

88
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

" ESTUDIO CINETICO Y SELECTIVO PARA LA
PRODUCCION DE ACIDO PERACETICO POR
OXIDACION DE ACETALDEHIDO "

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



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D.F.

1997



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. CETINA ROSADO RAUL
Vocal	Prof. GARCIA SAIZ JOSE MARIA
Secretario	Prof. CRUZ GOMEZ M. JAVIER
1er. suplente	Prof. MEDINA OROPEZA JAIME
2do. suplente	Prof. MARAMBIO DENNETT EDUARDO

Sitio donde se desarrollo el tema

Laboratorio 212, Departamento de Ingeniería Química,
Edificio E, Facultad de Química, UNAM

Asesor del tema



Dr. M. Javier Cruz Gómez

Sustentante



Felipe de Jesús Lobera Frutos

AGRADECIMIENTOS:

A Dios

Por darme vida y salud.

A mis padres: Felipe y Josefina

Por haberme enseñado que el trabajo, la dedicación y la responsabilidad son los medios para alcanzar todas las metas.

Al Dr. M. Javier Cruz Gómez

Por haber tenido confianza en mí, abrirme las puertas del laboratorio y apoyarme en la realización de este trabajo.

A la empresa RESINAS y MATERIALES S. A. DE C. V.

Que gracias a sus directores:

Ing. Andrés Cohen Barki

e

Ing. Nicolás Ramírez de Arellano Aburto

Ate apoyó incondicionalmente en la realización de éste trabajo.

A Teresa Matias Ramírez

Porque recibí un gran apoyo de ella a lo largo de toda mi carrera y porque juntos aprendimos a vencer las dificultades del camino.

A los ingenieros: Cecilia Rodríguez Martínez, Adriana Ávila González y Alvaro Morales González.

Por las experiencias compartidas y por ser los mejores compañeros de trabajo.

A mis amigos del laboratorio: Marcos, Néstor, Gloria, Toña, Alejandra, Adrián, Claudia, Norma, Aldo, Sonia, Martha, Miguel, Ana, Isabel C., Isabel A., Misael, Carolina A., Carolina B., Rodrigo, Adriana, Mary, Cornelio y Elías.

Por el agradable ambiente de trabajo y el apoyo de todos y cada uno de ellos. Y en especial a Isabel C., Claudia, Martha y Miguel por haberme brindado su ayuda en la experimentación.

DEDICATORIAS

A dos seres extraordinarios, Mis padres: Felipe y Josefina

Porque gracias a ellos existo y porque con su inmenso cariño y apoyo me han ayudado a alcanzar una meta más en mi vida.

A mis hermanos: Raúl, Jesús, Armando y Lourdes; así como a mis cuñadas

Por estar siempre conmigo y brindarme su apoyo en todo momento.

A mis sobrinos (as)

Porque una sonrisa suya es suficiente para alegrar mi vida.

A la memoria de dos grandes señores: Jesús Frutos R.[†] y Vicente Cázares O.[†]

Porque el recuerdo de ellos, que llevaré por siempre en mí, me motiva para seguir adelante y buscar la superación día con día.

A mis tías: Trinidad, Elisa y Ramona Frutos

Por el cariño que cada una de ellas me ha brindado a su manera.

A mis tíos: Eduardo, Guadalupe, Angel[†] y Julieta Lovera

Porque al seguir sus consejos el camino se hace menos pesado.

A Martha, Mireya, Cecilia, Jorge, Maribet y Zugeiri

Porque para mí, ustedes son como mis hermanos.

A Victor Gutiérrez Frutos

Para que con un último esfuerzo, en breve tengamos la alegría de que haya un ingeniero químico más en la familia.

A todos (as) mis primos (as)

Que siempre me han alentado y apoyado para seguir adelante.

A mis amigos de la carrera: Federico, Rommel, Jaime, Laura, Viridiana, Santiago, Luisa, Alejandro I., Israel, Alejandro F. y Toño

Porque caminaron conmigo el mismo sendero.

A todos mis amigos

Porque encontrar verdaderas amistades no es nada fácil.

A todos aquellos que me han apoyado.

