CO_2 , el óxido por encontrarse en medio acuoso, formará el hidróxido de cromo, que volverá a atacar a otra molécula.



1970 10 19 12 13 14
 Facultad de Obda (Instituto)

PRODUCTO OBTENIDO	PLANTA PILOTO.	OBSERVACIONES
TIPO EMPLEADO COMO CATALIZADOR	LIQUIDA EN CHCL ₃	BAJA CONCENTRACION DE ACIDO BENZOICO DEBIDO A LA FORMACION DE FTA
LA CARGA DEL REACTOR:	ADICIONAR A.P.M.	LATO DE REACCION

SINTESIS ORGANICA S.A.



LA CURVA CON AFROSI
 MADA FUE DEL 47.5

PLANTA PILOTO.

DE LA PLANTA PI

LONO, FORMADA POR EL PRO

SUCIO (CONTENIDO EMPLEADO) SOLUCION DE CHCL₃

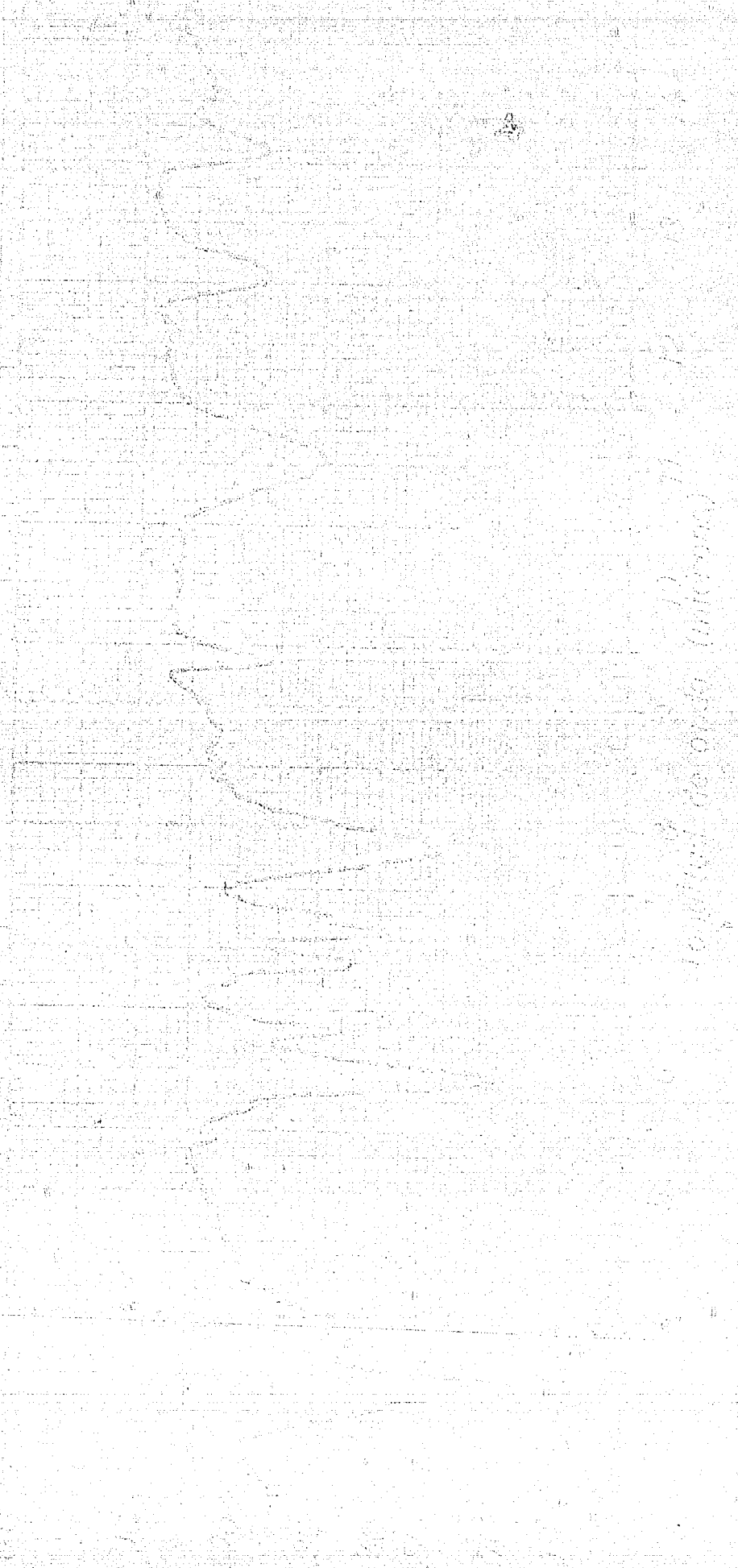
CATALIZADORA A BASE DE CO

0.01MG

A.P.M.

