



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EXAMENES PROFESIONALES  
DE QUIMICA

"DESARROLLO DE LA INGENIERIA BASICA PARA  
LA PRODUCCION DE ACIDO BENZOICO"

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERO QUIMICO**

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

**MARCOS ALVAREZ PIMENTEL**



MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

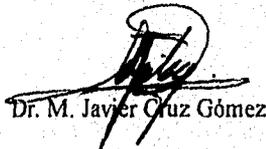
## JURADO ASIGNADO

Presidente	Prof. GARCÍA SAIZ JOSÉ MARÍA
Vocal	Prof. MARTINEZ MONTES JORGE TRINIDAD
Secreterario	Prof. CRUZ GOMEZ M. JAVIER
1er. Suplente	Prof. TEXTA MENA JOSE AGUSTIN
2do. Suplente	Prof. MONTIEL MALDONADO CELESTINO

## SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA

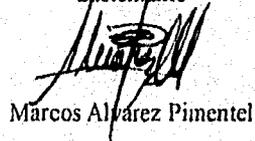
Laboratorio E-212  
Edificio E, Facultad de Química, UNAM

Asesor



Dr. M. Javier Cruz Gómez

Sustentante



Marcos Alvarez Pimentel

*A mis Padres . . .*

*y Hermanos*

## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar un sincero agradecimiento al Dr. Javier Cruz por el apoyo, el estímulo y la confianza otorgada durante la realización de la tesis y en el desarrollo de proyectos externos.

A mis compañeros del laboratorio 212, con los que conviví y los que resultaron especiales en este pequeño lapso de mi vida.

Y la empresa Resinas y Materiales que aportó los reactivos con los que se efectuaron los experimentos, no teniendo en ningún momento que sufrir la carencia de ellos.

M A P

## INDICE

<b>I. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>II. ANTECEDENTES</b>	<b>4</b>
2.1. Historia	4
2.2. Oxidación de tolueno con aire	6
2.2.1. Estudios cinéticos	6
2.2.2. Mecanismo de reacción	9
2.3. Catalizador	11
2.3.1. Propiedades	12
2.3.2. Compuestos	12
2.3.3. Efecto del catalizador de cobalto en reacciones de oxidación	13
2.4. Producción de ácido benzoico	14
2.4.1. Procesos industriales	16
2.4.2. Proceso de la Snia Viscosa	17
2.5. Especificaciones, almacenaje y transportación del ácido benzoico	19
2.6. Usos	20
2.7. Demanda en México	22
2.8. Desarrollo de una tecnología	23
2.9. Ingeniería básica	35
<b>III. EXPERIMENTACION Y RESULTADOS</b>	<b>39</b>
3.1. Resumen	39
3.2. Preparación del catalizador	40
3.2.1. Técnica	40
3.2.2. Resultados	43
3.3. Sistema de reacción escala laboratorio	47

3.3.1. Equipo	47
3.3.2. Procedimiento para realizar una oxidación	49
3.3.3. Resultados	50
3.3.3.1. Reacciones con aire	51
3.3.3.1.1. Análisis de productos	55
3.3.3.2. Reacciones con oxígeno	57
3.4. Sistema de reacción escala piloto	59
3.4.1. Equipo	59
3.4.2. Procedimiento para realizar una oxidación	62
3.4.3. Resultados	64
3.5. Purificación	69
3.5.1. Técnica	69
3.5.2. Cristalización con tolueno	69
3.5.3. Cristalización con agua	70
3.5.4. Resultados	71
3.6. Diseño preliminar de la planta de ácido benzoico	72
<b>IV. CONCLUSIONES</b>	<b>75</b>
<b>APÉNDICE I. Propiedades del tolueno</b>	<b>79</b>
<b>APÉNDICE II. Propiedades del ácido benzoico</b>	<b>85</b>
<b>APÉNDICE III. Análisis termodinámico de la reacción</b>	<b>90</b>
<b>APÉNDICE IV. Técnica del número de ácido</b>	<b>93</b>
<b>APÉNDICE V. Sistema de reacción con agitación mecánica</b>	<b>97</b>

3.3.1. Equipo	47
3.3.2. Procedimiento para realizar una oxidación	49
3.3.3. Resultados	50
3.3.3.1. Reacciones con aire	51
3.3.3.1.1. Análisis de productos	55
3.3.3.2. Reacciones con oxígeno	57
3.4. Sistema de reacción escala piloto	59
3.4.1. Equipo	59
3.4.2. Procedimiento para realizar una oxidación	62
3.4.3. Resultados	64
3.5. Purificación	69
3.5.1. Técnica	69
3.5.2. Cristalización con tolueno	69
3.5.3. Cristalización con agua	70
3.5.4. Resultados	71
3.6. Diseño preliminar de la planta de ácido benzoico	72
<b>IV. CONCLUSIONES</b>	<b>75</b>
<b>APÉNDICE I. Propiedades del tolueno</b>	<b>79</b>
<b>APÉNDICE II. Propiedades del ácido benzoico</b>	<b>85</b>
<b>APÉNDICE III. Análisis termodinámico de la reacción</b>	<b>90</b>
<b>APÉNDICE IV. Técnica del número de ácido</b>	<b>93</b>
<b>APÉNDICE V. Sistema de reacción con agitación mecánica</b>	<b>97</b>

**APÉNDICE VI. Análisis cromatográfico típico de una muestra** 98

**BIBLIOGRAFIA** 106

## I INTRODUCCIÓN

Cuando se pretende introducir un proceso nuevo, lo que en México se hace es una consulta y un análisis de las tecnologías existentes sobre el proceso, las que ya fueron desarrolladas y patentadas en otros países. De esta consulta se elige la tecnología que será adquirida, con lo cual la empresa extranjera mandará a sus especialistas que darán asesoría y capacitación a los ingenieros que estarán a cargo de la nueva planta una vez que se ponga en marcha. Esto hace que el ingeniero nacional aprenda y entienda un proceso que para él resulta nuevo puesto que todo el fondo que tuvo el desarrollo tecnológico del proceso no lo conoció de forma directa. Lo que él debe hacer es entender, aprender y conocer el proceso, así como los problemas comunes que se puedan presentarse y que deberá resolver una vez que arranque la planta. Pero, cuando se presenten otro tipo de problemas recurre a la ayuda del licenciador.

Al hablar de desarrollo tecnológico en el área química en México, no viene a la mente alguna empresa que se dedique al desarrollo de un proceso en su totalidad, esto es, desde las reacciones en el laboratorio hasta la escalación comercial y construcción de la planta. Lo que se tiene son áreas o departamentos donde se realizan las mejoras para los procesos existentes, esto es, una optimización.

Las universidades, donde existe un gran potencial para el desarrollo tecnológico, no cuentan con un apoyo real de parte del gobierno o de empresas privadas para el desarrollo de procesos nuevos ó alternativos, ya que con una baja inversión desean obtener buenos resultados en un corto plazo; no toman en cuenta el beneficio que les puede traer el desarrollar un proceso de calidad que les dará prestigio ante la sociedad y la comunidad industrial, además de obtener altos ingresos económicos al vender un producto o proceso patentados.

El investigador al no encontrar el apoyo esperado decide buscar la oportunidad en otros países, en los que le brindan el apoyo necesario para aplicar sus ideas y, de éste modo y contando con una mejor infraestructura, logra el desarrollo tecnológico. Así su prestigio y el del centro de investigación crecen a la par con el proceso.

A pesar que se tenga una fuerte demanda de productos no elaborados en el país, el empresario no se arriesga a invertir dinero para llevar a cabo la producción de algún producto que haga que su empresa tenga una posición mas fuerte en el mercado. En lugar de ésto mejor prefiere, en primera instancia, importar el producto para satisfacer la demanda existente y en caso que ésta sea muy grande, buscar una tecnología ya desarrollada. Pero mediante la importación del producto, la fortaleza de la empresa está sujeta al precio que le vendan el producto sin que pueda hacer nada si éste comienza a oscilar en el mercado.

Entre los productos que en la actualidad presentan gran demanda están los plastificantes, dibenzoatos de dietilen y propilenglicol, que son producidos a partir de ácido benzoico y de dietilen o propilenglicol. Se conoce la ruta para producir el plastificante, más en México no se produce el ácido benzoico. Para hacer el plastificante se ha utilizado el benzoato de metilo, sustancia que se obtiene como subproducto de las plantas de tereftalato de dimetilo, sin embargo el plastificante así producido es de baja calidad debido a las impurezas propias del subproducto en cuestión. También se ha estado (y se sigue) utilizando ácido benzoico de importación que tiene un alto precio.

Aunque existen diversas tecnologías y rutas para producir el ácido benzoico no se ha realizado el desarrollo de una tecnología nacional que, con una buena planeación, traería como consecuencias que al realizar toda la ruta de producción desde el laboratorio hasta la planta comercial las gentes involucradas en el desarrollo

puedan realizar las mejoras durante cualquiera de las etapas de desarrollo logrando una optimización del proceso antes de la construcción de la planta. Además que toda la tecnología será desarrollada en base a las condiciones propias del lugar.

Existen diversos reportes en la literatura sobre la producción de ácido benzoico, siendo la ruta de oxidación de tolueno con aire la que mejor se podría aplicar. Además, ésta es la ruta que mejores beneficios económicos tendría ya que el precio al que vende PEMEX el tolueno es competitivo a nivel internacional. Todo esto hace que el proceso resulte atractivo y tenga como consecuencia que el ácido benzoico alcance un precio que pueda competir en el mercado.

## II. ANTECEDENTES

### 2.1. HISTORIA.

El ácido benzoico se obtuvo primero del benjuí, exudación resinosa provocada por incisiones en la corteza del *Styrax benzoin*, árbol de la familia de las lauráceas. Blaise de Vigenère, médico francés y yatroquímico, aunque no fue el primero en mencionar al ácido, si lo fue en describirlo en lenguaje moderno (1618). Wöhler y Liebig (1832) y Mitscherlich (1834) determinaron su estructura. Fue reconocido como sustancia medicinal en la farmacopea francesa en 1840.

El interés por el ácido benzoico y sus sales como agentes medicinales condujo a investigar las materias primas con las cuales pudiera prepararse. Una de esas materia primas fue el ácido hipúrico,  $C_6H_5-CONHCH_2COOH$ , que se obtenía de la orina de los caballos y las vacas. Después de 1870 las materias primas procedentes del alquitrán de la hulla (como el ácido ftálico,  $o-C_6H_4(COOH)_2$ ) reemplazaron al producto animal. La preparación del ácido benzoico por hidrólisis de fenilclorometano,  $C_6H_5CCl_3$ , fue descrita en 1866. Otros procedimientos empleados en la segunda mitad del siglo XIX eran la cloración del tolueno para convertirlo en cloruro de bencilo ( $C_6H_5CH_2Cl$ , que oxidado con ácido nítrico daba ácido benzoico) y la oxidación directa del tolueno con dióxido de manganeso y otros compuestos de manganeso. Hacia finales del siglo XIX se realizó la hidrólisis del benzonitrilo,  $C_6H_5CN$ , obtenido del alquitrán de la hulla. También por oxidación del cloruro de bencilo con hipoclorito se podía obtener ácido benzoico.

En el período que siguió a la Primera Guerra Mundial se inventaron métodos industriales que no dependían de la cloración del tolueno:

- 1) Oxidación de tolueno con ácido nítrico.

- 2) Descarboxilación del ácido ftálico o del ftalato monosódico en solución acuosa.
- 3) Descarboxilación del anhídrido ftálico o del ácido ftálico en fase vapor.
- 4) Descarboxilación del anhídrido ftálico en fase líquida (más exactamente, del ácido ftálico en solución de anhídrido ftálico líquido).
- 5) Oxidación del tolueno con solución de dicromato sódico.
- 6) Oxidación del tolueno con aire.

Además de los procesos mencionados, en el período comprendido entre las dos guerras mundiales se propusieron otros métodos nuevos o modificados para fabricar ácido benzoico, pero que no se emplearon a escala industrial. Entre ellos están:

- 7) Formación de benzonitrilo por reacción del ácido bencensulfónico con cianuro alcalino, seguida por hidrólisis de nitrilo.
- 8) Oxidación de dibencilo (bibencilo) con oxígeno molecular.
- 9) Reacción del dióxido de carbono con el benceno en presencia de cloruro de aluminio.
- 10) Reacción del benceno con el fosgeno en presencia de cloruro de aluminio.
- 11) Oxidación del tolueno con aire a la luz del Sol y en presencia de antraceno.
- 12) Reacción entre el clorobenceno, el vapor de agua y el monóxido de carbono en fase acuosa con un catalizador.
- 13) Reacción del clorobenceno en solución bencénica con dióxido de carbono y sodio metálico.

Uno de los progresos más recientes para producir ácido benzoico es

14) Oxidación electroquímica de tolueno en fase gas.

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

## 2.2. OXIDACIÓN DE TOLUENO CON AIRE.

Durante 1875 se habló con frecuencia de métodos para realizar la oxidación de tolueno con aire pero casi todas las numerosas tentativas hechas para utilizar esos métodos en la industria habían fracasado. La formación de ácido benzoico en la oxidación catalítica del vapor de tolueno con aire fue desarrollada primero por Coquillon en 1875; para ello utilizó un catalizador de platino. Walter describió en 1895 un método que parecía más atrayente; consistía en hacer pasar vapor de tolueno y aire sobre un catalizador de óxido de vanadio calentado al rojo oscuro, se formaba benzaldehído y ácido benzoico. En 1916 Gibbs descubrió un método muy semejante al de Walter. Después se estudiaron repetidamente métodos para la preparación del ácido benzoico por oxidación catalítica del tolueno en fase vapor.

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

### 2.2.1. Estudios cinéticos.

En los estudios realizados para conocer la cinética de la reacción, el tolueno se oxidaba con oxígeno a presión atmosférica y a 90 °C, empleando una sal de cobalto (diacetato de cobalto) en ácido acético, manteniendo la concentración de agua constante. Las pruebas se realizaron utilizando la sal de cobalto (II) y se

comparó con una sal de cobalto (III) (preparada por oxidación de la sal de cobalto (II)), siendo ésta con la que se obtuvieron los mejores resultados. El período de inducción resultó menor con la sal de cobalto (III) preparada previamente, que con la que se formó de la sal de cobalto (II) durante la oxidación. Después del período de inducción y a concentraciones de acetato cobáltico y de oxígeno constantes la rapidez resulto ser proporcional a la concentración de tolueno.

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

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

Se ha reportado<sup>1</sup> que la adición de aldehídos acelera la oxidación y reduce el tiempo de inducción. A bajas concentraciones de benzaldehído se acorta el período de inducción, pero a altas concentraciones aumenta la rapidez y el período de inducción desaparece. Se tiene una relación lineal entre la rapidez de reacción y la concentración del aldehído.

Los estudios para conocer la influencia que tiene el agua sobre la rapidez de reacción revelaron que, el agua formada durante la oxidación tiene un marcado efecto sobre la rapidez de absorción de oxígeno y en la reducción del acetato de Co (II). Bajo condiciones anaeróbicas no se observa influencia alguna, pero bajo condiciones aeróbicas si existe una influencia marcada.

Estos experimentos<sup>3</sup> se llevaron a cabo a 86 °C y 0.6 bar encontrándose que durante el período de calentamiento existe una pequeña formación de producto. Después del 5-15 % de conversión, se alcanza el estado estacionario, donde las relaciones de  $[Co^{+3}]/[Co_{total}]$  y  $[PhCHO]/[PhCH_3]$  permanecen constantes. La concentración de agua tiene poca influencia sobre éstas razones, pero tiene una gran influencia en la rapidez de reacción. La rapidez de formación del ácido benzoico tuvo un máximo en, aproximadamente, 64.55 % mol de agua (cuando la concentración de tolueno fue de 26.81 % en mol). Si se tiene una alta concentración de agua se inhibe la reacción.

La causa de que una baja concentración de agua tenga un efecto favorable sobre la rapidez de reacción es por la baja reactividad que presentan los radicales de agua formados durante la reacción de terminación.

El inicio de la reacción por el  $Co^{+3}$  y el tolueno a una baja concentración de agua, es más lenta (por un factor aproximado de 10) que la reacción con una concentración de agua constante, de modo que el orden de reacción encontrado es de

alrededor de 4-10. Esta es una posible razón de que el mecanismo de reacción a baja concentración de agua sea diferente a la reacción con una concentración de agua constante.

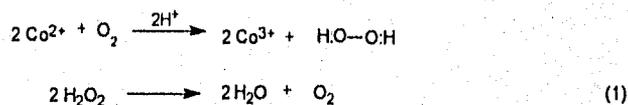
Si se realiza una oxidación prolongada se incrementa la formación de fenol como subproducto.

### 2.2.2. Mecanismo de reacción.

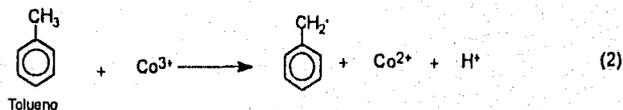
El mecanismo elemental de esta oxidación es por radicales libres, con peróxidos como intermediarios de reacción.

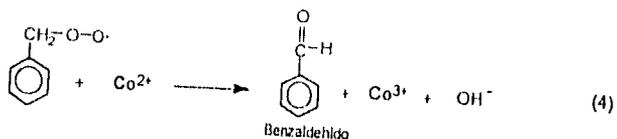
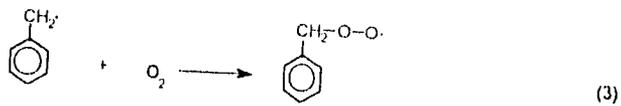
La oxidación, a una concentración de agua constante, procede vía radicales libres y el benzaldehído formado como intermediario actúa como cooxidante. El  $\text{Co}^{+3}$  reacciona con el tolueno, formando un catión, mediante un mecanismo de transferencia de electrones.

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

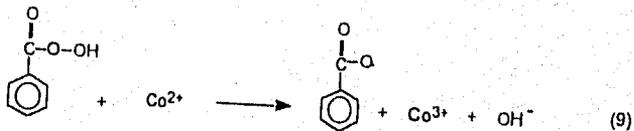
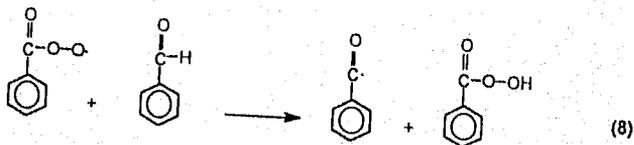
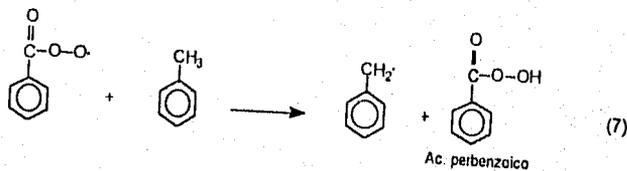
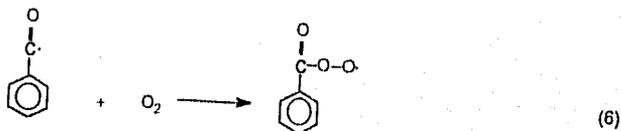
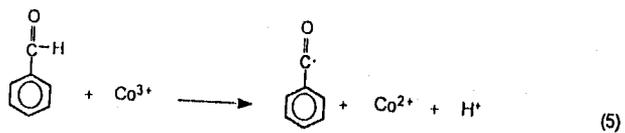


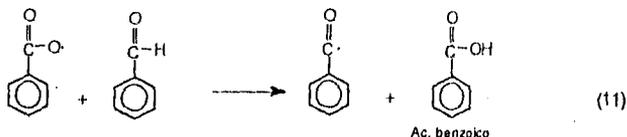
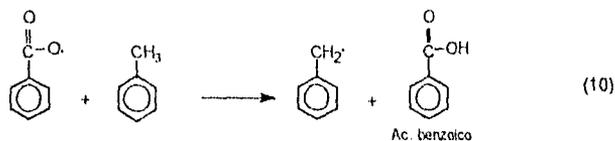
Después, la abstracción del hidrógeno del tolueno por el ion cobáltico, formándose peróxidos y benzaldehído.





El benzaldehido vuelve a perder el hidrógeno, y de un modo similar al anterior con el tolueno, forma peróxidos y finalmente ácido benzoico.





A concentraciones de oxígeno altas se termina la reacción con la unión de dos radicales peroxilo, mientras que a bajas concentraciones la terminación involucra radicales alquilo.

La ausencia de ácido perbenzoico en los productos de reacción es causada probablemente por el hecho que su consumo es más rápido que su formación.

### 2.3. CATALIZADOR.

Cuando se presentan velocidades de reacción bajas es necesario el uso de un catalizador para aumentar la velocidad de producción. En la reacción de oxidación de tolueno se tienen velocidades bajas, por lo que para llevar a cabo las oxidaciones en fase líquida éstas pueden ser catalizadas, heterogéneamente, con óxidos de metal ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CoO}_3$ ) y homogéneamente con sales de metales de transición (en particular Co y Mn). Para la producción industrial del ácido benzoico se prefiere trabajar en fase homogénea utilizando un catalizador de cobalto. Se han empleado un gran número de catalizadores de cobalto para llevar a cabo la reacción de oxidación de tolueno, siendo los más comunes el acetato de cobalto, el naitenato de cobalto y el octoato de cobalto.

### 2.3.1. Propiedades.

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

Los estados de oxidación principales del cobalto son 0 y +1 para los compuestos organometálicos y 2+ y 3+ para los compuestos de coordinación. De los dos complejos de cobalto, los que poseen el estado de oxidación 2+ son los que tienen, termodinámicamente, la forma más estable. Aparte de estos estados de oxidación, el cobalto también presenta estados de oxidación de 1- y 4+. Hay muy pocos ejemplos de compuestos de cobalto(IV) siendo los principales los complejos de flúor,  $\text{CoF}_6^{2-}$ , y mezclas de óxidos de metal.

### 2.3.2. Compuestos.

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

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

efectuar la oxidación de soluciones de  $\text{Co}^{2+}$  con aire o con peróxido de hidrógeno para obtener el  $\text{Co}^{3+}$

Se conocen muy pocas sales simples de cobalto (III), ya que éste es muy inestable y rápidamente se reduce a  $\text{Co}^{2+}$ . Se le ha observado con más frecuencia la coordinación octaédrica. El ion  $\text{Co}^{3+}$  es un agente de oxidación muy poderoso que puede ser capaz de oxidar al agua para formar  $\text{O}_2$ . Esta capacidad es presumiblemente la causa de que las sales simples de  $\text{Co(III)}$  solamente puedan obtenerse con aniones que no sean fáciles de oxidar.