CAPÍTULO 1
ANTECEDENTES

1.1 DESCRIPCIÓN DE UNA REACCIÓN QUÍMICA	4
1.2 MECANISMO DE REACCIÓN Y CINÉTICA QUÍMICA	6
1.2.1 Cinética química	6
1.2.2 Mecanismo cinético de una reacción	6
1.2.3 Dependencia de la velocidad de una reacción con la concentración	8
1.2.4 Efecto de la temperatura sobre la constante de velocidad de reacción	9
1.2.5 Reacciones en cadena	11
1.2.6 Etapa determinante de una reacción	13
1.2.7 Catálisis	13
1.3 USOS DEL ÁCIDO PERACÉTICO	14
1.4 METODOS DE PRODUCCIÓN DEL ÁCIDO PERACÉTICO	16
1.4.1 Producción de ácido peracético a partir de peróxido de hidrógeno	16
1.4.2 Producción de ácido peracético por oxidación de acetaldehído	17
1.5 OXIDACIÓN DE ACETALDEHIDO EN FASE LIQUIDA	18
1.5.1 Técnica común de oxidación de acetaldehído en fase líquida	19
1.5.2 Intermediario en la oxidación de acetaldehído en fase líquida	19
1.5.3 Mecanismo de la reacción de oxidación de acetaldehído en fase líquida	22
1.5.3.1 <i>Descomposición del ácido peracético</i>	27
1.5.4 Riesgos de la reacción de oxidación de acetaldehído	30
1.5.5 Catalizadores para oxidación de acetaldehído en fase líquida	33
1.5.5.1 <i>Una nueva manera de catalizar la oxidación de acetaldehído</i>	34
1.6 CINÉTICA DE OXIDACIONES ORGÁNICAS EN FASE LIQUIDA	35
1.6.1 Condiciones para estudios cinéticos de oxidaciones orgánicas en fase líquida	36
1.6.1.1 <i>Efectos de la transferencia de masa de la fase gaseosa a la fase líquida sobre la velocidad de oxidación de acetaldehído</i>	37
1.6.1.1.1 <i>Absorción de gases</i>	38
1.6.1.2 <i>Condiciones de difusión en oxidaciones orgánicas en fase líquida</i>	39
1.6.2 Modelo cinético para la formación de ácido peracético por oxidación de acetaldehído	41

1.7 ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO	44
1.7.1 Determinación de los productos de la oxidación de acetaldehído	44
1.7.1.1 <i>Titulación de agentes oxidantes mediante reducción con yoduro</i>	44
1.7.1.2 <i>Titulación ácido-base</i>	47

CAPÍTULO 2 EXPERIMENTACIÓN

2.1 DESARROLLO DE TÉCNICAS PARA SEGUIR EL CURSO DE LA(S) REACCIÓN(ES) Y CONTROLAR EL FLUJO DE GAS	51
2.1.1 Desarrollo de técnicas para identificación de los productos de reacción	51
2.1.2 Desarrollo de una técnica adecuada para el control del flujo de gas	57
2.2 IDENTIFICACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL FLUJO DE GAS Y LA PRESIÓN SOBRE LA RAPIDEZ DE REACCIÓN EN EL REACTOR A NIVEL LABORATORIO	61
2.3 MODIFICACIÓN AL PLAN DE TRABAJO E HIPÓTESIS PLANTEADAS	67
2.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	69
2.4.1 Características del reactor a nivel laboratorio	69
2.4.1.1 <i>Metodología para reacciones realizadas a nivel laboratorio</i>	70
2.4.2 Características del reactor a nivel semipiloto	76
2.4.2.1 <i>Metodología para reacciones realizadas a nivel semipiloto</i>	78
2.4.3 Métodos analíticos para la determinación del avance de reacción	81

CAPÍTULO 3 RESULTADOS

3.1 RESULTADOS OBTENIDOS A NIVEL LABORATORIO	83
3.1.1 Resultados de reacciones con catalizador en el reactor a nivel laboratorio	83
3.1.2 Resultados de reacciones con estabilizador en el reactor a nivel laboratorio	85

