

11  
290

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA  
INGENIERIA QUIMICA



"DESARROLLO DE UN PROCESO ALTERNO  
PARA LA OBTENCION DE ACIDO ADIPICO QUE  
INVOLUCRA UNA SOLA ETAPA"

## T E S I S

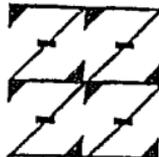
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

Fidel Hurtado Sánchez

U N A M  
F E S  
Z A R A G O Z A



LO HUMANO  
ESTÁ  
DE NUESTRA REFLEXION

México, D. F.

1993

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## INDICE

CAPITULO I	
INTRODUCCION.....	1
CAPITULO II	
GENERALIDADES.....	3
CAPITULO III	
ANALISIS DE ALTERNATIVAS.....	12
CAPITULO IV	
DESARROLLO DEL PROCESO.....	17
CAPITULO V	
ANALISIS DE RESULTADOS.....	29
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	32

ANEXO I  
FIGURAS DEL PROCESO.....34

ANEXO II  
METODOLOGIA ANALITICA..... 51

ANEXO III  
DISEÑO DE EXPERIMENTOS ..... 63

ANEXO IV  
METODOS Y PROCEDIMIENTOS DE OPERACION.... 69

ANEXO V  
PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS  
DE LOS MATERIALES..... 88

BIBLIOGRAFIA.....1113

## RESUMEN

El ácido adípico es un sólido cristalino blanco que se obtiene principalmente a partir del ciclohexano. El proceso tradicional a nivel comercial es un proceso que consta de dos etapas. En la primera etapa el ciclohexano sufre una oxidación con aire en presencia de un catalizador para obtener un aceite mixto compuesto de ciclohexanol y ciclohexanona. En la segunda etapa el aceite mixto se oxida con ácido nítrico en presencia de un segundo catalizador para dar como producto principal el ácido adípico. Otra ruta para obtener el ácido adípico es por medio de la oxidación directa del ciclohexano, siendo un proceso que consiste en una sola etapa. La oxidación se lleva a cabo en el seno del ácido acético utilizando aire como agente oxidante, una sal de cobalto como catalizador y el acetaldehído como promotor. Las ventajas principales de este último procedimiento son por un lado el evitar la utilización de grandes volúmenes de ácido nítrico como agente oxidante, y por el otro la posibilidad de lograr valores de conversión y selectividad iguales o superiores a los que se obtienen por el proceso de dos etapas. Para este proceso al cual esta referido este trabajo se considera conveniente realizar una serie de pruebas experimentales utilizando el equipo del proceso para verificar los resultados.

## CAPITULO I

### INTRODUCCION

Al realizar un estudio preliminar del ácido adípico tanto en la producción como en su consumo se detecta como oportunidad su fabricación debido al mercado nacional existente y su tendencia creciente que será totalmente de importación, así como la posibilidad de desarrollar un proceso alterno para su fabricación que consistiera de una sola etapa y de esta manera poder eliminar el excesivo uso del ácido nítrico que se emplea en los procesos tradicionales para la obtención del ácido adípico y que consisten de dos etapas. La alternativa es desarrollar el proceso para la producción del ácido adípico en una sola etapa que sea competitivo con el proceso tradicional de dos etapas.

Debido a que el uso principal del ácido adípico está en el campo de la polimerización, el cual es muy amplio, se espera en un futuro un consumo superior al que actualmente se produce. Por esta razón existe la factibilidad de producir ácido adípico empleando otro método que no sea el convencional, y que además se obtengan mejores rendimientos en cuanto a conversión y selectividad o que, al menos, sea competitivo.

Tomando en cuenta lo anterior para el desarrollo de esta tesis se plantea el siguiente objetivo que se toma como base o guía a seguir:

#### Objetivo

Encontrar y/o desarrollar un proceso alterno en un solo paso para la obtención del ácido adípico que sea competitivo con el método tradicional.

Actualmente no se tienen referencias de un método similar para la obtención del ácido adípico. Aunque cabe mencionar que ya de años atrás se ha planteado esta hipótesis y existe información, aunque escasa, que data desde muchos años atrás, quizás desde los años de 1930 que por primera vez se hizo mención de esta hipótesis; pero que no se ha desarrollado para su producción industrial.

En esta tesis se plantea la hipótesis de este método recopilando la información y analizándola para llevarla a la práctica en base al objetivo que aquí se plantea, y llevando a cabo las actividades siguientes.

- Recopilar información al respecto para su análisis.

- Realizar un resumen de los métodos convencionales para la obtención del ácido adípico, así como las rutas que en estos se siguen.
- Estudiar una ruta diferente a la que se emplea en los procesos tradicionales para obtener rendimientos satisfactorios o atractivos y eliminar el excesivo uso de ácido nítrico
- Con la información obtenida, llevar a la práctica esta alternativa y así proponer un procedimiento para la obtención del ácido adípico

Con el objetivo y las actividades planteadas, en esta tesis se presentan las bases fundamentales para el desarrollo de un método alterno para la obtención de ácido adípico que consiste en la oxidación en una sola etapa del ciclohexano para formar ácido adípico. El planteamiento de esta tesis se presenta como sigue, primeramente se selecciona una alternativa para la producción de ácido adípico afín al objetivo. Posteriormente se describe el desarrollo del proceso en operación discontinua para encontrar las condiciones óptimas de operación. Finalmente se presenta el proceso para operación en forma continúa.

Para llevar a cabo el desarrollo de esta tesis, se ha dividido el tema en cinco capítulos y cinco anexos.

En el primer capítulo se refiere a la introducción del tema.

En el capítulo dos, se dan las bases de partida, se hace mención del ácido adípico. Sus usos, características y obtención.

En el capítulo tres se hace un análisis de las rutas que pudieran ser empleadas para la obtención del ácido adípico según el objetivo aquí establecido.

En el capítulo cuatro se presenta el desarrollo del proyecto donde se describe el proceso seleccionado. Se presenta el desarrollo del proceso en producción batch para encontrar las condiciones óptimas de operación a escala piloto. Posteriormente se plantea el proceso para la obtención del ácido adípico en forma continúa.

En el capítulo cinco se hace un análisis a los resultados.

Finalmente se hace un breve resumen y se concluye lo que se ha analizado así como también se plantean algunas observaciones y sugerencias como alternativas para la optimización del proyecto.

## CAPITULO II

### GENERALIDADES

El ácido adípico (ácido exanodiónico) (ácido 1,4-butanodicarboxílico) es un sólido cristalino blanco con un punto de fusión de 153.0°C. Desde un punto de vista comercial, este es uno de los más importantes de todos los ácidos dicarboxílicos alifáticos con una producción mundial anual de aproximadamente 1.8 millones de toneladas métricas. Su uso primordial es en la fabricación del Nylon-6,6, poliamida formada por su reacción con la 1,6-hexametilendiamina. Este polímero, que fue descubierto por W.H. Carothers de la Compañía Du Pont en los años 1930, ha crecido hasta ser uno de los materiales más importantes que se emplea en la fabricación de fibras sintéticas. Sin embargo, la posterior introducción del poliéster, acrílico, poliolefina y otras fibras de poliamida han reducido el mercado total comandado por el nylon-6,6, su versatilidad ha proporcionado un alto crecimiento para el ácido adípico en las tres pasadas décadas. Esto, unido a los estándares de alta calidad demandado por el proceso de la polimerización en fibras, ha llevado a otras aplicaciones para el ácido adípico en plastificantes, resinas, plásticos, espumas e incluso como acidulante de alimentos.

#### Propiedades físicas y químicas

Las propiedades físicas y químicas se listan en el . anexo V

#### Reacciones químicas

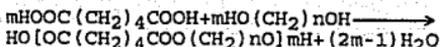
El ácido adípico se somete a las reacciones usuales de ácidos dicarboxílicos alifáticos, que incluyen la formación de sal, esterificación, amidación y la formación de anhídrido y haluro de ácido, así como aquellas características del grupo metileno alfa a grupos carboxílicos.

Su mayor fuerza de utilidad proviene de su capacidad al someterse a reacciones de condensación con compuestos difuncionales para formar polímeros.

#### Esterificación

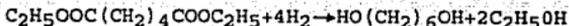
El ácido adípico rápidamente se esterifica y forma tanto monoésteres como diésteres. Los catalizadores ácidos se usan normalmente pero la reacción rápidamente procede en la ausencia de un catalizador a elevadas temperaturas si el agua de la reacción se extrae o si se emplea un gran exceso de

alcohol. La esterificación de los ácidos succínico glutárico y adípico mezclados siempre presentes en el licor madre del proceso de fabricación del adípico, seguido por la destilación, se ha descrito como un proceso común que separa estos ácidos. Las reacciones con glicoles han llevado a la formación de poliésteres.



### Reducción

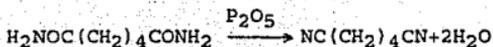
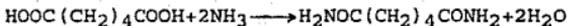
La reducción de los ésteres adípicos a glicol de hexametileno arrojan buena producción a 255°C y presiones de hidrógeno de 13.8-20.7 MPa (2000-3000 psi) en cromito de cobre

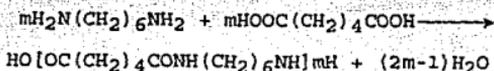


La reducción del ácido adípico a ácido 6-hidroxihexanóico se reporta que ocurre con buen selectividad por la hidrogenación en hexametilenglicol en un catalizador de cobalto sintetizador, a 210°C y 4.9 MPa (710 PSI).

### Amidación

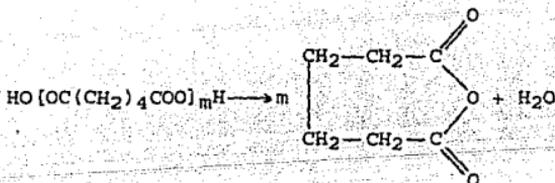
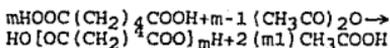
El ácido adípico reacciona con amonio o aminas sobre calentamiento para formar la correspondiente amida. El adipato de diamonio forma rápidamente adipamida con calentamiento a 200°C en la presencia de amonio. Por otra parte calentando en la presencia de un catalizador deshidratante, la adipamida se convierte a adiponitrilo el cual con hidrogenación, arroja hexametilendiamina, el componente amino del Nylon-6,6.





### Formación del Anhídrido

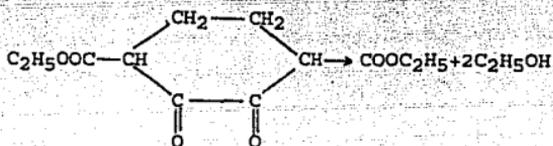
A diferencia de los ácidos succínico y glutárico, los siguientes miembros inferiores de las series homólogas, el ácido adipico no forma rápidamente anhídrido cíclico. Este se convierte en un anhídrido acético o cloruro de acetilo al reflujarlo. El anhídrido cíclico se obtiene por destilación al calentar el anhídrido lineal a 210°C pero es inestable y rápidamente reversible a la forma polimérica a 100°C.



### Ciclización

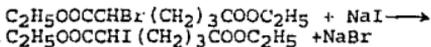
El ácido adipico se descompone en forma lenta a ciclopentano a temperatura sobre 225°C.

La descomposición de sus sales de metal álcali resulta en elevada producción de este compuesto. El adipato de dimetilo se somete a la condensación del acylán para formar adipan (2-hidroxiciclohexanona) en un 55-57% al tratarse con sodio metálico seguido por la acidificación del enolato de sodio. El adipato de dietilo condensa con oxalato de dietilo en la presencia de sodio y etanol; para formar el ester de dietilo del ácido 2,3-dioxociclohexano-1,4-dicarboxílico.



#### Derivados de Halógeno

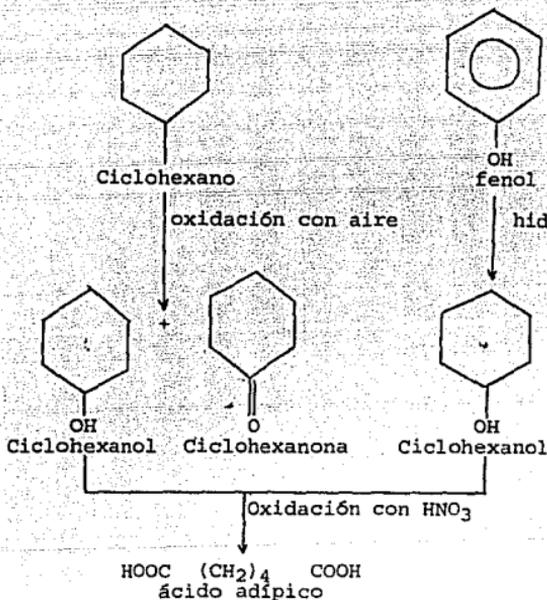
El ácido adípico se convierte a cloruro de adipoilo por la acción del cloruro de tionilo. El 2-cloro ó 2 bromo junto con los derivados del 2,5-dihalo se obtienen por la reacción del cloruro de adipoilo con cloro o bromo. El derivado de todo se obtiene en la reacción de esterés de bromo con yoduro de sodio.



#### Procesos convencionales de fabricación del ácido adípico.

Se ha publicado bastante información de los procesos para la obtención del ácido adípico como una parte del amplio tópico de la manufactura de los monómeros de fibras sintéticas. La ruta predominante comercial para el ácido adípico es por la de oxidación del ciclohexano en un proceso de dos etapas. La primera etapa involucra la oxidación del ciclohexano con aire para formar una mezcla de ciclohexanona y ciclohexanol. (denominada Cetanol-Alcohol KA), seguida por la oxidación de la mezcla KA con ácido nítrico para producir ácido adípico. El balance del ácido adípico se elabora a

partir del fenol por la hidrogenación a ciclohexanol seguido por la similar oxidación del ácido nítrico.



### Preparación del ciclohexanol y ciclohexanona

La ruta del ciclohexano a ciclohexanol y ciclohexanona se prefiere generalmente debido a que las ventajas económicas están por encima a las del fenol. Sin embargo, los factores tales como tamaño de planta la posición de materia prima básica señala algunos productores de fenol como un material de primera. En los Estados Unidos, alrededor del 98% del

ácido adípico se elabora a partir del ciclohexano, por otra parte en Europa, la proporción es del 85% aproximadamente.

Existen básicamente dos planteamientos para la oxidación del ciclohexano con práctica comercial dominante. La primera la cual fue iniciada por Du Pont en los años 1940's empleo un catalizador para la oxidación de cobalto soluble a temperaturas, y presiones moderadas. Un gran número de productores del ácido adípico continúan en operación. En la mitad de los años 1960, los compuestos de boro en la ausencia de cobalto se introdujeron como una forma más de mejorar la selectividad del ciclohexanol, así como la producción total de KA. En suma para estos dos procesos básicos, para oxidación del aire del ciclohexano ha sido una aplicación comercial que involucra la maximización de la formación del ciclohexilhidroperóxido en el paso de la oxidación subsecuente con la descomposición controlada de KA.

#### Oxidación catalizada por cobalto

La oxidación con aire catalizado por cobalto del ciclohexano es el proceso convencional más utilizado no solo para la fabricación del ácido adípico sino también para un buen número de producción del caprolactam. Prácticas típicamente comerciales involucran el uso de aire no diluido a 150-160°C de catalizador de 0.3-3 ppm.

La conversión del ciclohexano usualmente contiene de 4-6% en mol y varias etapas de oxidación se emplean para minimizar la sobreoxidación de KA de 75 a 80% en mol, con una proporción de K:A de aproximadamente 2:1. La oxidación se puede llevar a cabo en series de reactores con aspersion, ó en un contactor en columna multietapas.

Puesto que la conversión del ciclohexano al pasar a través de los reactores es muy lenta, se deben extraer por destilación cantidades substanciales de ciclohexano del efluente que oxida para recircularlo a la alimentación del reactor. Se han empleado un número de diferentes esquemas para la concentración de energía. Algunos procesadores ponen en contacto los productos de reacción con sosa cáustica tanto antes como después de la remoción del ciclohexano y puede ser aún destilado para extraer los finales ligeros y las impurezas de alto punto de ebullición, o este se puede enviar directamente a la etapa de oxidación del ácido nítrico. En la figura 1 del anexo I se representa en forma esquemática el proceso de oxidación del ciclohexano.

## Oxidación con borato estimulado o promovido

El uso del ácido bórico o su anhídrido para mejorar la producción del alcohol en la oxidación de hidrocarburos con oxígeno molecular, por muchos años ha sido bien conocido. El ácido bórico sirve para unir el ciclohexanol como un borato, probablemente por la formación de un peroxiborato intermediador por la reacción del  $\text{HBO}_2$  con ciclohexilhidroperóxido, el cual subsecuentemente se descompone a éster. Los ésteres de borato son estables en forma termal y altamente resistentes a una posterior oxidación, con lo cual el ciclohexanol se protege de la degradación.

El proceso para la oxidación del ciclohexano en la presencia de ácido bórico para dar la mezcla de KA especialmente rica, rica en ciclohexanol es descrita por Halcon/Scientific Esign, Institute Francais du Petrole y Stamicarbon a mediados de los años 60. El proceso Halcon logró su predominio en los años 70/s con ocho plantas de la capacidad de diseño total de 700,000 a 750,000 t de aceite de KA por año.

Una de las versiones del proceso Halcon, la oxidación es llevada a cabo en cuatro reactores con aspersión a temperaturas de 166 a 168°C y presiones de operación de aproximadamente 1 MPa (10 atm). El ácido metabórico se introduce en el primer reactor con escurrimiento o lechado en ciclohexano para dar una razón molar de 1.5:1-- de boro: ciclohexano. La alimentación del aire se introduce en cada uno de los oxidadores una razón molar total de aire a ciclohexano de 0.09. Los vapores del gas inerte y ciclohexano caliente de la corriente de abajo del absorbedor-vaporizador se alimentan también a cada oxidizador para extraer el agua de la reacción, un aspecto crítico del sistema de reacción del borato promovido. La concentración de los productos de oxidación en el efluente líquido de los cuatro oxidadores corresponde a una conversión molar de ciclohexano de ligeramente arriba del 3%.

Esta corriente pasa al sistema de vaporizador-absorbedor, el cual proporciona vapores del ciclo hexano que se introduce en los cuatro oxidadores, y posteriormente se hidrolisa para la liberación del ciclohexanol de los ésteres de borato. El ciclohexano remanente se separa de la recirculación, dando una mezcla de KA con una razón de K:A que excede a 10:1 y una selectividad molar, para KA de 87%.

### Proceso con alta concentración del peróxido

Una alternativa para maximizar la selectividad de la oxidación con aire del ciclohexano involucra un proceso de dos etapas, en las que la concentración relativa del ciclohexilhidroperóxido se maximiza en la primera etapa, segunda por la descomposición de los peróxidos bajo condiciones controladas en una etapa subsecuente. En la primera etapa, la oxidación generalmente se lleva a cabo en ausencia de catalizador utilizando un reactor de acero inactivo o recubierto con un material tal como aluminio o vidrio. Al limitar la conversión a menos de 5% la proporción relativa del ciclohexilhidroperóxido en los productos puede ser tan alta como un 40 a 60 %.

Los peróxidos se descomponen a 80-165°C en la presencia de catalizadores derivados de Co, Cr, V, Cu, Ru, o Mo homogéneos o heterogéneos se han reportado selectividades totales tan altas como 84%.

### La hidrogenación del fenol

Con una adecuada selección del catalizador y condiciones de operación, el fenol se puede hidrogenar para producir en forma predominante tanto ciclohexanol o ciclohexanona. Para la producción de ácido adípico, se prefiere generalmente el alcohol, puesto que la ciclohexanona es el producto deseado para la fabricación del caprolactam. La hidrogenación para el ciclohexanol se lleva a cabo usualmente en la fase líquida en presencia de un catalizador de níquel. Ipatiev reportó en los años 1906 una alta producción de ciclohexanol utilizando un catalizador de óxido de níquel a 10 MPa (100atm) de presión de hidrógeno utilizando una división final de níquel y sílice.

Se proporciona un tiempo de residencia del reactor suficiente para dar 99% mas de conversión del fenol con el fin de minimizar los requerimientos para el ciclohexanol es en forma típica del 97 al 99% las cantidades pequeñas de las impurezas del hidrocarburo se extraen generalmente por destilación para preparar una adecuada alimentación para la etapa de oxidación del ácido nítrico. Se puede emplear la purificación del intercambiador de Iones para la extracción de cantidades pequeñas del fenol no convertido.

## La oxidación del ciclohexanol y ciclohexanona a través del ácido nítrico.

A excepción de las pequeñas cantidades de ácido adípico hechas como un subproducto en la fabricación del caprolactam, toda la producción comercial de ácido adípico se elabora por medio de la oxidación con ácido nítrico del ciclohexanol o mezcla de KA.

Las condiciones de reacción típicas involucran de 50 a 60 % de  $\text{HNO}_3$  A 60-80°C Y 0.1 A 0.4 mpa (1 A 4 ATM) que contiene un catalizador de cobre y bario a concentraciones de 0.1 a 0.5% de Cu y 0.1 a 0.2% de V. Los resultados de estudios extensivos de laboratorio de la oxidación con  $\text{HNO}_3$  para la KA se han reportado por investigadores de Dutch State Mines. Se han publicado varios documentos del mecanismo.

Cuando se emplea una alimentación de ciclohexanol o KA con una alta pureza se obtienen proporciones de ácido adípico de 1.35 a 1.40 Kg/Kg (92 al 96% del teórico). El subproducto mayor es el ácido glutárico y el ácido succínico, el cual se produce al grado de aproximadamente 6% y 2% respectivamente del ácido adípico sintetizado. Utilizando una alimentación de KA impura para la oxidación con aire del ciclohexano con un refinado de KA, se producen bajas cantidades de ácido adípico e incrementan los ácidos succínico y glutárico.

Debido a que la reacción de oxidación es exotérmica, los sistemas del reactor se deben diseñar para una efectiva extracción de calor. Comúnmente se emplean reactores que son tanques con agitado o lups de recirculación que consisten de una bomba, intercambiador, de calor y un separador de gas líquido. La separación del gas se requiere para la extracción de nitrógeno y óxidos de nitrógeno que se forman en el proceso de oxidación. Los  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$  formados se deben ventear del sistema de reacción. El ácido adípico de los efluentes líquidos del reactor se recupera por cristalización, a 30-70°C y el licor madre se concentra bajo presión reducida para recircularlo hacia el oxidante.

## CAPITULO III

### ANALISIS DE ALTERNATIVAS

Teniendo en cuenta el objetivo que se establecio previamente, se hace una búsqueda de las referencias bibliográficas que se han publicado sobre la obtención de ácido adípico. De este análisis se resume la gran mayoría de las rutas posibles de obtención de este producto de entre las cuales, afines al objetivo, se pueden mencionar:

- 1.- La oxidación directa de ciclohexano.
- 2.- La oxidación de fenol via ciclohexanol y/o ciclohexanona.
- 3.- La carbonilación de butadieno
- 4.- A partir de tetrahidrofurano (derivado de fufural).
- 5.- La oxidación de ciclohexanol y/o ciclohexanona.
- 6.- Por la recuperación como subproducto en la fabricación de caprolactama.

A continuación se presenta un breve análisis de estas alternativas con el objeto de seleccionar aquella que mejor se ajuste al objetivo:

#### 1). Oxidación directa de ciclohexano.

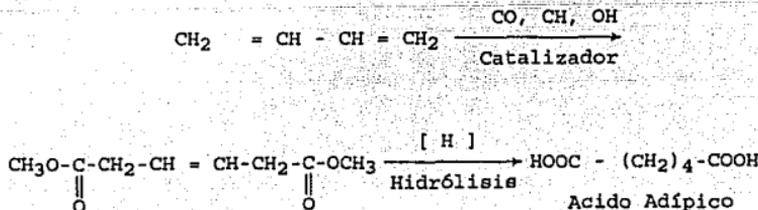
Existen algunos trabajos publicados al respecto, sin embargo, en su mayoría reportan bajos rendimientos hacia el ácido adípico y difícilmente pueden competir con el proceso tradicional de 2 etapas. Las excepciones son los trabajos publicados por John Kollar (US Patent 3,231,608 1966. Ref. 4) y por Kyugo Tanaka (Adipic acid by single stage, Hydrocarbon Processing, 11/1974 Ref.1), siendo este último un trabajo casi idéntico al primero, en los cuales se menciona un procedimiento para obtener ácido adípico por la oxidación directa de ciclohexano con una conversión del ciclohexano entre 80 y 90% y selectividades del orden de 70-80% hacia el ácido adípico. Los rendimientos reportados y el procedimiento empleado hacen de esta una alternativa muy ventajosa y que se adapta muy bien al objetivo propuesto.