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

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

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

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

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

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

#### **2.4. PRODUCCIÓN DE ÁCIDO BENZOICO.**

Los procesos básicos utilizan un reactor largo, donde el aire es burbujeado en el tolueno caliente presurizado junto con un catalizador de cobalto soluble en tolueno. Los gases venteados del reactor se recuperan y el ácido benzoico producido se envía a un sistema de purificación.

#### **REACCIÓN.**

##### **Condiciones típicas de reacción.**

Presión del reactor:	200-700 kPa ( 2-7 Kg/cm <sup>2</sup> )
Temperatura del reactor:	136-160 °C
Concentración del catalizador de cobalto:	25-1000 ppm
Concentración del ácido benzoico en el reactor:	10-60 % en peso

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

## PURIFICACIÓN.

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

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

En ambos casos la destilación inicial involucra la separación de tolueno y otros productos ligeros para ser recirculados al reactor. El ácido benzoico, junto con otros compuestos pesados, son destilados posteriormente para después ser enviados a un sistema de extracción y cristalización donde se separa el producto deseado.

En adición a la presencia de impurezas orgánicas, existe el problema del color y la estabilidad del color del ácido benzoico. Se utilizan varias técnicas para eliminar el color, sin embargo la mayoría de éstas son técnicas confidenciales de la empresa productora.

## RECUPERACIÓN DEL TOLUENO.

El tolueno se recupera de los gases que son venteados del reactor oxidador mediante el uso de un sistema de enfriamiento seguida por la adsorción sobre carbón activado.

#### 2.4.1. Procesos industriales.

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

Los principales productores de ácido benzoico en Norteamérica junto con su capacidad de producción estimada<sup>29</sup> se presentan en la tabla 2.1.

**TABLA 2.1. Productores de ácido benzoico en Norteamérica**

<i>Productor</i>	<i>Capacidad (ton/año)</i>
Kalama Chemical, Kalama, Washington	80,000
Chatterton Petrochemical, Delta, B.C., Canadá	65,000
Velsicol Chemical, Chattanooga, Tennessee	32,500

La mayor parte del ácido benzoico lo consumen los productores. Kalama y Chatterton transforman la mitad del ácido benzoico en fenol. Una gran parte del ácido benzoico de Velsicol es utilizado en la producción de los ésteres dibenzoatos de glicol.

Las instalaciones que ha realizado la Snia Viscosa<sup>18</sup> se muestran en la tabla 2.2 junto con su capacidad de producción.

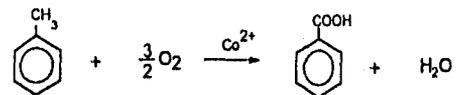
**TABLA 2.2. Instalaciones comerciales de Snia Viscosa**

<i>Lugar</i>	<i>Capacidad (ton/año)</i>
Torviscosa (SNIA), Italia	22,000
Manfredonia (Societa Chimica Dauna), Italia	100,000
Circik (Techmashimport), CEI (antigua URSS)	100,000

#### 2.4.2. Proceso de la Snia Viscosa.

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

REACCIÓN QUÍMICA: La reacción, se lleva a cabo mediante una catálisis homogénea en fase líquida



DESCRIPCIÓN: El proceso es como se muestra en la figura 2.1

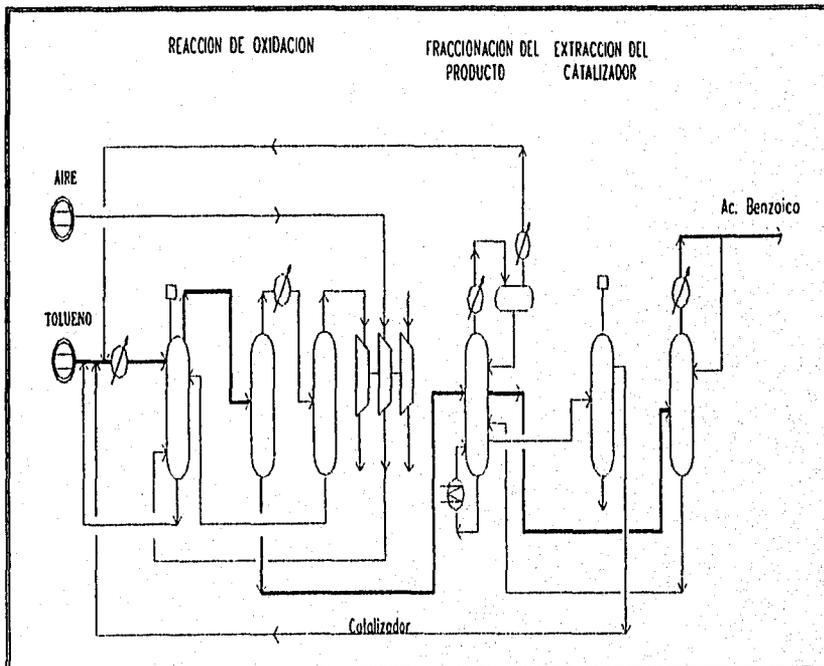


FIGURA 2.1 Proceso de la Snia Viscosa

El tolueno se oxida con aire, en presencia de una sal soluble de cobalto, en un reactor de tanque agitado en fase líquida operando a 165 °C y alrededor de 9 Kg/cm<sup>2</sup> de presión.

Como la reacción es exotérmica el calor de reacción es recuperado haciendo circular el producto (líquido) del reactor a través de un evaporador que produce vapor de baja presión. El efluente va a una torre atmosférica la cual recupera, por el domo, el tolueno que no reaccionó así como algunos materiales ligeros que son regresados a los reactores.

De la torre atmosférica se toma una corriente de vapor y es rectificada en una columna pequeña donde se obtiene, por el domo, al ácido benzoico puro. Los fondos de esta columna son regresados a la torre principal, donde son rehervidos con aceite. Los fondos de la torre atmosférica son extraídos para recuperar el catalizador de cobalto y regresarlo a la sección de reacción.

Los gases venteados de los reactores se enfrían con agua de enfriamiento y amoníaco de refrigeración, lo que permite recuperar la mayor cantidad de tolueno, antes de expandirlos en una turbina de gas y recuperar energía en un compresor de aire. Un lecho de adsorción de carbón activado recupera entonces todo el tolueno remanente.

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

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

## 2.5 ESPECIFICACIONES, ALMACENAJE Y TRANSPORTACIÓN DEL ÁCIDO BENZOICO

El ácido benzoico se vende en grado industrial, grado técnico y grado fundición (de acuerdo a la *United States Pharmacopeia*, la *Food Chemicals Codex* y la *British Pharmacopeia*). Las especificaciones típicas se listan en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Especificaciones del ácido benzoico

Propiedad	Industrial	Técnico	USP/FCC <sup>a</sup>
Apariencia	escamas ligeramente amarillas	escamas blancas	-
Olor	característico	característico	-
Compuestos clorados	ninguno	ninguno	-
Ensayo <sup>b</sup>	97.5, min	99, min	99.5-100
Rango de congelación <sup>c</sup>	-	-	121-123
Residuo en ignición, % max	-	-	0.05
Arsénico (como As), ppm max	-	-	3
Metales pesados (como Pb), ppm max	-	-	10
Agua, % max	-	-	0.7
Substancias fácilmente carbonizables	-	-	pasa prueba
Substancias fácilmente oxidables	-	-	pasa prueba

<sup>a</sup> Las especificaciones para la USP y la FCC son idénticas.

<sup>b</sup> Base anhidra.

<sup>c</sup> Para la *Food Chemicals Codex*, punto de solidificación.

Las trazas de impurezas presentes en el ácido benzoico comercial incluyen metilbifenilos y ácidos ftálicos. La concentración y presencia de éstas impurezas varía de acuerdo al grado del producto y del productor. La cromatografía de gases y la cromatografía de líquidos a alta presión son útiles para determinar la concentración de éstas impurezas.

El ácido benzoico industrial y técnico se vende en forma sólida (escamas o chips) o fundido. El grado USP/FCC se vende en forma sólida, como cristales o en polvo. El ácido grado industrial o técnico en forma sólida es empacado en bolsas de 50 lb (23 Kg) y 25 Kg ó en supersacos, donde cada supersaco contiene de 100 lb (45.5 Kg) a 1,000 Kg de producto. El grado USP/FCC es empacado en cilindros de fibra que contienen 100 lb (45.5 Kg) ó 200 lb (91 Kg) de ácido benzoico.

El ácido benzoico (industrial o técnico) se transporta en carros tanque de acero inoxidable 316 de 76 m<sup>3</sup> (20,000 galones) ó en camiones tanque de acero inoxidable 316 de 19 m<sup>3</sup> (5,000 galones).

## 2.6 USOS

Una gran parte de todo el ácido benzoico que se fabrica (incluyendo el que se vende en forma de benzoato de sodio) se utiliza como inhibidor en la proliferación de microorganismos; esto es, como preservativo en alimentos, productos farmacéuticos y cosméticos. En general, el ácido benzoico y el benzoato de sodio son más útiles en la conservación de los productos alimenticios ácidos, con un contenido relativamente alto de humedad, no sometidos durante su preparación a temperaturas elevadas. Esta clase de productos comprenden los jugos de frutas, los jarabes, las bebidas hechas con frutas, las mermeladas, jaleas y compotas, las salsas y los encurtidos.

El efecto preservativo del ácido benzoico va algo mas allá de su acción antiséptica moderada, pero útil; el ácido retarda también el deterioro que no se debe a microorganismos, como el enranciamiento y el oscurecimiento del color. Parece que inhibe la oxidación de los aceites, y por esa acción preservativa el ácido benzoico y sus sales son útiles como ingredientes de algunos productos industriales

como los adhesivos, el látex de caucho y el jabón. Se usa también en el curado del tabaco.

Se usa en cantidades relativamente pequeñas en pinturas, barnices, lacas y esmaltes. Se dice que aumenta el brillo de esos revestimientos protectores. Es un agente dispersador excelente en la molienda de los pigmentos pero se emplea poco por la competencia que le hacen otras sustancias mas baratas, como los ácidos grasos. El ácido benzoico sirve de punto de partida para hacer un agente humectante que consiste principalmente en la sal de sodio del *m*-sulfobenzoato de laurilo.

En la industria de los colorantes, el ácido benzoico es un intermedio de mediana importancia. Se emplea en la fabricación del verde de cromo, el azul espíritu, el anarillo de alizarina A y el pardo de antraceno. Sirve de catalizador en la preparación del azul ópalo.

El ácido benzoico se emplea en grandes cantidades para mejorar las propiedades de varias resinas alquídicas para mejorar el brillo, adhesión, dureza y resistencia química.

Se usa también como aditivo en la perforación profunda donde funciona como un agente taponante temporal en las formaciones subterráneas. Ya que ésta es una aplicación de recuperación secundaria del petróleo, su uso es altamente dependiente del precio del crudo.

En medicina, el empleo interno del ácido benzoico no es de gran importancia. Su principal uso medicinal es externo; es usado en dermatología como un estimulante e irritante antiséptico. Combinado con ácido salicílico, es empleado en el tratamiento de la calvicie y otras enfermedades de la piel.

El gran uso del ácido benzoico es como materia prima para la producción de fenol, caprolactama, dibenzoatos de glicol y benzoato de sodio y/o potasio.

## 2.7 DEMANDA EN MÉXICO

En México no existe una planta productora de ácido benzoico, el ácido utilizado proviene de importación o como subproducto de plantas productoras de ácido tereftálico. En la tabla 2.4 se muestra la demanda<sup>10,11</sup> que ha tenido el ácido benzoico en México.

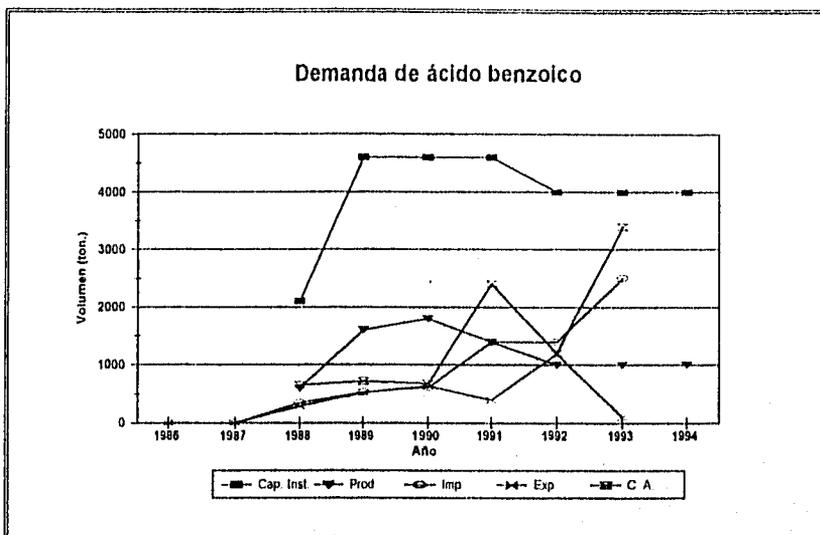
**TABLA 2.4 Demanda del ácido benzoico en México**

Año	Capacidad Instalada (Ton)	Producción (Ton)	Importación (Ton)	Exportación (Ton)	Consumo Aparente (Ton)
1986	0	N. D.	0.2	0	-
1987	0	N. D.	0	0	-
1988	2,100	600	350	295	655
1989	4,600	1,600	531	517	714
1990	4,600	1,800	611	632	679
1991	4,600	1,400	1,400	400	2,400
1992	4,000	1,000	1,400	1,200	1,200
1993	4,000	1,000	2,500 <sup>P</sup>	100 <sup>P</sup>	3,400
1994	4,000	1,000 <sup>P</sup>	N. D.	N. D.	N. D.

<sup>P</sup> Valores preliminares.

Estos datos se representan en la figura 2.2

La capacidad instalada ha estado entre las 4,000-4,600 ton/año. La producción ha resultado baja (menor a las 2,000 ton/año), siendo que el consumo ha crecido, obligando a la importación del ácido. A pesar de la baja producción ha existido exportación de ácido benzoico, lo que implica que se tiene un mercado demandante.



**FIGURA 2.2 Demanda de ácido benzoico en México**

## 2.8. DESARROLLO DE UNA TECNOLOGÍA.

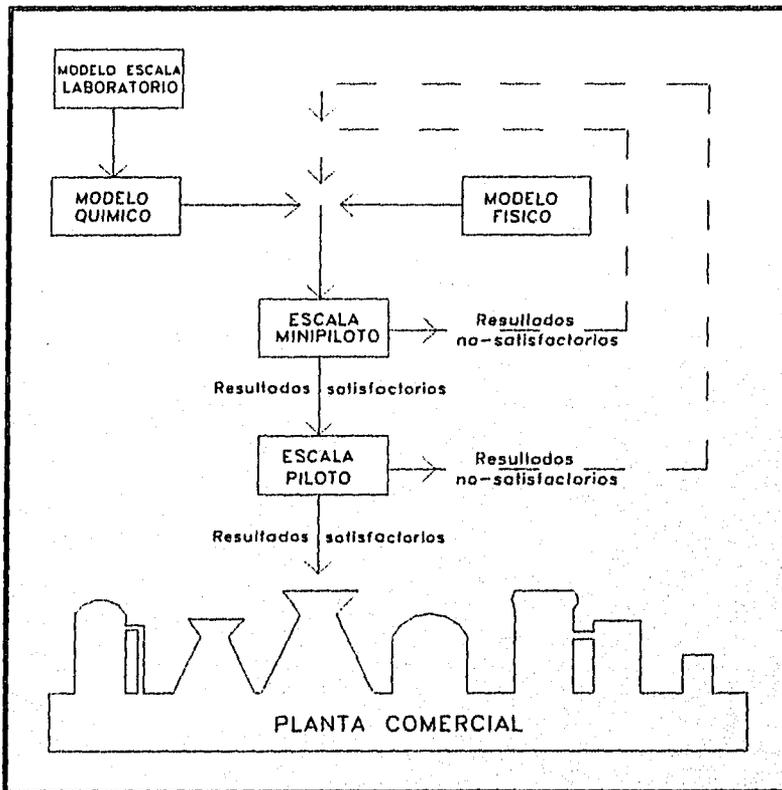
Cuando un proceso o un producto nuevo pasan de la conceptualización a la comercialización son desarrollados en varias escalas (Figura 2.3).

Las plantas piloto han sido un paso crítico en las actividades del desarrollo comercial de los procesos químicos. Las diferentes etapas de escalamiento de las plantas piloto son útiles para mejorar o rediseñar productos o procesos existentes (Tabla 2.5).

El diseño para realizar la nueva transformación química o procesos de separación físicos, requiere de múltiples etapas así como investigación y programas de desarrollo (Tabla 2.6).

El tiempo y el costo asociado a cada etapa es función de varias consideraciones de diseño:

- Complejidad del proceso.
- Pureza del producto y requerimientos de concentración.
- Técnicas de separación del producto.



**FIGURA 2.3 Etapas de desarrollo tecnológico**

- Propiedades físicas y caracterización de reactivos, intermedios y productos.
- Demandas de transferencia de calor.
- Presión de operación, condiciones de mezclado y temperaturas.

- Experiencia comercial previa en un proceso similar para producir un producto comparable.

**TABLA 2.5 Capacidades representativas de las plantas piloto**

<b>Escala</b>	<b>Batch*</b>	<b>Continua</b>
<b>Laboratorio</b>	0.1 - 1g	10 - 100 g/h
<b>Minipiloto</b>	1 - 100 Kg	0.1 - 10 Kg/h
<b>Piloto</b>	100 - 1,000 Kg	10 - 100 Kg/h
<b>Semi-comercial</b>	1,000 - 10,000 Kg	100 - 1,000 Kg/h

\* También llamada intermitente o por lotes.

Para suavizar la transición de la etapa laboratorio a planta piloto, una o mas gentes deben estar involucrados con el proceso al llevar a cabo sus investigaciones.

A pesar de los avances en simulación matemática de procesos, una planta piloto permanece como un paso necesario en la mayoría de los esfuerzos del desarrollo; además un modelo matemático esta limitado por situaciones dinámicas, tales como procesos complejos, o donde las materias primas varían en composición física y química de manera impredecible además que la simulación matemática se emplea principalmente para generar modelos en situaciones de estado estacionario.

Con una planeación cuidadosa, con acceso a mejores recursos y con una buena organización de datos, las plantas piloto se pueden diseñar y operar teniendo tres metas en mente:

1. Demostrar el proceso.
2. Reducir el tiempo de producción.
3. Reducir costos al mínimo.

Se debe evitar utilizar equipos o instrumentos nuevos o especificaciones no-estándar en los equipos durante la primera generación del proceso (a menos que

existan buenas razones respecto a ventajas operacionales, reducción de costos o mejoras ambientales).

**TABLA 2.6 Posibles pasos en un proceso, investigación y programa de desarrollo**

<p>I. Investigación en laboratorio.</p> <p>A) EXPLORAR. Identificar varias alternativas de síntesis y rutas de separación.</p> <p>B) DEFINIR. Seleccionar alternativas específicas, para una mejor evaluación cuantitativa.</p> <p>C) ESPECIFICAR. Adquirir información cuantitativa de procesos químicos, datos de propiedades físicas y especificaciones preliminares de unidades de proceso.</p>
<p>II. Desarrollo (incluyendo diseño de procesos, mejoramiento, escalamiento, optimización y producción).</p> <p>A) PRUEBAS ESCALA LABORATORIO. 1. Establecer los pasos del proceso preliminar. 2. Obtener datos para demostrar el concepto del proceso. 3. Mejorar el funcionamiento de las unidades de proceso.</p> <p>B) PRUEBAS ESCALA MINIPILOTO. 1. Realizar pruebas de optimización. 2. Dirigir experimentos sobre diseño de equipos. 3. Producir muestras iniciales del material para ser probado por los clientes futuros.</p> <p>C) PRUEBAS ESCALA PILOTO O POSIBLE EXPANSIÓN A ESCALA SEMICOMERCIAL. 1. Confirmar parámetros básicos de diseño. 2. Optimizar el diseño del proceso final. 3. Documentar sobre los efectos de las corrientes de recirculación. 4. Probar la capacidad del equipo. 5. Evaluar alimentaciones alternas. 6. Producir grandes muestras del producto.</p>
<p>III. Comercialización.</p>

Aunque un proceso continuo puede parecer muy atractivo hay que ser cauteloso si la mayor parte de las investigaciones fueron realizadas en un sistema batch. Solo después de que la tecnología haya sido probada en batch se debe considerar el uso de un proceso continuo en la siguiente generación del proceso.

Durante el escalamiento, la temperatura y los gradientes de concentración y los tiempos de residencia cambian muy frecuentemente; ésto puede afectar el tipo, el número y localización de recipientes y otros equipos de proceso por lo que durante las sucesivas etapas de escalamiento se deben evaluar de forma continua las consideraciones de operación siguientes:

- Función del equipo.
- Impacto de la alimentación y variaciones de las propiedades de las materias primas.
- Facilidad de arranque y paro.
- Capacidad.
- Estabilidad y control del proceso.
- Facilidad para mantenimiento.
- Aspectos de seguridad en operación y mantenimiento y protección al trabajador.
- Control de emisiones.
- Tratamiento de desechos.

Durante el diseño de escalamiento, la planta debe ser vista como un sistema en vez de una colección de componentes. Construir un diagrama de flujo para ilustrar el proceso con todas las corrientes de entrada, salida y recirculaciones (incluyendo descargas de desechos y emisiones atmosféricas) ya que el diagrama puede identificar problemas potenciales en el diseño del proceso. Muchos esquemas muestran al menos tres áreas distintas<sup>15</sup> (Figura 2.4):

1. Reacción y tratamiento del producto.
2. Separación y secado del producto.
3. Recuperación del solvente y destilación.

Para escalar un reactor se deben seleccionar o estimar los parámetros físicos fundamentales del sistema, esto incluye el tamaño del batch, ciclo del reactor (reacción), materiales de construcción, balances de materia y energía totales y requerimientos generales de mezclado.