3.2 RESULTADOS OBTENIDOS A NIVEL SEMIPILOTO	87
3.2.1 Resultados de reacciones realizadas en el reactor a nivel semipiloto para la corroboración de las hipótesis planteadas	87
3.2.2 Resultados de reacciones realizadas en el reactor a nivel semipiloto a diferentes temperaturas	90
3.2.3 Cálculo de las concentraciones molares de reactivos y productos	92
3.2.4 Cálculo de las constantes cinéticas	93

CAPÍTULO 4 ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

4.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE REACCIONES A NIVEL LABORATORIO	100
4.1.1 Discusión de resultados de reacciones con catalizador a nivel laboratorio	100
4.1.2 Discusión de resultados de reacciones con estabilizador a nivel laboratorio	101
4.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE REACCIONES A NIVEL SEMIPILOTO	102
4.2.1 Discusión de resultados de reacciones para corroboración de hipótesis planteadas	102
4.2.1.1 <i>Discusión de resultados de reacciones a diferentes flujos</i>	102
4.2.1.2 <i>Discusión de resultados de reacciones a diferentes presiones</i>	103
4.2.2 Discusión de resultados de reacciones a diferentes temperaturas	106
4.2.3 Discusión de resultados del cálculo de las constantes cinéticas	107
4.3 CONCLUSIONES	110
APÉNDICE A (Propiedades físicas)	114
APÉNDICE B (Cálculo de los parámetros de avance de reacción)	117
APÉNDICE C (Cálculo de las concentraciones molares de reactivos y productos a partir de los parámetros de avance de reacción)	121
BIBLIOGRAFÍA	124

INTRODUCCIÓN

Un aspecto muy importante para el desarrollo económico de cualquier nación es el crecimiento tecnológico que cada país pueda tener. Las innovaciones tecnológicas en cualquier campo de la industria surgen vía investigación científica y se dan encaminadas hacia dos vertientes, ya sea, mejoramiento u optimización de un proceso ya existente ó creación de un proceso de producción nuevo. En todos los ramos de la industria se requiere el desarrollo de tecnologías. Mas el desarrollo de tecnologías dentro de la rama química, ha sido una actividad en la que más se ha invertido a nivel mundial.

Algunas plantas químicas pueden considerarse como una industria de cuidado comparada con otro tipo de plantas por el riesgo que puede implicar el manejar ciertas sustancias químicas. El ingeniero químico como principal profesionista de este tipo de plantas tiene que estar bien preparado en las distintas áreas de conocimiento que involucra su carrera desde relaciones humanas y seguridad industrial hasta ingeniería de proyectos donde se conjuntan conocimientos de varias áreas. Una de estas áreas de conocimiento del ingeniero químico es la de procesos químicos, un área de primordial interés, debido a que el profesionista aparte de requerir de los conocimientos de ingeniería debe tener también conocimientos de química para comprender el funcionamiento de éste tipo de plantas. Esta área de conocimiento de procesos químicos esta formada por conocimientos generales de: química inorgánica, química orgánica, química analítica, termodinámica y cinética.

Casi siempre el corazón de una planta química es el reactor químico y para

diseñar y operar éste reactor se requiere de información acerca de como se lleva a cabo la reacción, es decir, como y con que rapidez van evolucionando las especies químicas, es decir, se requiere conocer la cinética de la reacción.

Actualmente un campo que está en gran auge dentro de la industria química es el de los plásticos y uno de los plásticos que desde hace años y hasta la actualidad se ha localizado entre los de mayor volumen de producción es el poli(gloruro de vinilo), PCV. Este material en su elaboración requiere de plastificantes epoxidados que estabilizan el material y mejoran sus propiedades. La razón principal de que el PCV requiera de un plastificante que sea epóxido es que dentro de la estructura de este material polimérico se llevan a cabo reacciones de eliminación con formación de dobles enlaces y liberación de ácido clorhídrico; éste ácido clorhídrico causa inestabilidad en el polímero haciéndolo duro y quebradizo; una manera de evitar esto es agregando un aceite epoxidado como plastificante que aparte de brindar un efecto reblandecedor absorba el ácido clorhídrico liberado y reaccione con él formando una clorhidrina.