## 2) Oxidación de fenol vía ciclohexanol y/o ciclohexanona:

Los bajos rendimientos mostrados por el proceso comercial de 2 etapas se ven afectados principalmente por los bajos rendimientos alcanzados en la primera etapa (oxidación de ciclohexano a ciclohexanona; aceite mixto). Esta alternativa contempla la hidrogenación selectiva de fenol hacia ciclohexanol y/o ciclohexanona: Con catalizador de paladio sobre carbón se produce la cetona y con níquel, el alcohol lo que vendría a eliminar la ineficiente primera etapa (Ref. 11, 12 y 13). Esta ruta es poco recomendable pues actualmente el fenol es más costoso que el benceno (materia prima para el ciclohexano) y sólo se ajusta parcialmente a nuestro objetivo pues habría que complementarla con una 2a. etapa que elimine el uso de nítrico para oxidar el "aceite mixto" o los componentes individuales hacia ácido adípico (El 5% del AAD producido en los Estados Unidos emplea fenol como materia prima en la 1a. etapa y NH<sub>3</sub> en la 2a. para la oxidación de ciclohexanol/ciclohexanona).

## 3) Carbonilación de butadieno.

Existe la posibilidad de fabricar ácido adípico como producto de la carbonilación de butadieno en presencia de metanol sobre catalizador de paladio bajo condiciones suaves, para dar un precursor no saturado del ácido adípico (Ref. 11, pag.110):

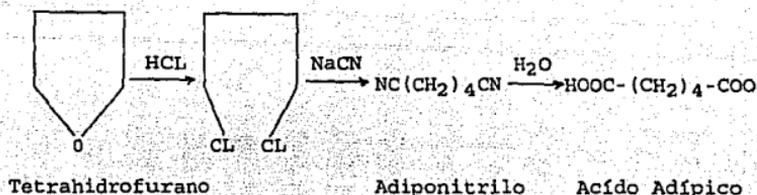


Esta alternativa resulta técnicamente atractiva siendo necesario, en primer término, complementarla con una evaluación de los requerimientos para su implementación a escala industrial. Sin embargo, el hecho de estar considerado

el butadieno dentro de la petroquímica básica, limitan su aplicación.

#### 4) A partir de tetrahydrofurano.

Es posible obtener ácido adípico a partir del tetrahydrofurano, el cual es un derivado del furfural, resultando un proceso poco atractivo aún en el caso de una crisis del petróleo debido al gran desperdicio de cloro y el empleo de cianuro de sodio que es costoso y venenoso (Ref. 11, Pág. 117):



#### 5) Oxidación de ciclohexanol y/o ciclohexanona.

Para obtener ácido adípico por esta ruta se emplea ciclohexanol y/o ciclohexanona como materia prima para producir ácido adípico (Ref. 3). Donde se demuestra que estos compuestos son fácilmente oxidados hacia ácido adípico bajo condiciones de presión y temperatura relativamente suaves (70-80 °C y 2-10 atm). empleando aire en una reacción en fase líquida catalizada por metales de valencia variable (eliminación del uso de  $\text{HNO}_3$ ). Lo anterior implica una continuación del proceso mencionado en la alternativa 2 (2 etapas), o el suministro de ciclohexanol/ciclohexanona. Se ve poco factible debido a que seguirían siendo dos etapas las empleadas para obtener ácido adípico a partir de la oxidación del ciclohexano.

## 6) Recuperación como subproducto.

El ácido adípico se obtiene como un subproducto en la oxidación de ciclohexano en el proceso de fabricación de caprolactama, llegando a constituir hasta un 4% en peso del producto obtenido. Esta alternativa es poco atractiva pues limita la capacidad de obtención del ácido adípico a los volúmenes de fabricación de caprolactama, aunque pudiera considerarse esta alternativa en forma paralela como proyecto de recuperación de subproductos.

De los métodos que se mencionan con anterioridad se deduce que la mejor alternativa para producir ácido adípico la cual se ajusta mejor con el objetivo aquí establecido, es sin duda la oxidación directa del ciclohexano, en un solo paso, siempre y cuando se obtengan los valores de los rendimientos que se reportan (Ref. 1).

Debido a que se desconoce la existencia actual de un proceso industrial para la fabricación del ácido adípico que conste de una sola etapa a pesar de que se reportan valores en los resultados muy atractivos, hace pensar en alguna limitante de este proceso.

Por consiguiente es conveniente evaluar cada una de las etapas del proceso con el objeto de determinar los fundamentos básicos de diseño para escalar una unidad comercial.

Se selecciona la oxidación directa de ciclohexano (una sola etapa) como la mejor alternativa para sustituir (dejar de usar ácido nítrico) ventajosamente el proceso tradicional de 2 etapas empleado en la fabricación de ácido adípico industrialmente.

Adicional a la eliminación del uso de ácido nítrico, los valores de selectividad y conversión reportados para la oxidación directa de ciclohexano superan en mucho a los alcanzados industrialmente en dos etapas. Sin embargo, se considera necesaria su evaluación a escala Laboratorio para decidir su factibilidad técnica.

En base a lo anterior, se considera útil evaluar a nivel Laboratorio la oxidación de ciclohexano partiendo de las condiciones óptimas reportadas (4, 1) para obtener ácido adípico en un solo paso en donde se utiliza aire como agente de oxidación. Es posible que al emplear oxígeno de alta pureza y al variar la presión del máximo fijado, los resultados podrían mejorar sustancialmente, debido a la dependencia de presión del proceso y la existencia de oxígeno para llevar a cabo la oxidación.

Después de un número de experimentos combinando las variables relativas a la etapa de reacción se puede lograr aplicando la técnica Taguchi (Ref. 17) para el diseño de experimentos (anexo II), encontrar las condiciones óptimas para máxima conversión y selectividad.

Como complemento a la etapa de reacción, se deben simular las etapas de separación y recuperación de reactivos a partir de la corriente del reactor (catalizador, ciclohexano remanente y ácido acético usado como solvente) con el fin de recircularlos nuevamente a la reacción y observar la actividad del catalizador. Esto permite encontrar simultáneamente los procedimientos más aplicables al manejo de las diferentes corrientes del proceso (Fig.2 Anexo I).

Aunque los valores de conversión y selectividad encontrados se refieren exclusivamente a la etapa de reacción, estos pueden superar en mucho a los alcanzados en el proceso de 2 etapas durante la operación equivalentes de separación y recuperación del producto y etapas complementarias, resultan mucho más simples en este caso al no tener que manejar el riesgoso y altamente contaminante ácido nítrico.

## CAPITULO IV

### DESARROLLO DEL PROCESO

#### A) DESCRIPCION DEL PROCESO.

A pesar de que hay informacion de la oxidacion del ciclohexano para producir ácido adípico en una sola etapa, desde hace mucho tiempo, toda esta informacion se ve resumida en el trabajo publicado por Kyugo Tanaka (Ref. 1), el cual hace una descripcion del proceso muy amplia.

La información existente de este proceso trata de analizar la diferencia en la reactividad mostrada por el ciclohexano por un lado, y la mostrada por los productos intermedios de la reacción por el otro, asociados a las condiciones de operación bajo las cuales se lleva a cabo la reacción (principalmente la temperatura): La alta temperatura favorece la conversión de ciclohexano hacia productos intermedios de la reacción (150-180 °C; formación de ciclohexanol y/o ciclohexanona), pero representa una condición drástica para convertir los productos intermedios hacia el ácido adípico. Este último aspecto se puede deducir por el hecho de que el ciclohexanol y la ciclohexanona, en particular esta última, son fácilmente oxidados a temperaturas de 70-80 °C con buenos rendimientos en un proceso de 2 etapas. La solución radica en el empleo de un catalizador metálico de valencia variable el cual debe mantenerse en el estado activo con lo cual se altera el mecanismo de la reacción (radicales libres para formación de peróxidos cíclicos) hacia el de una reacción de oxidación catalítica, haciendo posible la oxidación de ciclohexano a bajas temperaturas (menores de 100 °C), temperatura a la cual los productos intermedios son fácilmente oxidables.

El proceso consiste pues, en mantener la oxidación del ciclohexano en un medio o fase líquida utilizando un catalizador y un gas que contenga oxígeno, en presencia de ácido acético como solvente de la reacción. El catalizador consiste en la sal de cobalto del ácido acético (acetato de cobalto), el cual es pasado al estado activo mediante la adición de un promotor (en este caso acetaldehído), con lo cual se ve drásticamente disminuido el período de inducción de la reacción (tiempo en el cual se inicia la oxidación del hidrocarburo). La presión de operación debe ser tal que permita mantener en estado líquido el ciclohexano a la temperatura de reacción, esta última del orden de 90-100 °C. La reacción se deja proseguir durante un tiempo razonable (de 2 a 6 Hrs.), exceptuando el período de inducción empleando un medio de agitación que permita un contacto eficiente entre los reactivos y el catalizador.

Analizando la información que presentan las referencias 1 y 4 cabe mencionar algunas consideraciones sobre la reacción de oxidación del ciclohexano para producir ácido adipico en una sola etapa.

- 1.- La temperatura afecta en forma drástica a la selectividad del ácido adipico. Así, se tiene que para 155 G.C. hay una selectividad del orden de 33% y a 95 G.C. hay 80% aproximadamente.
- 2.- Se requiere de un catalizador que permita oxidar ciclohexano en forma selectiva a bajas temperaturas: El catalizador en cuestión es el cobalto o una sal que lo contenga.
- 3.- El catalizador en cuestión es un catalizador de cobalto (CoIII), el cual debe mantenerse en el estado activo, con lo cual se altera el mecanismo de reacción hacia una oxidación catalítica, siendo posible oxidar el ciclohexano a menores temperaturas
- 4.- El catalizador incrementa la conversión y eficiencia del hidrocarburo cíclico saturado.
- 5.- La expresión deducida por Tanaka para la velocidad de absorción de oxígeno, en función de la concentración de reactivos, indica una fuerte dependencia de la concentración de Co (III):

$$-dO_2/dt = K (RH) \frac{(CoIII)^2}{(CoII)}$$

donde RH = Ciclohexano

- 6.- De acuerdo al mecanismo propuesto para la reacción (Ref. 1), es un proceso catalizado por cobalto en los estados II y III sin embargo, a partir de la reacción neta:



Se deduce que una vez activado el catalizador (III), se forma un ciclo de intercambio  $CoII \longrightarrow CoIII$  y viceversa, permaneciendo el estado III (Co activo).

De lo anterior se concluye que en un proceso continuo solo es necesario llevar el catalizador al estado activo durante el inicio de la reacción (arranque).

- 7.- La reacción se efectúa empleando un solvente (en ausencia no se verifica reacción bajo las condiciones deseadas), el cual comprende un ácido alifático monobásico que contenga solamente átomos de hidrógeno primarios y secundarios y sea estable a la oxidación posterior.

La función del solvente es la de proveer un medio homogéneo donde se verifique la reacción y permita un contacto eficiente entre reactivos y catalizador, además de disolver los productos de reacción.

- 8.- El estado activo del cobalto (estado III) se alcanza después de un tiempo de haber iniciado la reacción, el cual se denomina "período de inducción" y puede ser grandemente disminuído mediante el empleo de un "promotor" o "iniciador".

La función del promotor es la de formar radicales libres más rápidamente de lo que lo haría el hidrocarburo. Actuando como un oxidante para convertir el ión cobaltoso al ión cobáltico.

- 9.- La terminación del período de inducción (inicio de la reacción) es fácilmente observable pues cuando esto ocurre, se presenta una rápida absorción de oxígeno y una alta generación de calor (la oxidación de ciclohexano es una reacción exotérmica, + 270 kcal/mol), o bien mediante el cambio de coloración: rojo púrpura en el estado II y verde oscuro en el estado III (activo).
- 10.- El agente de oxidación puede ser aire o cualquier gas que contenga oxígeno molecular libre.
- 11.- La presión de operación debe ser tal que permita verificar la reacción en fase líquida a las condiciones de temperatura empleadas.

## B) SELECCION DE CONDICIONES OPTIMAS DEL PROCESO.

A pesar de que los resultados obtenidos por Tanaka (Ref. 1) son muy específicos, se considera necesaria una prueba experimental para encontrar las condiciones de operación óptimas que se ajusten al equipo del proceso diseñado para su operación.

Por consiguiente a continuación se plantea el desarrollo de como se puede llevar a cabo en operación batch, una serie de pruebas experimentales con algunas técnicas y métodos descritos en los anexos II, III y IV.

Como resultado del análisis de la información sobre la obtención del ácido adípico en una sola etapa pueden definirse como variables del sistema de reacción:

- a) Tipo de operación.
- b) Tipo de catalizador.
- c) Promotor.
- d) Tipo de solvente.
- e) Agente oxidante.
- f) Concentración de ciclohexano.
- g) Concentración del catalizador.
- h) Concentración del promotor.
- i) Concentración del solvente.
- j) Temperatura.
- k) Presión.
- l) Tiempo de reacción.

Sin embargo, para la serie de pruebas se consideran las siguientes variables las cuales se inician con los valores reportados por K. Tanaka (Ref. 1).

HAc / C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	(K/K)	10
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> / Cat.	10.8	(32 M/M)
AcH / Cat.	4.15	(1 M/M)
Temp. reacción °C	90	
Tiempo reacción Hrs	9.0	
Presión, lb/pg <sup>2</sup>	120.0	

Se emplean tanto el ácido acético (HAc) como solvente, y el acetaldehído (AcH) como promotor en base a su disponibilidad en el mercado, adicional a que son recomendados en este proceso. El catalizador puede ser acetato de cobalto tetrahidratado grado industrial

El reactor empleado para estas pruebas puede ser un reactor tubular el cual debe tener una recirculación continua mediante una bomba y estar equipado con un intercambiador de calor dual (con vapor y agua), con el cual se debe mantener la temperatura de reacción. Así mismo para la reacción de oxidación del ciclohexano en forma continua, se emplea un reactor tubular. Este es un equipo de reacción muy similar a los equipos de reacción para llevar a cabo la oxidación del ciclohexano en los procesos tradicionales empleados para la obtención del ácido adipico (Ref. 20).

Se cargan los reactivos en las relaciones establecidas para luego de cerrar y ajustar la presión, y temperatura a las condiciones de operación, se deja proceder la reacción burbujeando aire al fondo del reactor por medio de un difusor controlando 5% de O<sub>2</sub> máximo en el venteo de gas. Al obtener una muestra del reactor se debe observar la coloración verde oscura indicativa del estado activo del catalizador (CoIII). Se deja proseguir la reacción durante el tiempo especificado para la prueba después del cual se analiza la carga remanente en el reactor para determinar el grado de conversión y selectividad alcanzados.

En las corridas experimentales es casi imposible llegar a los valores de conversión y selectividad que Tanaka reporta (Ref. 1). Esto debido a varios factores que están involucrados, entre los cuales estarían, por ejemplo, el equipo empleado en el proceso y las condiciones de operación que se manejan, como son los valores de los niveles de las variables seleccionados. Sin embargo el diseño de experimentos es muy apropiado y garantiza alcanzar valores en los resultados muy cercanos a los reportados e incluso pueden llegar a ser superiores, esto es, mayores rendimientos para la conversión y la selectividad.

Una baja selectividad alcanzada podría deberse al volumen alto de gases que es necesario manejar para eliminar nitrógeno del aire alimentado. Esto se puede comprobar durante el desarrollo de la prueba, si se detecta un fuerte olor a ciclohexano en el venteo de gases (arrastre).

Adicional a esto, tanto en las muestras obtenidas del reactor después de las dos primeras horas de operación como en la carga al final de la corrida se puede observar separación en dos capas: La superior consistiendo principalmente de ciclohexano, libre de color, y la otra, capa inferior, donde se concentra el catalizador y ácido acético.

Es muy probable que en la primer prueba experimental no se alcancen los resultados deseados, por lo que es conveniente desarrollar un plan de experimentos modificando los valores de las variables seleccionadas con el objeto de encontrar las mejores condiciones para una máxima conversión y selectividad, tomando en consideración que la presión y en particular la presión parcial de oxígeno, es la variable que mayor efecto presenta sobre la conversión de ciclohexano.

Como complemento a las pruebas de reacción, se deben efectuar pruebas de cristalización y purificación del producto en los cuales se deben obtener mediante procedimientos simples de evaporación, enfriamiento y lavado, ácido adípico con alta pureza.

Con el objeto de definir las condiciones óptimas para maximizar conversión y selectividad se diseña un plan de experimentos, aplicando la técnica Taguchi cuyo procedimiento se ilustra en el anexo III.

Después de efectuar las corridas involucradas en el diseño experimental, aplicando los procedimientos descritos en el anexo III y utilizando el equipo de reacción (figura 4, anexo I), se seleccionan las mejores condiciones de operación que serán las del experimento de óptima conversión y selectividad, el cual debe cumplir con el objetivo fijado en el plan experimental.

Otro aspecto muy importante del proceso es el poder recuperar los reactivos como el ciclohexano, ácido acético y catalizador. Por consiguiente se debe evaluar el efecto de las impurezas que se generan durante el período de reacción y así poder establecer todas las etapas que complementan al proceso total (Fig. 2, Anexo-I).

#### Recuperación del ciclohexano.

Es muy importante encontrar las condiciones de operación para la oxidación del ciclohexano a ácido adípico así como también es muy importante el poder definir las etapas de recuperación y purificación que complementan el proceso completo, pues de ello depende el poder evaluar la factibilidad económica del proceso a escala industrial en forma comparativa con el proceso tradicional de 2 etapas.

La recuperación del ciclohexano que no reacciona se evalúa directamente sobre el equipo de reacción tratando de aprovechar las condiciones de operación (presión y temperatura) de la mezcla de reacción (flashes del ciclohexano): Al finalizar la absorción de oxígeno (fin de la reacción) se bloquea la alimentación de gas al reactor (fig.4, anexo I) y se inicia el depresionamiento a través del condensador de venteos y supresor de arrastre. La temperatura del reactor se controla a las condiciones óptimas (100-105°C)

con la bomba de recirculación en marcha hasta que prácticamente se haya evaporado todo el ciclohexano de la mezcla de reacción.

El análisis del condensado recuperado debe presentar una separación en dos capas: La capa superior que consiste en una mezcla de ciclohexano ácido acético y una capa inferior compuesta por ácido acético/agua.

#### Recuperación del catalizador.

Esta es una de las etapas mas complicadas del proceso debido a que se pretende recuperar el catalizador de tal manera que sea reutilizado en la etapa de reaccion.

Para la definición de esta etapa se parte de la corriente líquida obtenida del reactor despés de eliminar el ciclohexano que no reacciona (fig. 2 corriente 2, Anexo I) la cual, además del catalizador, contendrá los ácidos dibásicos, el solvente de la reacción y productos indeseables de la reacción de oxidación.

La muestra de partida precipitará una gran cantidad de cristales al descender la temperatura. Se debe notar además la coloración verde oscura correspondiente al estado activo del cobalto (CoIII).

Tanto en esta etapa como en la etapa de reacción, se deben hacer varios intentos para determinar la concentración de cobalto en el estado III (variable muy importante para el control de la reacción), entre los que destacan la aplicación de la ley de Lambert y Beer en espectrofotometría ultravioleta-visible para definir las concentraciones de CoII y CoIII, sin embargo, debido a la inestabilidad de los compuestos de cobalto (III) es difícil lograr una repetibilidad en los resultados ni siquiera durante la determinación de las curvas de calibración para máxima absorción. (Los estandares de CoIII se obtienen a partir de la oxidación de soluciones de CoII con diferentes agentes: aire, acetaldehído, ozono, perhidrol,  $H_2O_2$ , etc.). Esto implica profundizar en la elaboración de un método analítico que sea aplicable, sobre todo, a la evaluación de la concentración de CoIII en el reactor.

El siguiente paso para la recuperación del catalizador, consiste en redisolver los cristales presentes en la solución lo cual se logra calentándola a 80°C aprox. Para luego, en el equipo mostrado en la figura 5, anexo I, simular la operación de un cristalizador a vacío: Se debe cargar el cristalizador con el producto que se obtiene de la corrida después de la eliminación del ciclohexano (fig. 2, corriente 2, Anexo I). Se arranca con el agitador y se debe aplicar vacío hasta alcanzar 22 pulg. de mercurio aproximadamente.

Se aplica calentamiento hasta lograr una ebullición constante de la mezcla alimentada y una masa fluída de cristales en el fondo de recipiente de cristalización, lo cual ocurre después de haber evaporado un 50% de la carga original. Las temperaturas que se deben observar al final de la operación andan alrededor de 70°C y 60°C. Al destilado se le hace un análisis para determinar las concentraciones de ácido acético, agua y  $C_6H_{12}$

El residuo del cristizador se filtra a través de papel filtro empleando vacío para facilitar la operación, el filtrado se recupera y los cristales se lavan con una parte del destilado que se obtiene durante la operación del cristizador hasta que se elimina la coloración rojiza debido a la presencia del catalizador en el estado II (esta etapa se desarrolla 24 horas después a la etapa de eliminación de ciclohexano del producto de la reacción, período durante el cual el catalizador pasa del estado III activo al estado II debido a la inestabilidad de aquel). Los cristales que se obtienen (ácido adípico crudo) se recuperan y se guardan para su tratamiento posterior mientras que el licor madre de la primera cristalización denominado aquí LM1 (figura 6, anexo I), y el ácido del lavado (LLA1) se mezclan en el mismo equipo usado para la primera cristalización (fig. 6, anexo I) y se aplica vacío hasta alcanzar 22 pulgadas de vacío aproximadamente. Se inicia calentamiento hasta alcanzar la ebullición de la mezcla y así se mantiene hasta la aparición de cristales en la solución (masa fluída). En este momento se deja el calentamiento y se permite el enfriamiento hasta + 40°C aprox. para luego filtrar. El licor madre se junta con la corriente de lavado ácido empleado también en esta etapa para proseguir con la recuperación de catalizador, mientras que los cristales se almacenan junto con los obtenidos en la primera cristalización.

A partir de la solución concentrada de catalizador (LM2 + LLA2) se efectúa una serie de pruebas para separar el catalizador de los demás componentes presentes con características tales que permitan su recirculación a la etapa de reacción. El procedimiento en cuestión resulta ser una extracción con solventes usando acetato de isopropilo como agente de extracción (fig. 2, corriente 7, Anexo I): se mezcla la corriente que contiene el catalizador con acetato de isopropilo (previo ajuste a +/- 5% de  $H_2O$  en aquella) en una relación 60/40: muestra/solvente con lo cual se obtiene una separación en dos capas que consisten en una inferior donde se concentra todo el catalizador, agua y ácido acético (fig. 2, corriente 8, Anexo I), mientras que en la capa de solvente (extracto) se concentra la mayor parte del ácido acético presente en la corriente original, impurezas orgánicas y ácidos dibásicos (ADA, succínico y glutárico que logran pasar en las corrientes líquidas durante las etapas de cristalización y filtrado (fig. 2, corriente 20, Anexo I).

La capa superior que se obtiene (extracto) se almacena para la posterior recuperación del solvente de extracción, el ácido acético para retornarlo a reacción y/o purificación y la eliminación de impurezas indeseables, mientras que el residuo de la extracción (solución de catalizador en H<sub>2</sub>O y HAC fig. 2, corriente 8, Anexo I) se carga a un evaporador condensador con el objeto, mediante la adición de un exceso de HAC (fig 2, corriente 28, Anexo I), eliminar el contenido de humedad y obtener así una solución de catalizador, en HAC afín a las corrientes de reacción, la cual se retorna al proceso de reacción.

Mediante este procedimiento no se ve ningún inconveniente para recuperar un alto porcentaje de catalizador alimentado inicialmente a la reacción. En la figura 7, anexo I se esquematiza el procedimiento aquí descrito

#### Purificación del ácido adípico.

El ácido adípico crudo que se obtiene después de cristalizar el producto de reacción, filtrar y lavar con HAC para eliminar el catalizador (fig. 2, corriente 29, Anexo I), se repulpa con agua para disolver (en una mínima cantidad del agua fría) los ácidos succínico y glutárico (que se producen por descarbonilación durante la etapa de reacción). Los cuales, a diferencia del AAD, son solubles en este medio. En seguida se filtra la suspensión para luego mediante un lavado con agua desionizada, eliminar el contenido de HAC aún remanente en los cristales de ácido adípico. Los cristales húmedos (fig. 2, corriente 34, Anexo I) se secan a 120°C durante dos hrs. para obtener así un producto con una alta pureza en peso de AAD:

#### Recuperación de HAC:

El ácido acético empleado como solvente de la reacción se encuentra presente casi en el total de las etapas que componen el proceso (fig. 2, corrientes 2, 3, 4, 5, ... , Anexo I), siendo necesario recuperarlo de las diferentes corrientes obtenidas: Cristalización (condensado de vapores); extracción con solvente (capa acuosa y capa orgánica); agua de repulpado; concentrador de recatalizador (condensado de vapores); etc., empleando operaciones alternas dependiendo de la composición de la corriente (figuras 2, 6 y 7, anexo I)

#### Recuperación del solvente de extracción: Acetato de Isopropilo:

El solvente de extracción usado para separar el catalizador de la mayoría de las impurezas generadas durante la reacción se envía a un evaporador donde, mediante la formación de un azeótropo empleando H<sub>2</sub>O es separado del resto de los componentes de mezcla para ser enviado a purificar por

destilación como se muestra en la figura No. 2, corrientes 12, 20, ..., anexo I

#### Eliminación de subproductos.

La selectividad de la reacción de oxidación de ciclohexano hacia ácido adípico se ve afectada principalmente por la formación de productos de la decarbonilación del ácido adípico: ácido succínico y ácido glutárico; productos intermedios de la reacción que no llegan a convertirse hacia el ácido: ciclohexanol y ciclohexanona; productos secundarios a partir de los reactivos alimentados: ciclohexil acetato y productos indeseables de estructura similar al hidrocarburo alimentado.