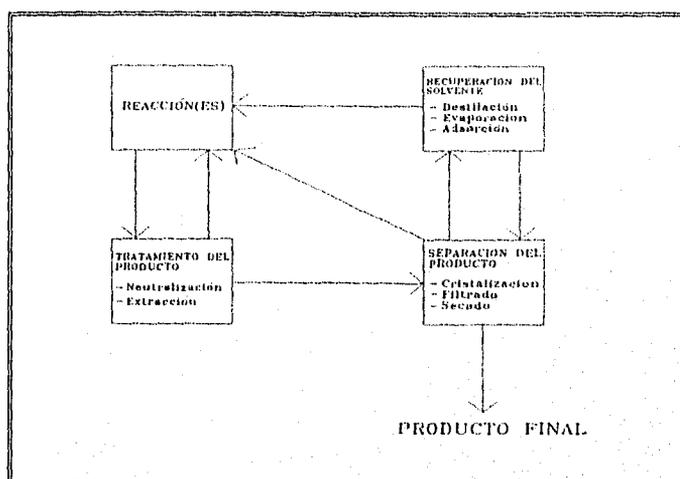


FIGURA 2.4 Áreas fundamentales de un proceso

La lista de actividades<sup>41</sup> que se muestra a continuación las debe realizar el grupo de investigación al desarrollar el proceso, lo que permitirá fijar las bases para el diseño posterior por un grupo de ingeniería de procesos.

#### I. PROPIEDADES FÍSICAS PARA CADA COMPONENTE (SÓLIDO, LÍQUIDO O GAS).

- Peso molecular
- Apariencia
- Olor
- Punto de congelación
- Punto de ebullición
- Presión de vapor
- Temperatura crítica
- Entropía
- Solubilidad del producto en agua
- Solubilidad del agua en el producto
- Equilibrio vapor-líquido
- Coeficiente de actividad
- Azeotropía en agua
- Azeotropía con otro componente

- Presión crítica
- Densidad crítica
- Densidad
- Coeficiente de densidad/temperatura
- Factor de compresibilidad
- Contenido de calor
- Capacidad calorífica
- Calor de fusión
- Calor de evaporación
- Calor de solución
- Diagrama de Mollier
- Calor de combustión
- Calor de formación
- Energía libre de formación
- Sistemas ternarios
- Conductividad térmica
- Tensión superficial
- Índice de refracción
- Espectro al IR, UV
- Condiciones de seguridad
- Límite bajo de inflamabilidad
- Límite alto de inflamabilidad
- Punto de flasheo en copa
- Punto de flasheo en copa cerrada
- Punto de ignición
- Constante dieléctrica
- Especificaciones industriales

## 2. REACTORES.

### A) Información básica.

- Reacción química.
- Calor de reacción.
- Energía libre.
- Constantes cinéticas.

### B) Datos experimentales.

- Efecto de concentración.
- Efecto de conversación.
- Efecto de mezcla de fluidos.
- Efecto de presión.
- Efecto de temperatura.
- Efecto de trazas de impurezas.

- Efecto de la configuración del reactor.
- Efecto del catalizador en:
  - + Composición.
  - + Concentración.
  - + Tamaño de partícula.
  - + Envejecimiento.
  - + Desgaste.
  - + Regeneración.
  - + Densidad aparente.
- Efecto de los coeficientes de transferencia de calor y masa.

C) Otros datos e información miscelánea.

- Efecto de impurezas de las corrientes de recirculación sobre la reacción.
- Condiciones de seguridad (variación de los límites de inflamabilidad con respecto a las condiciones de operación).
- Efecto de las variables debido a los factores de escalación.
- Nivel al cual se pueden controlar las variables para obtener estabilidad.
- Problemas experimentales de la operación unitaria sobre:
  - + Lecho empacado o incrementado de la caída en los tubos con respecto al tiempo.
  - + Depósito de sólidos (estabilidad térmica de las alimentaciones, productos intermedios y productos finales).
- Problemas de espuma en reacciones de fase líquido-gas.

### 3. DESTILACIÓN.

- Equilibrio vapor-líquido para componentes claves y otros.
- Entalpías de todos los componentes.
- Miscibilidad de líquidos (más de una fase líquida).
- Precipitación de sólidos.
- Problemas de espuma.
- Corrosión.
- Tipo de facilidades usadas en la experimentación.
- Eficiencia de plato de la columna o altura de una unidad empacada.

### 4. ABSORCIÓN, AGOTAMIENTO Y EXTRACCIÓN.

Lo mismo que se indica en destilación, adicionando el factor K para absorción y los coeficientes de distribución para extracción.

### 5. EQUIPO DE TRANSFERENCIA DE CALOR.

#### A) Información requerida para cualquier cambiador de calor.

- Razón de su uso o aplicación.
- Entalpías de los fluidos que son procesados.
- Datos de corrosión.
- Característica de ensuciamiento (incrustación).

#### B) Información específica requerida para condensadores.

- Características de las fases y su separación.
- Posibilidades de congelación y solidificación.
- Posibilidad de cambio en la composición de los vapores a través del condensador que puede dar problemas de corrosión o seguridad.

C) Información específica requerida para vaporizadores.

- Descomposición térmica.
- Por ciento de vaporización vs sólidos depositados.
- Limitaciones en el flux.

D) Calentadores de fuego.

- Flux permisible para la temperatura de operación.
- Velocidad lineal y cambio de fase.
- Limitación en tamaño de tubos.
- Descomposición térmica (depósito de sólidos).

6. CRISTALIZADORES.

- Curva de solubilidad.
- Curva de supersaturación.
- Velocidad de cristalización.
- Configuración del equipo experimental.
- Destrucción de finos.
- Presión, temperatura y concentración de operación.
- Efecto de la distribución del tamaño de partículas.
- Problemas experimentales de la operación unitaria (taponamiento, descongelamiento, etc.).
- Datos de la fragilidad de los cristales.

7. SEPARADORES MECÁNICOS.

A) Decantadores estacionarios.

- Velocidad de sedimentación.
- Solubilidad mutua de las fases principales.
- Coeficiente de distribución o trazas de impurezas.

- Viscosidades.
- Grado de separación requerido.

#### B) Filtros.

- Velocidad de filtrado y diferentes condiciones de presión, temperatura y tamaño de partícula.
- Medio filtrante.
- Configuración experimental del equipo.
- Características del medio filtrante y su espesor.
- Filtros que requieren filtro ayuda.
- Requerimientos de lavado de la torta filtrada.
- Claridad de las aguas madres.
- Secado de la torta filtrada.
- Manejo de la torta húmeda.

#### C) Centrifugas (sólido-líquido).

- Velocidad de centrifugación para varias fuerzas.
- Temperaturas y distribución del tamaño de partícula.
- Ciclo de operación o tipo de batch.
- Medio filtrante en tipos de canasta perforada.
- Configuración experimental del equipo.
- Características del riel para centrifugas de canasta perforada y requerimientos para una renovación periódica.
- Lavado de la torta centrífuga.
- Claridad de las aguas madres.
- Secado de la torta.
- Manejo de la torta húmeda.

#### D) Centrifugas (líquido-líquido).

- Densidad de las dos fases.
- Solubilidad mutua.
- Velocidades de separación para varias fuerzas centrifugas.
- Problemas de emulsión.

#### 8. SECADORES.

- Características de evaporación libre en la superficie y velocidad del secado vs temperatura, concentración y tamaño de partícula.
- Estabilidad térmica.
- Relación de gas recirculado (velocidad lineal).
- Tiempo de residencia.

#### 9. EQUIPO PARA MANEJO DE MATERIALES (ALIMENTADORES, TRANSPORTADORES, ETC.).

- Densidad aparente.
- Densidad específica.
- Distribución del tamaño de partícula.
- Ángulo de reposo.
- Ángulo de deslizamiento.
- Empaque (características de flujo libre).
- Características corrosivas o abrasivas.

#### 10. EQUIPO DE REDUCCIÓN DE TAMAÑO.

- Potencia requerida por unidad deseada de producto.
- Características de alimentación.
- Propiedades abrasivas.
- Configuración del equipo experimental, superficie, velocidad, etc.
- Manejo de finos y materia de gran tamaño.

- Seguridad (peligro de explosión).

Con todas estas actividades el grupo de investigación puede sentar las bases para iniciar el desarrollo de la ingeniería básica.

## 2.9. INGENIERÍA BÁSICA.

Es el documento principal sobre el cual gira un proyecto y en el que se basan todas las diferentes disciplinas que intervienen en el mismo.

El manual de ingeniería básica es el principal libro de consulta para todo el personal involucrado dentro de un proyecto; por tal razón cualquier error en el mismo puede multiplicarse por el número de disciplinas que intervengan en la realización del proyecto.

Los puntos que debe contener<sup>40</sup> son:

- a) Bases de diseño.
- b) Diagrama de flujo de proceso (DFP).
- c) Descripción del proceso.
- d) Balances de materia y energía.
- e) Lista de equipo.
- f) Filosofía de operación.
- g) Diagrama de servicios auxiliares.
- h) Balance de servicios auxiliares.

Dentro de los puntos señalados anteriormente, las siguientes son algunas de las principales características que se deben cuidar dentro del mismo:

## BASES DE DISEÑO.

1. La capacidad de la planta, de operación y de diseño.
2. La ubicación de la planta.
3. Condiciones sísmicas y meteorológicas del lugar donde se ubicará la planta.
4. Las características o especificaciones de la materia prima y/o producto terminado.
5. Nivel de operación de la planta (de arranque y normal).
6. Requerimiento de espacio (exacto).
7. Requerimiento de servicios auxiliares (exacto).
8. Criterios de diseño y códigos de construcción.
9. Desechos y forma en que se dispondrán.

## DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO.

1. Es conveniente que el proceso tenga una secuencia lógica dentro del diagrama.
2. Todos los equipos deben tener identificación.
3. Las líneas de proceso deben marcarse más gruesas para diferenciarlas de las líneas de servicios, así como identificarlas con un número de progresión de corriente.
4. El diagrama debe incluir lista de equipo y balance de materia y energía.
5. No es recomendable incluir lazos (loops) de control.

## DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.

1. La descripción del proceso debe hacer referencia por nombre y número a los equipos incluidos en el DFP.

2. En la descripción del proceso deben indicarse las características con que alimentará cada corriente, así como las condiciones de operación (temperatura, presiones, tiempos, concentraciones, etc.).
3. Debe ser clara y llevar un orden lógico dentro del DFP.
4. Todos los equipos a los que se haga mención en la descripción del proceso deberán estar representados en el DFP.

#### BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA.

1. En la actualidad la mayoría de los balances son desarrollados a través de simuladores de proceso, sin embargo, es conveniente verificar la consistencia, congruencia y exactitud en cada una de las corrientes.
2. Un resumen del balance debe representarse en el DFP con las principales variables que intervienen en el proceso.
3. Es conveniente anexar al balance las memorias de cálculo así como las propiedades que fueron alimentadas al simulador.
4. Además del número de la corriente debe indicarse el servicio de cada una de ellas.

#### LISTA DE EQUIPO.

1. Debe incluirse todo el equipo principal que se instalará.
2. Debe indicarse el número de piezas de cada ítem, su ubicación en la planta, nuevo o existente, servicio y capacidad.
3. Todo equipo que aparezca en el DFP debe incluirse en la lista de equipo.
4. Debe usarse nomenclatura consistente en todo el proyecto.

## FILOSOFÍA DE OPERACIÓN.

1. Es una descripción de las condiciones normales, máximas, mínimas o de emergencia a las que el proceso debe responder atendándose materias primas, producto terminado, servicios auxiliares.
2. Se describen los equipos críticos y sus sistemas de protección.
3. Se deben especificar las condiciones de los efluentes.
4. Se definen políticas de instrumentación, mano de obra, rol de turnos, etc.

## DIAGRAMA Y BALANCE DE SERVICIOS AUXILIARES.

1. Es una representación sencilla (bloques) de los requerimientos de agua, aire y vapor.
2. Puede omitirse energía eléctrica.
3. En este diagrama también se representan las características y condiciones de cada corriente.
4. Normalmente se representan los cabezales.
5. Aplican las observaciones para el DFP y BME.

### III EXPERIMENTACIÓN Y RESULTADOS

#### 3.1. RESUMEN.

El equipo fundamental en una planta es el reactor. Es en él donde se lleva a cabo la reacción y sobre el que se derivarán los equipos para separar y purificar el producto deseado. Por lo anterior, para poder desarrollar un proceso, primero se debe conocer la reacción, realizar pruebas a escala laboratorio y posteriormente realizarlas a escala piloto. Una vez obtenido el producto, debe realizarse un análisis para conocer los subproductos formados y de esta forma proponer la vía ó vías de purificación. Si los resultados son satisfactorios, se pueden hacer los sucesivos escalamientos hasta llegar a la planta comercial.

Para la obtención del ácido benzoico se siguió un procedimiento como el anterior, realizándose dos etapas de experimentación. En la primera, se llevaron a cabo los experimentos en un reactor pequeño de 650 ml., nivel laboratorio. De éstos experimentos se tomaron las mejores condiciones en las cuales la reacción fue más rápida y se comenzó la segunda etapa. En esta, los experimentos se realizaron en un reactor piloto que tiene una capacidad de 6 litros.

Un análisis cromatográfico de los productos de cada reacción fue hecho para detectar al producto principal y a los subproductos. Este se realizó en un cromatógrafo de gases HP 5980 con detector de infrarrojo modelo HP 5965B. Además se determinó el punto de fusión para verificar la pureza del ácido benzoico antes y después de purificar. La reacción fue seguida por el método del número de ácido.

Antes de realizar las pruebas experimentales se preparó el catalizador con el cual se llevaron a cabo las oxidaciones.

### 3.2. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.

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

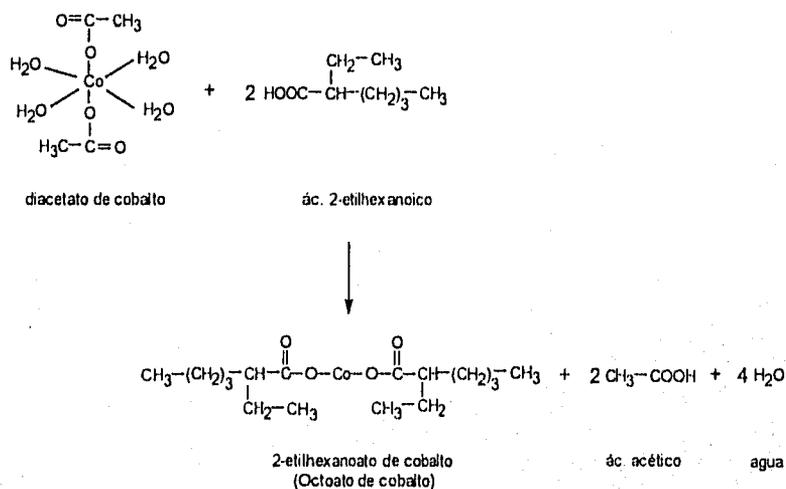


FIGURA 3.1 Esquema de reacción en la obtención del catalizador

#### 3.2.1. Técnica.

Se realizaron dos experimentos siguiendo la misma técnica (destilación con reacción química), la cual se describe a continuación:

Se arma un equipo de destilación simple. En un matraz de bola de 1,000 ml se agregan 50 ml de ácido 2-etilhexanoico ( $\rho=0.9$  g/ml.) junto con la cantidad estequiométrica de diacetato de cobalto. Se inicia el calentamiento y la agitación y se hace pasar agua por el refrigerante. La

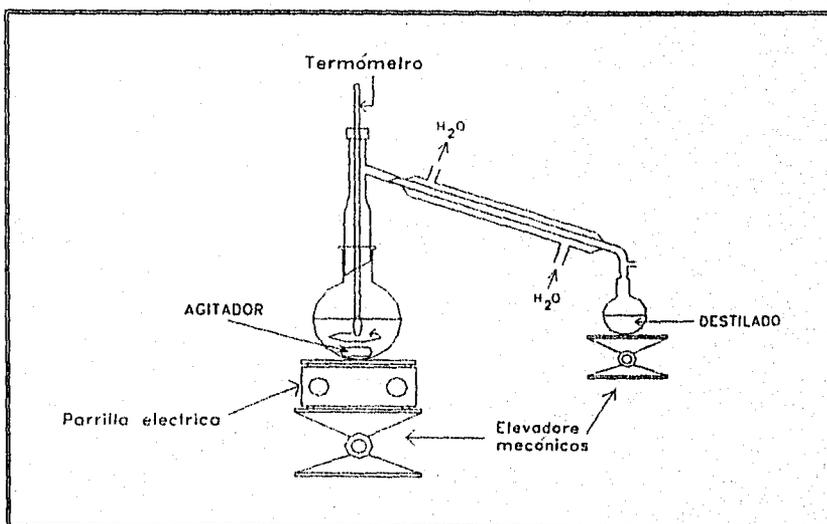
reacción termina cuando ya no destile ningún producto. En éste momento se suspende el calentamiento y, cuando el producto que permanece en el matraz se haya enfriado, se suspende la agitación. La reacción así efectuada es una destilación con reacción química.

Las cantidades estequiométricas de reactivos que se agregan y de productos obtenidos se muestran en la tabla 3.1.

**TABLA 3.1** Cantidades estequiométricas utilizadas en la preparación del catalizador

	REACTIVOS		PRODUCTOS		
	diacetato de cobalto	ác. 2-etilhexanoico	2-etilhexanoato de cobalto	ác. acético	agua
Peso Molecular (g/g-mol)	249.1	144.2	345.5	60	18
Cantidad	38.9 g	50 ml	53.92g	18.75 g	11.25 g

Para el primer experimento se armó el sistema de reacción que se muestra en la figura 3.2.



**FIGURA 3.2** Equipo armado en el experimento 1

La temperatura fue medida en el seno del líquido y se aplicó agitación magnética.

Para el segundo experimento se cambió el sistema de reacción (Figura 3.3) debido a que la agitación magnética y el sistema de calentamiento resultaban insuficientes.

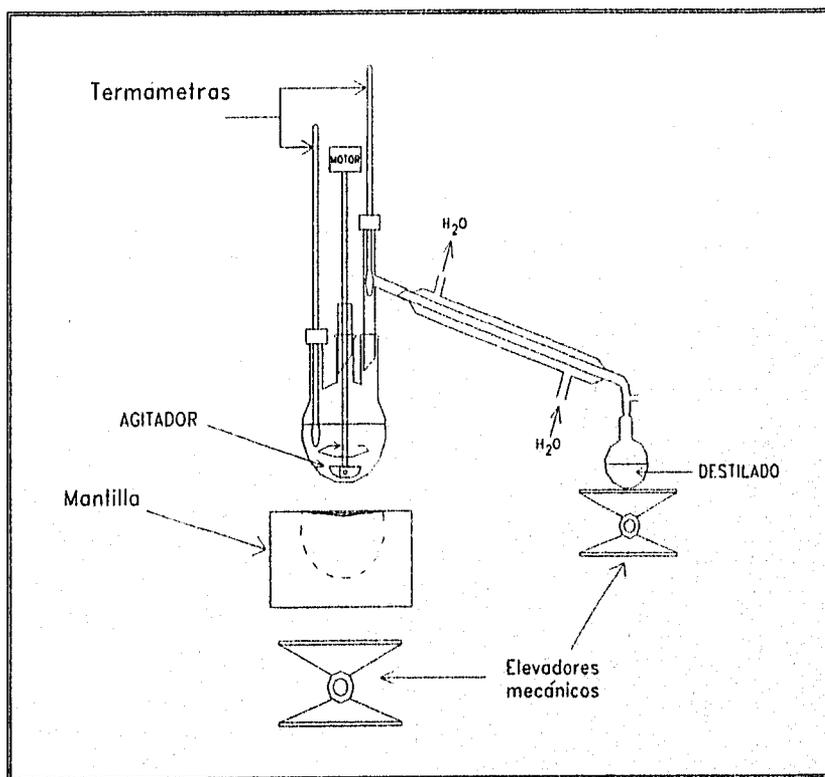


FIGURA 3.3 Equipo armado en el experimento 2

La temperatura fue medida en el domo (para los vapores) y en el seno del líquido. La agitación fue mecánica.

### 3.2.2. Resultados.

Los resultados fueron distintos en ambos experimentos. Se esperaba que destilara ácido acético y agua, pero el producto que destiló fue el ácido 2-etilhexanoico (aunque el producto de la reacción 1 sí tenía un fuerte olor a ácido acético). Los resultados se muestran en la tabla 3.2.

**TABLA 3.2 Resultados obtenidos en la preparación del catalizador**

	<b>Experimento 1</b>	<b>Experimento 2*</b>
Masa de diacetato de cobalto inicial	38.9 g	38.9 g
Cantidad de ác. 2-etilhexanoico inicial	50 ml	50 ml
Rango de destilación	95-110 °C (seno del líquido)	88-200 °C (domo) 216-250 °C (seno del líquido)
Producto destilado	ácido 2-etilhexanoico	ácido 2-etilhexanoico
Masa final de catalizador	58.3 g	41.7 g
Color	violeta	azul marino
Solubilidad del producto en tolueno	soluble	soluble

\* En el experimento 2 al mismo producto se le realizaron dos destilaciones. En la primera se obtuvo el producto de coloración violeta, que no fue soluble en tolueno. En la segunda, el producto violeta se volvió a destilar el cual tomo un color azul marino siendo, ahora sí, soluble en tolueno.

Al comenzar la reacción, la mezcla de reactivos tenía el color del diacetato de cobalto (rosa) pero conforme aumentaba la temperatura, la coloración cambió a un tono violeta, después a morado (experimento 1) y finalmente a azul marino (experimento 2). Al final, el producto (catalizador) caliente, que permaneció en el matraz, tenía una apariencia viscosa y una vez frío se solidificó. En ambos experimentos el producto presento una coloración diferente; en el experimento 1 el producto fue de color violeta-morado y en el experimento 2 fue azul marino.

## PRODUCTO VIOLETA-MORADO (Experimento 1)

El análisis cromatográfico reveló los resultados siguientes:

### Producto.

Catalizador: 98 %

Otros: 2 %

### Destilado.

Ác. 2-etilhexanoico: 98 %

Otros: 2 %

Como se puede apreciar en la figura 3.2, para éste experimento, el calentamiento se llevó a cabo con una parrilla eléctrica mediante la cual solo se alcanzaron, en el seno del líquido, 110 °C provocando que la reacción no se efectuara por completo. Al término de la reacción, al producto se le percibía un olor a ácido acético, por lo que, tomando en cuenta esta característica y los resultados del análisis, se piensa que al calentar, primero se deshidrata el diacetato de cobalto y después, al continuar aumentando la temperatura se desprenden los radicales acetato, formándose ya sea ácido acético o acetatos; a su vez los radicales octoato (2-etilhexanoato) entrarán en lugar de los radicales acetato desprendidos. El color del producto obtenido en este experimento y el olor percibido nos indica que solo uno de los radicales acetato pudo desprenderse, el cual formó ácido acético en una cantidad tan pequeña que se enmascaraba con el solvente, por esto no pudo ser detectado por cromatografía, otra parte del ácido acético quedó mezclada con el catalizador. Se obtuvo un producto sólido y la reacción que sucede se muestra en la figura 3.4.