El ácido peracético por ser un perácido es un compuesto usado industrialmente para llevar a cabo epoxidaciones. Un ejemplo de esto es la epoxidación del aceite de soya que es uno de los principales plastificantes epoxidados para el PCV.

Hasta la fecha en México un proceso tradicional para la producción del ácido peracético para realizar epoxidaciones es por el método *In-Situ* a partir de ácido acético y peróxido de hidrógeno.

Debido a que en los últimos años el costo del peróxido de hidrógeno se ha incrementado, Resinas y Materiales S. A. de C. V., una empresa mexicana productora de aceite de soya epoxidado, consciente de lo importante que es la innovación tecnológica se ha preocupado por llevar a cabo investigación en este campo proponiendo otra ruta para la producción del ácido peracético sin el uso del peróxido de hidrógeno, esto es, a partir de la oxidación de acetaldehído. Un método que a primera vista puede resultar más económico ya que se emplea aire como fuente de oxígeno y acetaldehído, el cual es producido y comercializado por Petróleos Mexicanos a precios competitivos a nivel internacional. Cuando se analiza la ruta hacia el ácido peracético a partir del acetaldehído se encuentra que es económicamente competitivo con respecto a la ruta hacia aquel ácido pero a partir de ácido acético y peróxido de hidrógeno.

De acuerdo a un diseño de experimentos se pretende llevar a cabo una serie de pruebas en un reactor pequeño a nivel laboratorio usando oxígeno puro como oxidante para obtener la cinética de la reacción de oxidación de acetaldehído y posteriormente realizar otras pruebas en un reactor oxidador de columna a nivel semipiloto empleando en este caso aire como agente oxidante con la misma finalidad y así poder comparar los resultados cinéticos de los dos reactores para tener dos alternativas de oxidación de acetaldehído que puedan servir junto con un estudio económico para determinar si se pueden obtener costos de manufactura más bajos del producto terminado (aceite de soya epoxidado), y de ser así, este estudio cinético serviría de base en un trabajo futuro para desarrollar la ingeniería básica del proceso.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 DESCRIPCIÓN DE UNA REACCIÓN QUÍMICA

Para que una reacción se verifique es necesario que las moléculas de los reactivos choquen entre sí, y debe ocurrir una reorganización de los átomos y de los enlaces.

En el transcurso de los años, los químicos han desarrollado un método para describir gráficamente los cambios de energía que ocurren durante una reacción usando diagramas de energía de reacción como los que se muestran en la Fig. 1. El eje vertical del diagrama representa la energía total de todos los reactivos, mientras que el eje horizontal, llamado coordenada de reacción, representa el avance de la reacción desde su inicio (izquierda) hasta el final (derecha).

Al inicio de la reacción, los reactantes tienen la cantidad total de energía indicada por el nivel reactivos, en el extremo izquierdo del diagrama. A medida que las dos moléculas se acercan entre sí y la reacción se inicia, sus nubes electrónicas se repelen mutuamente, haciendo que se eleve el nivel de energía. Si los choques han ocurrido con fuerza suficiente y con la orientación adecuada, los reactivos continúan acercándose uno a otro hasta que empieza a formarse los nuevos enlaces. En algún punto se alcanza una estructura de máxima energía, a la que se llama *estado de transición*.

1.2 MECANISMO DE REACCIÓN Y CINÉTICA QUÍMICA

Dado que el presente trabajo es un estudio cinético de una reacción de oxidación, después de describir los cambios energéticos en una reacción química, se expondrán a continuación los conceptos de cinética química involucrados en el presente trabajo.

1.2.1 Cinética química

La cinética química es el estudio de la velocidad y del mecanismo por medio del cual una especie química se transforma en otra. La *velocidad* es la masa, en moles, de un producto formado o de un reactante consumido por unidad de tiempo. El *mecanismo* es la secuencia de eventos químicos individuales cuyo resultado global produce la reacción observada^{2a}.