El total de estos compuestos viene a representar una fracción importante del ciclohexano alimentado: 18% en peso, razón por la cual es necesario profundizar en las alternativas para su manejo tanto desde el punto de vista de su recuperación como productos de utilidad adicional como su disposición final como desechos industriales, sobre todo este último renglón (contaminación ambiental).

En base a la importancia de este punto, se debe profundizar en el análisis de las alternativas posibles como parte adicional.

#### C) OPERACION DEL PROCESO A REGIMEN CONTINUO

Hasta aquí se ha visto como se lleva a cabo la producción de ácido adípico en operación batch.

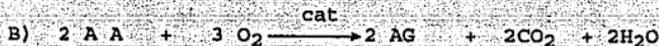
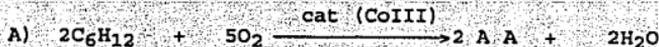
En esta parte del capítulo se plantea la obtención del ácido adípico en operación continua indicando algunas observaciones importantes del proceso.

Para esto, se presenta el diagrama del proceso a régimen continuo en las figuras 8, 9 y 10 del anexo I.

Como ya se ha mencionado el ácido adípico se obtiene mediante la oxidación catalítica del ciclohexano en fase líquida, empleando oxígeno molecular como agente oxidante (pureza mayor a 90%) y ácido acético (HAc) como solvente de la reacción. El catalizador empleado es acetato de cobalto tetrahidratado ( $\text{Co Ac}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), el cual es pasado al estado activo ( $\text{Co III}$ ) mediante la adición de acetoldehído (ACh) como promotor para acortar el período de inducción de la reacción, definiéndose éste como el tiempo en el cual se inicia la oxidación del hidrocarburo.

La reacción se verifica mediante las condiciones de operación óptimas encontradas en la parte B de este capítulo.

Las reacciones principales que se llevan a cabo son las siguientes:



El acetaldehído alimentado a la reacción se combina con el oxígeno (D) en una reacción catalizada por Cobalto (II) para producir HAC y el cobalto activo (III).

El ciclohexano se combina con oxígeno (A) en presencia de CoIII para dar al producto principal ácido adípico (AA)

La selectividad de la reacción se ve fuertemente afectada por la formación de los ácidos dibásicos y succínico (AS) y glutárico (AG) mediante el muy probable mecanismo de decarboxilación de ácido adípico (B y C).

Entre los subproductos formados en la reacción se observan: Ciclohexanol y Ciclohexanona los cuales son productos intermedios de la reacción principal; Ciclohexil Acetato, a partir de la esterificación entre Anol y HAC; ciclohexil Eter y otra serie de impurezas ligeras y pesadas de bajo orden de magnitud.

La reacción se verifica en el R-6: reactor de oxidación de ciclohexano ver fig. 10, anexo I, el cual es un reactor tubular provisto de chaqueta dual H<sub>2</sub>O /vapor para el control de la temperatura de reacción y recirculación forzada con la B-627 para mantener uniforme la mezcla de reacción. Los reactivos son alimentados a la base del reactor sobre la descarga de la B-627 y puestos en contacto mediante un mezclador estático colocado en el fondo de R-6 (ME-I).

El oxígeno es suministrado a partir de una serie de cilindros de alta presión conectados a un cabezal mediante la válvula reguladora VR-2 (fig. 8, anexo I), lo cual nos permite controlar la presión de operación en el reactor.

El nivel de operación del reactor se controla mediante el corte de producto con la V-71 (válvula de operación manual) hacia el flasheador R-7 donde, aprovechando la condición de presión y temperatura, se separa ciclohexano,

ácido acético y agua por flasheo, los cuales se condensan en el CX-1 y son recibidos en el R-8 (fig. 8, anexo I).

Los gases de reacción (oxígeno en exceso, bióxido de carbono y nitrógeno de barrido) salen por el domo de R-6 y pasan a través del CX-2 (condensador-enfriador de gases) enfriado con salmuera para, luego de separar en R-5 el líquido que pudo ser arrastrado, canalizarlos hacia el cabezal de venteos.

El ácido adípico producido queda concentrado en la fracción líquida separada en el R-7 de donde es drenada y almacenada para su tratamiento posterior.

El proceso opera con un barrido continuo de nitrógeno a la parte superior del reactor (ajuste manual con la valvula 27) a un flujo tal que nos permita manejar +0-15% de exceso del oxígeno estequiométrico para oxidar el 80% del ciclohexano alimentado sin exceder los límites fijados para el proceso (5%  $O_2$  máximo en el venteo).

## CAPITULO V

### ANALISIS DE RESULTADOS

De acuerdo con el proceso en cuestión que aquí se describe y que consiste en la oxidación directa del ciclohexano para la obtención del ácido adípico, no se observa que haya una limitante en particular para que este proceso pueda competir ventajosamente con el proceso tradicional de dos etapas. Sin embargo se hacen algunas recomendaciones adicionales para su evaluación final.

Así pues, el proceso en una etapa consiste en la oxidación directa del ciclohexano en fase líquida empleando oxígeno molecular como agente oxidante (pureza mayor a 90%); acetato de cobalto como catalizador de la reacción; ácido acético como solvente y acetaldehído como promotor. Los reactivos son alimentados al reactor (tubular) y puestos a recircular a contracorriente con el oxígeno alimentado. La oxidación de ciclohexano inicia cuando se tiene una concentración suficiente de catalizador en estado activo (Co III), período que se denomina de "inducción", el cual es acortado significativamente por la presencia de acetaldehído. Las condiciones de reacción (presión y temperatura) son mantenidas durante un período de 6-8 hrs, tiempo en el cual la mayor parte del ciclohexano alimentado es convertido selectivamente hacia ácido adípico.

El CO y CO<sub>2</sub> producido durante la reacción (por descarbonilación del AAD principalmente) es venteado a la atmósfera a través de un condensador y supresor de arrastre para recuperar ciclohexano, mientras que la fracción líquida del producto de reacción se envía a un tanque flash, donde se separa el ciclohexano que no reaccionó aprovechando la presión y temperatura a la que se encuentra esta corriente, condensando los vapores para, luego de separar la capa acuosa, retornar a la reacción la capa de ciclohexano.

La fracción líquida del flasheador se alimenta a un sistema de doble cristalización donde se recupera una fracción importante del HAC utilizado y, mediante filtración del producto de los cristalizadores, ácido adípico crudo que contiene además ácido succínico y ácido glutárico (principalmente). El catalizador contenido en el licor madre final se recupera mediante una etapa de extracción utilizando acetato de isopropilo como solvente. El ácido adípico crudo se repulpa con H<sub>2</sub>O para eliminar (disolver) los ácidos

succínico y glutárico, así como el HAC remanente, para después de filtrar y lavar los cristales de ácido adípico, enviarlos a secar y posteriormente a empaque y/o almacenamiento. Las corrientes residuales son enviadas a recuperación o a tratamiento de efluentes según sea el caso.

Las condiciones óptimas encontradas para llevar a cabo la reacción son aquellas obtenidas en el plan de experimentos aplicando la técnica Taguchi.

Distinguiéndose la temperatura y la concentración de catalizador como variable que mayor efecto tienen sobre la selectividad y la presión, en particular la presión parcial de oxígeno, sobre la conversión de ciclohexano.

Aunque los resultados aquí obtenidos se logran en operación batch, no observa alguna limitante para alcanzarlos en operación continua, como se plantea en el desarrollo del proceso.

#### **Puntos posibles de optimización del proceso.**

De las observaciones efectuadas durante el desarrollo del proyecto así como el análisis de información complementaria se detectan como oportunidades para mejorar los rendimientos.:

1).- Efectuar la reacción en forma escalonada empleando dos reactores en serie: En el primer reactor alimentar los reactivos para verificar la inducción del catalizador y convertir parcialmente el ciclohexano (40 - 50% de la conversión total) para luego, en el 2° reactor, continuar la reacción y mediante la adición de anhídrido acético desplazar el equilibrio hacia una mayor conversión de ciclohexano por la eliminación del agua formada en el primer reactor ( $AC_{2O} + H_2O = HAC$ ).

2).- Recuperar los subproductos con posible valor comercias: Ac. succínico, Ac. glutárico; ciclohexil acetato (formulación de mezclas) y ciclohexanol por mencionar algunos.

El principal riesgo que se tiene en este proceso es la posible formación de mezclas explosivas de oxígeno-ciclohexano durante la etapa de reacción, así como los riesgos inherentes al manejo de oxígeno de alta pureza.

En el anexo IV se presentan una serie de métodos y procedimientos que facilitan y alludan el desarrollo experimental, los cuales se complementaran en caso de alguna modificación al proceso descrito.

Aunque existen referencias de haber utilizado reactores laminados de titanio o vidriados durante la ejecución de trabajos experimentales, en base a las propiedades y condiciones de operación empleadas durante el manejo de las diferentes etapas del proceso, se considera suficiente el uso de acero inoxidable tipo 316 como material de construcción de los equipos (incluso bajo la base de obtener ácido adípico grado alimenticio).

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES:

El proceso tradicional para la obtención del ácido adípico consiste en la oxidación del ciclohexano. Esta oxidación se lleva a cabo en dos etapas. La primera etapa consiste en la obtención del aceite mixto denominado aquí KA y consta de ciclohexanol y ciclohexanona. Estos dos productos se obtienen al oxidar el ciclohexano con oxígeno. La segunda oxidación que es la oxidación del aceite mixto KA, se lleva a cabo con ácido nítrico, y así se obtiene el ácido adípico, que es el producto en cuestión.

La alternativa que aquí se plantea para la obtención del ácido adípico consta en la oxidación directa del ciclohexano, esto es, oxidación del ciclohexano en un solo paso o etapa, a diferencia del proceso tradicional, el cual consta de dos etapas. La oxidación del ciclohexano se lleva a cabo en fase líquida con presencia de oxígeno como agente oxidante, acetaldehído como promotor y ácido acético como solvente de la reacción. Este proceso se plantea como mejor alternativa para sustituir al proceso tradicional de dos etapas haciendo énfasis en los siguientes aspectos:

1).- Se plantean algunas pruebas experimentales para lograr definir las condiciones óptimas de operación para máxima conversión y selectividad empleando la técnica Taguchi para el diseño de experimentos (Ref. 17).

2).- Los valores de selectividad y conversión alcanzados durante la etapa de reacción deberán ser iguales o superiores a los obtenidos por Tanaka (Ref. 1) expresados en base al peso de ciclohexano alimentado para que este proceso sea atractivo.

3).- La presión de operación y en particular la presión parcial de oxígeno, se manifiesta como la variable que mayor efecto tiene sobre la conversión de ciclohexano.

4).- La temperatura y la concentración de catalizador se muestran como las variables que mayor efecto presentan sobre la selectividad hacia el ácido adípico: disminuye al incrementarse la temperatura y aumenta a mayores concentraciones de catalizador.

5).- Se propone la evaluación del proceso a escala de laboratorio en operación continua durante varios ciclos de concentración.

6).-Deberán definirse las etapas de manejo de desechos finales (contaminación), así como la evaluación de alternativas de optimización y metodología analítica para determinar concentración de Co III.

## **ANEXO I**

### **FIGURAS DEL PROCESO**

FIG.1 PROCESO PARA LA OXIDACION DEL CICLOHEXANO DE STAMICARBON

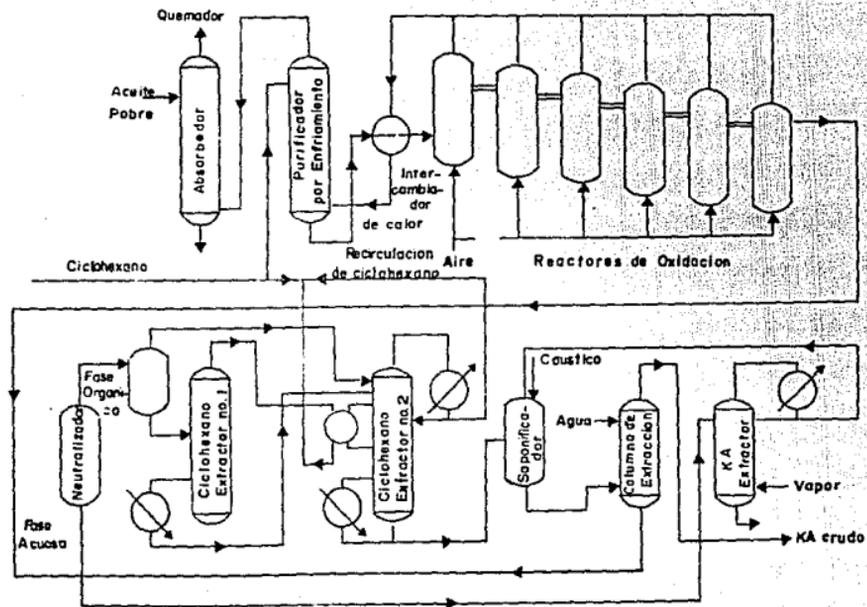


FIG. 2 OBTENCION DE ACIDO ADIPICO EN UN SOLO PASO, DIAGRAMA DE FLUJO, RECUPERACION DE REACTIVOS.

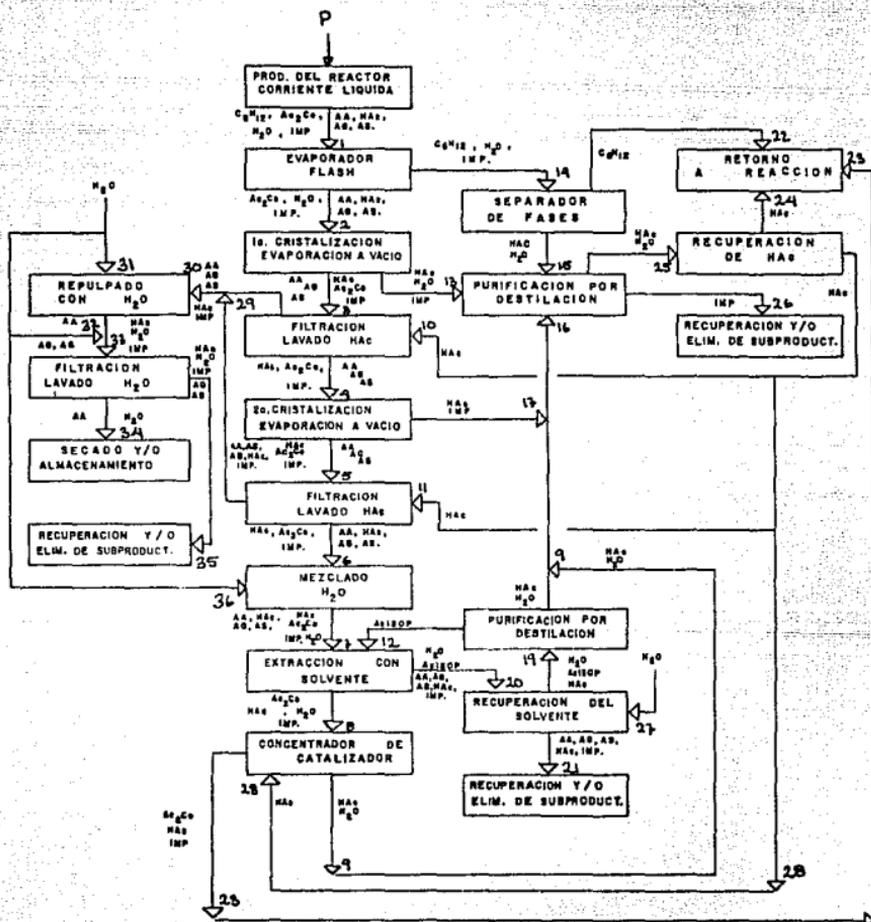


FIG.3 RECUPERACION DEL CICLOHEXANO. BALANCE DE MATERIALES DE LA CORRIDA OPTIMA.

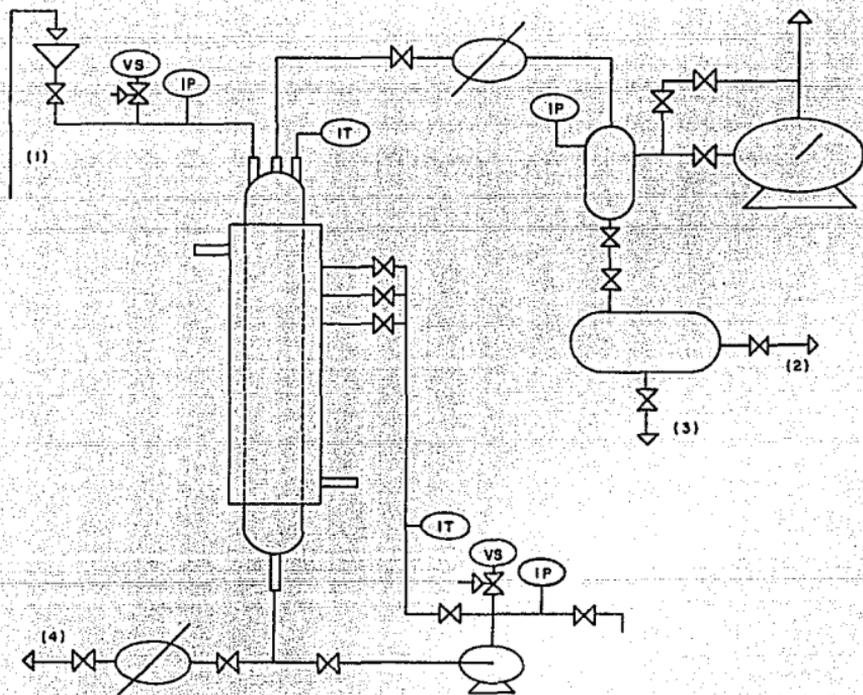


FIG. 4 REACTOR DE OXIDACION PARA ALTA PRESION DE OXIGENO.

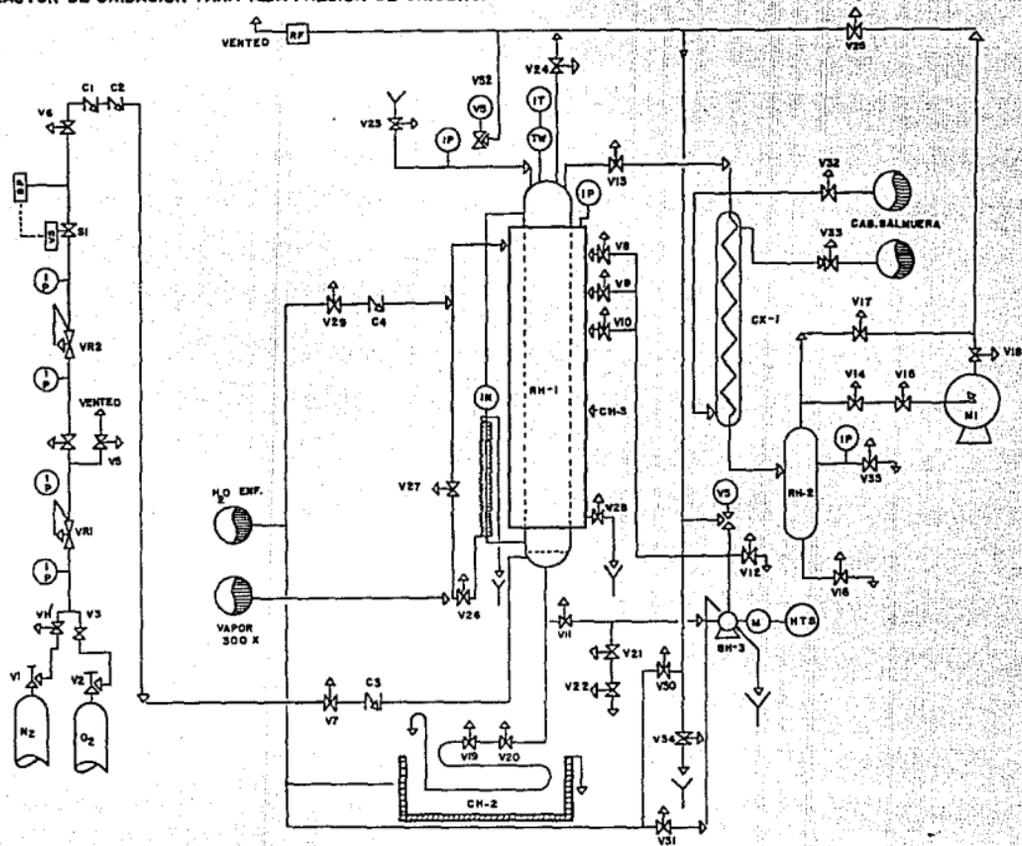


FIG. 4 LISTADO DE PARTES Y EQUIPOS

No DE EQUIPO	DESCRIPCION Y SERVICIO
BX-3	Bomba de recirculación
CX-1	Condensador de venteos
CX-2	Serpentín de enfriamiento de producto de reacción
CX-3	Chaqueta de calentamiento del reactor
M1	Medidor de flujo del gas venteado
RX-1	Reactor de oxidación
RX-2	Supresor de arrastre en línea de venteo
S1	Válvula solenoide para cierre de gas por baja presión
VS1	Válvula de seguridad de la descarga de la bomba de recirculación
VS2	Válvula de seguridad en el domo del reactor
V1	Válvula del cilindro del nitrógeno
V2	Válvula del cilindro del hidrógeno
V3	Válvula de bloqueo de oxígeno
V4	Válvula de bloqueo del nitrógeno
V5	Válvula de purga y depresionamiento del cabezal de gas
V6/V7	Válvula de bloqueo de alimentación de gas al reactor
V8/V9/V10	Válvulas de recirculación al reactor
V11	Válvula de bloqueo de la succión a BX-3
V12	Válvula para toma de muestras
V13	Válvula de bloqueo en línea de venteo
V14/V15	Válvulas de control manual de venteo de gas
V16	Válvulas de purga del supresor de arrastre
V17	Válvula de by-pass para depresionamiento rápido del reactor al cabezal de venteos
V18	Válvula de bloqueo descarga del medidor de gas
V19/V20 reactor	Válvulas de descarga de producto del reactor
V21/V22	Válvulas de purga de agua del lavado del reactor
V23	Válvula de bloqueo para carga de reactivo (operación batch)
V24	Válvula de venteo directo del reactor
V25	Válvula de bloqueo. Venteo de gases medidos
V26	Válvula de bloqueo a serpentín de calentamiento del tubo del indicador de nivel (reflex) del reactor

V27	Válvula de bloqueo del vapor a la chaqueta de calentamiento
V28	Válvula de purga de condensado de la chaqueta del reactor
V29	Válvula de bloqueo de agua de enfriamiento a la chaqueta del reactor
V30	Válvula de bloqueo de agua de enfriamiento al cabezal de descarga de válvulas de seguridad
V31	Válvula de bloqueo de agua a la chaqueta de enfriamiento del sello mecánico de BX-3
V32/V33	Válvula de bloqueo de salmuera de enfriamiento a CX-1
V34	Válvula de bloqueo de la descarga del líquido al cabezal de válvulas de seguridad
V35	Válvula de muestreo de gases

FIG. 5. OBTENCION DE ACIDO ADIPICO EN UN SOLO PASO, CRISTALIZADOR A VACIO.