El producto formado es el acetato-2-etilhexanoato de cobalto y la estequiometría, tomando como base al producto limitante de la reacción (ácido 2-etilhexanoico), se muestra en la tabla 3.3.

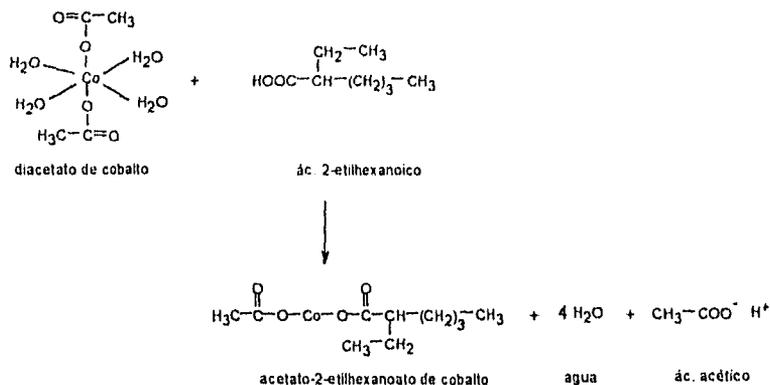


FIGURA 3.4 Reacción del experimento 1

TABLA 3.3 Cantidades estequiométricas para preparar el catalizador violeta-morado

	REACTIVOS		PRODUCTOS		
	Diacetato de Co	Ác. 2-etilhexanoico	catalizador	agua	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> H <sup>+</sup>
PM	249.1	144.2	261.2	18	60
Cantidad	38.9	25 ml	40.79 g	11.25 g	9.37 g

Se puede observar que de los 50 ml de ácido 2-etilhexanoico agregados, solo reaccionaron 25 ml., el resto se obtuvo como destilado.

#### PRODUCTO AZUL MARINO (Experimento 2).

Este experimento se realizó en dos partes. En la primera, se armó el equipo de la figura 3.2 y se utilizaron 50 ml de ácido 2-etilhexanoico obteniendo un producto sólido de color violeta que no era soluble en tolueno. Posteriormente, se armó el equipo de la figura 3.3 y el producto violeta se hizo reaccionar nuevamente con 50 ml de ácido 2-etilhexanoico obteniendo, ahora, un producto líquido de color azul marino.

El análisis por cromatografía, del producto dió los resultados siguientes:

Producto.

Catalizador: 99 %

Otros: 1 %

Destilado.

Ác. 2-etilhexanoico: 94 %

Otros: 6 %

Al producto no se le percibió el olor a ácido acético pero el análisis reveló la formación de acetatos y hexanoatos. Los resultados se explican a continuación.

En la primera parte ocurrió lo mismo que en el experimento 1, solo que el producto resultó insoluble en tolueno. La insolubilidad pudo ser provocada por una deshidratación incompleta debido a un calentamiento insuficiente, esto es, que solo algunas moléculas de agua se desprendieron. En la segunda parte, al hacer reaccionar nuevamente el compuesto con más ácido 2-etilhexanoico (y tener un mejor medio de calentamiento) hubo una deshidratación total, desprendiéndose también los radicales acetato; de este modo se formó el 2-etilhexanoato de cobalto (octoato de cobalto). La reacción que sucede es la de la figura 3.5.

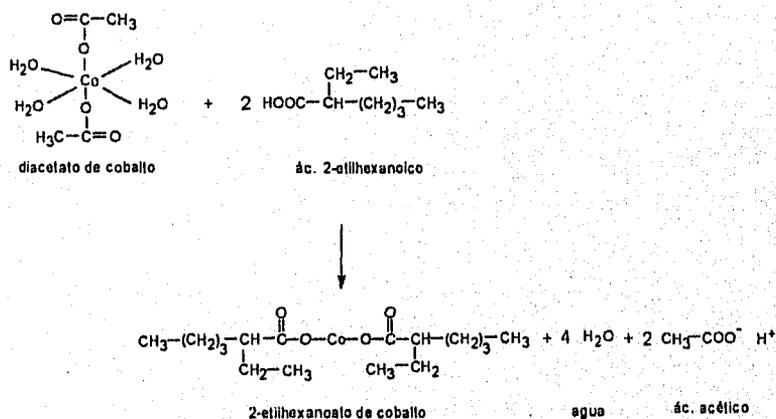


FIGURA 3.5 Reacción del experimento 2

El radical  $\text{CH}_3\text{-COO}^\cdot$  puede formar ya sea ácido acético o acetatos, los cuales se mezclan con el catalizador. La estequiometría es la de la tabla 3.1 y la reacción alcanzó una conversión del 77 %.

El análisis reveló, para ambos experimentos, la presencia de agua (trazas) que es la proveniente de la deshidratación del diacetato de cobalto.

El color es un indicativo de la presencia de los radicales acetato. Cuando la molécula tiene radicales acetato presenta el color violeta-morado y cuando no los tiene se tiene presenta el color azul marino.

Una vez que se tuvo el catalizador, se comenzó la primera etapa de experimentación, en un reactor escala laboratorio.

### **3.3. SISTEMA DE REACCIÓN ESCALA LABORATORIO.**

Se describirá el equipo utilizado, el procedimiento seguido para efectuar la reacción y los resultados obtenidos.

#### **3.3.1. Equipo.**

Las primeras reacciones se llevaron a cabo en un reactor pequeño, de acero inoxidable, de 650 ml. El reactor se calentó mediante una resistencia eléctrica (mantilla) y se le aplicó agitación magnética. El esquema del sistema de reacción se muestra en la figura 3.6.

Las características del sistema de reacción son:

Reactor.

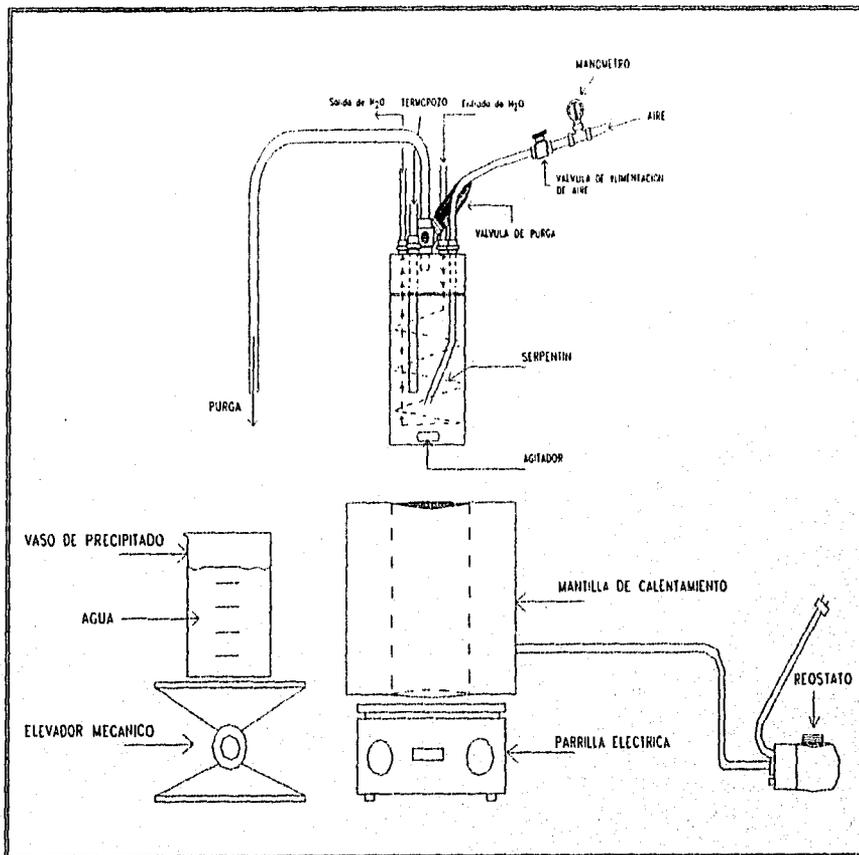
capacidad: 650 ml.

material: acero inoxidable 316 de 1" de espesor.

diámetro interno: 3".

diámetro externo: 4".

Altura: 6.5" (incluyendo cuerpo y tapa).



**FIGURA 3.6 Sistema de reacción escala laboratorio**

Líneas de aire y serpentín: tubing de acero inoxidable 316 de ¼".

Línea de purga y termopozo: tubing de acero inoxidable 316 de ½".

Válvulas.

de alimentación de aire: válvula reguladora de acero inoxidable 316 de ¼".

de purga: válvula de bola de acero inoxidable 316 de ¼".

Manómetro: rango de 0-12 Kg/cm<sup>2</sup>.

Mantilla de calentamiento: modelo ALR1 de 120 V.

Parrilla eléctrica: tipo 1000 Stir Plate; Modelo SPA1025B de 120 V y 50/60 Hz.

Reóstato: tipo 3PN1010 para entrada de 120 V y 50/60 Hz y salida de 0-120/140 V.

### 3.3.2. Procedimiento para realizar una oxidación.

Los pasos siguientes muestran el procedimiento seguido en las reacciones de oxidación:

- 1) Se cargan el tolueno y el catalizador y se cierra el reactor.
- 2) Se conecta la línea de aire (a un cilindro de aire) y el serpentín (al agua de enfriamiento).
- 3) Se coloca el termómetro en el termopozo.
- 4) Teniendo la válvula de alimentación de aire cerrada, se abre la válvula del cilindro y se regula a la presión deseada. Ya con la presión regulada abrir poco a poco la válvula de alimentación de aire.
- 5) Se abre la válvula de purga hasta tener el flujo deseado. El aire de purga se burbujea en agua.
- 6) Se inicia la agitación magnética.
- 7) Se inicia el calentamiento y se regula con el reóstato.

8) Ya que se alcanzaron las condiciones de temperatura y presión, en éste momento se toma la muestra inicial y después cada hora se hace el muestreo.

La muestra se toma de la línea de aire. Para ello, se cierra la válvula de alimentación de aire y se desconecta de la línea del cilindro. Una vez desconectada, abrir lentamente la válvula de alimentación de aire y se toma la cantidad de muestra deseada. Ya tomada la muestra se vuelve a conectar la línea al cilindro. El muestreo no se debe llevar mucho tiempo para evitar que la presión del reactor disminuya demasiado (lo que ocasionaría que el tolueno se escapara por la línea de purga en forma de vapor).

En caso que el sistema alcance una temperatura mayor a la de reacción (por más de 7°C):

9) Alimentar agua de enfriamiento por el serpentín. Para la mayor parte de los experimentos la temperatura se controlara mediante el reóstato.

Al término de la reacción:

10) Suspender el calentamiento.

11) Hacer pasar agua de enfriamiento por el serpentín para enfriar el sistema.

12) Cuando el sistema tenga una temperatura menor a los 90 °C, depresionar y suspender la agitación.

13) Cuando el producto se haya enfriado, abrir y descargar el reactor. Se pesa el producto, se le aplica la técnica del número de ácido, se le realiza un análisis por cromatografía y se le determina su punto de fusión.

### 3.3.3. Resultados.

Se realizaron diez reacciones, ocho utilizando aire y dos utilizando oxígeno. En las reacciones se manejaron las siguientes variables:

Presión

Temperatura

Concentración de catalizador

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

### 3.3.3.1. Reacciones con aire.

En la tabla 3.4 se presentan las condiciones, el tiempo en que se efectuaron las reacciones y la conversión alcanzada. El tiempo inicial se tomó cuando se alcanzaron las condiciones de reacción. La conversión fue calculada en base al número de ácido (apéndice IV). En los experimentos 1-4 y 7-10 se utilizó el catalizador violeta-morado y en el experimento 11 se utilizó el catalizador azul marino.

**TABLA 3.4 Resultados de las reacciones con aire escala laboratorio**

Reacción	Tiempo de reacción (min)	Tolueno alimentado (ml)	Concentración de catalizador (ppm Co <sup>2+</sup> )	P (Kg/cm <sup>2</sup> )	T (°C)	Conversión (%)
1	240	300	6,150 <sup>v</sup>	4 - 5	160 - 170	4.16
2	130	300	324 <sup>v</sup>	6	170	7.74
3	872	300	341 <sup>v</sup>	7 - 8	170 - 175	29.39
4	1,267	334	* <sup>v</sup>	8.5 - 9	170 - 175	42.51
7	1,545	310	313 <sup>v</sup>	9	180	57.61
9	1,470	300	187 <sup>v</sup>	9	180	23.83
10	735	300	784 <sup>v</sup>	9	180	30.85
11	1,085	250	3,387 <sup>a</sup>	9	180	24.21

\* En todos los experimentos se utilizó tolueno virgen, excepto en el experimento 4, donde se empleó el tolueno con el que se lavó el ácido benzoico el cual ya contenía el catalizador en estado +3.

<sup>v</sup> catalizador violeta-morado

<sup>a</sup> catalizador azul marino

El avance para cada reacción se muestra en la figura 3.7.

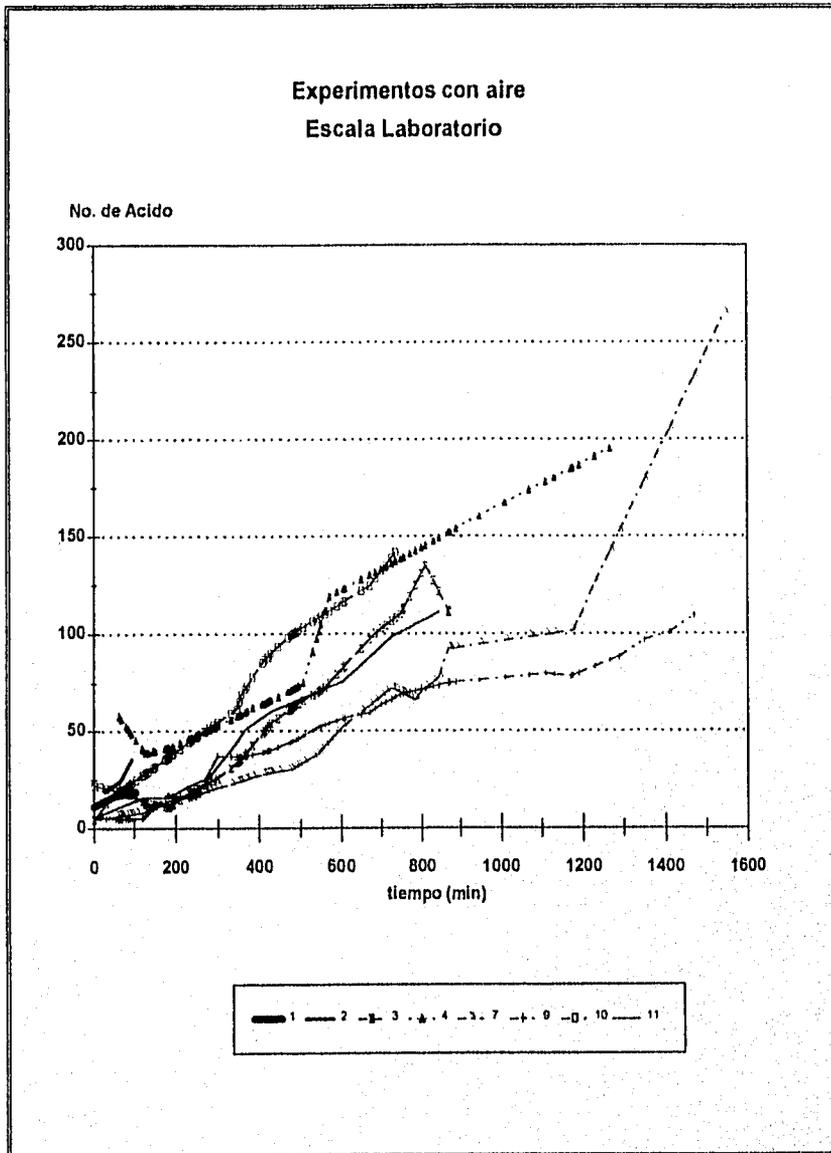


FIGURA 3.7 Avance de reacción en los experimentos con aire escala laboratorio

Durante las experiencias, lo primero que se observó fue el cambio de coloración de las muestras, siendo antes de comenzar la reacción de color violeta o azul y de color verde olivo al sacar la primera muestra (para los experimentos 1 y 2 las coloraciones de las muestras fueron naranja y café). El cambio de color indica la oxidación del cobalto (II) a cobalto (III).

En los experimentos 1 y 2, el aire alimentado provenía de la línea de aire con que cuenta el laboratorio, la cual proporciona de 4.5-5 Kg/cm<sup>2</sup> de presión.

Durante el experimento 1, al alcanzarse los 185 °C de temperatura (por inestabilidad del sistema), el tolueno comenzó a escaparse por la línea de purga en forma de vapor por lo que se tuvo que suspender la reacción puesto que la presión resultó insuficiente. Se descargó el producto, el cual presentó una coloración naranja y posteriormente se realizó una destilación simple para separar al ácido benzoico.

En el experimento 2, se trabajó a una temperatura menor pero se volvió a escapar el tolueno (a 165 °C) y se detuvo la reacción. Se realizó la separación del poco ácido benzoico producido por destilación simple, obteniéndolo de un color café oscuro.

En los experimentos siguientes se utilizó un cilindro de aire, para tener una presión mayor en el sistema, y evitar la vaporización del tolueno. Ya con la presión de aire controlada, se realizaron las reacciones a diferentes presiones, temperaturas y concentración de catalizador. El flujo de aire permaneció constante en todas las reacciones (aproximadamente 2-3 cm<sup>3</sup>/min).

Cuando se tuvieron controladas las variables de reacción se obtuvo el ácido benzoico de color verde olivo (éste color lo da el cobalto que está en estado +3). Los resultados de la tabla 3.4 y la figura 3.5 se interpretan como sigue:

Experimentos 1 y 2.- Las condiciones de presión y temperatura fueron similares. Se observa que una concentración alta de catalizador (reacción 1) provocó que la rapidez de reacción fuera mas lenta.

Experimento 3.- Se encontraron las condiciones de presión en la que fue posible llevar a cabo la reacción sin problemas de vaporización y a una temperatura en la cual se activa la reacción.

Experimentos 2 y 3.- No se observa una influencia marcada por el hecho de aumentar la presión y la temperatura.

Experimento 4.- Si el tolueno ya trae consigo al catalizador en el estado +3 se obtiene una mayor conversión en un menor tiempo.

Experimentos 7 y 9.- La concentración de catalizador se redujo, pero las concentraciones de cobalto bajas tienen por efecto que disminuya la rapidez de reacción.

Experimentos 9 y 10.- Se aumentó la concentración de catalizador lo que implicó un aumento en la rapidez de reacción

Experimento 10 y 11.- Se utilizó el catalizador azul marino y se aumentó la concentración de cobalto con lo cual disminuyó la rapidez de reacción, por lo tanto, no se observa una influencia por el uso del catalizador (violeta-morado o azul marino).

En resumen, la temperatura y la presión a este nivel de reacción no tienen gran influencia sobre la rapidez de reacción. La mayor influencia la tiene la concentración del catalizador donde a bajas y altas concentraciones se tiene una baja

velocidad de reacción. La concentración óptima de catalizador está entre 300-1,000 ppm de  $\text{Co}^{2+}$ .

Los experimentos 5 y 6 se realizaron con oxígeno puro y sus resultados se verán mas adelante.

### 3.3.3.1.1. Análisis de productos.

En la tabla 3.5 se presenta el análisis cromatográfico de cada uno de los experimentos realizados con el producto sin purificar (un análisis típico de una muestra se puede ver en el apéndice VI).

**TABLA 3.5 Análisis cromatográfico de los productos de la reacción con aire escala laboratorio**

Experimento	No. Ácido	%			
		Ácido benzoico	Benzono de bencilo	Benzaldehído	Otros
1	19.11	72.36	24.14	-	3.50
2	35.59	88.37	5.30	3.34	2.99
3	111.2	No analizado			
4	195.46	No analizado			
7	264.9	94.60	5.09	-	0.31
9	109.56	No analizado			
10	141.84	93.05	6.81	-	0.14
11	111.32	No analizado			

El análisis cromatográfico no identificaba el tolueno; el análisis solo revelaba los productos a partir del benzaldehído. Esto se debe a que, para analizar la muestra, primero debe disolverse en algún solvente con un punto de ebullición bajo. El solvente utilizado fue metanol, el cual tiene un punto de ebullición de 64.8 °C, de modo que al inyectar y correr la muestra, en el rango de tiempo en que aparece el

metanol también aparecía el tolueno (p. eb. 110.6 °C), por lo tanto el tolueno quedaba "enmascarado" por el metanol y en el pico del metanol también estaba el pico del tolueno. Por esta razón, al eliminar el metanol del reporte de picos (donde se dan los porcentajes de cada producto) se obtenía un mayor porcentaje de ácido benzoico (ver tabla 3.5).

Con los porcentajes obtenidos del análisis cromatográfico se calculó la conversión alcanzada en base a la estequiometría de la reacción (tabla 3.6).

**TABLA 3.6 Conversión alcanzada en las reacciones con aire escala laboratorio**

Experimento	M <sub>producto</sub> (g)	% de Ác. bz.	(M <sub>Ác. bz</sub> ) <sub>exp</sub> (g)	(M <sub>Ác. bz</sub> ) <sub>teórico</sub> (g)	Conversión (%)
1	40.2	72.36	29.09	344.73	8.16
2	11.37	88.37	10.05	344.73	2.82
3	-	-	-	344.73	-
4*	193.67	90.00	174.30	383.80	48.93
7	198.47	94.60	187.75	356.22	52.71
9	-	-	-	344.73	-
10	91.404	93.05	85.05	344.73	23.88
11	-	-	-	287.27	-

\* Aunque no se analizó, se considero un porcentaje del 90 % de ácido benzoico

Se puede observar que las conversiones son muy similares a las obtenidas por medio de la técnica del número de ácido (tabla 3.4) aunque hay que tener presente el error por no identificar y cuantificar al tolueno.

En el experimento 1 y 2 (tabla 3.6) la masa fue únicamente la del sólido separado por destilación sin incluir al tolueno destilado. Aunque ésta masa sólida contenía tolueno (el cual la estaba humedeciendo) el análisis cromatográfico no lo identificaba puesto que quedaba enmascarado por el metanol.

En los experimentos siguientes, la masa es la masa total de producto obtenida de las reacciones. En éstas reacciones existieran muchas pérdidas de tolueno, principalmente por la línea de purga, por esto se obtienen masas entre 90 y 190 g., de producto. De éste modo, debido a las pérdidas de tolueno, la masa final obtenida fue menor a la esperada.