1.2.2 Mecanismo cinético de una reacción

La palabra mecanismo indica todos los procesos individuales colisionales o elementales en los que intervienen moléculas (o átomos radicales o iones) que se verifican simultánea o consecutivamente, produciendo la velocidad total observada. El mecanismo implica un conocimiento del llamado complejo activado o estado de transición. En la mayor parte de los casos, el mecanismo postulado es una teoría ideada para explicar los resultados finales observados en los experimentos. Como cualquier otra teoría, la de los mecanismos está sujeta a modificaciones con el correr de los años, a medida que se obtienen nuevos datos o se establecen conceptos

referentes a las interacciones químicas⁷.

No es necesario conocer el mecanismo de una reacción para diseñar un reactor. Lo que sí se necesita es una ecuación de velocidad satisfactoria. Sin embargo, el conocimiento del mecanismo es de gran valor para proyectar los datos de velocidad más allá de los experimentos originales y para generalizar o sistematizar la cinética de las reacciones. La determinación del mecanismo de una reacción es una tarea bastante difícil y puede requerir la labor de muchos investigadores durante un buen número de años. Son pocos los sistemas para los cuales se conocen mecanismos confiables. No obstante, existen teorías postuladas para los mecanismos de muchas reacciones, que van desde los sistemas homogéneos en fase gaseosa hasta las reacciones complicadas de polimerización en las que intervienen etapas de iniciación, propagación y terminación²⁴.

En muchos reactores químicos ocurren reacciones indeseables simultáneamente con la principal. En estos casos la producción del material deseado con respecto a los productos secundarios (esto es, la selectividad) constituye un factor crítico.

En la actualidad todavía no es posible predecir velocidades por lo que resulta necesario medirlas. Para hacer esto es indispensable usar un reactor, preferiblemente a pequeña escala, como unidad de laboratorio. Las velocidades no pueden medirse directamente sino que se obtienen por medio de la interpretación de datos medidos en un reactor. Estos datos consisten en concentraciones de reactivos y productos, y los resultados específicos dependen del tipo de reactor usado. Esto se

debe a que las concentraciones suelen ser afectadas por procesos físicos tales como la transferencia de masa.

1.2.3 Dependencia de la velocidad de una reacción con la concentración

Los primeros investigadores de la cinética encontraron que existen relaciones simples entre las velocidades de reacción y las concentraciones de reactantes. De esta forma, Berthelot y St. Gilles⁸ descubrieron que la velocidad de una reacción del tipo:



era proporcional a la primera potencia de la concentración de A y a la primera potencia de la concentración de B . Se dice entonces que la velocidad es de primer orden con respecto a cada reactante. En términos generales, supóngase que la velocidad de desaparición de A es:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^\alpha C_B^\beta \quad (1)$$

Entonces, α es el *orden* de la reacción con respecto a A , y β es el *orden* con respecto a B . La constante de proporcionalidad k , llamada *constante de la velocidad de reacción*, es independiente de las concentraciones^{2b}.

El orden de la reacción no tiene significado físico alguno, es un valor resultado de la dependencia experimental entre la concentración y la rapidez; sus valores pueden ser enteros, fraccionarios, iguales a cero e incluso negativos.

Como se ha citado anteriormente, la *constante de velocidad* k es independiente de las concentraciones pero incluye los efectos de todas las demás

variables. La más importante de ellas es la temperatura, pero existen otras que también son relevantes. Por ejemplo, una reacción puede ser primordialmente homogénea pero puede tener efectos de transferencia de masa implícitos, como en el caso de reacciones en fase líquida donde uno de los reactivos es un gas que se tiene que disolver primero en el líquido. En tales casos, k puede estar en función de otras variables como el flujo de gas.

Una reacción puede ser homogénea y requerir un catalizador miscible. En estos casos, k puede depender de la concentración y la naturaleza de la sustancia catalítica. Cuando se conoce el efecto de la concentración del catalizador, es preferible incluir dicha concentración en la ecuación (1), de tal manera que k sea independiente de todas las concentraciones. Esto no siempre se puede lograr debido a que muchas veces resulta muy difícil como en el caso de reacciones en fase líquida donde uno de los reactivos es un gas que se tiene que disolver en el líquido y en donde resultaría muy complicado medir la concentración del compuesto gaseoso en fase líquida, además de que estos procesos son semicontinuos ya que el gas se está alimentando continuamente al reactor. En estos casos, aunque estrictamente existe una concentración del compuesto gaseoso en fase líquida, esta concentración queda implícita en la *constante de velocidad* k .