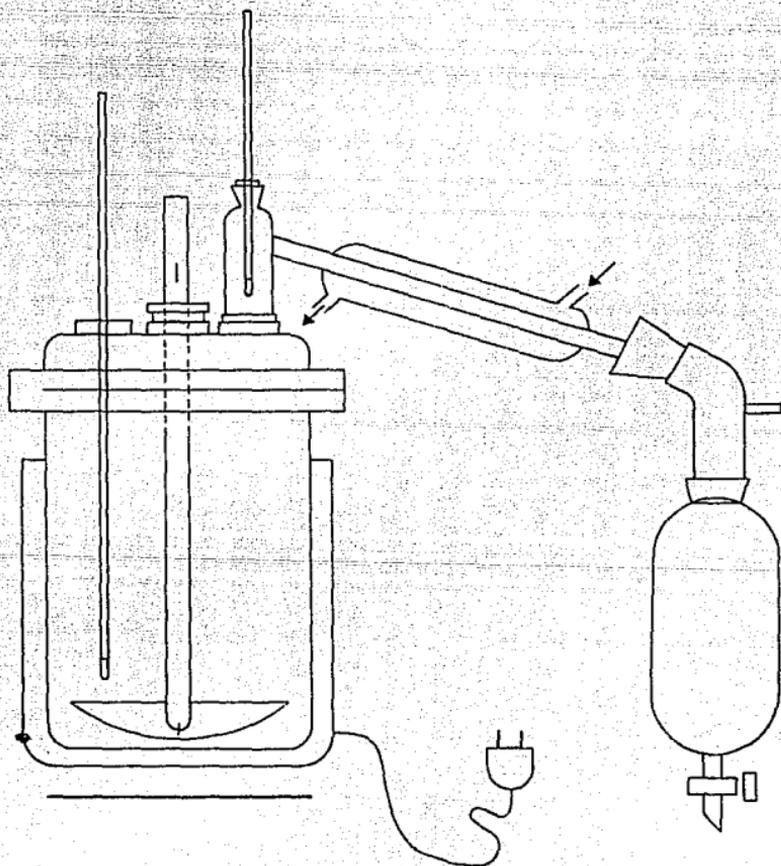
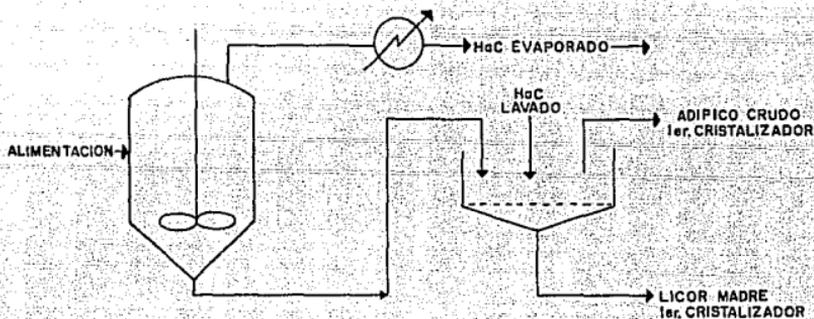


FIG. 6 RECUPERACION DE CATALIZADOR.  
SECUENCIA DE OPERACIONES

1a. CRISTALIZACION



2a. CRISTALIZACION

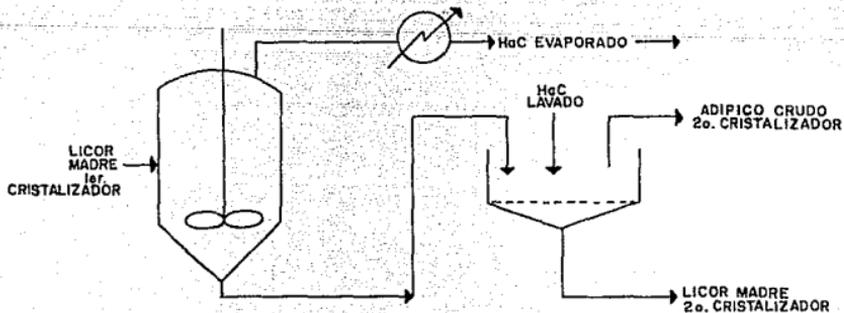
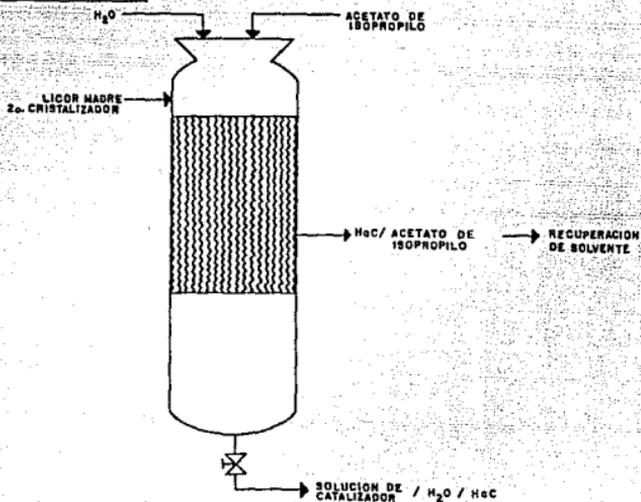


FIG.7 - CONTINUACION -

**EXTRACCION CON SOLVENTE**



**CONCENTRADOR DE CATALIZADOR**

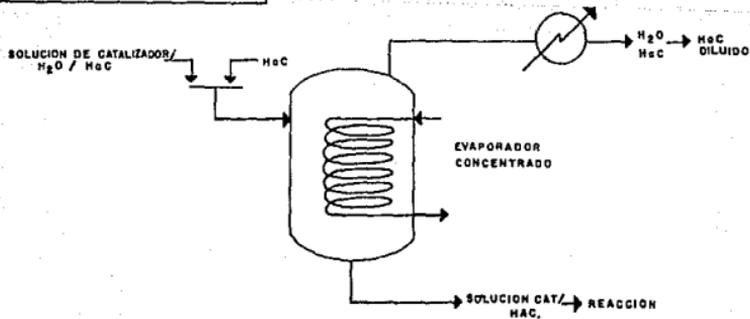


FIG.8 ALMACENAMIENTO Y ALIMENTACION DE GASES ( $N_2, O_2$ )

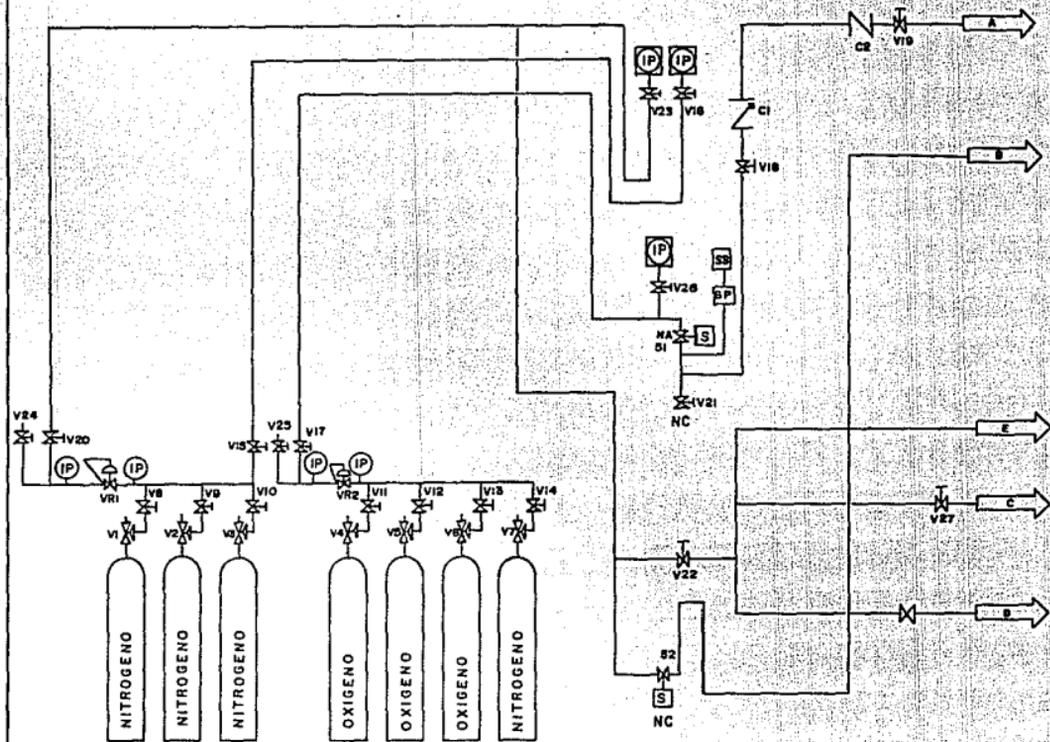


FIG. 8 LISTADO DE PARTES Y EQUIPOS

No DE EQUIPO	DESCRIPCION Y SERVICIO
V1/V2/V3	Válvulas de cilindros de nitrógeno
V4/V5/V6	Válvulas de cilindros de oxígeno
V7	Válvula de cilindro de nitrógeno en cabezal de oxígeno
V8/V9/V10	Válvula de bloqueo de cabezal de nitrógeno
V11/V12/V13	Válvulas de bloqueo de cabezal de oxígeno
V14	Válvula de bloqueo de nitrógeno en cabezal de oxígeno
V15/V16 indicador	Válvulas de bloqueo de nitrógeno a de presión antes de reguladora
V17/V18/V19	Válvulas de bloqueo de alimentación de oxígeno al reactor
V20	Válvula de bloqueo de cabezal de nitrógeno a proceso
V21	Válvula de escape (normalmente cerrada)
V22	Válvula de bloqueo de cabezal de nitrógeno a reactor de oxidación y recibidor de condensado de flasheador
V23	Válvula de bloqueo de cabezal de nitrógeno a indicador de presión después de reguladora de presión
V24	Válvula de purga y depresionamiento de cabezal de nitrógeno
V25	Válvula de purga y depresionamiento de cabezal de oxígeno
V26 de	Válvula de bloqueo de oxígeno a indicador de presión después de la reguladora
V27 de	Válvula de bloqueo de nitrógeno a reactor de oxidación
C1/C2	Válvulas check de cabezal de oxígeno a reactor de oxidación
S1	Válvula solenoide para el cierre de oxígeno
S2 nitrógeno	Válvula solenoide para admisión de nitrógeno
VR1	en domo de reactor de oxidación Válvula reguladora de presión de cabezal de nitrógeno
VR2	Válvula reguladora de presión de cabezal de oxígeno del oxígeno del condensador de vapores

FIG. 9 ALIMENTACION DE REACTIVOS

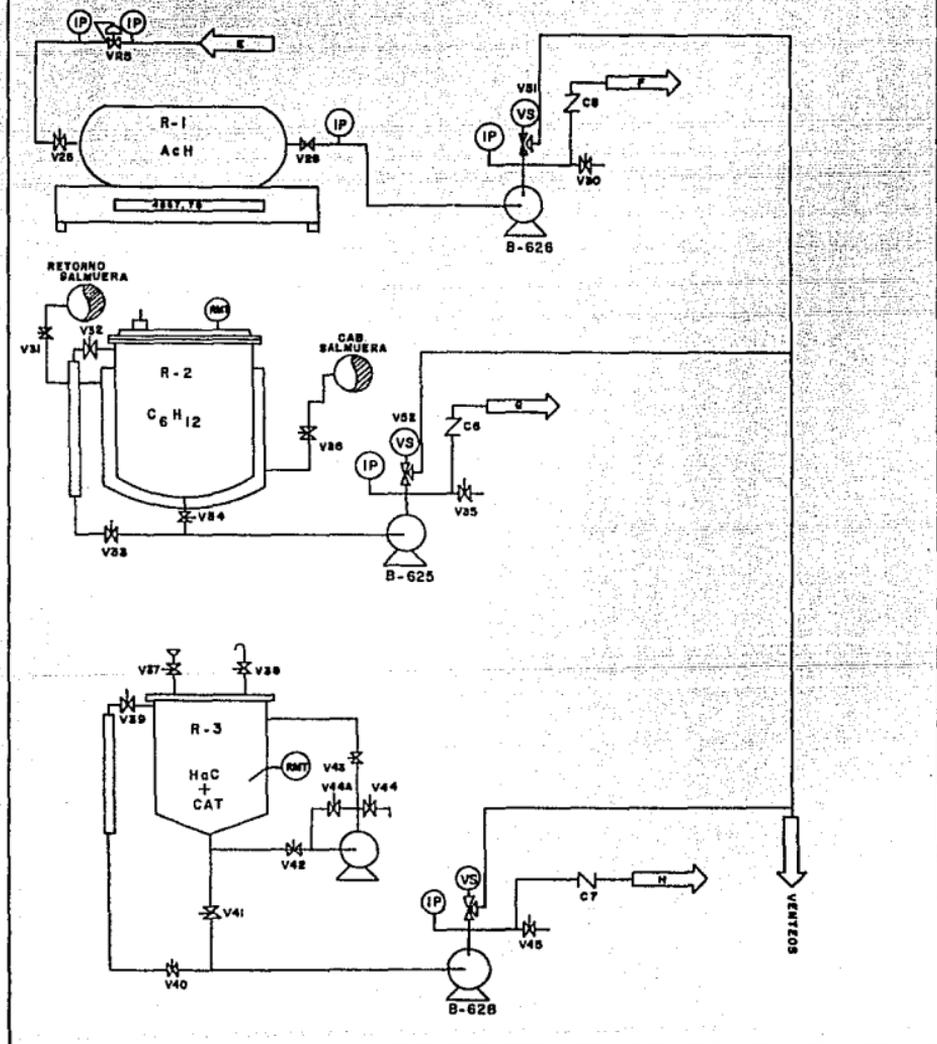


FIG. 9 LISTADO DE PARTES Y EQUIPOS

No DE EQUIPO	DESCRIPCION Y SERVICIO
V28/V29	Válvulas de bloqueo de recipiente de almacenamiento de acetaldehído
V30	Válvula de muestreo de acetaldehído
V31/V36	Válvulas de bloqueo de salmuera a chaqueta de R-2
V32/V33	Válvulas de bloqueo de indicador de nivel de R-2(ciclohexano)
V34	Válvula de bloqueo de fondo de recipiente de ciclohexano
V35	Válvula de muestreo de ciclohexano
V37	Válvula de llenado de recipiente de HAC-catalizador
V38	Válvula de venteo del recipiente de HAC-catalizador
V39/V40	Válvula de bloqueo de indicador de nivel de recipiente de HAC-catalizador, R-3
V41	Válvula de bloqueo de fondo de R-3 a B-628
V42	Válvula de bloqueo de fondo de R-3 a B-629
V43	Válvula de descarga de recirculación de B-629 a R-3
V44	Válvula de muestreo de HAC-catalizador de B-629
V44A	Válvula de recirculación de descarga de B-629
V45	Válvula de muestreo de B-628
VR-5	Válvula reguladora de nitrógeno a recipiente de acetaldehído R-1
R-1	Recipiente de almacenamiento de acetaldehído
R-2	Recipiente de almacenamiento de ciclohexano
R-3	Recipiente de almacenamiento de ácido acético mas catalizador
VS-1	Válvula de seguridad de B-626
(acetaldehído)	
VS-2	Válvula de seguridad de B-625 (ciclohexano)
VS-3	Válvula de seguridad de B-628 (ácido acético
acético	
	mas catalizador)
V5	Válvula check de descarga de B-626
C6	Válvula check de descarga de B-625
C7	Válvula check de descarga de B-628
B-626	Bomba de alimentación de acetaldehído
B-625	Bomba de alimentación de ciclohexano
B-628	Bomba de alimentación de HAC-catalizador
B629	Bomba de recirculación de R-3 (Homogenización)

FIG. 10 REACTOR DE OXIDACION

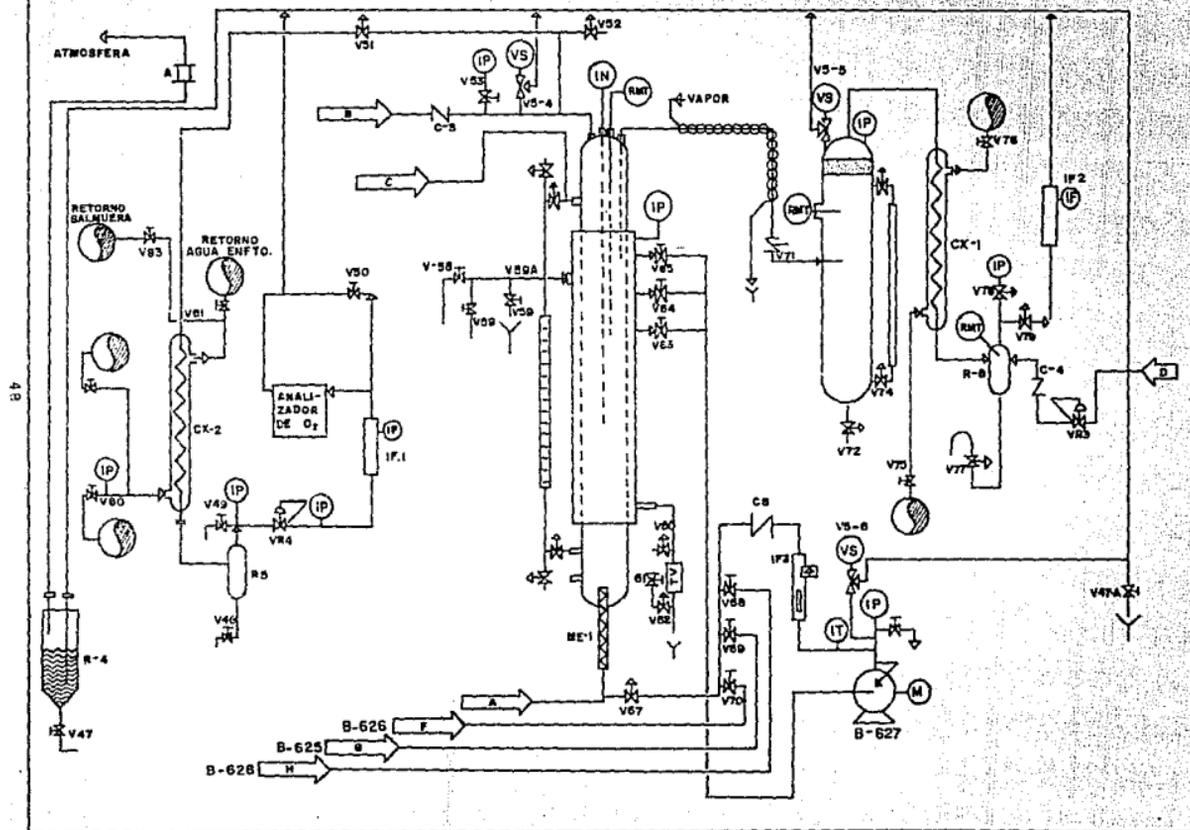


FIG. 10 LISTADO DE PARTES Y EQUIPOS

No. DE EQUIPO	DESCRIPCION Y SERVICIO
V47/V47A	Válvulas de purga de tanque amortiguador
V48	Válvula de purga de R-5
V49	Válvula de muestreo de R-5
V50	Válvula de bloqueo en salida del IF en línea
V51/V52	de venteo de reactor Válvula de bloqueo en línea de venteo del reactor
V53	Válvula de bloqueo del IP en línea de venteo
V54/V55	del reactor Válvulas de bloqueo de tomas de reflujo del reactor
V56/V57	Válvulas de purga del reflujo del reactor
V58	Válvula de bloqueo del agua de enf. a chaqueta del reactor
V59/V59A	Válvula de bloqueo del vapor a la caqueta del reactor/válvula de purga del cabezal de vapor
V60	Válvula de bloqueo de trampa de vapor del reactor
V61	Válvula del by-pass de trampa de vapor del reactor
V62	Válvula de descarga de trampa de vapor del reactor
V63/V64/V65	Válvulas de recirculación del reactor (succión B-627)
V66/V67	Válvula de muestreo de descarga de B-627/válvula de bloqueo de recirculación B-627
V68	Válvula de bloqueo de la alimentación de HAc-cat)
V69	Válvula de bloqueo de la alimentación del ciclohexano
V70	Válvula de bloqueo de alimentación de acetaldehído
V71	Válvula de bloqueo del reactor al flasheador
V72	Válvula de bloqueo del fondo del flasheador
V73/V74	Válvula de bloqueo del reflujo del flasheador

V75/V76	Válvula de bloqueo del agua de enfriamiento al condensador de vapores flash
V77	Válvula de purga del fondo de R-8 (condensado flash)
V78	Válvula de bloqueo de IP de R-8
V79	Válvula de bloqueo de salida de incondensables de R-8
V80/V81	Válvulas de bloqueo de agua de enfriamiento al condensador de venteos del reactor
V82/V83	Válvulas de bloqueo de salmuera al condensador de venteos del reactor
C3	Válvula check de cabezal de nitrógeno a reactor de oxidación
C-4	Válvula check de cabezal de nitrógeno al recipiente del flasheador
C8	Válvula check de descarga de B-627
VR-3	Válvula reguladora del nitrógeno a R-8
VR-4	Reguladora de presión de gases al analizador de O <sub>2</sub>
VS-4	Válvula de seguridad de línea de venteos gases de reacción
VS-5	Válvula de seguridad del R-7
VS-6	Válvula de seguridad de descarga de B-627
R-4	Tanque amortiguador de presión de cabezal de venteos
R-5	Supresor de arrastre de gases de reacción
R-6	Reactor de oxidación
R-7	Flasheador
R-8	Recipiente de condensado del flasheador
B-627	Bomba de recirculación del reactor
IF-1	Indicador de flujo de incondensables de reacción
IF-2	Indicador de flujo de incondensables del flasheador
IF-3	Indicador de flujo de recirculación del reactor
CX-1	Condensador del flasheador
CX-2	Condensador de gases del flasheador
ME-1	Mezclador estático
A	Arrestaflama

## ANEXO II

### METODOLOGIA ANALITICA

#### DETERMINACION DE COBALTO EN REACTORES DE OXIDACION DE CICLOHEXANO

Este método describe un procedimiento para la evaluación del contenido de cobalto en forma indirecta. Mediante la formación de un ión complejo con la sal disódica del EDTA (versenato). Cualquier exceso de EDTA puede titularse con una solución estandar de nitrato de plomo en presencia de naranja de xilenol como indicador. Es aplicable a las siguientes muestras:

- a) Reactores de oxidación.
- b) Alimentación a reactores.
- c) Licor de filtrado.
- d) Licor de lavado ácido
- e) Licor de lavado acuoso.

#### Reactivos

- EDTA disódica, 0.05 m.
- Solución de nitrato de plomo 0.05 m.
- HCl concentrado.
- Naranja de xilenol (0.2% en etanol al 70%)
- Acetato de sodio al 40%.
- Agua destilada.

#### Procedimiento (titular por duplicado)

- 1.- Agregue + 10 ml de muestra (pese con aproximación de 0.00 gr.) en 100 ml. de agua destilada en un matraz de 500 cc.
- 2.- Evapore la muestra hasta + 20 cc y afore con H<sub>2</sub>O nuevamente a aproximadamente el volumen inicial.

- 3.- Adicione 1 ml. de HCl concentrado.
- 4.- Agregue 15 ml. de acetato de sodio al 40%.
- 5.- Adicione 25-30 gotas de indicador naranja de xilenol.
- 6.- Titule con EDTA disódico 0.05 m hasta cambio de color púrpura a rojo amarillento. Adicione de 1.5-2.0 ml. de exceso de EDTA. Registre el volumen total gastado como b ml. de EDTA.
- 7.- Titule el exceso de EDTA disódico con  $\text{pb}(\text{NO}_3)_2$  0.05 m. hasta que el color del líquido cambie a púrpura (consumo v) hacia el final de titulación, titule lentamente mientras agita vigorosamente.
- 8.- Corra un blanco agregando b ml. de EDTA (consumo  $V_0$  ml)

#### CALCULOS

$$\text{ppm Co} = \frac{(V_0 - V) (M) (5.893)}{m} \times 10^4$$

Donde:

- V: ml. de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  consumidos en la muestra.  
 $V_0$ : ml. de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  consumidos en el blanco.  
M: Molaridad de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .  
m: Volumen de muestra.

$$\% \text{ peso } (\text{Ac})_2\text{Co} = \frac{\text{ppm Co} \times 249}{59} \times \frac{1}{1000} \times \frac{100}{1000} \times \frac{1}{\rho}$$

Determinación directa

$$\% (\text{Ac})_2 \text{CO} \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \frac{(V_0 - V) (M) 5.893 (249)}{59 (m)} m = \text{peso de muestra}$$

#### Nota

- En el caso de la muestra d y e, se pesa 50 ml. de muestra y 50 ml. de H<sub>2</sub>O destilada. Continúe el procedimiento.

#### PREPARACION DE SOLUCIONES

##### I) Solución EDTA disodica 0.05 m. (versenato)..

Fórmula : C<sub>10</sub> H<sub>14</sub> N<sub>2</sub> Na<sub>2</sub> O<sub>8</sub> . 2H<sub>2</sub>O  
Peso molecular : 372.24 gr./mol-g.  
Peso equivalente: 186.12 gr.

#### Propiedades

Sólido blanco pulverulento amorfo, inodoro. Muy soluble en agua y alcoholes ligeros.

#### Precauciones

Use lentes al preparar las soluciones.

#### Procedimiento

Para preparar un litro de solución 0.05 molar (M), pese 18.612 gr. de la sal disodica y agregue un litro de agua destilada.

### Estandarización

Pese 1 gr. de  $\text{CaCO}_3$  con exactitud, agregar 1 ml. de HCL conc. y diluir con agua destilada a 1 lt.

Esta solución tiene 1000 ppm de  $\text{CaCO}_3$  equivalente a 0.02 N. tomar 25 ml. de esta solución, agregar 2 ml. de solución Buffer para dureza total, indicador eriocromo negro T y titular hasta el vire azul turquesa.

### CALCULOS

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

DONDE

$N_1$ : Normalidad del  $\text{CaCO}_3$ .  
 $V_1$ : Volúmen de solución de  $\text{CaCO}_3$ .  
 $N_2$ : Normalidad buscada del EDTA.  
 $V_2$ : Volúmen gastado del EDTA.

### II) Solución $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0.05 M

Fórmula :  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .  
Peso molecular : 331.23.  
Peso equivalente: 165.61.