6000

1000 1500 2000 2500 3000 3500 4000 4500 5000 5500 6000 6500 7000



MINUTOS

CM/seg

CONFERENCIA

EN LA SALIDA DEL CORDEI

SABOR / 100 ml de BECTERA / 100 ml SOL. CHOL₃

CIUDAD DE BUENOS AIRES, 10 de Mayo de 1961 A.P.H.

DISPERSTION EN NUBES

10000

1950
1951
1952
1953
1954
1955
1956
1957
1958
1959
1960
1961
1962
1963
1964
1965
1966
1967
1968
1969
1970
1971
1972
1973
1974
1975
1976
1977
1978
1979
1980
1981
1982
1983
1984
1985
1986
1987
1988
1989
1990
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
2014
2015
2016
2017
2018
2019
2020
2021
2022
2023
2024
2025

PLANTA PILOTO

CATALIZADOR W BAS DE

NA₂ O₂ 97

RECIBIDA EN LA

PLANTA PILOTO

SOLUCION CICLO

0.1 m³

ALTA

SINCE 1950

RECONEXION DE PRODUCTOS:

Una vez que la descarboxilación del ácido fólico ha sido llevada a cabo, lo cual se nota por la ausencia de CO_2 en los gases de salida del condensador de reflujo, se corta el paso de vapor y se desconecta el sistema de enfriamiento para el condensador de reflujo, conectando la línea de agua al condensador de salida.

Ya que se tienen hechas las conexiones correctamente, se comenzará la destilación, la cual se lleva a cabo por arrastre de vapor, la temperatura la mantendremos en 220°C , por lo que el vapor que se empleará será también sobrecalentado.

El producto que obtengamos a la salida del condensador, estará formado por agua y ácido benzoico en su mayoría, estando presentes además ácido fólico e impurezas que no hayan sido desalojadas, durante la descarboxilación.

Gran parte del ácido fólico que destila se disuelve en el agua, ya que su solubilidad es mayor que la del ácido benzoico, por lo que bastará con decantar el producto que se recoge para obtener ácido benzoico de pureza bastante alta, aproximadamente 85 %.

El ácido benzoico se purificará

y secará de la siguiente manera: Se hace una segunda des-
hidratación, agregando bicarbonato de sodio para fijar el ácido
de sulfúrico que está presente, el producto obtenido se ca-
lienta hasta que el ácido benzoico sublima, éste se con-
densa para obtener los cristales puros.

El catalizador no tiene que ser
purificado, sino que se deja en el reactor y se usa en
la siguiente carga hasta que su efectividad se vea redu-
cida. Una vez que las conversiones sean muy pobres, se
purifican el catalizador hirviéndolo con carbonato, con
lo cual se desahogan los ácidos presentes y se forman
nuevamente los hidrácidos puros, que volverán a emplear-
se.

CONCLUSIONES.

Las conversiones efectuadas en la planta piloto empleando como estabilizador el dicromato de sodio, son lo suficientemente altas, como para determinar el empleo de éste catalizador.

El presente estudio no se llevó a nivel industrial, debido a que se decidió a última hora, que no existía la solución al problema que origina el arranque de tres plantas más de anhídrido etílico en la República, que sobrecargarían el mercado nacional.

BIBLIOGRAPHY:

- 1.-) Einar H. Eide
Organic Volatiles
Reinhold Publishing Co. New York 1958
- 2.-) Eide and Eide
Advanced Organic Chemistry
Reinhold Publishing Co. New York 1961
- 3.-) Holger G. Gieseler Jr.
Handbook of Chemistry and Physics
Chemical Rubber Publishing Co. Cleveland Ohio 1963
- 4.-) Kirk and Othmer
Encyclopedia of Chemical Technology
Interscience, New York 1949
- 5.-) Perry John W.
Chemical Engineers Handbook
McGraw Hill Book Co. New York 1963
- 6.-) Spink L.S.
Construction and Practice of Flow Meter Engineering
McGraw Hill Book Co. New York 1967
- 7.-) Wilcox and Wilcox
Specialty Chemicals: Manufacture of Organic Compounds
John Wiley and Sons, New York 1963

8.-) Reporte de Investigación
Industria Textil Mexicana
Planta Presa de New York 1965

9.-) Industria Textil y Comercio
Reporte de Investigación Comercio, 1962

10.-) Reporte de Investigación del mes de Agosto 1968
Industria Textil Mexicana S.A. de C.V.