1.2.4 Efecto de la temperatura sobre la constante de velocidad de reacción

La relación entre k y la temperatura para un proceso elemental obedece a la ecuación de Arrhenius :

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2)$$

donde A es el factor de frecuencia (o pre-exponencial) y E_a es la energía de activación. Combinando las ecuaciones (1) y (2) se obtiene:

$$-\frac{dC_i}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} C_i^a C_j^b \quad (3)$$

Esto proporciona una descripción de la velocidad en términos de variables que se pueden medir, es decir, la concentración y la temperatura. En un sentido estricto, está limitada a un proceso elemental, pues la ecuación de Arrhenius impone esta restricción. Sin embargo, el efecto exponencial de la temperatura suele representar con bastante precisión los datos de velocidad experimentales para una reacción total, incluso cuando la energía de activación no esté definida muy claramente y pueda ser una combinación de valores de E_a para diversas etapas elementales^{2d}.

Al aplicar logaritmo natural a la ecuación (2) se tiene:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

la que se puede arreglar así:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (5)$$

que es análoga a la ecuación de una recta:

$$y = m \cdot x + b \quad (6)$$

con lo que se tiene que:

$$y = \ln k, \quad m = -\frac{E_a}{R}, \quad x = \frac{1}{T}, \quad y \quad b = \ln A$$

Por lo que al graficar el $\ln k$ contra $1/T$ obtendremos una recta de cuya pendiente y ordenada al origen obtendremos la energía de activación (E_a) y el factor de frecuencia o factor pre-exponencial (A).

1.2.5 Reacciones en cadena

Se ha demostrado que varios tipos importantes de reacciones industriales, tales como el cracking de hidrocarburos y la fotocloración, consisten en una serie de etapas elementales en las que hay uno o más intermediarios activos que se están regenerando continuamente. Esta regeneración hace que estos sistemas sean de un tipo especial de secuencias de etapas elementales. La primera etapa de una reacción en cadena es la formación de un intermediario activo, que puede ser un átomo o un radical libre. Puesto que este proceso requiere la ruptura de un enlace de una molécula estable, generalmente se necesita una energía considerable (por ejemplo, unas 38 kcal/mol para la ruptura de uno de los 2 enlaces en la molécula de O_2). Como resultado, la energía de activación es alta y la velocidad de la etapa de iniciación es baja. Para incrementar la velocidad de iniciación se puede aumentar la temperatura o usar una fuente externa de energía, tal como la energía radiante (iniciación fotoquímica). La iniciación va seguida de las etapas de propagación en las que se forma el producto y se regenera el átomo o radical libre. Las velocidades de las etapas de propagación suelen ser altas, pues participan átomos o radicales

muy reactivos. La energía de activación de estos procesos es baja. La velocidad de formación del producto puede ser muy alta aún cuando la de iniciación sea baja. Esto se debe a que, una vez que se genera un átomo o radical libre, éste puede producir muchas moléculas del producto estable por medio de las etapas de propagación^{2e}. Esto explica los altos rendimientos cuánticos de muchos procesos fotoquímicos.

Una de las evidencias que sugiere la posibilidad de un mecanismo en cadena es la existencia de un periodo de inducción. Esto es causado por la necesidad de eliminar pequeñas cantidades de sustancias que actúan para eliminar radicales libres o átomos. La velocidad será de cero durante el periodo de tiempo en el que estas sustancias, que casi siempre son impurezas, se consumen para producir los radicales libres. Otra evidencias de un mecanismo en cadena es la existencia de velocidades muy altas (por ejemplo explosivas) cuando se generan dos o más radicales libres por cada radical consumido. La velocidad de las reacciones en cadena está limitada por la extracción del intermediario activo en la tercera etapa del mecanismo (reacciones de terminación). Los tres tipos de etapas elementales (iniciación, propagación y terminación) determinan la velocidad neta de formación de productos.