El tolueno que esta humedeciendo al producto tampoco fue identificado por cromatografía, por esto se puede observar una variación en la conversión calculada por estequiometría (tabla 3.6) respecto a la conversión en base al número de ácido (tabla 3.4).

### 3.3.3.2. Reacciones con oxígeno.

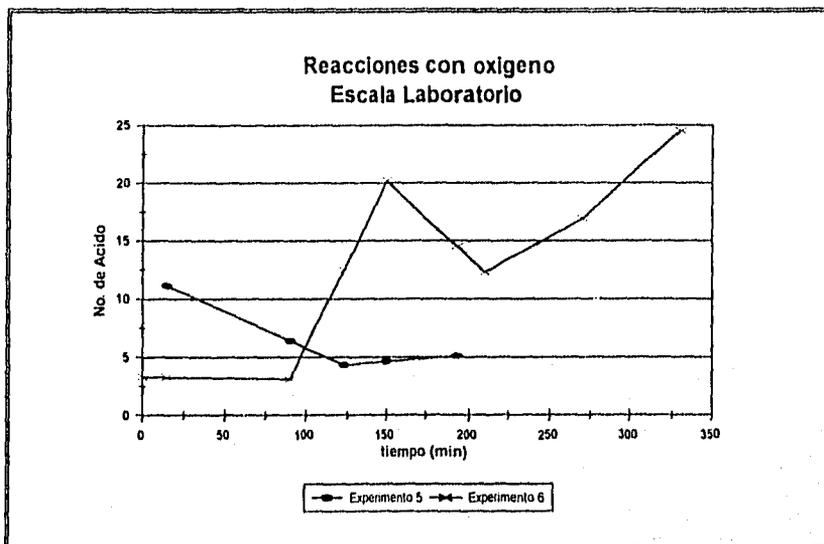
Se realizaron dos reacciones con oxígeno, las cuales fueron seguidas con la técnica del número de ácido. Los resultados se muestran en la tabla 3.7 y el avance de reacción se muestra en la figura 3.6.

**TABLA 3.7 Resultados de las reacciones con oxígeno escala laboratorio**

Reacción	Tiempo de reacción (min)	Tolueno alimentado (ml)	Concentración de catalizador (ppm Co <sup>2+</sup> )	P (Kg/cm <sup>2</sup> )	T (°C)	Conversión (%)
5	193	300	273 <sup>v</sup>	7 - 7.5	150	1.11
6	330	310	313 <sup>v</sup>	8	160 - 175	5.34

<sup>v</sup> catalizador violeta-morado

En éstos experimentos no se logró una buena estabilización de la temperatura del sistema por lo que el tolueno escapó por la línea de purga. Se utilizaba agua de enfriamiento para estabilizar el sistema y una vez estabilizado se volvía a iniciar el calentamiento. Se observó que el número de ácido primero disminuyó y después de cierto tiempo aumentó (aunque en forma muy lenta) por lo que se decidió detener la reacción.



**FIGURA 3.6 Avance de reacción en los experimentos con oxígeno escala laboratorio**

El producto se descargó y se observó que la mayor parte del tolueno no había reaccionado. El catalizador tomó una coloración café oscuro-negro (siendo que la coloración inicial era morada) y se depositó en el fondo del reactor sin presentar solubilidad en el tolueno.

Se le realizó un análisis por cromatografía al producto, el cual reveló que la cantidad de tolueno que reaccionó produjo en su mayor parte ésteres y solo una pequeña cantidad produjo ácido benzoico. Por lo anterior, al alimentar una alta concentración de oxígeno, el catalizador se envenena y se obtienen productos no deseados.

Esta es la razón por la que se continuaron los experimentos alimentando aire el cual tiene una baja concentración de oxígeno que resulta adecuada para que se verifique la reacción.

### 3.4. SISTEMA DE REACCIÓN ESCALA PILOTO.

Se describirá el equipo utilizado, el procedimiento seguido para efectuar la reacción y los resultados obtenidos.

#### 3.4.1. Equipo.

El reactor utilizado es como el que se muestra en la figura 3.7.

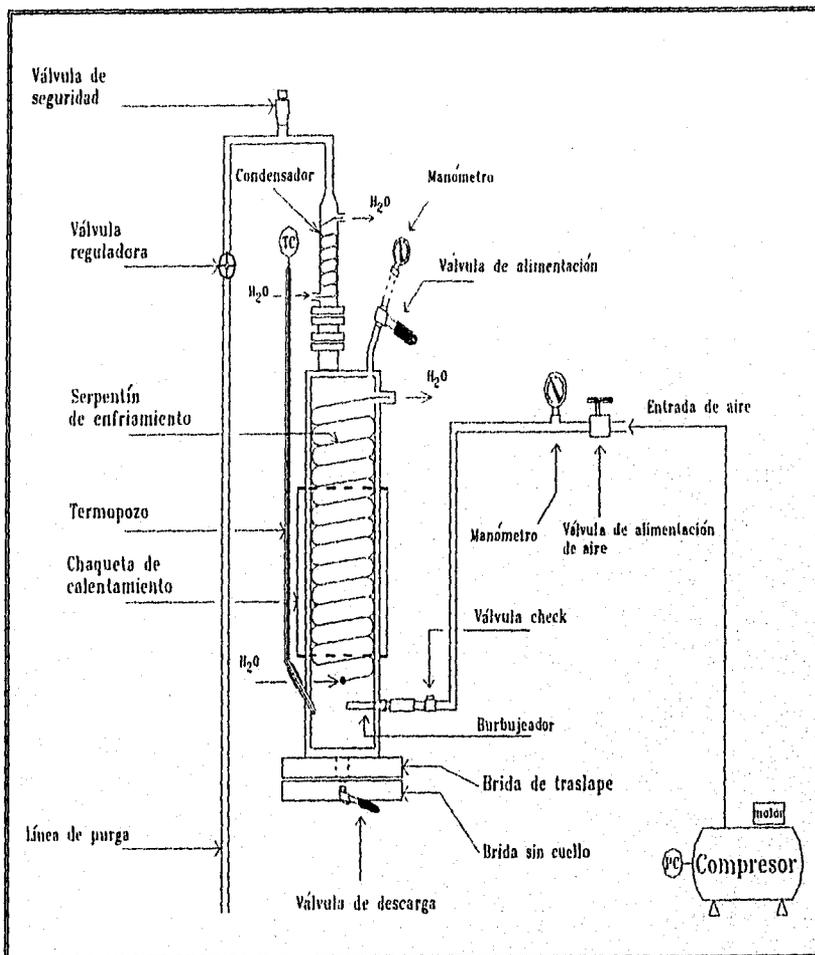


FIGURA 3.7 Sistema de reacción escala piloto

Las dimensiones son las siguientes

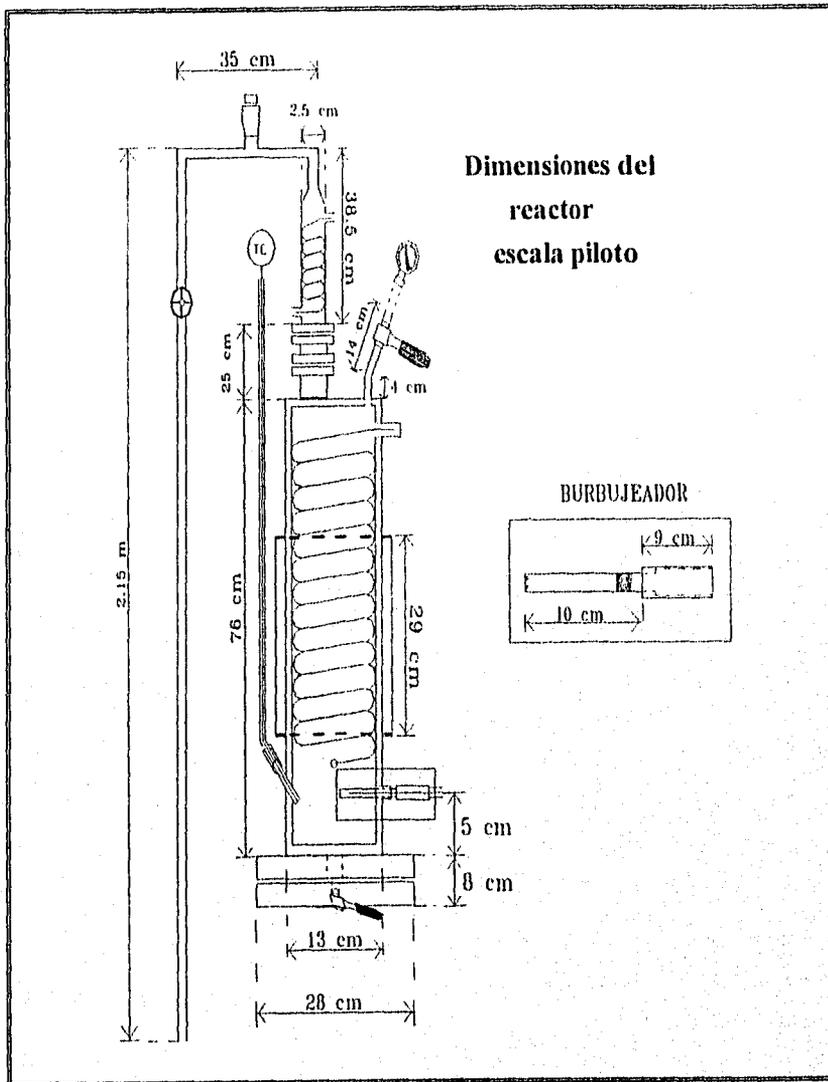


FIGURA 3.8 Dimensiones del reactor escala piloto

Las características del sistema de reacción son:

Línea de aire:

Tubería: acero inoxidable 316 de ½ " Cd 14.

Válvula de alimentación de aire: válvula reguladora de acero inoxidable 316 de ½ ".

Manómetro: rango de 0-42 Kg/cm<sup>2</sup> (0-600 lb/in<sup>2</sup>).

Válvula check: de acero inoxidable 316 de ½ ".

Burbujeador: de acero inoxidable 316 con reducción de ½ " a ¼ ".

Reactor:

Material: acero inoxidable 316.

Capacidad: 4.8 L.

Brida de traslape: acero inoxidable 316 de 1 ½ ".

Brida sin cuello: acero inoxidable 316 de 1 ½ ".

Espesor: 1".

Diámetro interno: 4".

Diámetro externo: 5".

Serpentín interno: acero inoxidable 316 de ¼ ".

Válvulas de descarga y alimentación: válvulas de bola de acero inoxidable 316 de ½ ".

Manómetro: rango 0-28 Kg/cm<sup>2</sup> (0-400 lb/in<sup>2</sup>).

Línea de termopozo: tubería de acero galvanizado de ½ ".

Chaqueta de calentamiento: marca Kintef, de 2,300 W y 220 V.

Controlador de temperatura: Marca Eliwell, Modelo EWTQ 905, Code T4C y 200 V.

Condensador:

Material: acero inoxidable 316.

Diámetro externo: 1½ ".

Espesor: ¼".

Serpentín interno: acero inoxidable 316 de ¼".

Línea de purga:

Material: tubería de acero inoxidable 316 de ½" Cd 14 y acero galvanizado de ½" Cd 14.

Válvula de seguridad: de acero inoxidable 316 de ½" con relevo a 37 Kg/cm<sup>2</sup>.

Válvula reguladora: válvula de compuerta de acero inoxidable 316 de ½".

Compresor:

Presión de diseño: 12 Kg/cm<sup>2</sup>.

Controlador de presión: ajustable, con un rango entre encendido y apagado de 1 Kg/cm<sup>2</sup>.

Motor: 2 HP.

1675 rpm.

220/240 V.

60 Hz.

7/3.5 Amp.

#### **3.4.2. Procedimiento para realizar una oxidación.**

- 1) Cerrar la válvula de entrada de aire y la válvula de descarga.
- 2) Abrir la válvula reguladora de purga y la válvula de alimentación.
- 3) Cargar el tolueno y el catalizador.
- 4) Cerrar la válvula de alimentación y la válvula reguladora de purga y conectar el manómetro en la línea de alimentación.
- 5) Encender la chaqueta de calentamiento y ajustar el SET del controlador a la temperatura de reacción.

- 6) Encender compresor para alimentar aire y regular a la presión de reacción (el compresor tiene un sistema de regulación, donde se ajusta el SET a la presión deseada, que se encenderá y apagará en un cierto rango de presión).
- 7) Regular el flujo de purga con la válvula reguladora.
- 8) Se toma el tiempo cero cuando se alcancen las condiciones de reacción y se realiza el primer muestreo. La muestra se toma abriendo la válvula de descarga realizando, antes, una purga con 50 ml de producto. A la muestra se le aplica la técnica del número de ácido. Después del primer muestreo éste continuara realizándose cada hora hasta que el número de ácido permanezca constante. De esta forma se sigue el avance de la reacción.
- 9) Una vez que se alcance el número de ácido máximo, se da por terminada la reacción.

En el caso en que la temperatura aumente demasiado por la exotermia de la reacción (ver apéndice III):

- 10) Se puede, ya sea, abrir la válvula de agua de enfriamiento o cerrar la válvula de entrada de aire (pero esta acción provocará que la reacción se detenga).

En caso de que exista vaporización de tolueno (por la variación de presión al prender y apagarse el compresor).

- 11) Abrir la válvula del agua de enfriamiento del condensador del reactor ó ajustar el compresor a una mayor presión.

Como la reacción era lenta, ésta se llevaba a cabo en varios días, de modo que al detener cada día la reacción se hizo lo siguiente:

- 12) Ajustar el SET del controlador a una temperatura de 25-30 °C.
- 13) Abrir la válvula de agua de enfriamiento.

- 14) Cuando el sistema se haya enfriado hasta una temperatura de 90 °C, cerrar la válvula de entrada de aire para depresionar el sistema y cuando el sistema haya alcanzado los 40 °C apagar el sistema de calentamiento (chaqueta).
- 15) Para el siguiente día en que se continúe la reacción seguir los pasos 5-9.

Al termino de la reacción:

- 16) Enfriar el sistema hasta una temperatura de 130 °C y depresionarlo hasta 4 Kg/cm<sup>2</sup>.
- 17) A estas condiciones se descarga el producto (por intervalos para evitar que escapen los vapores de ácido benzoico) abriendo lentamente la válvula de descarga. La descarga se hará en un recipiente el cual estará rodeado de hielo de modo que el ácido benzoico solidifique inmediatamente. Durante la descarga se utilizará el equipo de protección necesario.
- 18) Una vez que el producto se enfríe se pesa, se le aplica la técnica del número de ácido, se le realiza un análisis por cromatografía y se le determina su punto de fusión.

### 3.4.3. Resultados.

Se realizaron dos reacciones, las cuales fueron seguidas con la técnica del número de ácido. Los resultados se muestran en la tabla 3.8.

**TABLA 3.8 Resultados de las reacciones con aire escala piloto**

Reacción	Tiempo de reacción (min)	Tolueno alimentado (L)	Concentración de catalizador (ppm Co <sup>2+</sup> )	P (Kg/cm <sup>2</sup> )	T (°C)	Conversión (%)
8	80	3	307 <sup>v</sup>	7	160	1.43
12	1,190	3	728 <sup>a</sup>	8.5 - 10.3	170	36.53

<sup>v</sup> catalizador violeta-morado

<sup>a</sup> catalizador azul marino

Para el experimento 8 se utilizó el catalizador violeta-morado y para el experimento 12 el catalizador azul marino. Los resultados se pueden ver en forma gráfica en la figura 3.9.

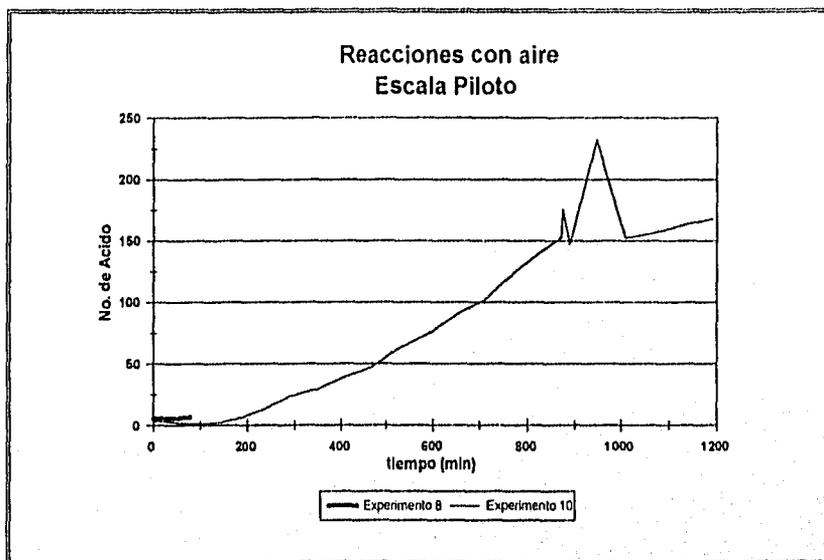


FIGURA 3.9 Avance de reacción en los experimentos con aire escala piloto

No se observó un efecto marcado por el empleo del catalizador (violeta-morado ó azul marino).

Se tenía pensado utilizar un agitador que rompiera las burbujas de aire y las micronizara, de modo que la rapidez de reacción aumentara, pero debido a problemas con el sello mecánico del reactor (ver apéndice V) no fue posible llevar a cabo los experimentos con agitación mecánica. Se trataron de corregir las fallas presentes (que incluían fallas de fabricación y de instalación) recurriendo a gente especializada en el área. Algunas de estas fallas se corrigieron y otras se minimizaron, pero los arreglos no resultaron suficientes y el reactor continuó teniendo fugas por la parte del sello.

Cuando se realizaban los arreglos, el reactor se probaba con agua donde no se presentaban problemas, pero cuando el reactor se cargaba con tolueno, se calentaba y presionaba, los materiales del sello (recomendados por el fabricante) no soportaban las condiciones, ya que la temperatura alta y el tolueno (que también es utilizado como solvente) los debilitaban y la presión ejercida provocaba las fugas. Se comprobó que el sello podía soportar hasta una temperatura de 100 °C con tolueno y 190 °C con agua a presiones de 11-15 Kg/cm<sup>2</sup>.

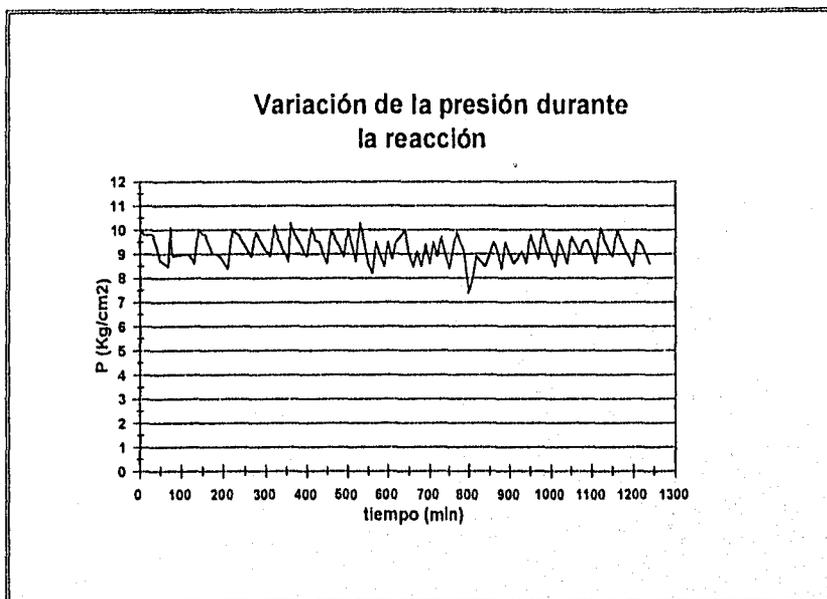
La primera reacción se realizó con agitación, en el lapso de tiempo en que el sello no presentó fugas y cuando se presentaron las fallas se detuvo la reacción. El producto se descargó, observando que el tolueno no había reaccionado.

La segunda reacción se decidió llevarla a cabo sin agitación, siendo el burbujeador el que la aplicara. Al alcanzar 112 °C la temperatura aumentó de una manera mas rápida que al inicio, lo que implicaba que a esta temperatura comenzaba la reacción. Esta temperatura permite suponer que la reacción podría llevarse a cabo a una temperatura inferior a la cual se llevaron a cabo los experimentos (de 170-180 °C).

El compresor, que alimentaba el aire, tiene un sistema automático que mantiene la presión en un cierto rango (en el que enciende y apaga). Para las reacciones se ajustó entre 9.5-10.5 Kg/cm<sup>2</sup>. Esto provocaba la variación de presión de reacción en este rango. La variación puede observarse en la figura 3.10.

La variación de presión provocaba que, al estar la presión en el rango mínimo, escapaba un poco de tolueno por la línea de purga teniendo que utilizar agua de enfriamiento en el condensador.

Comparando las curvas de la figura 3.9, en el intervalo de tiempo de la reacción 8, se puede ver que con agitación mecánica la rapidez de reacción es mayor que sin la agitación. Por lo tanto, utilizando la agitación mecánica, la reacción se llevaría a cabo en menos tiempo y si se utilizara tolueno proveniente del lavado de producto (el cual contiene el cobalto en estado +3) el tiempo sería aún mas corto.



**FIGURA 3.10 Variación de la presión en el reactor escala piloto**

En la reacción 12, se utilizó una concentración de catalizador dentro del rango encontrado en los experimentos escala laboratorio. En la figura 3.11 se observa una gráfica donde se compara el avance de reacción entre la reacción 4 y 10 (las que tuvieron mayor rapidez en los experimentos escala laboratorio) y la reacción 12, escala piloto.

Se observa que la reacción escala piloto fue mas lenta que las reacciones escala laboratorio. Para las reacciones escala laboratorio se tuvo agitación magnética

que, aunque no rompe las burbujas, si provoca un mejor mezclado, por esto se tiene una mayor rapidez para estas reacciones. En caso que se aplicara la agitación mecánica, la velocidad en las reacciones escala piloto aumentaría por tener una mejor distribución de las burbujas de aire y un mejor mezclado.