### Propiedades

Cristales blancos; promotores de la combustión en contacto con materia orgánica, venenoso. Soluble en  $\text{H}_2\text{O}$  y alcohol.

### Precauciones

Use lentes de seguridad al preparar soluciones.

### Procedimiento

Para preparar 1 lt. de solución 0.05 M de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , pese exactamente 16.561 gr. de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  y diluya en 1 lt. de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.

## DETERMINACION DE CICLOHEXANO EN EL REACTOR

Este método describe un procedimiento para determinar la concentración de  $C_6H_{12}$  en el reactor de oxidación. Las muestras son obtenidas en recipientes de muestreo adecuados a las condiciones de presión y temperatura de operación. La muestra se diluye en metanol para evitar cristalización de los ácidos y obtener una muestra representativa. Es aplicable también para las siguientes muestras:

- Producto del reactor
- Evaporador flash (alimentación a cristalizadores).

### Reactivos

- MEDH con baja humedad.

### Aparatos

- Cualquier cromatógrafo provisto con detector de ionización de flama y horno termostateado.
- Registrador-integrador.
- Jeringa hamilton de 10 cms. de capacidad.
- Bala muestreadora de 200 cc de capacidad.

### Columna

Megaboro DB-WAX de 30 Mts. de longitud con 1.0 micras de espesor de película (cat. # 1257023, serie 113101, Sw Scientific, Inc.) o equivalente.

### Condiciones

Temp. de columna, programa °C	50-06-125-15-15-200-15-20
Temp. del inyector, °C	280
Temp. del detector, °C	300
Gas de arrastre, $N_2$ cc/min	10
Aire, cc/min	300
Hidrógeno, cc/min	30
Atenuación	1.0
Sensibilidad	10-9
Tamaño de muestra mcls.	1.0

## Procedimiento

### I. Muestreo.

- 1.- Asegúrese que la bala de muestreo se encuentre limpia y seca.
- 2.- Pese la bala y registre el peso: A
- 3.- Adicione 150 cc de metanol y registre el peso: B
- 4.- Tome la muestra y registre el peso total: C
- 5.- Inyecte la muestra bajo las condiciones descritas.

### II. Estandarización

- 1.- Prepare un estandar que contenga 5%, 10% y 20% de ciclohexano en una solución 50-50 HAC-MEOH.
- 2.- Inyecte la muestra y obtenga el cromatograma.

## CALCULOS

$$\text{Factor de respuesta para } C_6H_{12} = \frac{\% \text{ de } C_6H_{12} \text{ en el STD}}{\text{área de pico}} = F$$

$$\% \text{ de } C_6H_{12} = (F \times \text{área de pico}) \left( \frac{C - A}{C - B} \right)$$

DONDE:

- A: Peso de la bala muestreadora.
- B: Peso de la bala mas metanol.
- c: Peso total incluyendo la muestra.

## DETERMINACION DE PUREZA DE $C_6H_{12}$ MATERIA PRIMA

Este método describe los pasos para la determinación de la pureza de ciclohexano alimentado a la reacción.

Este método también es aplicable a las siguientes muestras:

- Capa orgánica condensado flash

### Aparatos

Cualquier cromatógrafo provisto con detector de ionización de flama y horno termostateado; registrador integrador.

- Jeringa Hamilton de 10 mcls de capacidad.

### Columna

Columna megaboro DE-WAX de 30 mts. con 1.0 micras de espesor de película (cat. # 1257023, serie 113101, Sw Scientific, Inc) o equivalente.

### Condiciones

Temp. columna, programa	50-06-125-15-15-200-15-20
Temp. inyector, °C	280
Temp. detector, °C	300
Gas de arrastre, $N_2$ cc/min	10
Aire, cc/min	300
$H_2$ , cc/min	30
Atenuación	1.0
Sensibilidad	10-9
Tamaño de muestra, mcls	0.6

### Procedimiento

- 1.- Inyecte la muestra y obtenga un cromatograma.
- 2.- Aplique el factor de dilución por efecto de  $H_2O$  y HAC
- 3.- Calcule el área proporcional de cada pico.

## DETERMINACION DE ACIDO ACETICO EN EL REACTOR DE OXIDACION DE CICLOHEXANO

El método describe un procedimiento para determinar el contenido del ácido acético en el reactor de oxidación de ciclohexano calculado por diferencia entre la acidez total y la acidez debido a la presencia de ácido adípico, succínico, glutárico y otros ácidos no volátiles, mediante titulación volumétrica ácido-base

### Reactivos

- 1.- Solución de NaOH 1 N
- 2.- Indicador de fenoftaleina
- 3.- NaOH 0.1 N

### Procedimiento

#### I) Acidez total

- 1.- Adicionador 50 cc de solución isopropanol-H<sub>2</sub>O 50:50 y 10 gotas de indicador fenoftaleina en un matraz erlenmeyer de 250 cc, añadir solución diluida de NaOH (0.01 N) hasta el vire del indicador al color rosa característico.
- 2.- Pesar en el matraz 2 gr de muestra con aproximación de 0.00 gr. Mezclar perfectamente.
- 3.- Titular con solución 1 N de NaOH hasta aparición del color rosa del indicador (casi púrpura por efecto de la presencia de Co<sup>++</sup>). La coloración debe persistir 15 seg. Anote los cc gastados en gasto A.

#### II) Acidez no volátil

- 1.- Pese 2 gr de muestra en un matraz erlenmeyer de bola esmerilada y evapore la muestra a sequedad en un baño de vapor (preferentemente en el rotovapor).
- 2.- Agregue 10 cc de H<sub>2</sub>O destilada y vuelva a evaporar a sequedad. Continúe el calentamiento por 10 min. mas.
- 3.- Agragar 50 cc de solución de isopropanol-H<sub>2</sub>O 50:50 al matraz mezcle perfectamente hasta disolver los sólidos. Aplique calentamiento ligero en caso necesario.

4.- Titule con solución de NaOH 0.1 empenado fenoftaleina como indicador (adicione el indicador a la solución isopropanol-H<sub>2</sub>O) neutralice previamente con NaOH diluida). Anote los cc gastados en gasto B

#### CALCULOS

##### I) Acidez total

$$\% \text{ HAC} = \frac{(\text{gasto A}) (N) (6.0)}{\text{peso de muestra}}$$

##### II) Acidez no volátil

$$\% \text{ HAC} = \frac{(\text{gasto B}) (N) (6.0)}{\text{peso de muestra}}$$

##### III)

$$\% \text{ HAC real} = \text{acidez total} - \text{acidez no volátil}$$

## DETERMINACION DE ACIDO ADIPICO, SUCCINICO Y GLUTARICO EN REACTORES DE OXIDACION DE CICLOHEXANO

Este método describe un procedimiento para determinar las concentraciones de ácido adípico, succínico y glutárico en muestras provenientes de los reactores de oxidación de ciclohexano. Los componentes son determinados como metil ésteres. Es aplicable también a las siguientes muestras:

- Evaporación flash
- Cristalizadores
- Licor de filtrado

### Reactivos

- BF<sub>3</sub>-MEOH (14%); trifloruro de boro-metanol
- Metanol de baja humedad

### Aparatos

- Cualquier cromatógrafo provisto con detector de ionización de flama y horno termostateado; registrador integrador
- Jeringa Hamilton de 10 mcls de capacidad
- Recipientes de reacción con sello hermético de 50 cc
- Bala muestreadora (válvulas en los extremos, de acero inoxidable)

### Columna

Columna megaboro DE-WAX de 30 mts. con 1.0 micras de espesor de película (cat. # 1257023, serie 113101. Sw Scientific, inc.) o equivalente.

### Condiciones

Temperatura	50-05-140-15-15-200-15-20
Temp. inyector	280 °C
Temp. detector	300 °C
Gas de arrastre, N <sub>2</sub>	10 cc/Min
Aire	300 cc/Min
Hidrógeno	30 cc/Min
Atenuación	1.0
Sensibilidad	10-9
Tamaño de muestra	1.4 mols

## Procedimiento

### I. Muestreo.

- 1).- Asegurarse que la bala de muestreo este limpia y seca.
- 2).- Pese la bala y registre el peso; A.
- 3).- Adicione 150 cc de metanol debajo contenido de humedad y registre el peso; B.
- 4).- Se conecta la bala al punto de muestreo, descarga de BX-3 y se deja fluir líquido hacia el cilindro de muestreo mediante la válvula de purga hasta sentir un ligero incremento de temperatura (equivalente) a operar rápidamente la válvula 5 ocasiones)
- 5).- Desconecte la bala y registre el peso; C.

### II) Estandarización

- 1.- Prepare una solución estandar que contenga +, - 10% de ácido adípico; 2% de ácido succínico; 2% de ácido glutárico y 30% de ácido acético empleando metanol como solvente.
- 2.- Pese +, - 10 gr. de la solución std. en un recipiente de reacción y adicione 1cc de BF<sub>3</sub>- Metanol (trifluoruro de boro-metanol). Registre el peso con aproximación de 0.001 gr. (D y E).
- 3.- Coloque el recipiente de reacción perfectamente sellado en un baño de 70°C durante una hora para esterificar los ácidos orgánicos.
- 4.- Deje enfriar la muestra a temperatura ambiente y obtenga un cromatograma de acuerdo al método arriba descrito.

### III) Análisis de la muestra

- 1.- Analice la muestra obtenida en 1 siguiendo los pasos 2, 3 y 4 del procedimiento de estandarización.

## CALCULOS

Factor de respuesta para % componente A en el STD  
el componente A =  $\frac{\text{área de pico de A en el STD}}{\text{área de pico de A en el STD}} = F$

$$\% A = \text{Area de pico A} \times F \times \frac{(D + E)}{D} \times \frac{(C - A)}{C - B}$$

### DONDE

- A: Peso de la bala de muestreo
- B: Peso de la bala + metanol
- C: B mas peso de muestra tomada del reactor
- D: Alicuota de la muestra
- E: BF<sub>3</sub>-MEOH adicionado, peso
- F: Factor de respuesta para el pico A en el STD

### ANEXO III

#### DISEÑO DE EXPERIMENTOS TAGUCHI

El objetivo de este diseño es el de encontrar las condiciones óptimas de operación para máxima conversión y selectividad, por lo menos los valores mínimos reportados por Tanaka (Ref. 1) que son de 80% de conversión y 70% de selectividad.

Para ello se realiza un simulacro de experimentos utilizando el método Taguchi (Ref. 17) y se suponen de antemano los resultados obtenidos de conversión y selectividad en cada una de las corridas con la finalidad de visualizar el método.

Arreglando las variables como factores y los niveles como condiciones mínimas y máximas de operación se tiene que:

FACTORES (V) (Variables)	NIVELES (n)	
	(1)	(2)
A: Presión, lb/pg <sup>2</sup>	150	300
B: Temperatura, °C	80	100
C: HAC/C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> , K/K	2	4
D: C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> /Cat., M/M	40	20
E: AcH/Cat., M/M	3	4

Las interacciones (I), que existen son AC y CD.

Estas interacciones indican que existe una variable mas por cada interacción como una causa mas al efecto de la conversión y selectividad.

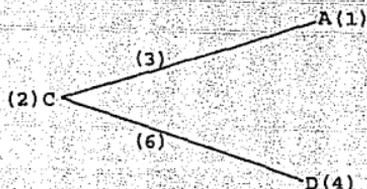
Los grados de libertad son

$$\begin{aligned} X &= (V+I) (n-1) \\ &= (5+2) (2-1) \\ &= 7 \end{aligned}$$

El arreglo ortogonal (AO), es:

requerido =  $L_7(2^7)$   
disponible =  $L_8(2^7)$ , el cual incluye la variable  
dummy.

La gráfica lineal que se requiere es la siguiente:



Si se asignan factores se tiene la siguiente tabla

TABLA I  
ASIGNACION DE FACTORES

1	2	3	4	5	6	7
A	C	AC	D	B	CD	E

Formando la matriz para el arreglo ortogonal e incluyendo los resultados experimentales supuestos, se tiene:

**TABLA II**  
**ARREGLO ORTOGONAL Y RESULTADOS**

No. EXP:	1	2	3	4	5	6	7	RESULTADOS	
								X%	Y%
1	1	1	1	1	1	1	1	20.50	79.13
2	1	1	1	2	2	2	2	45.65	50.31
3	1	2	2	1	1	2	2	72.46	60.37
4	1	2	2	2	2	1	1	55.96	55.10
5	2	1	2	1	2	1	2	59.10	46.00
6	2	1	2	2	1	2	1	75.40	74.10
7	2	2	1	1	2	2	1	76.39	63.40
8	2	2	1	2	1	1	2	80.30	75.80

En donde

Conversión; X  
Selectividad; Y

El objetivo para Y y X son

X=80%  
Y=70%

En la tabla II, se hace cada una de las corridas experimentales con cada condición que exige la matriz para cada corrida y así poder obtener de esta manera los resultados de X y Y. Así por ejemplo para la corrida #3, las variables A, B y D, toman los valores de los niveles mínimos, mientras que las variables C y E, toman los valores de los niveles máximos.

Haciendo el análisis para la selectividad:

Calculando los efectos promedio

$Z_{\min} = \text{SUM } Z_{\min}/n$   
 $Z_{\max} = \text{SUM } Z_{\max}/n$

**TABLA III**  
**EFFECTOS PROMEDIO PARA LA SELECTIVIDAD**

Amín = 61.22  
 Amáx = 64.82  
 Bmín = 72.35  
 Bmáx = 53.70  
 Cmín = 62.38  
 Cmáx = 63.67  
 Dmín = 62.22  
 Dmáx = 63.82  
 Emín = 67.93  
 Emáx = 58.12

Rearreglando estos valores para obtener la tabla de respuesta

**TABLA IV**  
**VALORES DE RESPUESTA PARA SELECTIVIDAD**

	A	B	C	D	E
1 (MIN)	61.22	72.35	62.38	62.22	67.93
2 (MAX)	64.82	53.70	63.67	63.82	58.12

Analizando estos datos se deduce la corrida óptima para selectividad máxima, tomando las variables con sus valores máximos, lo cual da la siguiente combinación de variables.

**A<sub>2</sub>B<sub>1</sub>C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>E<sub>1</sub>**

Esta corrida equivale a las siguientes condiciones de operación

TABLA V  
VALOR DE LAS VARIABLES PARA SELECTIVIDAD

Presión	300 lb/pg <sup>2</sup>
Temperatura	80 °C
HAc/C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	4K/K
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> /Cat.	20 M/M
AcH/Cat.	3 M/M

Haciendo el análisis para la conversión se calculan los efectos promedio

TABLA VI  
EFECTOS PROMEDIO PARA CONVERSION

Amín	= 48.64
Amáx	= 72.79
Bmín	= 62.29
Bmáx	= 59.30
Cmín	= 50.16
Cmáx	= 71.28
Dmín	= 57.11
Dmáx	= 59.28
Emín	= 56.99
Emáx	= 64.38

Arreglando estos valores para la tabla de respuesta

TABLA VII  
VALORES DE RESPUESTA PARA CONVERSION

	A	B	C	D	E
1 (min)	48.64	62.29	50.16	57.11	56.99
2 (max)	72.79	59.30	71.28	64.32	64.38

Analizando estos datos se deduce la corrida óptima para conversión máxima, tomando las variables con sus valores máximos, lo cual da la siguiente combinación de variables:

$$A_2B_1C_2D_1E_2$$

Esta corrida equivale a las siguientes condiciones de operación:

TABLA VIII  
VALOR DE VARIABLES PARA CONVERSION

Presión	300 lb/pg <sup>2</sup>
Temperatura	80 °C
HAc/C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	4 K/K
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> /Cat.	40 M/M
AcH/Cat.	4 M/M

De estas dos opciones, tanto de selectividad como de conversión, se selecciona la mejor en forma experimental, puesto que estas corridas no están incluidas en la matriz del arreglo ortogonal que se propuso al inicio.

## **ANEXO IV**

### **MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS**

En las prácticas que se realizan, por seguridad, se debe estar consciente de los siguientes aspectos:

#### **I.-Equipo de protección necesario que se debe utilizar**

- Caretas de protección facial, lentes de seguridad o goggles
- guantes de hule y guantes de lana
- Media mascarilla con cartuchos para protección respiratoria
- Zapatos de seguridad
- Bata de laboratorio
- Cáscos
- Herramienta contra chispas

#### **II.-Precauciones que se deben tener:**

- Verificar el buen funcionamiento del equipo de protección personal, sobre todo los cartuchos utilizados en la mascarilla
- Evitar la inhalación directa de vapores
- Evitar fuego por contacto de los materiales con puntos calientes
- Evitar derrames de las sustancias
- Verificar la buena ventilación en el área de trabajo
- Evitar incendio por escape de gases
- Lavar con abundante agua cualquier derrame de material

## A) SECCION DE OPERACION BATCH (FIG.4, ANEXO I)

### MUESTREO DEL REACTOR.

#### Precauciones

- Utiliza recipientes de muestreo adecuados: alta presión y alta temperatura y conexiones en acero inoxidable tip. 316.
- Usar conexiones cortas para evitar cristalización y taponamiento

#### Procedimiento.

- Verificar que la bala o recipiente de muestreo se encuentre limpio y seco.
- Parar la bomba de recirculación del reactor.
- Verificar temperatura en sello mecánico de la bomba.
- Conectar el recipiente al punto de muestreo
- Abrir la válvula de llenado del recipiente de muestreo (V12 fig. 4 anexo I)
- Bloquear las válvulas de muestreo y purga.
- Desconectar el cilindro de muestreo
- Una vez depresionado, vaciar la muestra en un frasco o vaso de volumen suficiente, para la toma de alicuotas para el análisis de la muestra. Mantener cerrada la muestra para evitar pérdidas por evaporación.

## PREPARACION DE MEZCLAS DE REACTIVOS

### Reactivos

- Acido acético ; HAC
- Ciclohexano ;  $C_6H_{12}$
- Acetato de cobalto ;  $(AC)_2Co.4H_2O$
- Acetaldehido ; ACH

### Descripción de la operación

Los reactivos son mezclados en proporciones previamente definidas. El HAC es el mayor componente de la mezcla, 70% aproximadamente, mientras que el  $C_6H_{12}$  representa el 25%, el ACH el 3% y el  $(AC)_2Co.4H_2O$  el 2%

### Procedimiento

- Preparar tres recipientes con capacidad de 1 gal, asegurándose que estén bien limpios y secos. Dos de ellos para recibir HAC y otro para  $C_6H_{12}$ .
- Etiquetar adecuadamente cada garrafón, colocar la tapa y pesar cada garrafón en una balanza de rango adecuado.
- Distribuya proporcionalmente el HAC a emplear (previamente calculado) en los recipientes habilitados para ello.
- Pese el acetato de cobalto a emplear (de acuerdo a la prueba por efectuar)
- Disolver el  $(AC)_2Co.4H_2O$  proporcionalmente en los garrafones que contienen el HAC, mediante un agitador magnético adicionándolo poco a poco.
- Mediar el volumen de  $C_6H_{12}$  a utilizar siguiendo las precauciones indicadas en 3.
- Enfriar el recipiente que contiene el  $C_6H_{12}$  a una temperatura de + 5 °C (critaliza a 2 °C) y mantenerlo a esta temperatura.

-Adicionar el volumen medido de ACH (en frío para evitar evaporación) en el recipiente que contiene el  $C_6H_{12}$  frío y manteniendo la mezcla en refrigeración para evitar pérdidas por evaporación o sobrepresionamiento del recipiente.

La preparación de la mezcla HAC-catalizador puede hacerse con anterioridad a su empleo, teniendo cuidado de almacenar adecuadamente los frascos debidamente etiquetados. La solución  $C_6H_{12}$ -ACH debe prepararse en el momento que va a ser utilizada.

#### **INSTALACION DE CILINDROS DE GASES A PRESION EN CABEZAL DE REACTOR**

##### **Descripción:**

Los gases utilizados en el reactor piloto de oxidación ( $O_2$  y  $N_2$ ), son suministrados en cilindros a presión y alimentados al reactor a través de un cabezal general provisto de un sistema de regulación de presión (diagrama anexo I).

##### **Procedimientos**

- Conecte el regulador de presión con una herramienta adecuada.
- Ya colocados los cilindros verifique que estén cerradas las válvulas V1, V2, V3, V4, V5 y V6A. (diagrama anexo I, fig. 4)
- Asegúrese de que el tornillo de ajuste de presión de las reguladores esté sin oprimir (totalmente girado en sentido inverso a las manecillas del reloj).
- Abra la válvula del cilindro de nitrógeno un poco para presionar el sistema entre el cilindro y la reguladora y vuelva a cerrar la válvula V1. Usando espuma verifique no existan fugas (registre la presión a la entrada de la reguladora). Si no existen fugas continúe con el procedimiento, en caso contrario revise las uniones y empaque para eliminar las fugas.
- Abra nuevamente V1 hasta quedar totalmente abierta.
- Abra la válvula V4 completamente.

-Permita el paso de gas ajustando el tornillo de presión de la reguladora hasta tener + 1 Kg/c<sup>2</sup> en la presión de descarga.

-Incremente la presión de descarga en forma gradual

-Cierre la válvula V1 del cilindro y depresione el cabezal mediante la válvula V5. Depresione completamente mediante el tornillo de ajuste de la reguladora, verifique la presión en los manómetros y cierre las válvulas V4 y V5.

## CARGA INICIAL DEL REACTOR

### Descripción:

La carga consiste en una mezcla de reactivos compuesta de 70% de HAC, 25% de C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, 3% de ACH y 2% de (AC)<sub>2</sub>Co.4H<sub>2</sub>O. La carga se verifica por medio del embudo de adición colocado en el domo del reactor

### Procedimiento.

- Presione el cabezal de alimentación de gas con N<sub>2</sub>
- Utilice el By-pass del sistema solenoide-switch de presión para permitir el paso de gas (solenoide normalmente cerrada por baja presión)
- Utilizando el diagrama de equipo (fig.4, anexo I verifique las siguientes válvulas estén cerradas: V6, V7, V8, V9, V10, V11, V12, V13, V14, V15, V16, V17, V18, V19, V20, V21, V22, V26, V27, V28, V29, V31, V32, V33 y V35.
- Verifique que estén abiertas las válvulas: V23, V24, V25, V30 y V34.
- Cargar al reactor primeramente la solución de HAC-catalizador vía embudo de adición de reactivo.
- Cargar la mezcla fría C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> y bloquear rápidamente las válvulas V23 y V24.
- Abrir la válvula V26 = 1/4 de vuelta e iniciar presionamiento de reactor lentamente mediante V7.
- Una vez presionado el reactor a la presión fijada en la reguladora continuar con el procedimiento de arranque.

## OPERACION NORMAL DEL REACTOR

### Descripción:

Una vez activado el catalizador la reacción continúa hasta que se alcanza la condición de equilibrio entre reactivo y producto. El tiempo empleado bajo condiciones estables de presión y temperatura es del orden de + 3.5 a 4.5 hrs.

Un indicativo de que se ha alcanzado el equilibrio es una variación mínima en el contenido de ciclohexano entre dos muestras consecutivas o indirectamente, una variación mínima en el consumo de  $O_2$  ( en el cilindro de oxígeno).

### Procedimiento.

- Aplicar el procedimiento de muestreo para toma de muestras cada hora. Etiquete y almacene adecuadamente las muestras.
- Continúe la operación hasta que no exista consumo de oxígeno o diferencia en el contenido de ciclohexano en el producto.
- Aplique el procedimiento de paro normal.

## PARO NORMAL DEL REACTOR

### Descripción

Una vez concluida la reacción es necesario recuperar el producto para su evaluación, y preparar el equipo para su posterior utilización.

### Procedimiento

- Cierre las válvulas V6 y V7 de bloqueo de gas al reactor.
- Depresione completamente el tornillo de la reguladora VR2 para presión mínima de descarga.
- Cierre el cilindro de oxígeno (V2) y depresione el tornillo de la reguladora VR1 para presión mínima.
- Depresione el cabezal de gas mediante V5.
- Cierre V4 y V5.

- Ajuste agua de enfriamiento a la chaqueta del reactor para tener 60 °C en el seno del reactor.
- Depresione el reactor a + 50 # abriendo la válvula de By-Pass del venteo (V17).
- Pare la bomba bX-3.
- Verifique que el tornillo de ajuste de la reguladora VR2 este totalmente depresionado.
- Abra la válvula del cilindro de nitrógeno, (VI).
- Ajuste VR2 para + 50 # a la descarga.
- Abra V4 y permita el flujo de gas hacia VR3.
- Vacie el reactor mediante las válvulas V19 y V20 utilizando ligera presión de nitrógeno (ajuste VR3 para + 30 #).
- Cierre las válvulas de paso de gas al reactor (V6 y V7), ajuste VR2 para presión cero a la descarga; cierre la válvula del cilindro de nitrógeno y depresione el cabezal de gas.
- Etiquete y almacene correctamente las muestras obtenidas para su posterior evaluación.