La hipótesis del estado estacionario establece que cuando aparecen intermediarios en una reacción y están presentes en baja concentración su variación en el tiempo tenderá a cero. Puesto que los átomos o radicales libres son muy reactivos su concentración no puede incrementarse a un nivel significativo a medida que se verifica la reacción, y dado que su concentración inicial es cero, la hipótesis

del estado estacionario resulta una buena aproximación. Aplicada a cada intermediario activo, esta aproximación permite expresar la velocidad en términos de concentraciones de especies estables^{26, 23d}.

1.2.6 Etapa determinante de una reacción

En estudios de reacciones químicas que ocurren en más de un paso, es una práctica común el identificar el paso elemental que tiene gran influencia sobre la velocidad promedio. Tal paso ha sido conocido como velocidad controlante, velocidad determinante o velocidad limitante de la reacción y es el paso más lento por lo que es el que controla el proceso. Algunas veces es muy difícil y hay muchos obstáculos en determinar cual es el paso limitante o controlante de un proceso³.

1.2.7 Catálisis

A medida que la información cinética comenzó a acumularse durante el siglo pasado, se hizo evidente que las velocidades de un buen número de reacciones estaban influidas por la presencia de un material que en sí mismo permanecía sin cambiar durante el proceso. En 1856 J. J. Berzelius³⁰ revisó cuidadosamente esas reacciones, llegando a la conclusión de que intervenía una fuerza "catalítica". Aunque el concepto de una fuerza catalítica propuesto por Berzelius ha sido descartado, se ha retenido el término de catálisis para describir todos los procesos en los cuales la velocidad de la reacción está influida por una sustancia que permanece sin alterarse químicamente.

Aunque el catalizador permanece sin cambiar al final del proceso, no es indispensable que el material no tome parte en la reacción. De hecho, las teorías actuales que tratan de explicar la actividad de los catalizadores postulan que el material toma parte activa en la reacción. El mecanismo de catálisis debería ser tal, que la energía de activación disminuya en presencia del material catalítico. En otras palabras, un catalizador es efectivo al aumentar la velocidad de la reacción, debido a que hace posible un mecanismo alterno, cada paso del cual tiene menor energía libre de activación que la del proceso no catalizado²¹.

Aunque los catalizadores pueden deteriorarse, se espera que su vida activa sea mucho mayor que el tiempo de reacción requerido. Una cantidad de catalizador relativamente pequeña puede causar la conversión de una gran cantidad de reactante. Una de las características importantes de un catalizador es su efecto sobre la selectividad cuando pueden verificarse varias reacciones.

1.3 USOS DEL ÁCIDO PERACÉTICO

El principal uso del ácido peracético es en la producción de epóxidos, aunque también se usa para oxidar ciertos compuestos orgánicos como cetonas cíclicas para dar lactonas, tal es el caso de la oxidación de la ciclohexanona para la producción de la ϵ -caprolactona, un importante intermediario en la producción de poliésteres y poliuretanos. También puede citarse el caso de la hidroxilación de fenoles para dar dihidroxibencenos²⁴.

El aceite de soya epoxidado y otros aceites vegetales epoxidados son

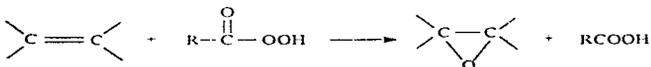
plastificantes y estabilizantes importantes para los plásticos de PCV y resinas relacionadas⁵.

Niederhauser de *Rohm and Haas* en la década de los 40's desarrolló un proceso para epoxidar aceites insaturados por ácido per fórmico *In-Situ*. Niederhauser fue el primero en reportar el valor del aceite de soya epoxidado como plastificante para el PCV, y su proceso fue usado para producir el primer aceite de soya epoxidado como plastificante comercial⁶.

Los epóxidos cambian la solubilidad y la flexibilidad de las resinas de PCV y reaccionan con el ácido clorhídrico que es liberado por este material bajo la acción prolongada de luz y calor. En general, el grado de compatibilidad y estabilidad de un aceite epoxidado está relacionado con la pureza, número de oxirano y número de yodo. Como especificaciones comerciales se tiene que el aceite epoxidado debe cumplir con un mínimo de 6.5 para el número de oxirano y 2.5 como máximo para su número de yodo.