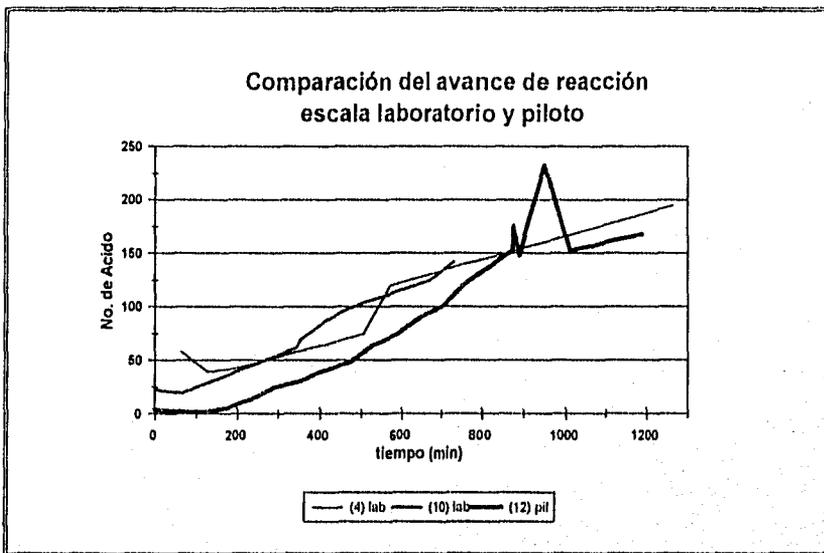


FIGURA 3.11 Comparación entre los avances de reacción escala laboratorio y piloto

Se realizó un análisis por cromatografía al producto de la reacción 12 (ver tabla 3.9), y se calculó la conversión en base a la estequiometría (ver tabla 3.10).

TABLA 3.9 Análisis cromatográfico del producto del experimento 12

Experimento	%			
	Ácido benzoico	Benzoato de bencilo	Benzaldehído	Otros
12	91.29	4.34	4.35	0.02

En el experimento 12 sucedió lo mismo que en los experimentos con aire escala laboratorio, donde durante el análisis, el tolueno quedaba enmascarado por el

metanol, y aquí es mas evidente cuando se hace la comparación entre la conversión en base al número de ácido (tabla 3.8) y en base a la estequiometría (tabla 3.10).

TABLA 3.10 Conversión de la reacción 12

Experimento	M <sub>producto</sub> (g)	% de Ácido benzoico	M <sub>Ácido benzoico</sub> (g)	Conversión (%)
12	3,100	91.29	2,830	82.21

### 3.5. PURIFICACIÓN.

El ácido benzoico se purificó por cristalización utilizando como solvente tolueno y agua. La purificación eliminaba el color (verde del catalizador) y los subproductos de reacción. Los productos de los experimento 3, 4 y 9 se purificaron utilizando tolueno y el producto del experimento 11 utilizando agua.

#### 3.5.1. Técnica.

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

#### 3.5.2. Cristalización con tolueno.

La ventaja de utilizar el tolueno para lavar y cristalizar al ácido benzoico es que se recupera el catalizador en estado +3. Además del catalizador, el tolueno arrastra una gran cantidad de ácido benzoico ya que ambos son solubles en él.

Se utilizaron diferentes cantidades de tolueno para lavar los productos de los experimentos. Después de cada lavado se cristalizaba el producto. Como el tolueno arrastraba gran parte del ácido benzoico, el ácido arrastrado se recuperaba por filtración al vacío, y de este modo se obtenía un ácido benzoico recuperado del tolueno de lavado. En la tabla 3.11 se presenta el análisis por cromatografía del producto lavado y secado.

**TABLA 3.11 Análisis del producto purificado con tolueno**

Experimento	% Producto principal		% Producto arrastrado	
	Ácido benzoico	Otros	Ácido benzoico	Otros
3	99.86	0.14	98.65	1.35
4	97.01	2.99	92.15	7.85
9	97.75	2.25	-	-

En la experiencia 3 se realizaron tres lavados y en las 4 y 9 dos lavados. Por esto se observa una mayor pureza en el ácido de la experiencia 3.

### 3.5.3. Cristalización con agua.

La cristalización de ácido benzoico con agua tiene como inconveniente la gran cantidad que se utiliza para el lavado. Al producto de la reacción 11 se le aplicó esta técnica y los resultados aparecen en la tabla 3.12.

**TABLA 3.12 Análisis del producto purificado con agua**

Experimento	% Producto principal		% Producto arrastrado	
	Ácido benzoico	Otros	Ácido benzoico	Otros
11	97.77	2.23	94.42	5.58

El porcentaje obtenido (97.77 %) para el lavado con agua es muy similar a el obtenido mediante los lavados con tolueno.

### 3.5.4. Resultados.

Se muestra una tabla comparativa entre los lavados con agua y tolueno (tabla 3.13), así como la masa obtenida de ácido benzoico y el rendimiento de lavado para cada solvente.

**TABLA 3.13 Comparación del producto lavado con los solventes**

Solvente	V <sub>solvente</sub> (ml)	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> *			Rendimiento de lavado (%)
			Principal	De lavados	Total	
tolueno	275	193.67	41.6	12.6	54.2	28
agua	1,200	35.8	6.8	5.3	12.1	34

\* La masa final es para el producto seco

Se puede observar que se obtiene un rendimiento muy bajo para los lavados del ácido benzoico con ambos solventes.

Estos resultados no pueden considerarse como definitivos, pues para ello se deben realizar más pruebas que permitan alcanzar un mayor rendimiento. Estas pruebas se están realizando actualmente; sin embargo, se puede observar que al utilizar agua existe un gran consumo de ella para purificar al ácido, mientras que, si se utiliza tolueno la cantidad consumida es mucho menor. Además, se tienen las ventajas mencionadas anteriormente, lavar con la materia prima (tolueno) la cual arrastra al catalizador de modo que el cobalto se encuentra en estado +3.

Para verificar la pureza del ácido benzoico se midieron los puntos de fusión de los productos sin purificar y purificados, los cuales se muestran en la tabla 3.14. Con esto se comprueba la pureza del ácido benzoico. Se puede ver que para el producto sin purificar el punto de fusión estuvo entre 90 y 117 °C, esto implica una

pureza del 80-96 %, mientras que para el ácido purificado la temperatura estaba alrededor del teórico, 122 °C.

**TABLA 3.14 Puntos de fusión de los productos obtenidos en los diferentes experimentos**

Experimento	(P.F.) <sub>Ac. bz sin purificar</sub>	(P.F.) <sub>Ac. bz purificado</sub>	(P.F.) <sub>Ac. bz de lavados</sub>
2	98 - 99	-	-
3	-	121 - 122	120 - 122
4	-	121 - 122	117 - 118
7	90 - 110	-	-
9	-	121 - 122	-
10	105 - 106	-	-
11	-	121	115 - 116

### 3.6. DISEÑO PRELIMINAR DE LA PLANTA DE ÁCIDO BENZOICO.

Con todos los resultados y técnicas aplicadas en la producción y purificación del ácido benzoico se puede realizar un diagrama de proceso preliminar de la planta (figura 3.12).

#### DESCRIPCIÓN.

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

$$T = 120-175 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

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

Catalizador: 2-etilhexanoato de cobalto (con 300-1,000 ppm de Co).

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

El tolueno que llegue a vaporizarse se recupera por medio de un equipo de condensación.

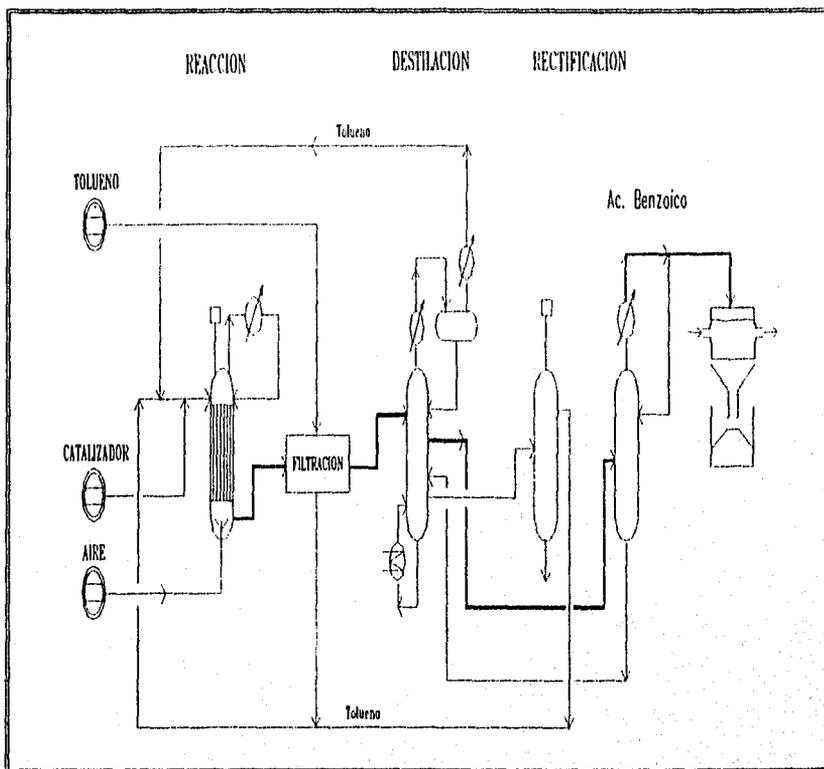


FIGURA 3.12 Diagrama de proceso de la planta de ácido benzoico

El producto que sale del reactor se filtra y cristaliza donde se separa el catalizador y algunos subproductos que no han reaccionado completamente.

Como solvente se utiliza tolueno, que es regresado al reactor una vez que ha sido utilizado para lavar el producto de reacción; además se está reponiendo el catalizador perdido durante la separación para mantener la concentración establecida.

El bloque representado por filtración puede ser un conjunto de filtración y cristalización o un sistema de centrifugación. Este sistema todavía está en estudio,

aunque existe una fuerte inclinación por la centrifugación ya que se obtienen altos rendimientos de separación.

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

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

Se ha pensado en la producción de 500 ton/mes de ácido benzoico.

#### IV CONCLUSIONES

Existen muchos caminos para la obtención de ácido benzoico de los cuales el más viable es la oxidación de tolueno con aire en fase líquida utilizando un catalizador de cobalto. Se tienen muchas variables que intervienen sobre la velocidad de reacción, como son: la concentración de oxígeno, la concentración de agua, la adición de benzaldehído (concentración de benzaldehído) y la concentración del catalizador.

De trabajos realizados anteriormente sobre reacciones de oxidación se llegó al diseño del reactor piloto con el cual se trabajó. Uno de los objetivos fue comprobar que para la reacción de oxidación de tolueno el diseño resultara satisfactorio.

Primero se debía conocer la reacción. Con este propósito se realizaron pruebas en el reactor escala laboratorio (650 ml.) y en base a estos resultados se comenzaron los experimentos en el reactor piloto.

La reacción se efectuó en fase homogénea utilizando un catalizador de cobalto. El catalizador se preparó a partir del diacetato de cobalto, que es insoluble en tolueno, para obtener una sal que sí resultara soluble. El diacetato se hizo reaccionar con ácido 2-etilhexanoico esperando el desprendimiento de las moléculas de agua y de ácido acético para formar octoato de cobalto (2-etilhexanoato de cobalto).

Se realizaron dos experimentos para preparar el catalizador. En el primero no se obtuvieron los resultados esperados que eran formar el 2-etilhexanoato de cobalto; por el color (violeta-morado) y el análisis realizado, se piensa que se obtuvo el acetato-2-etilhexanoato de cobalto. En el segundo experimento se obtuvo el producto deseado, octoato de cobalto, de color azul marino.

A partir del análisis de resultados sobre la preparación del catalizador se llegó a la conclusión que, primero ocurre la deshidratación del diacetato de cobalto desprendiéndose las moléculas de agua y después ocurre el desprendimiento de los radicales acetato que formarán ya sea ácido acético o algunas de sus sales. La coloración es un indicativo del desprendimiento de los radicales acetato; si el producto presenta la coloración violeta ocurre un desprendimiento incompleto de los radicales acetato, mientras que la coloración azul del producto implica el desprendimiento completo de los radicales, los que formarán sales acetato. Durante la reacción también se forman sales 2-etilhexanoato.

Se realizaron dos etapas de experimentación. En la primera se efectuaron las reacciones en un reactor escala laboratorio llevándose a cabo las oxidaciones con aire y con oxígeno. En la segunda se llevaron a cabo en un reactor piloto efectuándose las oxidaciones con aire.

Las pruebas en el reactor escala laboratorio se realizaron a diferentes presiones, temperaturas y concentraciones de catalizador. Se comprobó que la presión y la temperatura tienen poco efecto sobre la velocidad de reacción mientras que la concentración de cobalto presentó una mayor influencia. Las pruebas con oxígeno demostraron que la alta concentración de éste provoca el envenenamiento del catalizador.

De las reacciones con aire en el reactor escala laboratorio, se encontró un rango de concentraciones de catalizador en el cual se tiene una mayor velocidad de reacción; este rango fue de 300-1,000 ppm de cobalto.

Ya conocido el rango de concentración del catalizador se comenzó la segunda etapa de reacción en un reactor escala piloto. En este reactor se pensó utilizar agitación mecánica, pero se tuvieron problemas de fugas por lo que solo se realizó

A partir del análisis de resultados sobre la preparación del catalizador se llegó a la conclusión que, primero ocurre la deshidratación del diacetato de cobalto desprendiéndose las moléculas de agua y después ocurre el desprendimiento de los radicales acetato que formarán ya sea ácido acético o algunas de sus sales. La coloración es un indicativo del desprendimiento de los radicales acetato; si el producto presenta la coloración violeta ocurre un desprendimiento incompleto de los radicales acetato, mientras que la coloración azul del producto implica el desprendimiento completo de los radicales, los que formarán sales acetato. Durante la reacción también se forman sales 2-etilhexanoato.

Se realizaron dos etapas de experimentación. En la primera se efectuaron las reacciones en un reactor escala laboratorio llevándose a cabo las oxidaciones con aire y con oxígeno. En la segunda se llevaron a cabo en un reactor piloto efectuándose las oxidaciones con aire.

Las pruebas en el reactor escala laboratorio se realizaron a diferentes presiones, temperaturas y concentraciones de catalizador. Se comprobó que la presión y la temperatura tienen poco efecto sobre la velocidad de reacción mientras que la concentración de cobalto presentó una mayor influencia. Las pruebas con oxígeno demostraron que la alta concentración de éste provoca el envenenamiento del catalizador.

De las reacciones con aire en el reactor escala laboratorio, se encontró un rango de concentraciones de catalizador en el cual se tiene una mayor velocidad de reacción; este rango fue de 300-1,000 ppm de cobalto.

Ya conocido el rango de concentración del catalizador se comenzó la segunda etapa de reacción en un reactor escala piloto. En este reactor se pensó utilizar agitación mecánica, pero se tuvieron problemas de fugas por lo que solo se realizó

una reacción (incompleta) utilizando la agitación. Después, se efectuó una segunda prueba sin agitación, solamente burbujeando aire. En ésta reacción se encontró que a los 112 °C comienza la reacción (cuando antes las reacciones se habían efectuado a 170 °C), por lo tanto es posible que la reacción pueda llevarse a cabo a una temperatura menor, siendo que, si se reduce la temperatura de reacción, también se reducirá la presión.

Cuando se realizaron las reacciones no se observó una diferencia significativa por el empleo de cualquiera de los catalizadores (violeta-morado ó azul marino), de modo que los radicales presentes (acetato o 2-etilhexanoato) no afectan a la velocidad de reacción.

Los productos de reacción se analizaron por cromatografía revelando que, el tolueno que no reaccionó no era identificado puesto que quedaba enmascarado por el solvente utilizado para correr la muestras. En los productos de las reacciones escala laboratorio existieron pérdidas apreciables de tolueno, principalmente por la purga y en el muestreo. En las reacciones escala piloto, debido a que el reactor cuenta con un condensador, la pérdidas de tolueno fueron menores.

Con los resultados del análisis se calculó la conversión en base a la estequiometría para compararlos con la conversión en base al número de ácido. Se encontró que para las reacciones escala laboratorio las conversiones fueron muy parecidas, mientras que en la escala piloto existió una gran diferencia. Esta diferencia resultaba por no cuantificar al tolueno enmascarado.

Se purificó el producto obtenido mediante una técnica de cristalización utilizando dos solventes, tolueno y agua.

Si se utiliza agua para purificar al ácido benzoico se requiere una gran cantidad para obtener el producto con una pureza aproximada del 97%. Para tener esta misma pureza, se requiere una menor cantidad de tolueno.

De los dos solventes utilizados es preferible el tolueno ya que tiene la ventaja que al lavar con éste el catalizador es arrastrado con el cobalto en el estado +3 (el que en realidad cataliza la reacción) de modo que el tiempo de reacción se reduce con el consiguiente aumento de la conversión. Aunque también se arrastra una gran cantidad de ácido benzoico, al mejorar la técnica de purificación se puede obtener una mayor cantidad de ácido y así aumentar el rendimiento.

Con las pruebas en el reactor piloto, las condiciones de reacción encontradas y los métodos de purificación se planteó un diagrama de proceso preliminar para la obtención de ácido benzoico, el cual difiere en los procesos actuales en el tipo de reactor y el método de purificación primario (donde se obtiene el ácido hasta la pureza del 97-98%).

Este trabajo de tesis, muestra la posibilidad de desarrollar una tecnología nacional para producir el ácido benzoico. A partir de éste trabajo, y por los buenos resultados obtenidos, se continúa el desarrollo de la ingeniería básica con la determinación de la cinética de la reacción y técnicas de purificación para no perder la continuidad del trabajo, esperando que en un futuro pueda realizarse la construcción de la planta de ácido benzoico.

## APÉNDICE I

### Propiedades del Tolueno

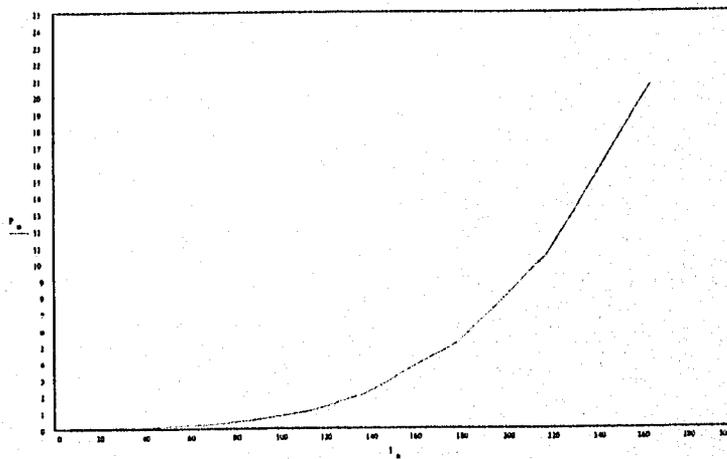
El tolueno es un hidrocarburo líquido, segundo miembro de la serie aromática que comienza por el benceno. Es volátil, y tiene un olor característico, parecido al del benceno, aunque más suave y ligeramente semejante al de las resinas balsámicas. Su nombre se deriva del bálsamo toli. Las fuentes industriales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

#### PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Peso Molecular:	92.134
Punto de Congelación (°C):	-94.991
Punto de ebullición (°C):	110.625
Coefficiente de cambio del punto de ebullición con la presión:	0.04630 °C/mm Hg
$d_4^{20}$ :	0.86694
$n_D^{20}$ :	1.49693
Presión de vapor @ 25 °C:	28.3 mm Hg
Densidad del vapor (aire=1):	3.14
Calor específico @ 20°C (agua=1):	0.4041 cal/g °C
Punto de inflamación (copa cerrada):	4.44°C
Temperatura de ignición (°C):	552
Límites explosivos con aire:	1.27-7 % en volumen
Constante dieléctrica @ 20°C:	2.24
Momento dipolo:	$0.36 \times 10^{18}$

## Presión de vapor

Temperatura (°C)	Presión de vapor (mm Hg)	Presión de vapor (atm)	Presión de vapor (Kg/cm <sup>2</sup> )
-26.7	1	0.00132	0.00136
6.36	10	0.0132	0.0136
31.8	40	0.0526	0.0544
36.394	50	0.0658	0.068
51.940	100	0.1316	0.136
69.498	200	0.2632	0.272
89.484	400	0.5263	0.544
102.511	600	0.7895	0.816
110.625	760	1	1.0336
112.440	800	1.0526	1.088
120.57	1000	1.3158	1.36
136.42	1500	1.9737	2.04
136.5	1520	2	2.066
178	3800	5	5.165
215.8	7600	10	10.33
262.5	15200	20	20.66



$P_n$  = Presión de vapor (Kg/cm<sup>2</sup>)  
 $T_n$  = Temperatura (°C)

### Propiedades físicas a varias temperaturas

Propiedad	Temperatura				
	-20	0	20	25	50
Viscosidad: Centipoises Centistokes	1.07	0.773	0.5866	0.5516	0.4189
	1.18	0.873	0.6767	0.6397	0.4991
Densidad (g/ml)	0.9038	0.8854	0.8669	0.8623	0.8392
Variación de la densidad con la viscosidad (g/ml/°C)	-	-	0.0092	-	-
Tensión superficial (dinas/cm)	-	30.92	28.53	27.92	25.04
Volumen molecular (ml/mol)	-	-	106.275	-	-
Refracción molecular	-	-	31.095	-	-
Refracción específica	-	-	0.33749	-	-
Dispersión específica $10^4 (\eta_F - \eta_C) / D$	-	-	185	-	-

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

### Otras propiedades del tolueno líquido a 25 °C

Calor de formación:	2.867 Kcal/mol
Entropía:	52.48 u.e.
Energía libre:	27.282 Kcal/mol
Calor de combustión @ P cte:	10,142.8 cal/g bruto 9,686.1 cal/g neto
Calor de fusión:	1.582 Kcal/mol
Entropía de fusión:	8.879 u.e.
Constante crioscópica:	A, 0.02508 fracción mol/ grado B, 0.0019 fracción mol/grado

Para calcular la pureza de una muestra de tolueno casi puro, según sus constantes crioscópicas, puede usarse la siguiente ecuación:

$$\log_{10} p = 2.00 - (A/2.30259)(178.169 - T) [1 + B(178.169 - T)]$$

donde: p= pureza en porcentaje molar  
T= punto de congelación de muestra ( K )

La siguiente tabla muestra los valores de las funciones termodinámicas del tolueno para el estado ideal del gas.