#### PRUEBA DE HERMETICIDAD EN EL EQUIPO DE REACCION

##### Descripción

El reactor piloto para ácido adípico opera en un rango de presión y una temperatura de 90-100 °C, por lo cual la verificación preliminar de hermeticidad debe hacerse dentro de estos rangos. Esta prueba se puede realizar cargando el reactor con agua simple y hechando a andar el equipo hasta alcanzar las condiciones de operación a las cuales se lleva a cabo la reacción.

## LIMPIEZA DEL REACTOR

### Descripción

Antes de efectuar una nueva prueba en el reactor es necesario eliminar los residuos de materiales y humedad remanente para evitar errores en los resultados. El ácido adipico y los subproductos formados en la reacción (succínico y glutárico) cristalizan a temperatura ambiente y son poco solubles en agua, no así alcoholes y cetonas.

### Procedimiento

- Bloquear succión y descarga de la BX-3 (V11 y V8).
- Abrir la válvula de venteo directo del reactor (V24).
- Cargar DMC por domo (embudo de adición de reactivos V23).
- Cerrar V23 y V25.
- Abrir V28 y meter vapor a la chaqueta de calentamiento hasta que la temperatura indique 60 °C.
- Abrir la succión y descarga de BX-3 (V8 y V11).
- Arrancar BX-3 y mantener a recirculación durante + 20 minutos.
- Bloquear el vapor a la chaqueta.
- Abrir H<sub>2</sub>O de enfriamiento, verificar que la presión de agua sea mayor a la presión de la chaqueta.
- Cuando la temperatura sea menor de 30 °C, parar BX-3 y vaciar el reactor por V20/V19/V21 y V22. (abrir V23 para entrada de aire).
- Purgar el condensado por RX-2 por V16.
- Cerrar las válvulas de purga mencionadas en 10 y 11, y abrir el venteo directo del reactor (V24) y el By-pass del venteo (V17).
- Conectar una línea de aire a V21/V22 y sopletear el reactor durante + 30 min.
- Abrir las válvulas V12, V16 y V23 y continuar sopleteando

- Verificar que las siguientes válvulas estén cerradas:

- V27 vapor a la chaqueta.
- V29 H<sub>2</sub>O de enfriamiento.
- V26 trazado de vapor a reflex.
- V28 purga de condensado.
- V32/33 salmuera a CX-1.
- V1/2 válvulas de los cilindros de gas.
- V6A válvula de bloqueo del cabezal de gas.

#### PRUEBA Y AJUSTE DE PRESION EN VALVULA REGULADORA DE PRESION EN EL REACTOR

##### Descripción

La presión de operación del reactor es mantenida mediante la alimentación de gas (O<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>) a través de un sistema de doble regulación (diagrama anexo). La primera reguladora (VR1 o VR2 según sea el caso), nos permite controlar la presión de operación, lo suficiente para una operación adecuada

##### Procedimiento.

- Verifique que estén cerradas las válvulas V1, V2, V3, V4, V5, V6, V6A y que los tornillos de ajuste de las reguladoras VR1, VR2 y no ejerzan presión alguna.
- Abra la válvula V1 (cilindro de nitrógeno) y registre la presión a la entrada de VR2 (reguladora del cilindro de N<sub>2</sub>).
- Abra las válvulas V4 y V6.
- Accione el tornillo de ajuste de la reguladora VR2 hasta obtener una presión de + 100 # a la descarga.
- Verifique la presión a la entrada de VR2 y registre P en el cabezal.
- Ajuste a presión de descarga de VR3 a 350 # gradualmente y pruebe fugas en uniones a la descarga.
- Anote la tensión del tornillo necesaria para lograr la presión de descarga requerida.
- Proceda a cerrar el cabezal cerrando V1 y abriendo las válvulas V5, V24 y V6, cerrándolas al final de la operación.

- Abra la válvula V1 del cilindro de tal forma que simule un presionamiento rápido del cabezal y observe la operación de VR3.

Cierre V1 y depresione el cabezal.

## ARRANQUE DEL REACTOR

### Descripción

El ácido adípico es obtenido a partir de la oxidación catalítica del ciclohexano, usando oxígeno molecular como agente oxidante y acetato de cobalto como catalizador. La reacción se verifica en fase líquida usando ácido acético como solvente y son mezclados bajo diferentes proporciones hasta determinar las relaciones óptimas para máxima conversión y selectividad.

### Procedimiento

- Aplique los procedimientos de:
  - Preparación de mezclas y reactivos.
  - Verificación del contenido de cilindros.
  - Prueba y ajuste de válvulas reguladoras.
  - Prueba de hermeticidad.
  - Carga inicial de reactivos.
- Abra la válvula de purga de condensado de la chaqueta de vapor e inicie el calentamiento ajustando abertura a V27 hasta + 80 °C.
- Incremente gradualmente la presión con la reguladora VR2.
- Una vez alcanzadas las condiciones arriba marcadas abra las válvulas de succión y descarga de BX-3: V11 y V8.
- Abra la válvula de agua de enfriamiento al sello mecánico de BX-3.
- Arranque la BX-3
- Abra las válvulas V32 y V33 para permitir el flujo de salmuera a CX-1.
- Abra parcialmente la válvula V13 (+ 1/4 de vuelta).
- Ajuste el flujo de venteo de gas a + 0.3 lts./min (verifique el contenido de O<sub>2</sub> en el venteo: no mayor de 3%).
- Mantenga la temperatura de reacción en + 85 °C y la presión en 200 # hasta terminado el periodo de inducción.

- Ajuste la abertura de la purga de condensado (V28) para una presión en la chaqueta menor a la presión del cabezal de H<sub>2</sub>O de enfriamiento.
- El final del periodo de inducción es indicado por la operación audible del check sobre la línea de alimentación de gas y un disparo de temperatura en el reactor.
- En cuanto esto suceda bloquee todo el vapor al reactor y cierre la válvula de admisión de gas V7.
- Detenga la temperatura mediante la adición de agua enfriamiento a la chaqueta. Ajuste para que la temperatura no baja de 85°C y no mayor de 95°C.
- Ajuste la abertura de V7 para permitir un bajo flujo de O<sub>2</sub> hacia el reactor, no toda la demanda de la reguladora (ajuste poco a poco hasta restablecer la presión original).
- Ajuste la presión adecuada en el reactor y continúe la operación normal ajustando vapor o agua de enfriamiento para controlar la temperatura.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

**B) SECCION DE OPERACION CONTINUA**  
**(FIG. 8, 9, 10, ANEXO I)**

**1.- Aplique los siguientes procedimientos:**

- Preparación de mezclas y reactivos.
- Prueba de hermeticidad.
- Limpieza de equipo y preparación inicial.
- Relación de flujos de alimentación

**2.- Verifique disponibilidad de servicios.**

- Vapor.
- H<sub>2</sub>O de enfriamiento.
- Salmuera de enfriamiento.

**3.- Presione el cabezal de oxígeno**

- Verifique que V11, V12, V13, V14, V25, V17, V21, V18 y V19 estén bloqueadas.
- Opere el tornillo de ajuste de VR-2 para mínima presión de descarga
- Abra completamente V-14.
- Abra V7 completamente en forma gradual observando la presión de entrada y salida en VR-2.
- Abra V17 y V-26.
- Ajuste el tornillo de VR-2 para + 50 lbs/plg<sup>2</sup> de presión a la descarga

**4.- Presione el cabezal de N<sub>2</sub>:**

- Verifique que estén cerradas V1, V2, V3, V8, V9, V10, V24, V22 y V27.
- Verifique que esté completamente desajustado el tornillo de VR1 (mínima presión de descarga).
- Abra V15, V20, V23, V16, V8, V9 y V10.
- Abra V1, V2 y V3 en forma gradual y completamente.
- Verifique la presión de entrada y salida en VR1 y la presión indicada antes de S1.
- Ajuste gradualmente la presión de salida de VR-1 (reguladora de nitrógeno).

**5.- Presionamiento del reactor con nitrógeno (vía cabezal de oxígeno).**

- Verificar que estén cerradas las siguientes válvulas: V68, V69, V70, V66, V54, V55, V56, V57, V71, V52, V51, V48, V49, V50, V63, V64, V65 y V47.

- Ajuste el tornillo de la reguladora VR-4 para mínima presión de descarga.
- Abra lentamente la V18.
- Abra lentamente la V19 para permitir el flujo de N<sub>2</sub> al reactor. Observe la presión en el indicador de presión colocado en el domo del reactor.
- Abrir V-67 y V-65. Observar el indicador de presión la descarga de B-627
- Abrir V-51 parcialmente (1/2 vuelta) y observar la presión en el indicador de presión de R-5.
- Operar tornillo de ajuste de la reguladora VR-4 para ajustar presión de descarga.
- Ajustar flujo de gas al analizador de oxígeno (válvula integrada).
- Ajustar flujo de venteo total a través de IF-1 operando V-50 (válvula de ajuste del rotámetro totalmente abierta), controlando simultáneamente la presión de VR-4 a la descarga en un valor constante.
- Continúe el barrido hasta que % de O<sub>2</sub> en analizador sea 0-5% en volúmen. Verifique contra un análisis cromatográfico (anexo II) muestreando en V-49.

## 6.- Carga inicial del reactor.

### 6.1 Carga inicial de sol. Catalizador/ácido acético.

- Verifique que el R-3 (tanque de alimentación de HAC/cat esté recirculando.
- Verifique estén abiertas: V-39, V-40 y V-38
- Verifique estén cerradas: V-37 y V-45.
- Abra la válvula de purga V45 y arranque la B-628 hasta obtener líquido en la descarga (recibiéndolo en un recipiente adecuado). Continúe la operación ligeramente superior a la presión del reactor (+ 10 lbs/plg<sup>2</sup> mayor).
- Abra la V-68 y continúe el bombeo hasta el nivel final de R-3 deseado.
- Hacia el final del bombeo ajuste la presión del reactor a + 100lbs operando la VR-2 (cabezal de oxígeno) hasta este momento en línea con el cilindro de nitrógeno.
- Ajuste el flujo de B-628 para el flujo normal de operación calculado.
- Una vez alcanzado el nivel final calculado para R-3 pare la bomba de alimentación de HAC/cat. y cierre la V-68.
- Verifique las condiciones de presión en el reactor (R-6) y el supresor de arrastre (R-8) y descarga de VR-3. Ajuste el flujo al analizador

de O<sub>2</sub> en caso de ser necesario.

#### 6.2 Carga inicial de ciclohexano al reactor.

- Verifique estén cerradas las válvulas V35 y V69, así como la válvula de purga de la B-625.
- Abra las válvulas V32, V33 y V34.
- Verifique el nivel inicial del tanque R-2 y la temperatura del ciclohexano.
- Determine el nivel final de carga
- Abra la válvula de agua de enfriamiento del sello mecánico de la B-627 y arranque la recirculación del reactor.
- Abra la válvula de purga V35 y B-625 hasta obtener líquido
- Cierre la V35 y continúe la operación de la bomba hasta tener una presión en la descarga cercana a la presión del reactor.
- Abra la V69
- Pare la B-625 y cierre la V69.

#### 6.3 Cambio de cabezal de gas de barrido

- Incremente la presión del reactor con flujo de nitrógeno ajustando con la VR-2. Verifique la presión en R-5, descarga de VR-4 y flujo al analizador de oxígeno haciendo ajustes si es necesario.
- Cierre la V-19 y abra la V27 (válvula de ajuste manual de flujo de nitrógeno de barrido) parcialmente para controlar 200 lbs/plg<sup>2</sup> en el reactor y un flujo total de venteo en R-5 equivalente al 10-15% de exceso de O<sub>2</sub> para la operación normal calculada (80% de conversión de ciclohexano alimentado en forma continua, con 3% de O<sub>2</sub> en el analizador de oxígeno a las condiciones de presión y temperatura).
- Cierre la V7 y V14 (cilindro de nitrógeno en cabezal de oxígeno).
- Depresione el cabezal de oxígeno abriendo V26 hasta una presión inferior a la de cilindros de oxígeno
- Abra completamente y en forma gradual las válvulas V4, V5 y V6.
- Abra las válvulas V11, V12 y V13
- Verifique la presión

#### 6.4 Carga inicial de Acetaldehído:

- Verifique la presión y peso del R-1.
- Verifique que estén cerradas V30 y V70.
- Abra V28 y V29.
- Ajuste la presión de descarga de VR-5 a 30

- lbs/plg<sup>2</sup> aproximadamente.
  - Abra parcialmente V30 para purgar B-626.
  - Arranque B-626 y continúe el bombeo hasta que la presión de descarga sea cercana a la presión del reactor.
  - Abra la V70 y continúe el bombeo hasta el peso calculado previamente de acuerdo a la carga total de reactor (relación ACH/cat).
  - Una vez terminado el bombeo para la B-626 y cierre la la válvula V70.
- 7.- Ajuste la presión del cabezal de nitrógeno de barrido, ajustando gradualmente el tornillo de la reguladora VR1.
  - 8.- Verifique flujo de gas en el venteo de R-5, presión de descarga de VR-4, flujo de gas al analizador de oxígeno y % de oxígeno en el venteo. Efectúe ajustes si es necesario.
  - 9.- Abra la válvula de purga de condensado de la chaqueta de vapor del reactor e inicie calentamiento ajustando abertura a V61 hasta + 80°C aprox.
  - 10.-Abra las válvulas V82 y V83 para permitir el paso de salmuera al CX-2 (verifique que V80 y V81 estén cerrados y la presión en el cabezal de salmuera).
  - 11.-Ajuste la abertura de la válvula V51
  - 12.-Incremente la presión de descarga de la VR-2 a + 20 lbs/plg<sup>2</sup> arriba de la presión del reactor
  13. Abra parcialmente V19 (+ 1/4 de vuelta) para permitir el paso de oxígeno e incremente gradualmente la presión hasta 250 lbs/plg<sup>2</sup> aprox. en el reactor, cuidando que % O<sub>2</sub> en analizador menor 3%.
  - 14.-Incremente el flujo total de venteo hasta tener + 2% de oxígeno.
  - 15.-Mantenga la temperatura de reacción en 85°C y la presión adecuada hasta terminado el periodo de inducción del catalizador.
  - 16.-Ajuste la abertura de V61 (By-Pass de la trompa de vapor a la chaqueta) para tener una presión menor en la chaqueta del reactor interior a la presión del cabezal de H<sub>2</sub>O de enfriamiento.
  - 17.-El final del periodo de inducción es indicado por la operación audible del chock sobre la línea de alimentación de oxígeno y un disparo de temperatura en el reactor (inicio de la oxidación del ciclohexano).
  - 18.-En cuanto esto suceda bloquee todo el vapor al reactor y

cierre la válvula de alimentación de oxígeno rápidamente (V18).

- 19.- Controle la temperatura de reacción mediante adición de H<sub>2</sub>O a la chaqueta del reactor. Ajuste la abertura de V58 para una temperatura de 85°C aprox.
- 20.- Ajuste la abertura de V18 para permitir un bajo flujo de oxígeno hacia el reactor
- 21.- Ajuste VR-2 para tener la presión adecuada y controlar la temperatura del reactor (90°C)

#### PROCEDIMIENTO DE OPERACION NORMAL

- 1.- Una vez terminado el periodo de inducción del catalizador, las condiciones de presión y temperatura son controladas durante el periodo fijado como tiempo de residencia para el proceso (de 6 a 7 hrs. en condiciones estables). Durante este tiempo deben tomarse condiciones de operación en espacios regulares de tiempo
- 2.- Una vez que ha concluido la oxidación del ciclohexano cargado para el arranque del reactor (disminución casi total del consumo de oxígeno observable en la presión del cabezal de cilindros), el siguiente paso es iniciar la alimentación de reactivos; iniciando la alimentación de acetaldehído, luego ciclohexano y finalmente HAC/cat. Obtenga una muestra del reactor y analice antes de continuar (aplique los proc. respectivos).
- 3.- Ajuste la presión al sistema de flasheo:
  - Asegurese que estén cerradas las válvulas V72, V77 y V79.
  - Desajuste completamente el tornillo de VR-3 (para mínima presión de descarga).
  - Abra las válvulas V73, V74 y V78.
  - Ajuste la presión de descarga de VR-3 gradualmente. Observe la presión en el R-8 (recibidor de condensado flash) y en R-7 (flasheador).
  - Ajuste el flujo de nitrógeno de barrido en IF-2 con abertura de V-79.
- 4.- Abra un pequeño flujo de vapor al trazado sobre la línea de corte del reactor al flasheador.

5.- Inicie la alimentación de acetaldehído al flujo previamente establecido:

- Verifique peso inicial.
- Verifique la presión en la succión de B-626 y descarga de VR-5.
- Abra V28 y V29.
- Arranque la B-626 a flujo mínimo hasta que la presión de descarga sea + 20 lbs abajo de la presión del reactor.
- Abra gradualmente la V70 para permitir el flujo de acetaldehído al reactor.
- Ajuste el flujo al valor deseado.
- Verifique el nivel del reactor y ajuste corte operando V71 en caso de ser necesario para mantener el nivel de operación

6.- Inicie la alimentación de ciclohexano

- Verifique estén abiertas las válvulas de salmuera a la chaqueta del reactor V31 y V36 y las válvulas del IN V32 y V33.
- Anote el nivel inicial del tanque R-2 (alimentación de ciclohexano) y la temperatura.
- Ajuste al mínimo la carrera de B-625 e inicie el bombeo.
- Cuando la presión de descarga de B-625 sea cercana a la presión del reactor (+ 20 lbs abajo), abra la V69 para permitir el flujo de ciclohexano al reactor.
- Ajuste el flujo al valor deseado utilizando el tubo de vidrio (previamente aforado) y el tornillo de ajuste de la carrera del diafragma. Al terminar el ajuste del flujo verifique que V34 quede en posición abierta.
- Ajuste el corte de producto de ser necesario para controlar el nivel de operación.
- Verifique condiciones de operación del reactor en este momento.

7.- Inicie alimentación de ácido acético/catalizador

- Ajuste para mínimo flujo la carrera de la B-628.

- Verifique estén abiertas las válvulas V39, V40, V38 y V45.
  - Mantenga recirculando el R-3 con la B-629
  - Arranque la B-628 hasta que la presión de descarga sea ligeramente inferior (+ 20 lbs/plg<sup>2</sup>) a la presión del reactor.
  - Abra la V68 para permitir el flujo de HAC/cat hacia el reactor.
  - Ajuste el flujo de alimentación hasta el valor deseado. Luego de cada ajuste verifique que la V41 quede abierta al terminar de calibrar el flujo.
- 8.- Ajuste el corte de producto para mantener el nivel de operación del reactor.
- 9.- Continúe la operación manteniendo condiciones estables

#### PARO NORMAL DE LA UNIDAD DE OXIDACION DE CICLOHEXANO.

#### Descripción

Una vez que ha concluido la operación es necesario recuperar el producto del reactor para su evaluación, y preparar el equipo para su posterior utilización

#### Procedimiento

- 1.- Pare la B-628 (alimentación de HAC/cat) y cierre la válvula V68.
- 2.- Ajuste la abertura de la válvula de corte V71 para controlar el nivel de operación
- 3.- Pare la B-625 y la B-626 y bloquee las válvulas V69 y V70.
- 4.- Cierre la válvula de corte de producto V71.
- 5.- Cierre las válvulas V19 y V18 de bloqueo de oxígeno al reactor y depresione el tornillo de la reguladora VR-2 para mínima presión de descarga.
- 6.- Depresione el cabezal de oxígeno mediante la válvula V25.
- 7.- Cierre las válvulas V4, V5 y V6 de los cilindros y accione la reguladora para depresionar el tramo de cabezal hasta VR-2.

- 8.- Cierre las válvulas V11, V12 y V13 y ya depresionado el cabezal, la válvula de bloqueo V17. Al disminuir la presión del cabezal abajo de 270 lb/plg<sup>2</sup> la válvula solenoide de oxígeno (SI) cerrará por baja presión del sistema.
- 9.- Verifique el contenido de oxígeno en el venteo y cuando  $\% O_2$  sea cero, bloquee la válvula de alimentación de gas al analizador.
- 10.-Verifique la presión en el reactor
- 11.-Ajuste H<sub>2</sub>O enfriamiento o vapor a la chaqueta para controlar + 90°C en el reactor.
- 12.-Disminuya gradualmente la presión del reactor hasta + 15 lb/plg<sup>2</sup> ajustandola con la abertura de V19.
- 13.-Recupere el condensado separado en el R-5 hasta + 10% de la carga en el reactor. Ajuste la temperatura del reactor a + 100°C hasta completar la cantidad indicada. Abra las válvulas V63 y V64 para recirculación.
- 14.-Cierre el vapor a la chaqueta y abra agua de enfriamiento para tener + 60°C en el reactor.
- 15.-Para la B-627 e inicie el vaciado del equipo via V66 (vva de purga de B-627) aplicando ligera presión de N<sub>2</sub> en el reactor con la VR-1 y V19.
- 16.-Recupere el material en recipientes adecuados y debidamente identificados para su posterior caracterización/recuperación.
- 17.-Aplique el procedimiento para limpieza del reactor.
- 18.-Depresione el cabezal de nitrógeno asegurando que los cilindros queden bloqueados y la Vr-1 ajustada a mínima presión de descarga.
- 19.-Recupere el material de R-5 R-8 y R-7 en recipientes adecuados y debidamente identificados para el tratamiento posterior de las muestras.
- 20.-Desconecte los diferentes aparatos de control y cierre agua de enfriamiento de ciclohexano, así como el vapor a los trazados que ya no lo requieran.
- 21.-Contabilice materiales almacenados en recipientes de alimentación y depresione los cabezales de alimentación vía válvulas de purga.
- 22.- Recupere sobrantes de reactivos de alimentación en recipientes adecuados y debidamente identificados

## ANEXO V

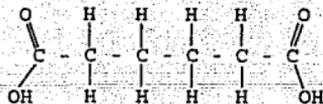
### PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE LOS MATERIALES

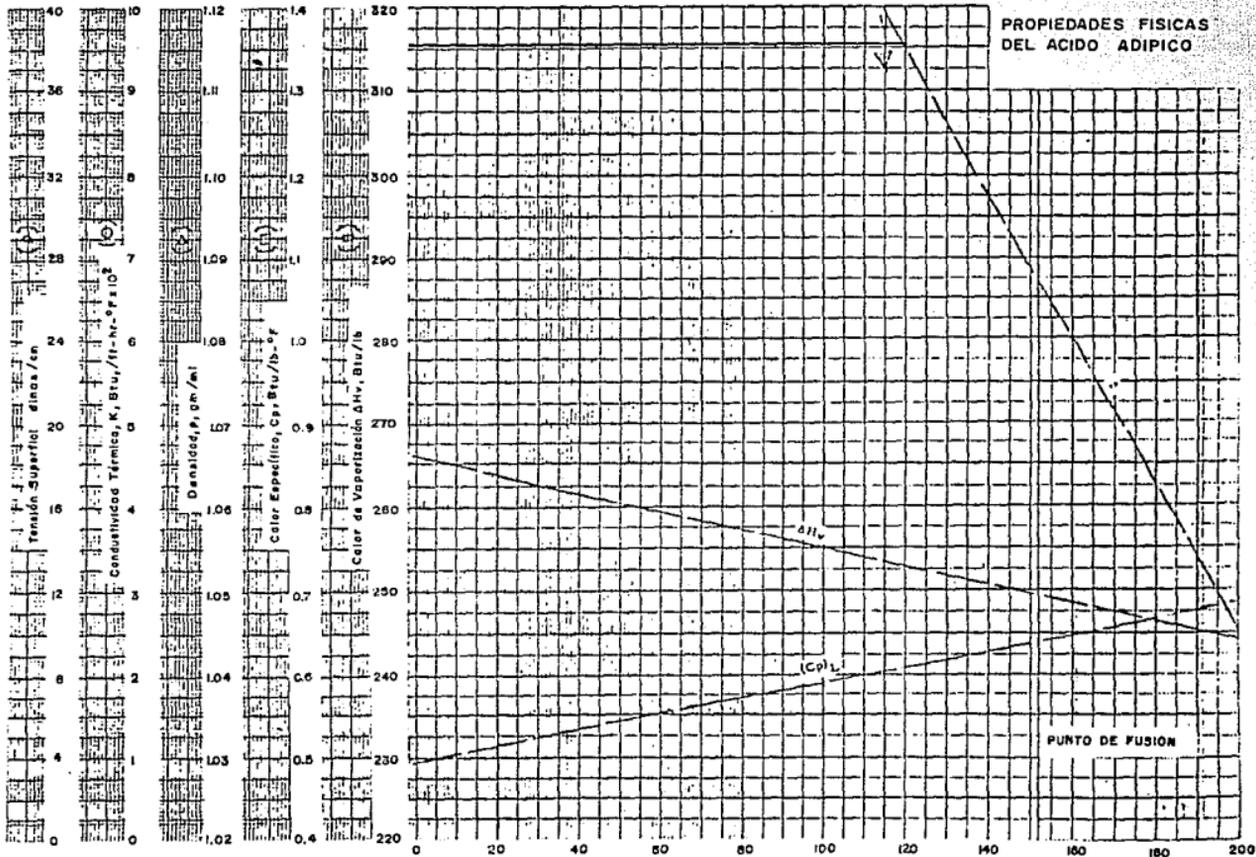
ACIDO ADIPICO (ácido hexanodiólico)

Fórmula molecular :  $C_6H_{10}O_4$

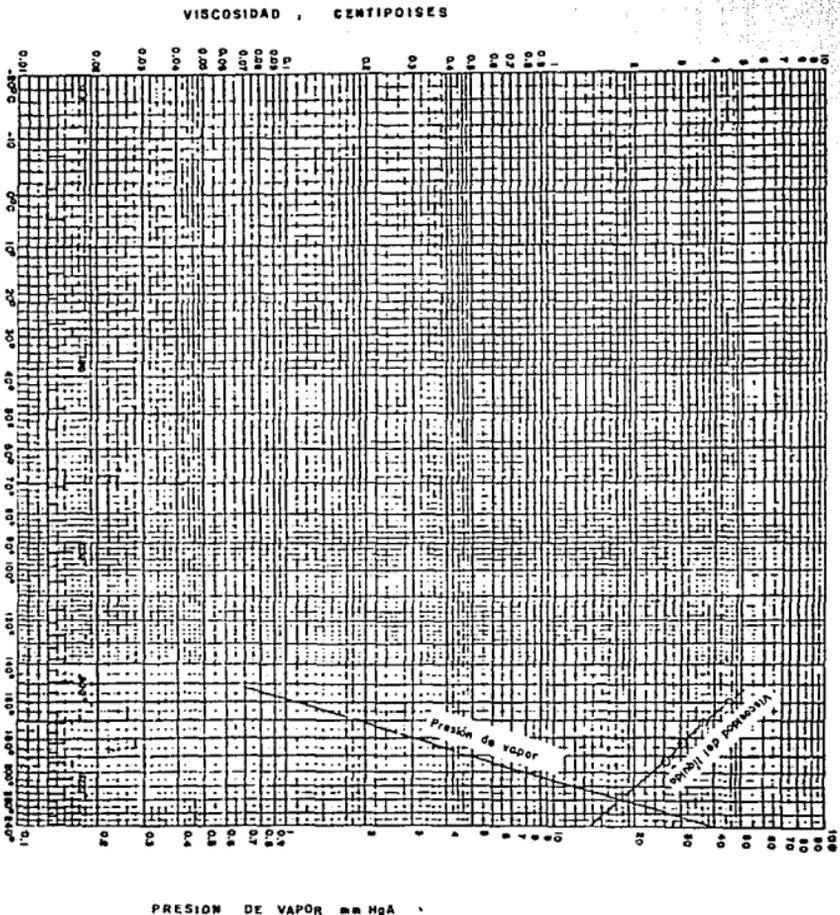
Peso molecular 146.14

Fórmula estructural

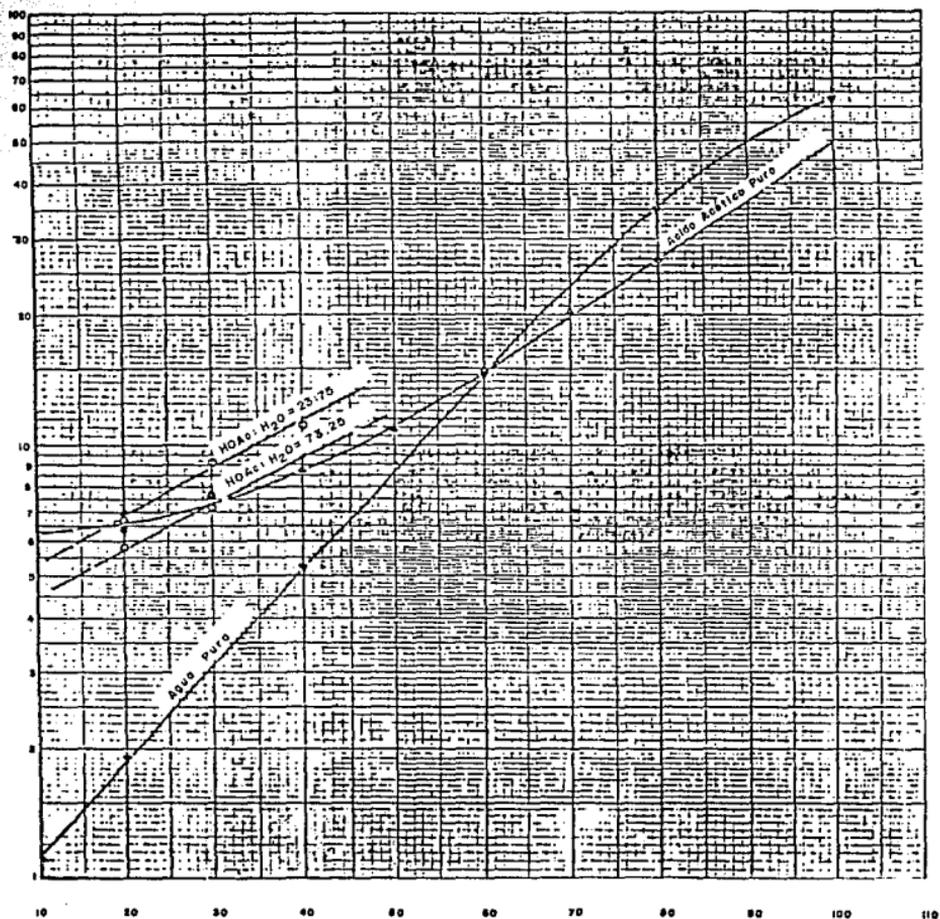




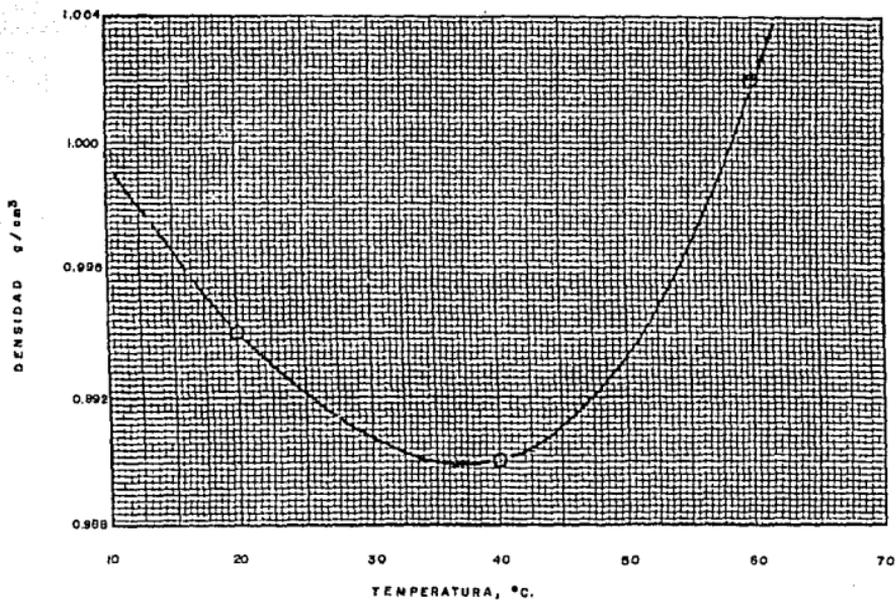
PROPIEDADES FISICAS DEL ACIDO ADIPICO



SOLUBILIDAD DEL ACIDO ADIPICO, EN SOLVENTES AGUA-ACIDO ACETICO



DENSIDAD DEL ACIDO ADIPICO ACUOSO SATURADO

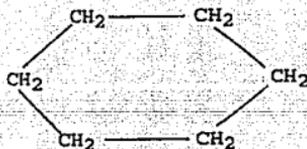


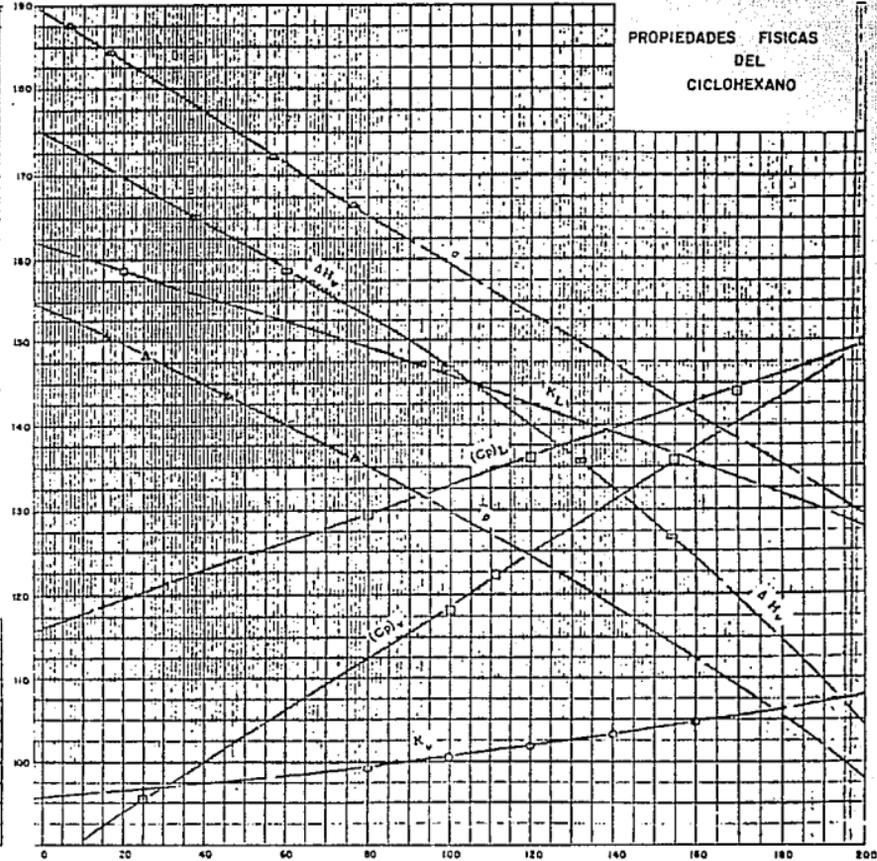
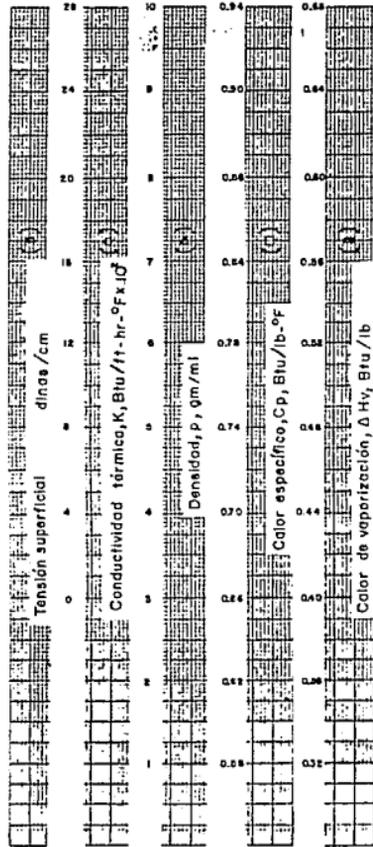
## CICLOHEXANO

Fórmula molecular : C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>

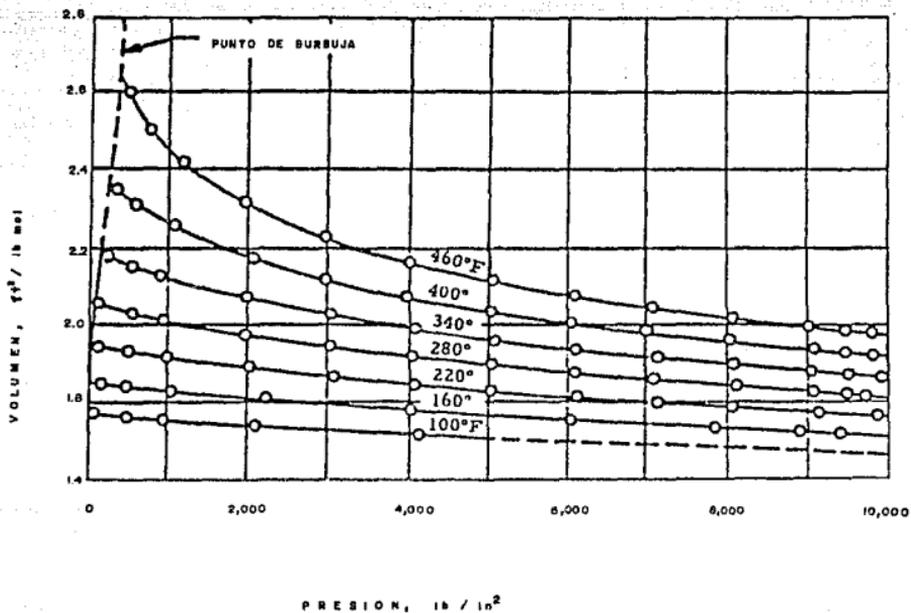
Peso molecular : 84.14

Fórmula estructural

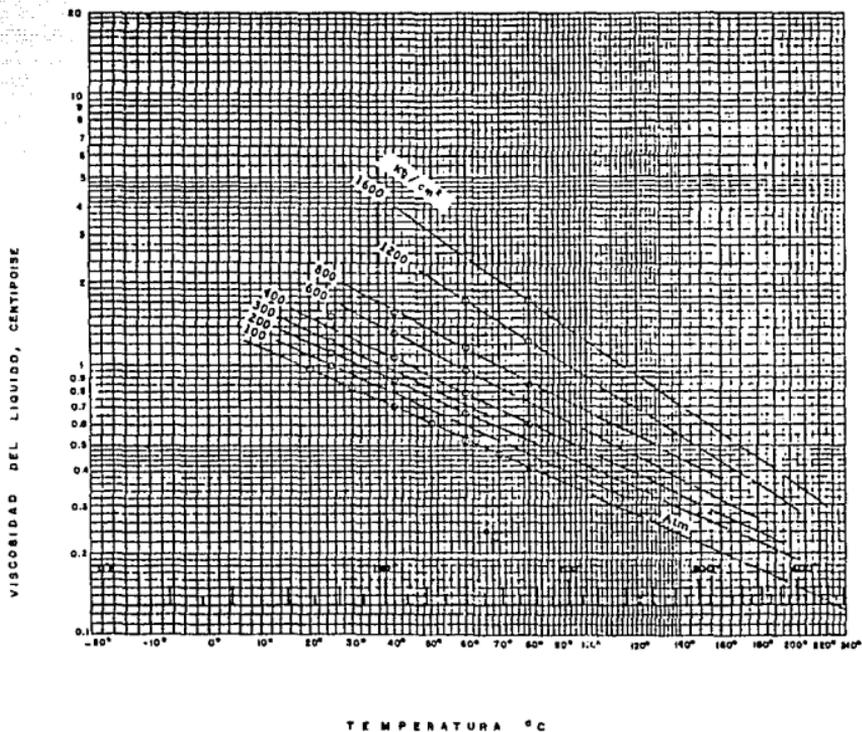




COMPORTAMIENTO DE PRESION - VOLUMEN - TEMPERATURA  
DEL CICLOHEXANO A ALTA PRESION



EFFECTO DE LA TEMPERATURA Y PRESION SOBRE LA VISCOSIDAD DEL LIQUIDO DEL CICLOHEXANO.

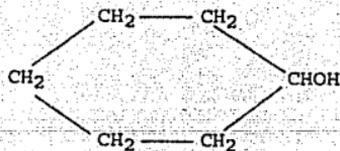


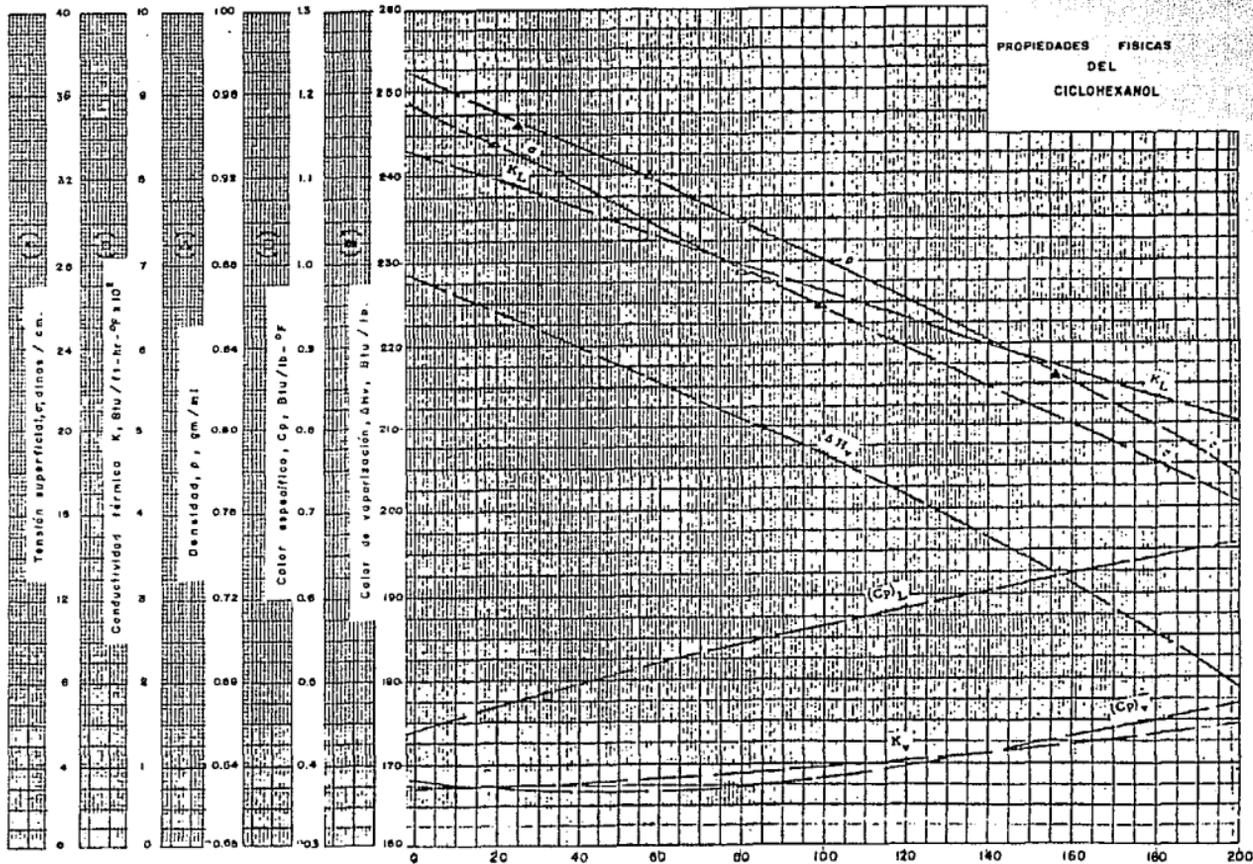
## CICLOHEXANOL

Fórmula molecular :  $C_6H_{12}O$

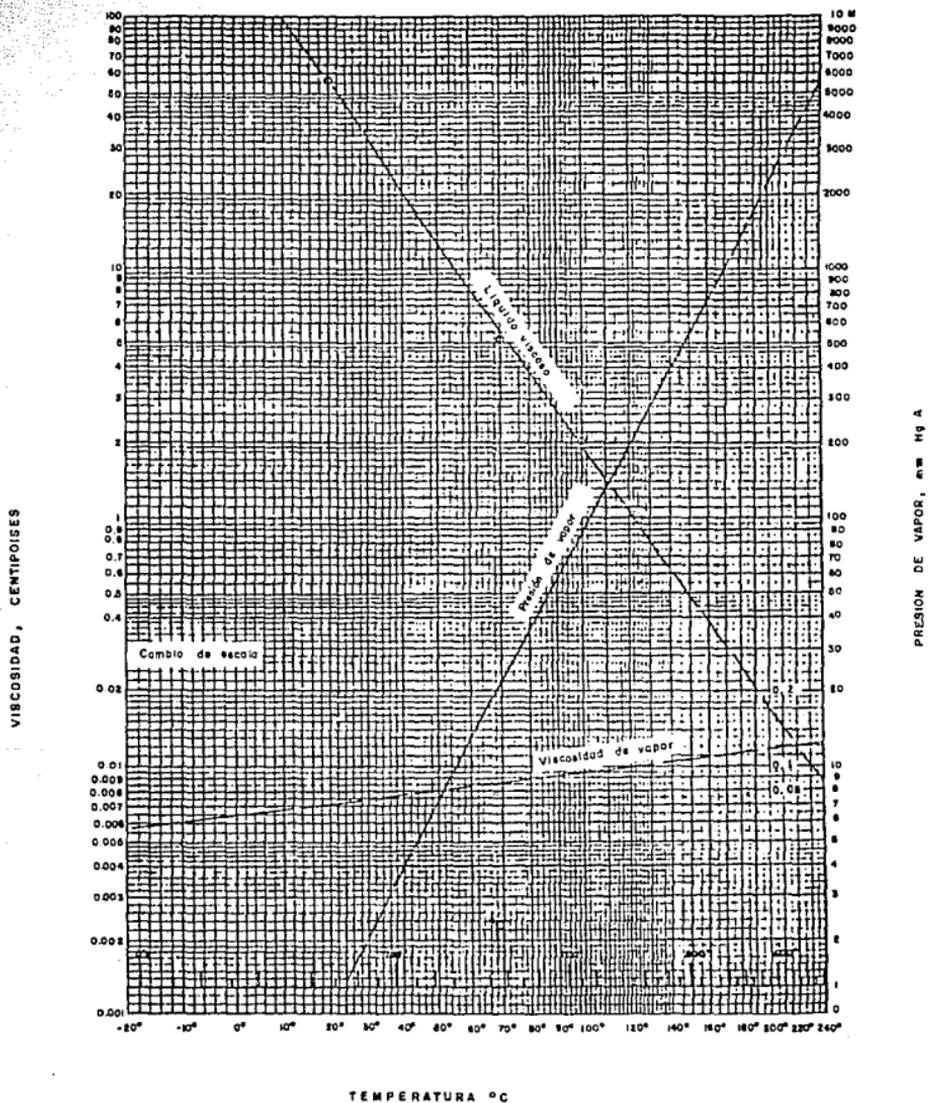
Peso molecular : 100.16

Fórmula estructural:



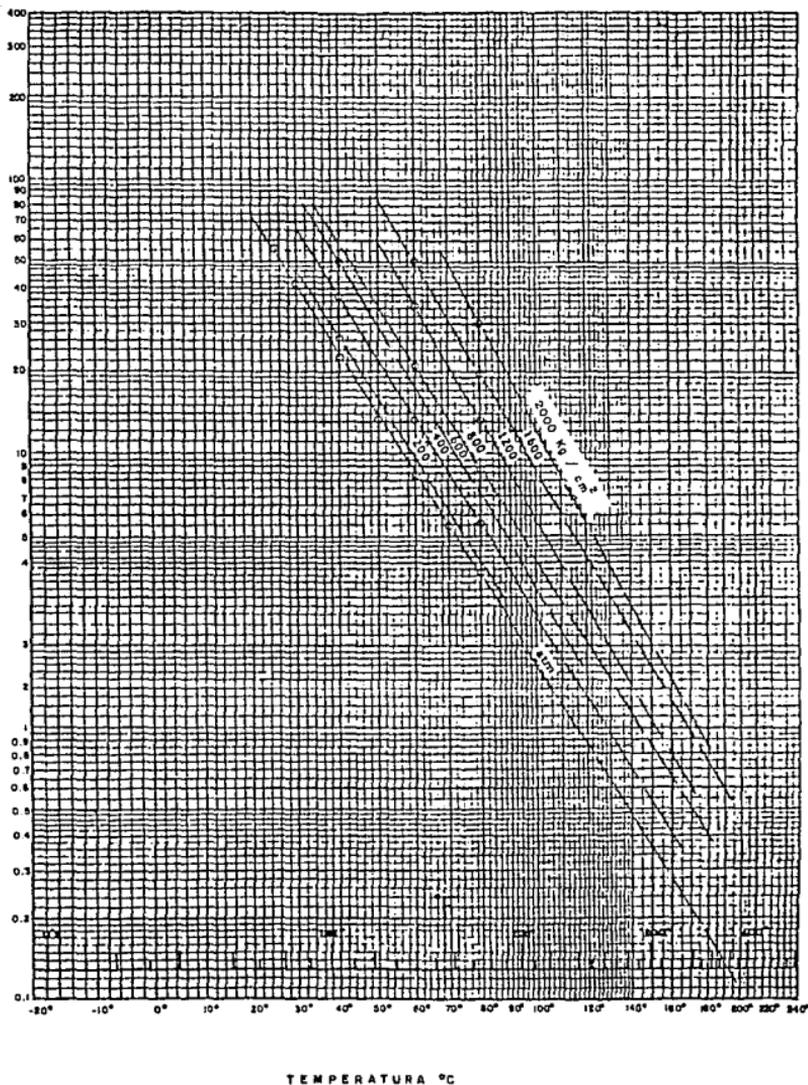


PROPIEDADES FISICAS DEL CICLOHEXANOL



EFFECTO DE LA TEMPERATURA Y PRESION DE LA VISCOSIDAD DEL LIQUIDO DEL CICLOHEXANOL

VICOSIDAD DEL LIQUIDO, CENTIPOISES.