Función	Temperatura, °K	
	298.16	1,200
Contenido de calor, $[(H^t - H_0^0) / T]$ , cal/mol/grado	14.44	41.99
Energía libre, $[(F^0 - H_0^0) / T]$ , cal/mol/grado	-61.98	-98.77
Entropía, $(S^0)$ , u.e.	76.42	140.76
Entalpia, $(H^0 - H_0^0)$ , cal/mol	4306	50390
Capacidad calorífica, $(C_p^0)$ , cal/mol/grado	24.80	66.90
Calor de formación, $(\Delta H_f^0)$ , Kcal/mol	11.950	5.27
Energía libre de formación, $(\Delta F_f^0)$ , Kcal/mol	29.228	90.50
Equilibrio constante de formación, $\log_{10} K_{gr}$	21.4236	-16.4825

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

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

- Destilado con vapor de agua a 760 mmHg, el punto de ebullición es de 84.5 °C y el vapor contiene 44.2% en mol de agua.
- Para el tolueno el punto de anilina está por debajo de -30 °C; como la anilina tiene el punto de congelación a -6 °C, es costumbre medir el punto de anilina mixto, el cual es de 10 °C, según el método D1012 de la A.S.T.M.

## TOXICIDAD

Se le considera no tan tóxico como el benceno, pero la exposición a concentraciones durante períodos prolongados, más largos que el máximo permitido (200 ppm) puede provocar algunos trastornos en el sistema nervioso. En la tabla siguiente se muestran los efectos que pueden provocar en el ser humano la inhalación de tolueno a diferentes concentraciones:

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

**APÉNDICE II**  
**Propiedades del Ácido Benzoico**

**PROPIEDADES FÍSICAS**

Peso Molecular:	122.12
Punto de Fusión (°C):	122.375
Punto de Ebullición (°C):	250
Aspecto:	cristales monoclinicos blancos
Índice de refracción	
$n_D^{15}$ :	1.53974
$n_D^{131.9}$ :	1.504
Densidad relativa	
$d_4^{20}$ :	1.321
$d_4^{122.375}$ :	1.0819
$d_4^{180}$ :	1.02942
Calor específico	
sólido (20-122.375 °C):	1.204 J/g K
líquido (122.375-322 °C):	1.775 J/g K
Calor de fusión:	18 kJ/mol
Calor de sublimación (@ 110 °C):	86.2 kJ/mol
Calor de vaporización (@ 150 °C):	68.2 kJ/mol
Calor de formación:	-384.9 kJ/mol
Calor de combustión (@ 25 °C):	3227 kJ/mol
Energía Libre	
sólido:	-251 kJ/mol
líquido:	-247 kJ/mol
solución acuosa:	-242 kJ/mol

Flash Point (°C):	121
Temperatura de ignición (°C)	
en aire:	573
en oxígeno:	556
Constante de disociación, $K_a$ , (a 25 °C):	$6.335 \times 10^{-05}$
pH de la solución saturada (a 25 °C):	2.5
Cambio en el volumen por congelamiento:	-0.138 cm <sup>3</sup> /g

Comienza a sublimar a 100 °C aproximadamente.

Forma azeótropos con bifenilo, benzoato de butilo, catecol, difenil éter, difenilmetano y naftaleno.

#### Presión de vapor

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

#### Solubilidad

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

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

<b>T (°C)</b>	<b>Masa (g.)</b>
0	0.17
10	0.21
20	0.29
25	0.34
30	0.42
40	0.60
50	0.85
60	1.20
70	1.77
80	2.75
90	4.55
95	6.85

**Solubilidad de ácido benzoico en 100 g de solventes orgánicos**

<b>Solvente</b>	<b>Ácido benzoico disuelto (g.)</b>
Acetona	55.60
Benceno	12.17
Tetracloruro de carbono	4.14
Alcohol etílico (absoluto)	58.40
Hexano	0.94 (a 17 °C)
Metanol	71.50 (a 23 °C)
Tolueno	10.60

## PROPIEDADES QUÍMICAS

- El ácido benzoico es más estable que los oxidantes usuales
- El aire, el permanganato, el ácido crómico, el hipoclorito y el ácido nítrico diluido no lo afectan.
- Abajo de 220 °C reacciona con sales cobre (II) para formar fenol y sus derivados. Esta reacción, seguida por regeneración del cobre (II) empleando oxígeno molecular es la base de la producción comercial del fenol a partir del ácido benzoico.
- Reacciona con amoníaco bajo condiciones similares para formar anilina.
- Calentando arriba de 150 °C se lleva a cabo una deshidratación para formar anhídrido benzoico.
- La descarboxilación ocurre cuando el ácido benzoico es calentado arriba de 370 °C. Se forma benceno y una pequeña cantidad de fenol. El cobre y el cadmio aceleran la descarboxilación.
- Cuando la sal de potasio del ácido benzoico es calentada con dióxido de carbono, se lleva a cabo una reacción de desproporciónación y el benzoato produce tereftalato y benceno. Las sales de cadmio y zinc catalizan ésta reacción.
- El ácido benzoico es convertido en ácido hidroxibenzoico empleando hidróxido de potasio fundido.
- Por hidrogenación se forma el ácido ciclohexanocarboxílico, el cual es un intermediario para producir caprolactama.
- La cloración da por resultado la producción de ácido 3-clorobenzoico.

- La nitración forma ácido 3-nitrobenzoico.
- La sulfonación forma ácido 3-sulfobenzoico.

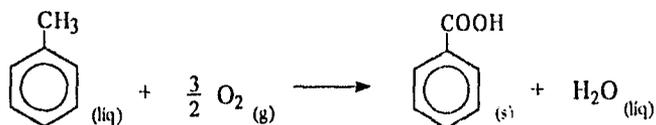
## **TOXICIDAD**

- En general, el ácido benzoico y sus derivados no son muy tóxicos. El ácido benzoico no se acumula en el cuerpo humano. Después de su administración reacciona con la glicina para formar ácido hipúrico, el cual es excretado en la orina. De acuerdo a la FAO/WHO el límite máximo de ácido benzoico ingerido por día es de 5-10 mg/Kg. La prueba de toxicidad en ratas no muestra anormalidad.
- El ácido benzoico tiene un efecto irritante en las membranas mucosas.
- La toxicidad se clasifica como moderada (3 en una escala de 1-6) basada en un LD<sub>50</sub> (oral en ratas) de 2,530 mg/Kg. Los individuos sanos pueden tolerar pequeñas dosis (menores a 0.5 g de benzoatos por día) mezclado con alimentos, sin presentar efectos. Grandes dosis (mayores a 4 g de benzoato por día) provoca alteraciones digestivas tales como dolor estomacal, náuseas y vómito. Se ha reportado que un hombre de 67 Kg no presentó efectos con dosis ingeridas de 50 g. La dosis letal media en perros y gatos es de 2.5 g/Kg.
- Se permite que el benzoato de sodio y ácido benzoico sean adicionados a los alimentos en una concentración que no exceda del 0.1 %.
- La principal medida de seguridad respecto al manejo del ácido benzoico es para el ácido fundido debido a su alta temperatura.

### APÉNDICE III

#### Análisis Termodinámico de la Reacción

REACCIÓN.



CALOR DE FORMACIÓN.

A partir de la reacción se calculo en calor de formación, de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\Delta H_T = \Delta H^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$$

donde:

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

Si se conocen las capacidades caloríficas medias,  $C_{p_{im}}$ , para los reactantes y productos en un intervalo de temperatura  $T_0$  a  $T$ , no es necesario integrar la ecuación. Bajo estas condiciones, la relación entre  $\Delta H_T$  y  $\Delta H^0$  es:

$$\Delta H_T = \Delta H^0 + \sum (N_i C_{p_{im}})_{prod} (T - T_0) - \sum (N_i C_{p_{im}})_{reac} (T - T_0)$$

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

## DATOS

El calor de formación @ 25 °C, para los productos y reactivos es:

$$(\Delta H_f^0)_{Ac. \text{ bz.}} = -91,993.3 \text{ cal/g-mol}$$

$$(\Delta H_f^0)_{Tol} = 2,867 \text{ cal/g-mol}$$

$$(\Delta H_f^0)_{Agua} = -68,317 \text{ cal/g-mol}$$

$$(\Delta H_f^0)_{Oxígeno} = 0 \text{ cal/g-mol}$$

Las capacidades caloríficas medias para los productos y reactivos son:

$$\begin{aligned} C_{p_{Ac. \text{ bz.}}} &= 35.14 \text{ cal/g-mol K} && (20-122.37 \text{ }^\circ\text{C}) \\ &= 51.806 \text{ cal/g-mol K} && (122.37-322 \text{ }^\circ\text{C}) \\ C_{p_{Tol}} &= 41.65 \text{ cal/g-mol K} && (25-180 \text{ }^\circ\text{C}) \\ C_{p_{Agua}} &= 18 \text{ cal/g-mol K} && (0-200 \text{ }^\circ\text{C}) \\ C_{p_{Aire}} &= 7.08 \text{ cal/g-mol K} && (25-200 \text{ }^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

## CÁLCULOS

Si la reacción se efectúa a 25 °C:

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

$$\begin{aligned} \Delta H_f^0 &= [-91,993 + (-68,317)] - (2,867) \quad \text{cal/g-mol} \\ &= -163,180.3 \text{ cal/g-mol} \end{aligned}$$

Una vez efectuada la reacción, calentar a 180 °C:

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

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

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

El calor de formación total es:

$$\begin{aligned} \Delta H_T &= \Delta H_f^0 + \Delta H_f^{180} \\ &= -163,180.3 + (-6,054.5) \end{aligned}$$

$$\Delta H_T = -169,134.8 \text{ cal/g-mol}$$

## CONVERSIÓN.

De los reportes de la literatura se ha encontrado que para producir una tonelada de ácido benzoico, es necesario alimentar 830 Kg de tolueno, lo que representa un 90% de conversión.

## APÉNDICE IV

### Técnica del Número de Ácido

**Número de ácido.-** Es la cantidad de base, expresada en miligramos de hidróxido de potasio por gramo de muestra, que es requerido para titular una muestra con el punto final del indicador utilizado.

Este método cubre la determinación de constituyentes ácidos en productos del petróleo y lubricantes solubles (o casi solubles) en mezclas de tolueno y alcohol isopropílico. Es aplicable para la determinación de ácidos cuyas constantes de disociación en agua sean mayores a  $10^{-9}$ . Ácidos extremadamente débiles cuyas constantes de disociación sean más pequeñas a  $10^{-9}$  no interfieren. Las sales reaccionan si sus constantes de hidrólisis son mayores a  $10^{-9}$ .

Para determinar el número de ácido, la mezcla se disuelve en una mezcla de tolueno y alcohol isopropílico conteniendo una pequeña cantidad de agua, y la solución resultante se titula a temperatura ambiente con una solución alcohólica básica hasta el punto final indicado por el cambio de color del indicador.

Los productos del petróleo nuevos o usados pueden contener constituyentes ácidos. La cantidad relativa de éstos materiales puede determinarse por titulación con bases. Este número puede ser expresado como número de ácido y es una medida de la cantidad de sustancias ácidas. Esto es, el valor de la acidez es equivalente a la cantidad de grupos funcionales ácidos presentes en la muestra.

El método empleado en los experimentos de oxidación de tolueno fue un método alcalinométrico, con NaOH con una concentración de 0.1 N para titular y

fenofaleína como indicador, disolviendo la muestra en alcohol de caña (etanol) neutralizado.

## PROCEDIMIENTO

El procedimiento que se describe a continuación es el de la ASTM, en el cual se utiliza *p*-naftobenceína como indicador.

- 1) En un matraz erlenmeyer de 250 ml., introducir una cantidad medida de muestra en base a la tabla siguiente:

TABLA IV.1 Tamaño de muestra		
Número de ácido	Tamaño de muestra (g)	Sensitividad (g)
Muestras ligeras o nuevas		
0-3	20 ± 2	0.05
3-25	2 ± 0.2	0.01
25-250	0.2 ± 0.02	0.001
Muestras usadas o coloreadas		
0-25	2 ± 0.2	0.01
25-250	0.2 ± 0.002	0.001

Se adicionan 100 ml de solvente y 0.5 ml de la solución indicadora y se agita sin parar hasta que la muestra se disuelva completamente en el solvente

- 2.1) Si la muestra toma un color amarillo-naranja, titular inmediatamente a una temperatura menor a 30°C. Adicionar KOH 0.1 N en incrementos y agitar para dispersar el KOH. Agitar vigorosamente cerca del punto final para evitar disolver CO<sub>2</sub>. Considerar el punto final definitivo si el cambio de color persiste por 15 seg o si se revierte con dos gotas de HCl 0.1 N. (A)

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

Para las reacciones de oxidación de tolueno:

- 1) Se titulan 30 ml de la solución alcohólica (alcohol neutralizado), sin muestra, con lo cual se obtiene el volumen de NaOH del blanco. **(A)**
- 2) Se toma una muestra medida, de acuerdo a la tabla IV.1, se disuelve en 30 ml de la solución alcohólica y se agregan 3-4 gotas de fenofaleína (0.15-0.2 ml). Se titula la muestra hasta alcanzar el punto final de color rosa claro. **(B)**

## CÁLCULOS

### NUMERO DE ÁCIDO

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

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

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

N = Normalidad de la solución de KOH

W = Peso de la muestra (g)

El número de ácido teórico es:

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

### CONVERSIÓN

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

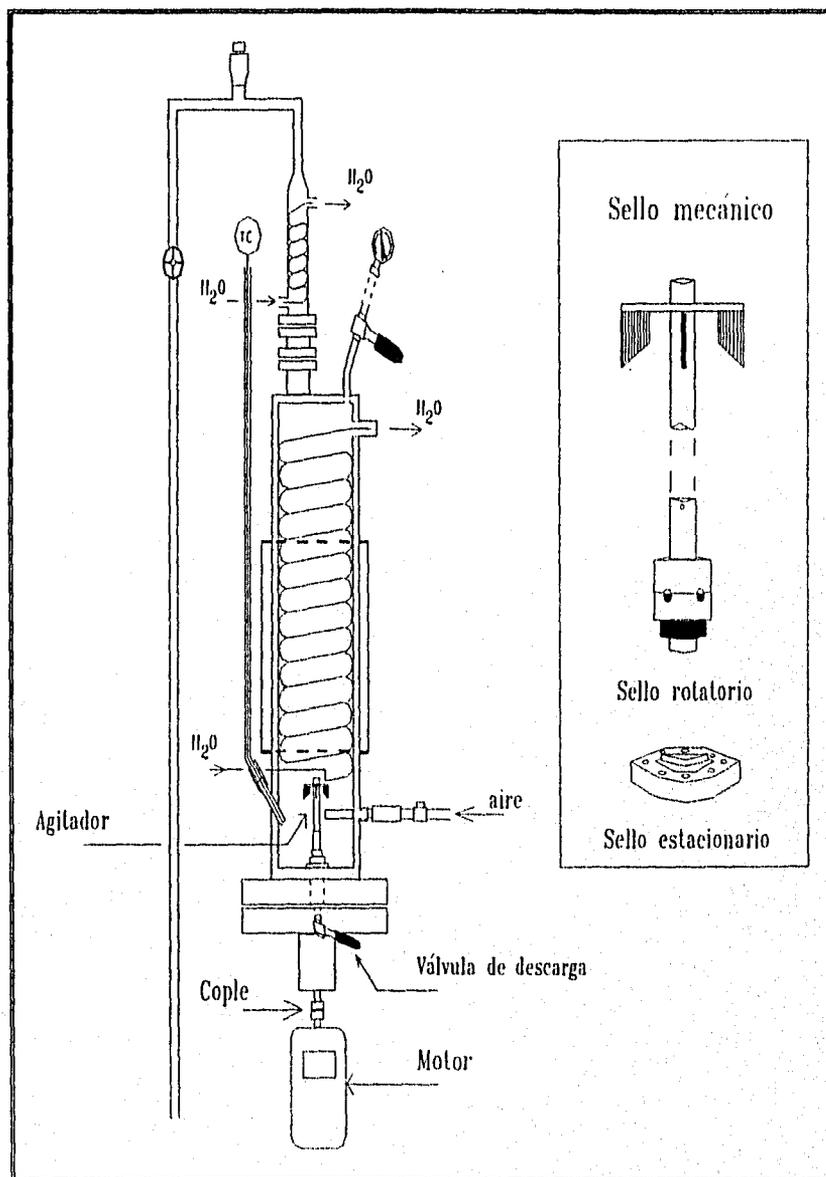
$$W_{\text{Abz}} = \frac{(\text{Número de ácido})(W)(122)}{56.1}$$

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

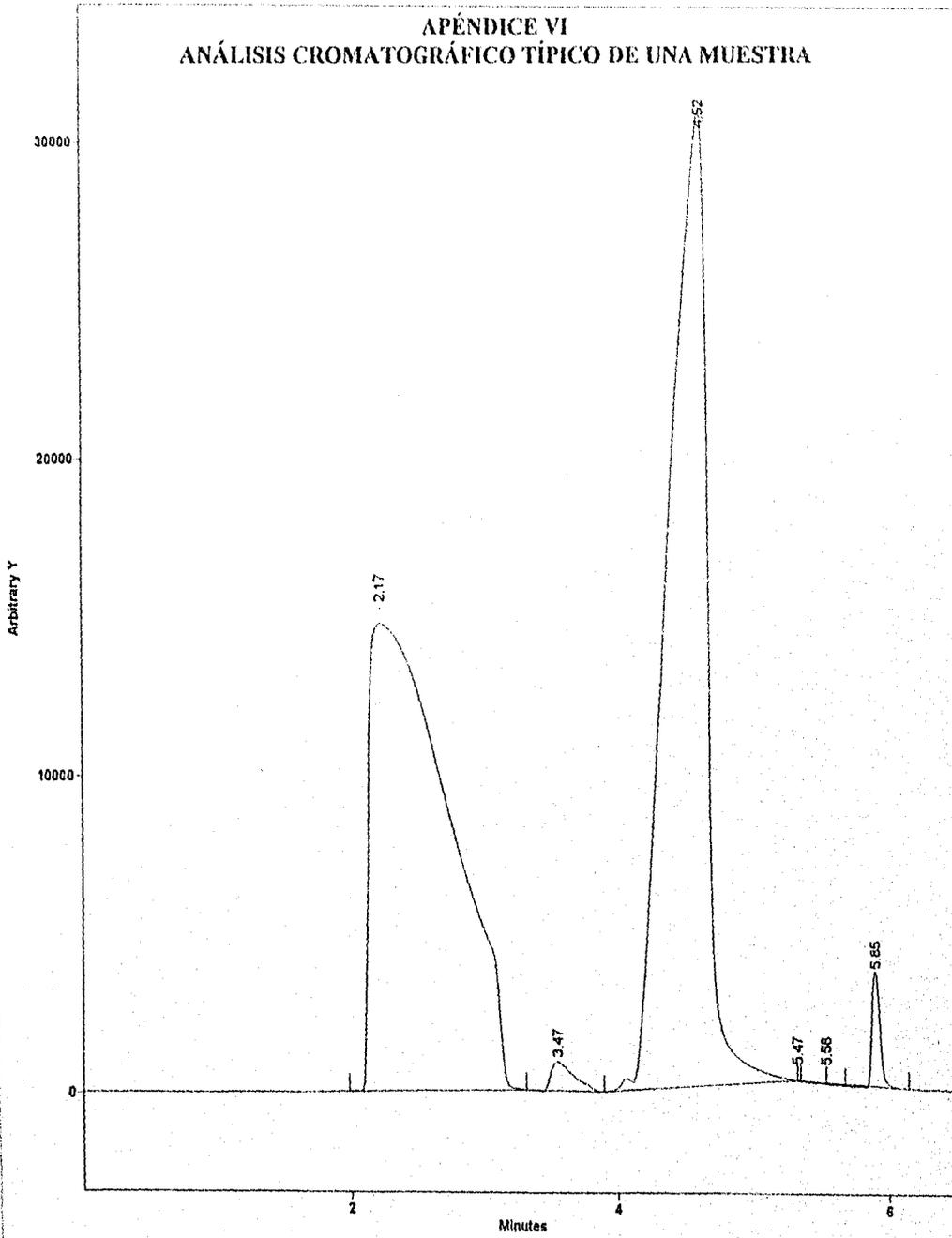
$$\% \text{ ABz} = \frac{(\text{Número de ácido})(W)(122)}{56.1} \times \frac{100}{W}$$

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

**APÉNDICE V**  
**Sistema de Reacción con Agitación Mecánica**



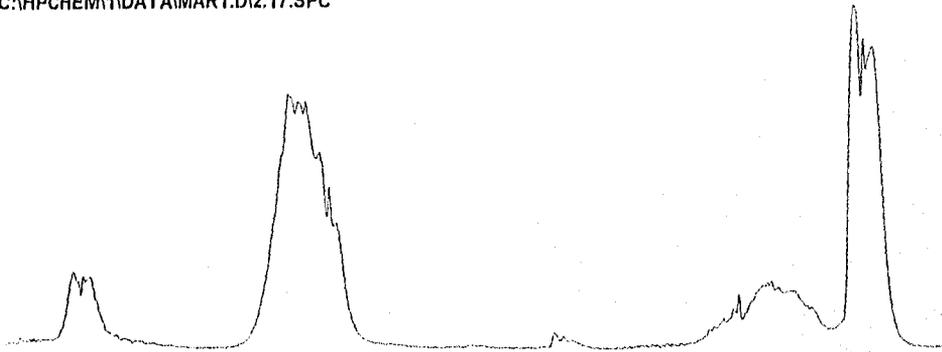
APÉNDICE VI  
ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO TÍPICO DE UNA MUESTRA



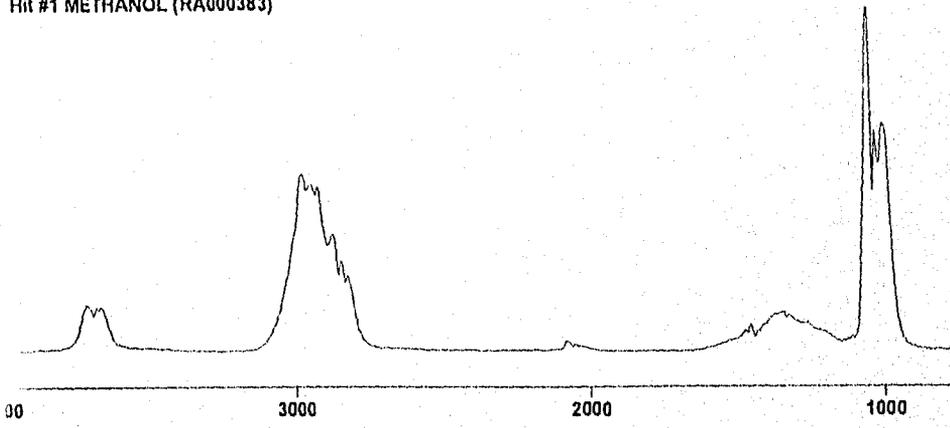
Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\MAR1.D\2.17.IDS  
 Sample Name = 2.17.SPC  
 Search Date = 10/04/96 12:14  
 Mask Used = None