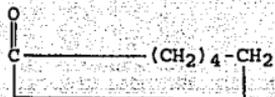


**CICLOHEXANONA**

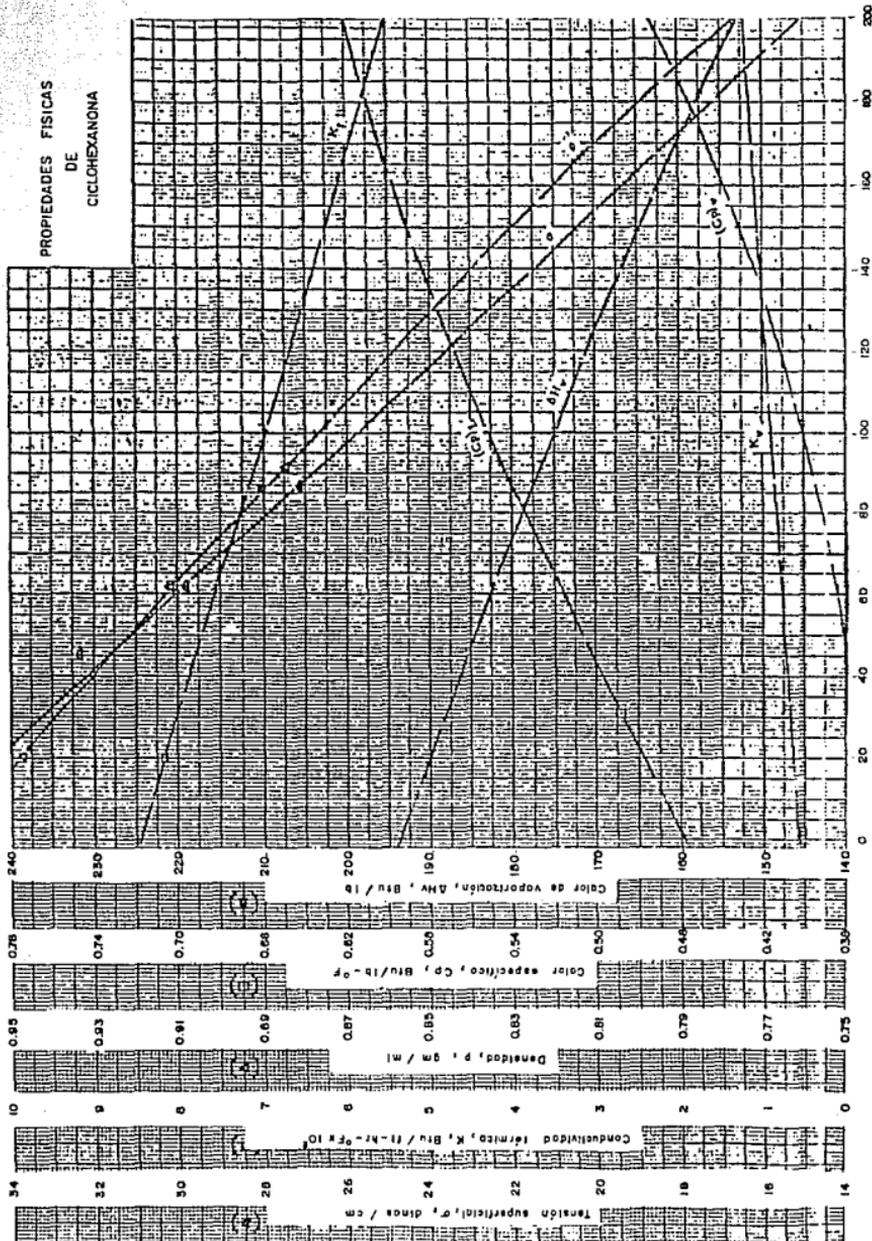
Fórmula molecular: C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O

Peso molecular : 98.14

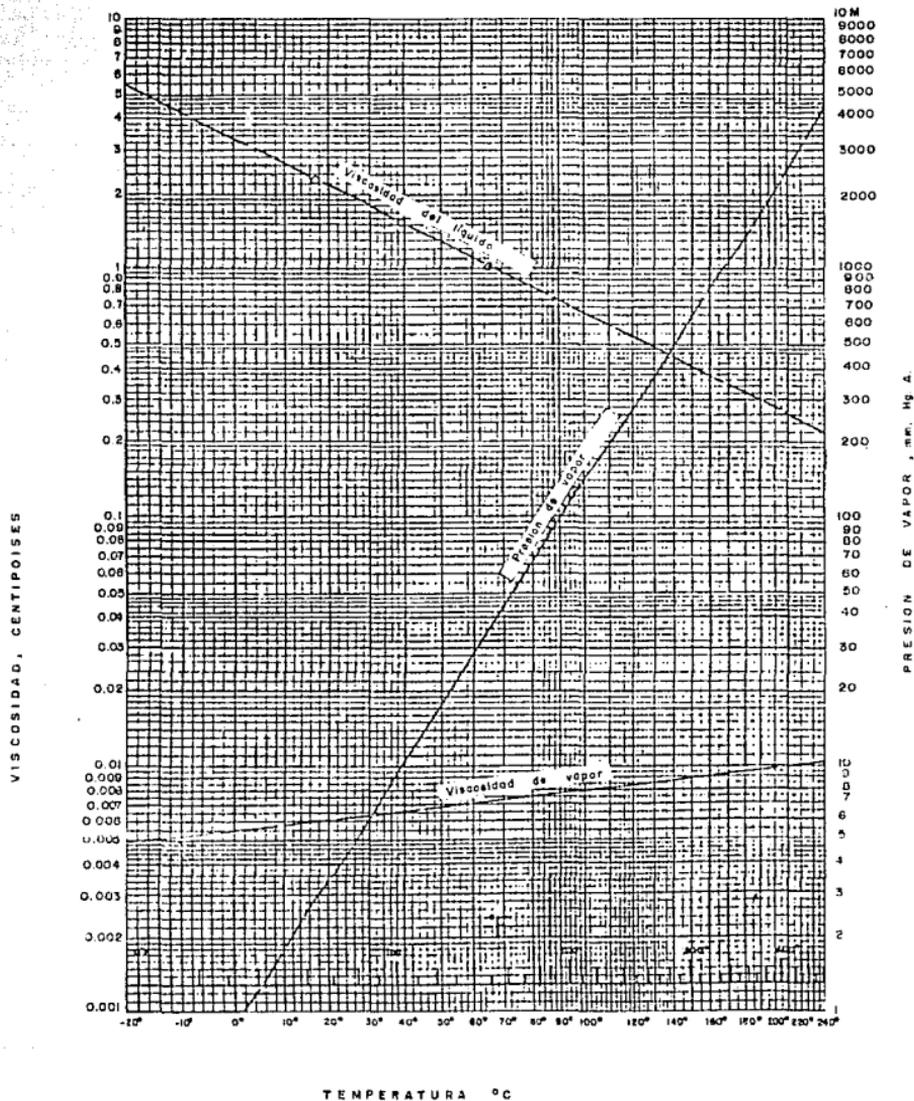
Fórmula estructural:



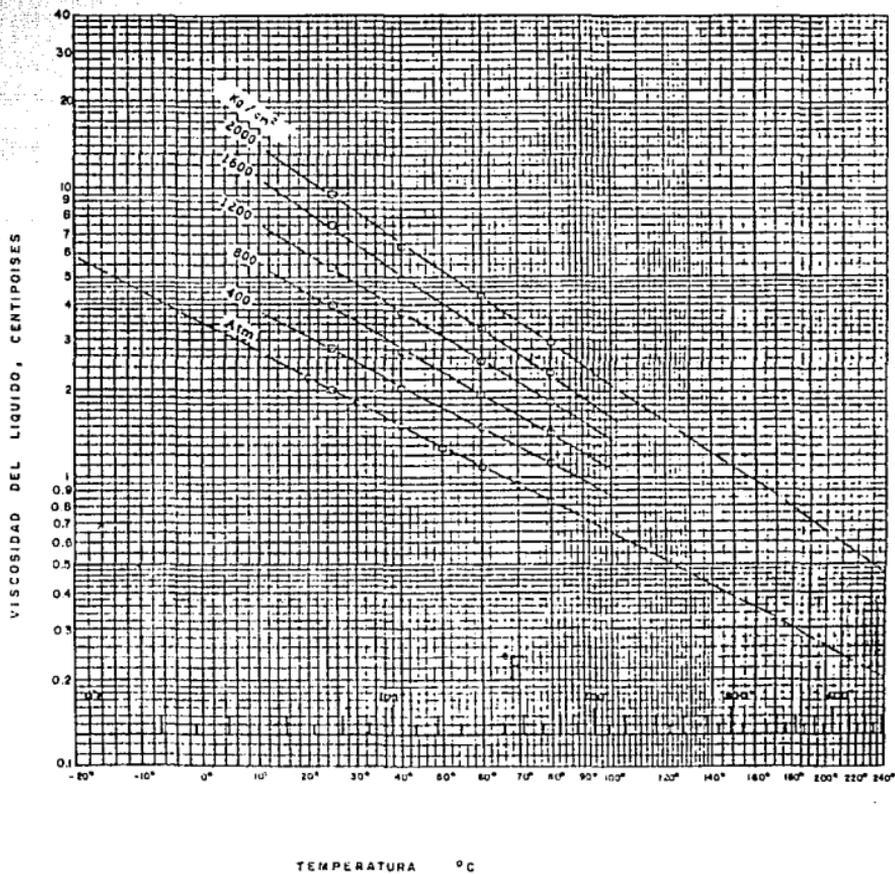
PROPIEDADES FÍSICAS  
DE  
CICLOHEXANONA



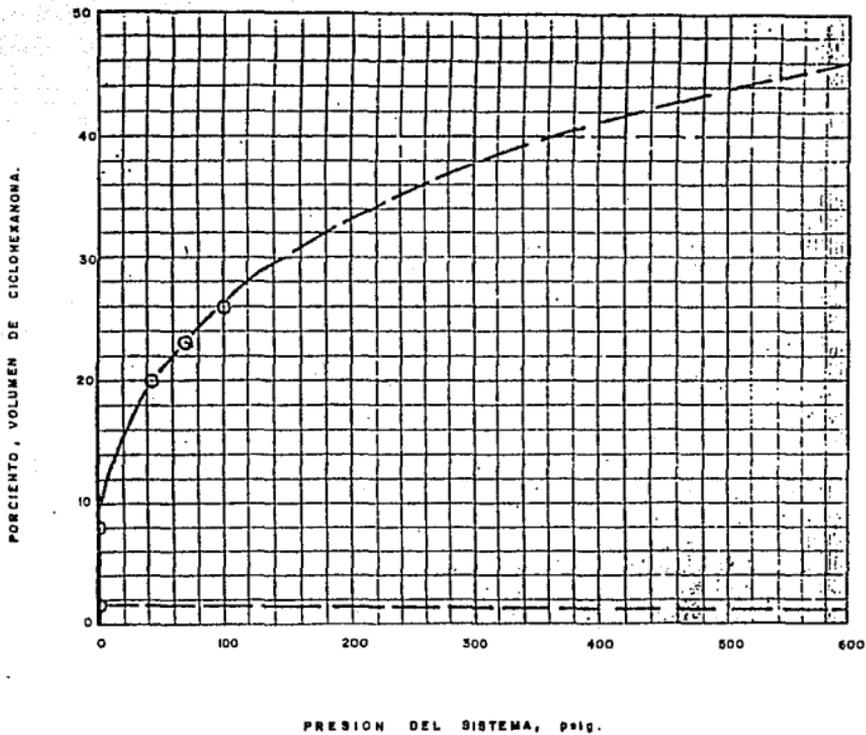
PROPIEDADES FÍSICAS DE CICLOHEXANONA



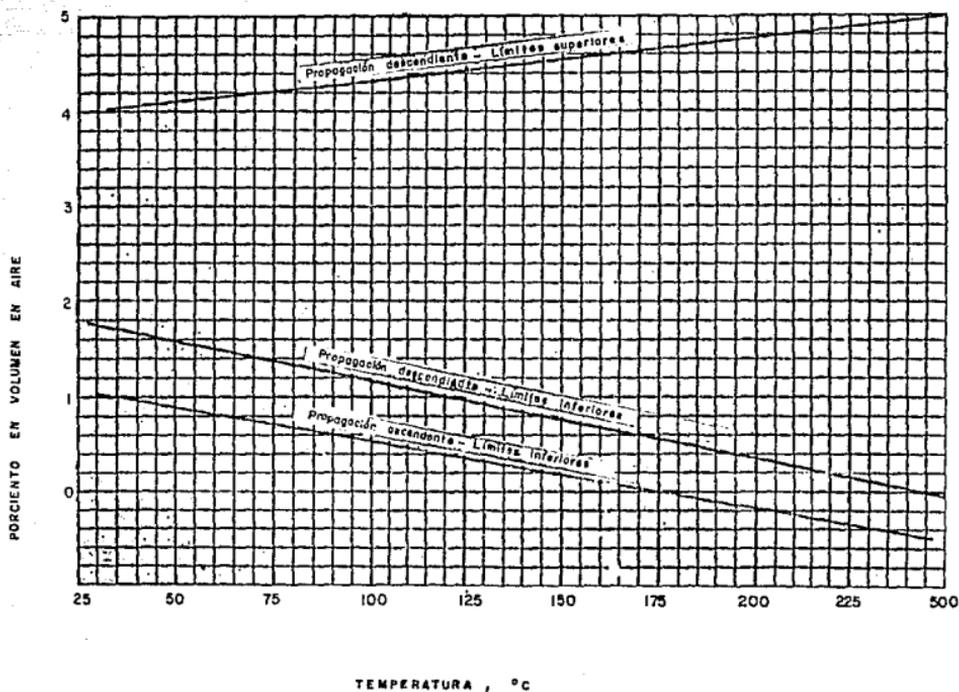
EFFECTO DE LA TEMPERATURA Y PRESIÓN EN LA VISCOSIDAD DEL LIQUIDO  
DE LA CICLOHEXANONA



EFFECTO DE LA PRESION EN LOS LIMITES DE FLAMABILIDAD DE LAS  
MEZCLAS AIRE - CICLOHEXANONA



LIMITES DE FLAMABILIDAD DE LA  
CICLOHEXANONA EN AIRE



## ACETALDEHIDO PROMOTOR

El acetaldehído (Etanal, Aldehído acético, Aldehído etílico),  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (abreviado Ach y MeCHO), de peso molecular 44.01, es un líquido incoloro que hierve casi a la temperatura ordinaria. Tiene olor picante y sofocante y en dilución huele agradablemente a frutas. La mezcla de su vapor con el aire es muy explosiva. Se usa como producto intermedio en la producción del ácido acético, anhídrido acético, acetato de etilo, alcohol butílico, butadieno, resinas de acetal y otros derivados.

El Ach es un compuesto que proviene de la oxidación de un alcohol primario, caracterizandose por el grupo: CHO, puede obtenerse a partir del etileno.

### Propiedades físicas y químicas

Constante P.F. G.C.	123.5000
Punto de ebullición G.C.	20.8000
Presión de vapor a 20 G.C., atm	1.0000
Densidad de vapor (aire=1)	1.5200
Densidad a 20 G.C.	0.7650
Tensión superficial (a 20 G.C.) dinas/cm	21.2000
Viscosidad absoluta del Ach (a 15 G.C.) unid c.g.s.	0.0246

El Ach es miscible en todas proporciones con HAC, Acetona, Benceno, Alcohol etílico, Eter etílico, gasolina, paraldehído, nafta disolvente, tolueno, esencia de trementina y xilenos.

Calor específico a 0 G.C.	0.522+/-0.004
Calor latente de vaporización Kcal/mol	6.010
Calor de disolución en agua Kcal/mol	4.480
Temperatura crítica G.C.	181.500
Presión crítica Atm	63.200
Calor de combustión del líquido Kcal/mol	279.200
Energía libre de formación cal/mol	líq:31880.000 gas:32000.000
Punto de inflamación	-50 G.C. -35 (copa abierta)
Temperatura de ignición en el aire G.C.	165.000
Límite de explosividad de mezclas	4-57% de Ach (volumen)

Fórmula molecular  
Peso molecular

$\text{CH}_3\text{-CH=O}$   
44

#### Usos

El ACh al igual que el  $\text{Ac}_2\text{O}$  reaccionan entre sí en presencia de un catalizador (Tolueno- Sulfónico), para formar diacetato de etilideno, en otro tipo de industrias se utiliza para elaborar acetato de etilo, acetales, aldeos, ácidos, piridinas, resinas, pinturas, adhesivos, textiles y en vidrios de seguridad, etc.

#### ACIDO ACETICO

El ácido acético (ácido etanóico),  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , abreviado ACOH, peso molecular 60.05, es un líquido incoloro de olor picante, es el ácido del vinagre. Tiene gran importancia en la fabricación de acetato de celulosa y en muchas otras aplicaciones.

El ácido puro se denomina ácido acético glacial, por el aspecto de los cristales parecidos a los del hielo. El ácido acético glacial es muy irritante para la piel y forma ampollas dolorosas si no se quita rápidamente por lavado. El ácido acético detiene la fermentación aeróbica y anaeróbica en los alimentos y es muy usual como conservador en encurtidos, pescados, carnes, etc.

#### Propiedades físicas y químicas

Punto de fusión G.C.	16.60000
Punto de ebullición G.C.	118.10000
Densidad $\text{g/cm}^3$	1.04920
Tensión superficial en contacto con el aire 23.5 dinas/cm a 20 G.C.	
Viscosidad poises a 18 G.C.	0.01300
Temperatura crítica G.C.	321.60000
Presión crítica atm	57.20000
Densidad crítica $\text{g/cm}^3$	0.35100

Calor de combustión cuando se forma dióxido de carbono y agua	
Kcal/mol a 20 G.C.	219.00000
Punto de inflamación G.C.	41.70000
Coefficiente de dilatación U/G.C.	0.00413
Calor específico cal/g a 20 G.C.	0.47200
Calor de fusión cal/g a 16.58 G.C.	44.70000
Calor de vaporización cal/g a 118.2 G.C.	96.80000

El ácido puro es miscible en agua y los disolventes orgánicos corrientes, y es buen disolvente de muchas resinas, aceites fijos, etc. Con líquidos insolubles en el agua, como los éteres y ésteres, el coeficiente de reparto del ácido acético está por lo común a favor de la fase insoluble en agua. (Esto se puede atribuir al menos en parte, a su reacción química, pues los ésteres y éteres tienen un átomo de oxígeno que puede actuar como donador de un par de electrones, y por tal motivo son bases en el sentido de Lewis (sistemas ácido base). Esta propiedad se aprovecha en los procedimientos de extracción para recuperar y concentrar soluciones acuosas del ácido.

El ácido acético es un ácido monobásico relativamente débil,  $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$  y forma sales con la mayor parte de los metales (calcio, sodio, etcetera). El plomo y otros metales forman acetatos básicos. Las llamadas sales acidas de ácido acético son en realidad acetatos solvatados con una o más moléculas de ácido acético, como el  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ .

En química orgánica se usa a menudo el símbolo Ac para designar al ión acetato pero también se designa con ese símbolo al radical acetilo.

Las mezclas de ácido acético y agua generalmente son muy corrosivas. Su acción sobre el aluminio y aceros inoxidables es en particular interesante, tanto para la elección de materiales de equipo como para el empleo de dichos metales.

El ácido acético puro es muy mal conductor de la electricidad, pero si se le agrega una pequeña cantidad de ácido sulfúrico, deja pasar la corriente eléctrica y el ácido acético se descompone formando monóxido y dióxido de carbono y oxígeno. La electrólisis de soluciones acuosas de acetatos produce etano, dióxido de carbono y etileno en el ánodo.

El ácido acético arde con flama azul y produce dióxido de carbono y vapor de agua. El ácido sulfúrico concentrado lo carboniza y forma dióxido de carbono y dióxido de azufre.

Con el cloro y en presencia de la luz solar forma ácidos cloroacéticos. A temperatura alta en presencia de un catalizador, el ácido forma anhídrido acético con rendimiento superior al 90%. En presencia de un catalizador de mercurio se convina con el acetileno, y el producto de la reacción es diacetato de etileno, es un intermediario posible en la fabricación de anhídrido acético. En otras condiciones, el ácido da cloruro de acetilo con rendimiento de 85%. El tratamiento del ácido con amoniaco en condiciones reguladas produce acetamida.

### Fabricación

Los métodos de fabricación del ácido acético se pueden dividir en cuatro grupos:

- 1.- Fermentación del alcohol
- 2.- Destilación de la madera
- 3.- Métodos sintéticos
- 4.- Métodos diverso

### Usos

El ácido acético ocupa en química orgánica el lugar que ocupa el ácido sulfúrico en química pesada.

Tiene sus principales usos en la fabricación de acetato de celulosa y plásticos de acetato, de anhídrido acético, de ésteres disolventes, acetatos metálicos, albayalde, verde de París, acetamida, aspirina y otros medicamentos de vinagre artificial.

El ácido acético es un excelente disolvente, muchas reacciones orgánicas industriales se efectúan en el seno de éste ácido cuando su única acción es la de servir como medio disolvente.

Además se consume considerable cantidad de ácido acético para coagular el látex de caucho o como detenedor de fotografía y como ácido de uso general en la fabricación de sustancias químicas orgánicas y en el tratamiento de textiles así como una fuente del grupo acetilo para numerosos derivados orgánicos.

#### ACETATO DE COBALTO (Catalizador)

Nombre químico: Acetato cobaltoso.  
Familia química: Sales inorgánicas.  
Fórmula química:  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$ .  
Peso molecular: 177.03.

Se presenta en la naturaleza como tetrahidrato  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en forma de cristales monoclinicos de color rojo violeta.

#### Propiedades físicas

Gravedad específica: 1.705  
Soluble en agua fría y caliente, en ácidos y alcoholes.  
La transición del tetrahidrato a la forma anhidra se produce a 140 G. C.

#### Método de preparación

El acetato cobaltoso se prepara disolviendo hidróxido o carbonato cobaltoso en ácido acético diluido.

#### Usos

Se utiliza en la preparación de secantes, catalizadores destinados a acelerar la solidificación de películas de pinturas y barnices.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) K. Tanaka, "Adipic acid by single stage", Hydrocarbon processing (nov. 1974)
- (2) D.G. Rao. "Liquid-Phase oxidation of ciclohexane to adipic acid by single stage", Ind Eng. Chem. Process. 1986 25, 299-304.
- (3) H. C. Shen and H.S. Weng, "Liquid phase oxidation of ciclohexanone to dibasic acids with immobilized cobalt catalyst, Ing. Eng. Chem. Res. 1968, 27, 2246-2254.
- (4) J. Kollar (for gulf research), U.S. Patent 3,231,608 (Aug. 28, 1961)
- (5) L.A. Duncanson and H.G. Lawley, British Patent 975, 710 (Aug 9, 1962)
- (6) S. G. Galle (For Standard Oil Development Company), U. S. Patent 2,675,407 (Apr. 13, 1954).
- (7) R. S. Baker (For Halcon International Inc), U. S. Patent 3,234,271 (Feb. 8, 1966).
- (8) R. E. Lidov (For Halcon International Inc), S.A. Patent 61,806 (Jan. 2, 1968).
- (9) M.G. Erskine, Chemical Conversion Factors and Yields (Commercial and Theoretical), Chemical information services. Stanford Research Institute.
- (10) D.J. Londer (For DU PONT), U. S. Patent 2,223,493 (Dec. 3, 1940).
- (11) H.A. Wittcoff and B.G. Reuben, Productos químicos industriales Vol. I, Limusa.
- (12) Scientific Design, French Patent 1,359,064 (1964).
- (13) ICI, British Patent 972, 656 (1964).
- (14) E. T. Crisp and G.H. Whitfield, British Patent 824,116 (May 16, 1956).
- (15) F.T. Wandsworth (For Pan American Refining Corporation), U. S. Patent 2,589,648 (March 18, 1952).
- (16) W.J. Amend (For E.I. DU PONT), U. S. Patent 2,316,543 (Apr. 13, 1943).

(17) Richard B. Clements, *The Experimenter's Companion*, ASQC Quality Press, 1991, USA.

(18) Luedeke, V. D. In *"Enciclopedia of Chemical Processing and Design"*, McKetta, J. J., Ed. Marcel Dekker. New York, 1977, Vol 2, pp 128-146.

(19) Sherwood, P. W. *Pet. Process*, 1956, May, 74.

(20) Standish, W.L. Abramo, S. V. *"Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology"*, 3rd ed. Wiley, New York, 1978, Vol. I, pp 510-530.