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

C:\HPCHEM\1\DATA\MAR1.D\2.17.SPC



Hit #1 METHANOL (RA000383)

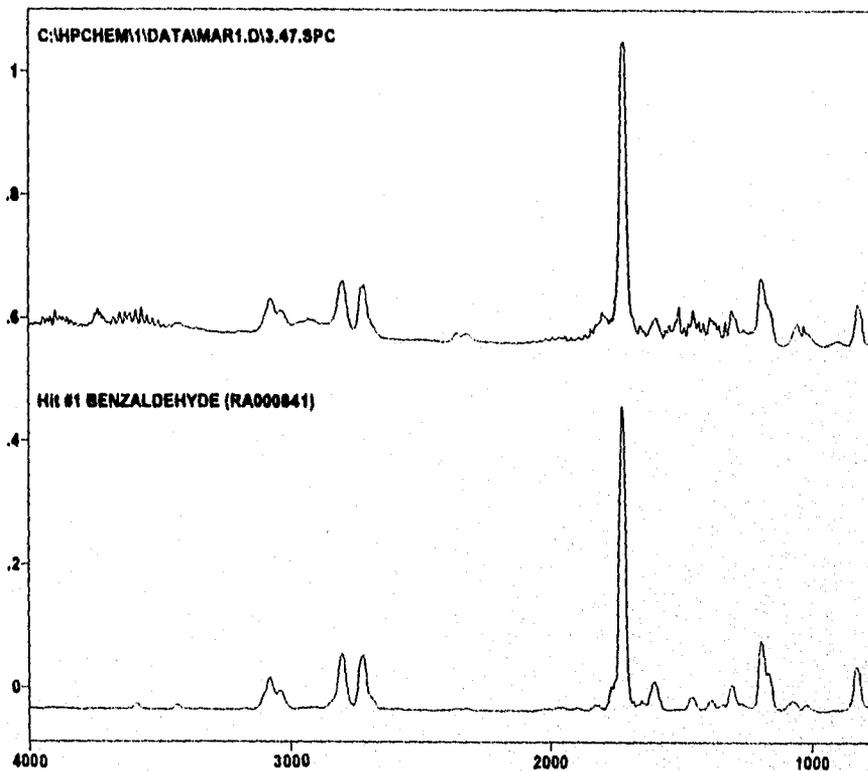


Wavenumber (cm-1)

VA.LIB#	Hit Quality	Number	SPC Identification
VA.LIB#383	.18815	1	METHANOL
VA.LIB#499	.44803	2	ETHYL ALCOHOL
VA.LIB#775	.45844	3	1-PROPANOL
VA.LIB#1786	.46232	4	1,2-CYCLOBUTANEDIMETHANOL, TRANS
VA.LIB#578	.46856	5	1,2-BUTANEDIOL

Search Method for C:\HPCHEM1\DATA\MAR1.D\3.47.IDS  
Sample Name = 3.47.SPC  
Search Date = 10/04/96 12:26  
Mask Used = None

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



Hit List

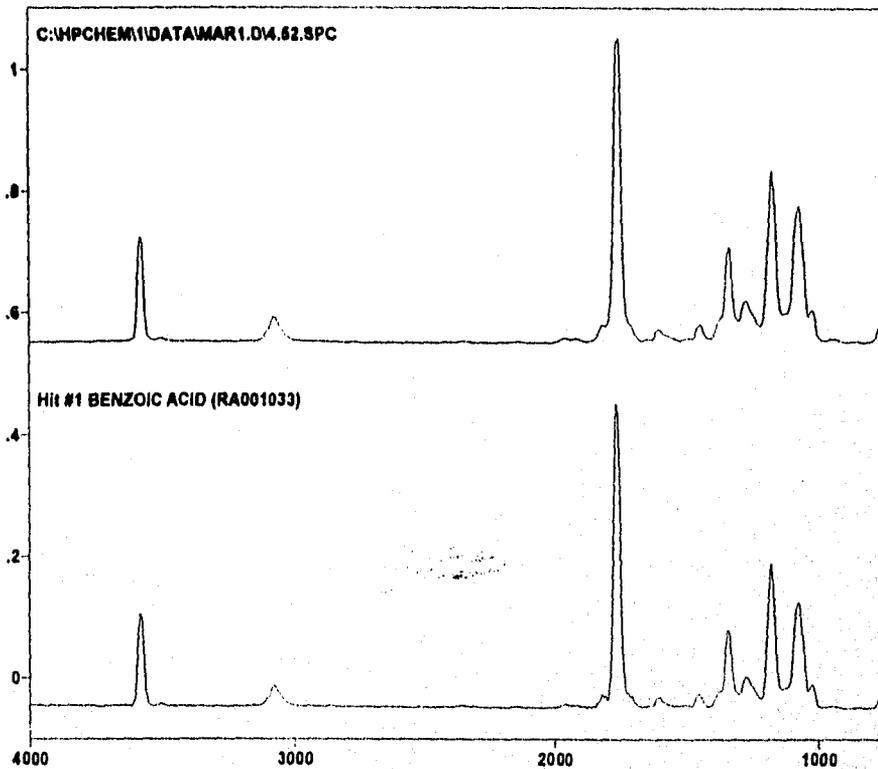
Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#841	.36257	1	BENZALDEHYDE
EPA_REVA.LIB#341	.53905	2	BENZALDEHYDE, P-METHYL
EPA_REVA.LIB#2531	.66209	3	NICOTINALDEHYDE
EPA_REVA.LIB#2270	.57226	4	M-TOLUENECARBOXALDEHYDE
EPA_REVA.LIB#289	.58225	5	BENZALDEHYDE, M-BROMO

100

Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\MAR1.D\4.52.IDS  
 Sample Name = 4.52.SPC  
 Search Date = 10/04/06 12:27  
 Mask Used = None

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



Hit List

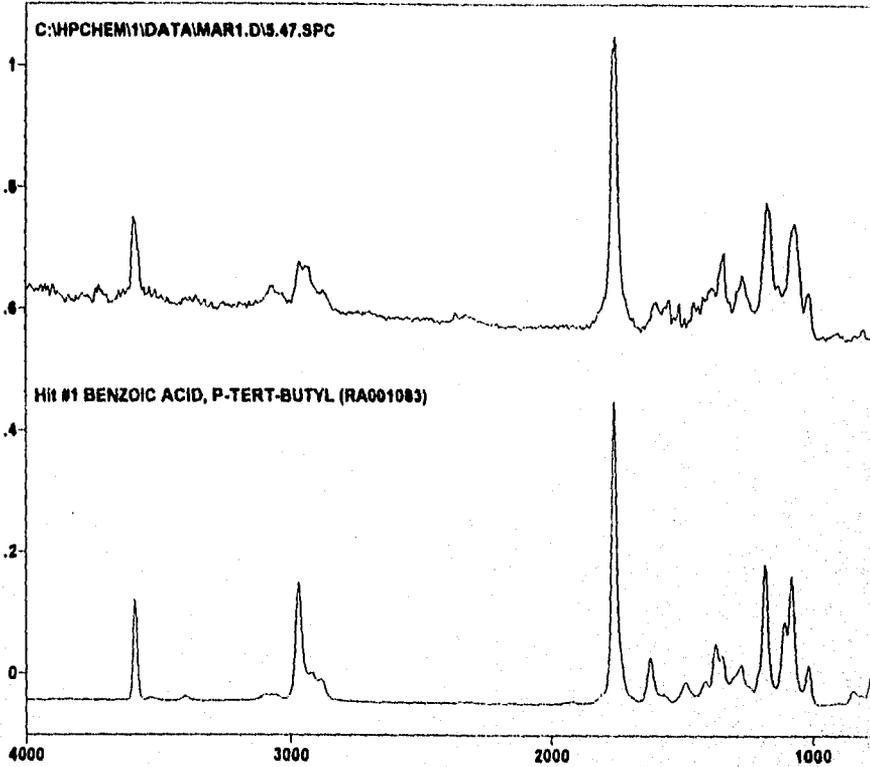
Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#1033	.28472	1	BENZOIC ACID
EPA_REVA.LIB#1177	.33703	2	P-TOLUIC ACID
EPA_REVA.LIB#1089	.41141	3	BENZDIC ACID, M-CHLORO
EPA_REVA.LIB#1014	.42211	4	O-TOLUIC ACID
EPA_REVA.LIB#1019	.42473	5	NIACIN

101

Search Method for C:\HPCHEM1\DATA\MAR1.D\5.47.JDS  
Sample Name = 5.47.SPC  
Search Date = 10/04/96 12:27  
Mask Used = None

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



Hit List

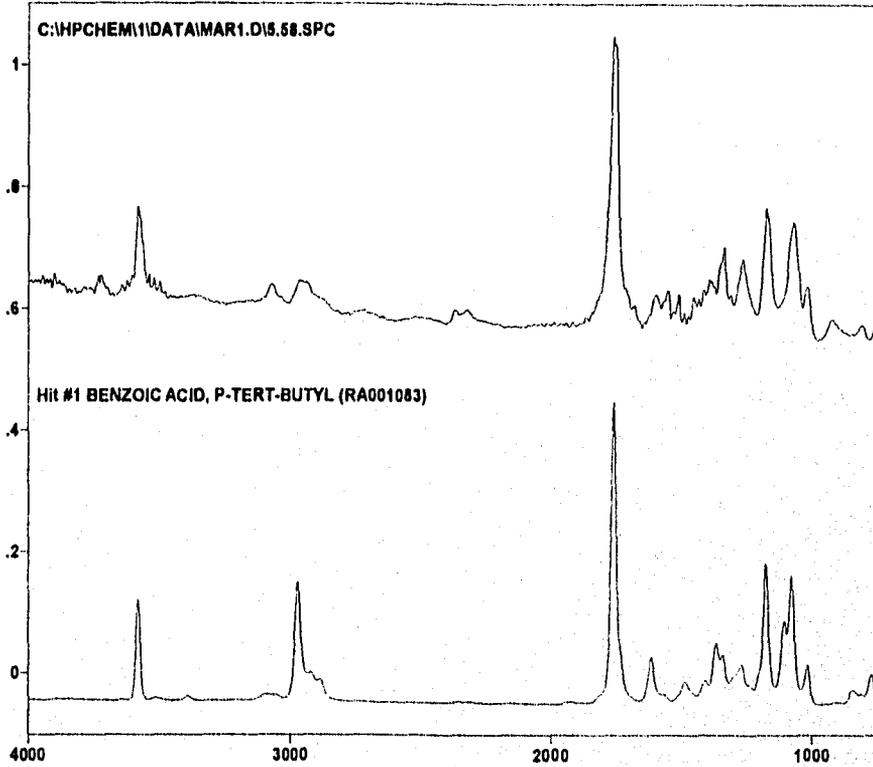
Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#1083	.57668	1	BENZOIC ACID, P-TERT-BUTYL
EPA_REVA.LIB#1177	.62468	2	P-TOLUIC ACID
EPA_REVA.LIB#1014	.65129	3	O-TOLUIC ACID
EPA_REVA.LIB#335	.66035	4	AZELAIC ACID, MONOMETHYL ESTER
EPA_REVA.LIB#1033	.6629	5	BENZOIC ACID

102

Search Method for C:\HPCHEM1\DATA\MAR1.D\5.58.JDS  
 Sample Name = 5.58.SPC  
 Search Date = 10/04/96 12:27  
 Mask Used = None

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



Hit List

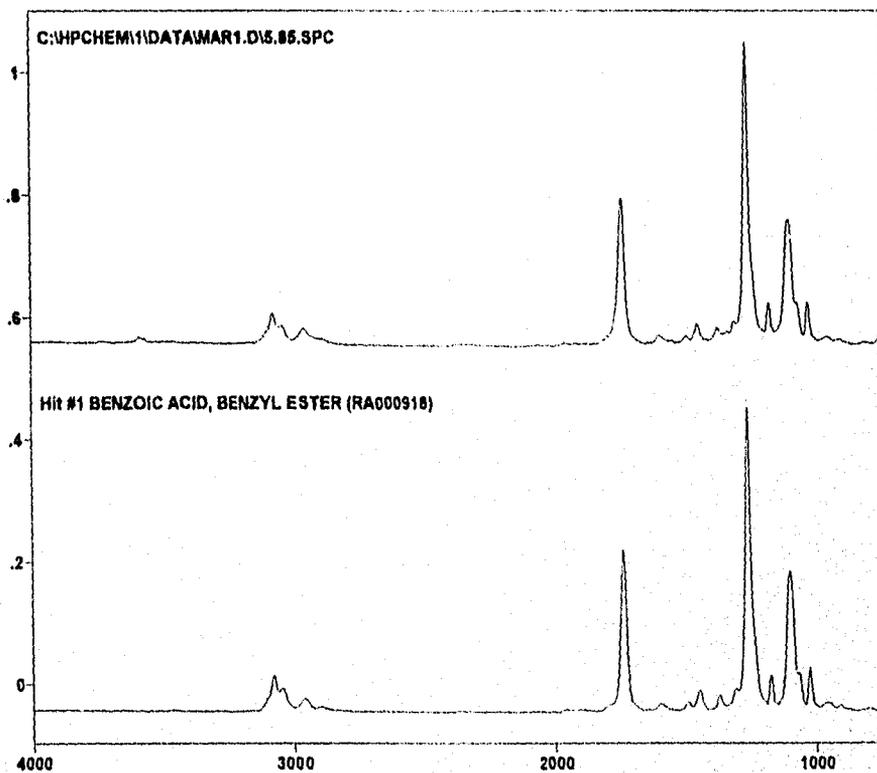
Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#1083	.64431	1	BENZOIC ACID, P-TERT-BUTYL
EPA_REVA.LIB#1177	.67383	2	P-TOLUIC ACID
EPA_REVA.LIB#1009	.66103	3	BENZOIC ACID, O-CHLORO
EPA_REVA.LIB#1324	.69283	4	BENZOIC ACID, O-IODO
EPA_REVA.LIB#1033	.70097	5	BENZOIC ACID

103

Search Method for C:\HPCHEM1\DATA\MAR1.D\5.85.IDS  
 Sample Name = 5.85.SPC  
 Search Date = 10/04/98 12:28  
 Mask Used = None

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



Hit List

Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#918	.20058	1	BENZOIC ACID, BENZYL ESTER
EPA_REVA.LIB#2439	.21976	2	BENZOIC ACID, 3,6-DICHLOROPENTYL EST
EPA_REVA.LIB#1623	.31936	3	TEREPHTHALIC ACID, DIBUTYL ESTER
EPA_REVA.LIB#257	.32353	4	TEREPHTHALIC ACID, DIALLYL ESTER
EPA_REVA.LIB#1892	.35137	5	BENZOIC ACID, PHENETHYL ESTER

Peak Report  
10/04/96 12:25

C:\HPCHEM\1\DATA\MAR1.D\IRDATA.CGM

Method.: C:\HPCHEM\1\METHODS\GLICOL.M  
# Peaks.: 6  
# Missed: 0  
# w/o ID: 6  
Area Sum: 20709.5  
Written.: 10/04/96 12:25 ORIGINAL

STD Name	Center	Height	%Height	H/A	Width	Area	%Area
0 2.17	2.22	14910	30.94	1.34	1.32	11051	53.36
0 3.47	3.54	358.22	.74	3.15	.58	113.7	.54
0 4.52	4.61	29701	61.63	3.20	1.43	9270.3	44.76
0 5.47	5.33	30.98	.06428	11.89	.21	2.60	.01258
0 5.58	5.54	11.08	.02299	21.36	.13	.51	.00250
0 5.85	5.90	3178.9	6.59	11.70	.79	271.56	1.31

## BIBLIOGRAFIA

### PUBLICACIONES PERIODICAS

- 1.- Borgaonkar H. V., Raverkar S. R., Chandalla S. B., Liquid Phase Oxidation of Toluene to Benzaldehyde by Air, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol. 23, No. 3, **Sept. 1984**, p. 455.
- 2.- Chilton C. H., Developments, Process & Technology, Versatile New Route to Aromatic Acids, *Chem. Eng.*, Vol. 64, No. 2, **Feb. 1957**, p. 150.
- 3.- Czytko M. P., Bub G. K., Oxidation of Toluene by Cobalt (III) Acetate in Acetic Acid Solution. Influence of Water, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol. 20, No. 3, **Sept. 1981**, p. 481.
- 4.- Dimian A., Use Process Simulation to Improve Plant Operations, *Chem. Eng. Progress*, Vol. 90, No. 9, **Sept. 1994**, p. 58.
- 5.- Gündüz G., Akpolat O., Catalytic Vapor-Phase Oxidation of Toluene to Benzaldehyde, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 29, No. 1, **Jan. 1990**, p. 45.
- 6.- Hendriks Ch. F., van Beek H. C. A., Heertjes P. M., Autoxidation of Aldehydes in Acetic Acid Solution, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol. 16, No. 4, **1977**, p. 270.
- 7.- Hendriks Ch. F., van Beek H. C. A., Heertjes P. M., The Oxidation of Substituted Toluenes by Cobalt(III) Acetate in Acetic Acid Solution, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol. 17, No. 1, **March 1978**, p. 256.
- 8.- Hendriks Ch. F., van Beek H. C. A., Heertjes P. M., The Kinetics of the Autoxidation of Aldehydes in the Presence of Cobalt(II) and Cobalt (III) Acetate in Acetic Acid Solution, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol. 17, No. 1, **March 1978**, p.260.
- 9.- Hronec M., Cvengrošová Z., Ilavský J., Kinetics and Mechanism of Cobalt-Catalyzed Oxidation of *p*-Xylene in the Presence of Water, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 24, No. 3, **July 1985**, p. 787.
- 10.- INEGI, La industria química en México, México, 1992.

- 11.- INEGI, La industria química en México, México, 1994.
- 12.- Jones J., Asher W., Bomben J., Tips for Justifying Pilot Plants, *Chem. Eng.*, Vol. 100, No. 4, April 1993, p. 136.
- 13.- Jones J., Asher W., Bomben J., Keep Pilot Plants on the Fast Track, *Chem. Eng.*, Vol. 100, No. 11, Nov 1993, p. 98.
- 14.- Kumar V., Grover P. D., Catalyst Evaluation for the Vapor-Phase Oxidation of *p*-Xylene, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 30, No. 6, June 1991, 30, p. 1139.
- 15.- Lo F. Oakes D., Leap from Pilot to Full Scale Production, *Chem. Eng.*, Vol. 100, No. 11, Nov. 1993, p. 110.
- 16.- Messina G., Upgrade Toluene to Benzoic Acid, *Hydrocarbon Processing*, Vol 43, No. 11, Nov. 1964, p. 191.
- 17.- Otsuka K. Kiyokazu, The Selective Oxidation of Toluene to Benzaldehyde Applying a Fuel Cell System in the Gas Phase, Vol. 138, No. 11, *J. Electrochemical*, 1991, p. 3176.
- 18.- Petrochemical Handbook Issue, Benzoic acid-Snia Viscosa, *Hydr. Processing*, Vol. 56, No. 11, November 1977, p. 134.
- 19.- Towle P. H., Baldwin R. H., Make Most Aromatic Acids Using Mid-Century Oxidation Process, *Hydr. Processing*, Vol. 43, No. 11, November 1964, p. 149.
- 20.- Yaws C. L., Calculate Liquid Heat Capacity, *Hydr. Processing*, Vol. 70, No. 12, December 1991, p. 73.

#### LIBROS

- 21.- ASTM, 1991 Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration, Annual Book of ASTM Standards, Section 5, Petroleum Products, Lubricants, & Fossil Fuels, Vol. 05.01, Designation: D 974-87, USA, p. 328.
- 22.- Budavaris, The Merck Index, 11<sup>th</sup> Edition, Merck & Co. Inc., USA, 1989.
- 23.- Clayton and Clayton, Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Vol. IIIA, IIB y IIIB, 3<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, USA, 1981.

- 24.- Grahams Solomons T. W., Fundamentos de Química Orgánica, 1ª Edición, Limusa, México, 1988.
- 25.- Grimaldi J. V., Simonds R. H., La Seguridad Industrial, su administración, 1ª Edición en español, Representaciones y Servicios de Ingeniería, México, 1978.
- 26.- Himmelblau D. M., Balances de Materia y Energía, 4ª Edición, Prentice-Hall Hispanoamericana, México, 1988.
- 27.- Kirk-Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química, Tomo III y XV, Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americana, México, 1961.
- 28.- Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 4, 4<sup>th</sup> Edition, Wiley Interscience, USA, 1992.
- 29.- Lide D. R., Handbook of Chemistry and Physics, 74<sup>th</sup> Edition, CRC Press, USA, 1992.
- 30.- McMurry J., Química Orgánica, 3ª Edición, Grupo Editorial Iberoamérica, México, 1994.
- 31.- Manku G. S., Principios de química inorgánica, 1ª Edición, McGraw-Hill, México, 1989.
- 32.- Pouchert C. J., The Aldrich library of FT-IR spectra, Vol 3. Vapor Phase, 1<sup>st</sup> Edition, USA, 1989.
- 33.- Purcell K. F., Kotz J. C., Química inorgánica, Reverté, España, 1979.
- 34.- Secretaría de Salud. Comisión Permanente de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos, Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos, 5ª Edición, México, 1988.
- 35.- Smith J. M., Van Ness H. C., Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, 4ª Edición, McGraw-Hill, México, 1989.
- 36.- Smith J. M., Ingeniería de la Cinética Química, 1ª Edición, Compañía Editorial Continental, México, 1986.
- 37.- Ullmann's, Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A3 y A7, 5<sup>th</sup> Edition, VCH, Alemania, 1985, p. 281-313 y 555-569.

38.- Weissermel K., Arpe H. J., Química Orgánica Industrial, Reverté, España 1978.

#### TESIS

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

#### OTRAS FUENTES DE CONSULTA

40.- Gutiérrez Sánchez O., Notas del curso Ingeniería de Proyectos (1913), Asignatura del noveno semestre de la carrera de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria.

41.- Martínez Montes J. T., Notas del curso Selección y Especificación de Equipo (1718), Asignatura del séptimo semestre de la carrera de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria.

42.- SEPAMEX (Sellos para México), empresa dedicada a todo tipo de sellos industriales. Esta empresa brindó asesoría técnica, construcción e instalación del sello mecánico para el reactor piloto así como una revisión en el diseño y construcción de las partes que soportaban el sello.