Existen varios procesos para la preparación de aceites epoxidados. El más importante y más aplicable es la oxidación de los aceites insaturados con perácidos orgánicos.

La reacción principal de este proceso es:



Donde **R** es un grupo alquilo. Este perácido orgánico usualmente es

preparado por reacción entre el peróxido de hidrógeno con un ácido orgánico (generalmente fórmico o acético):



Cuando esta reacción se realiza en el seno de un aceite insaturado, es decir, en presencia del aceite que se va a epoxidar, el proceso se llama *epoxidación In-Situ*.

1.4 MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DEL ÁCIDO PERACÉTICO

La producción del ácido peracético generalmente se lleva a cabo por 2 rutas:

- a) A partir de peróxido de hidrógeno.
- b) Por oxidación de acetaldehído.

1.4.1 Producción de ácido peracético a partir de peróxido de hidrógeno

El ácido peracético se puede producir a partir de peróxido de hidrógeno y ácido acético; tal producción generalmente se lleva a cabo por plantas que realizan epoxidaciones: como ejemplo podemos citar el caso de la Food Machinery and Chemical Corporation que fabrica el ácido peracético oxidando el ácido acético con peróxido de hidrógeno por catálisis con ácido sulfúrico.

En dicho proceso puede prepararse ácido peracético de 40% mezclando 1.6 moles de ácido acético glacial con 1 mol de peróxido de hidrógeno de 90% en presencia de 2-3%, aproximadamente, de ácido sulfúrico. En este tipo de reacciones

puede agregarse anhídrido acético para desplazar el equilibrio en el sentido de la formación del perácido (eliminación de agua), pero el anhídrido acético aumenta los riesgos de la reacción, porque hace posible la formación del peróxido de diacetilo, que es explosivo⁶.

1.4.2 Producción de ácido peracético por oxidación de acetaldehído

Los procesos de oxidación del acetaldehído para producir ácido peracético se pueden dividir en procesos en fase líquida y en fase vapor:

1) Procesos en fase líquida

- a) *Unión Carbide Chemicals Co. (En dos etapas)*
- b) *Wacker Chemie (En una etapa)*
- c) *NCL (Catalizador ácido)*

2) Procesos en fase vapor

- d) *Celanese Corp.*

El proceso desarrollado por Unión Carbide en 1958 fue el primero a nivel comercial^{9, 10, 12, 22}. Consiste en una oxidación con oxígeno del acetaldehído usando acetato de etilo como solvente a -5°C y 8 kg/cm^2 abs, con ozono como iniciador (primera etapa). Con esto se forma el monoperacetato de acetaldehído (AMP, del inglés acetaldehyde monoperacetate), el cual se somete a una pirólisis a 100°C y 0.1 kg/cm^2 abs, donde se separan acetaldehído y ácido peracético.

El proceso de Wacker^{9, 10, 11} que utiliza una sal metálica de hierro ó cobalto

como catalizador fue comercializado por Daicel Co. en 1970. Consiste en la oxidación con aire del acetaldehído usando el acetato de etilo como solvente y llevando a cabo la reacción a 35°C y 35 kg/cm² abs. La conversión de acetaldehído por paso es del 50%. Se separa del producto el acetaldehído no convertido, se estabiliza el ácido peracético con fosfato de tributilo y finalmente se concentra el perácido por destilación del solvente a presión reducida.

El proceso de NCL (National Chemical Laboratory de la Agencia de Ciencia Industrial y Tecnología de Japón)¹⁰ planeado a ser comercializado por Oxiran Chemical Co. desde 1978, utiliza como catalizador el ácido piromelítico, acetona como solvente y oxígeno como oxidante. La temperatura y presión de operación son 91 °C y 15 kg/cm² abs. respectivamente.

El proceso de Celanese^{9, 10}, comercializado en 1969 por Oxiran, no usa ni catalizador ni solvente; emplea oxígeno como oxidante y las condiciones de operación son 160 °C y 1.0 kg/cm² respectivamente.

1.5 OXIDACIÓN DE ACETALDEHÍDO EN FASE LÍQUIDA

La oxidación de sustancias orgánicas por oxígeno molecular lleva a la formación de un gran número de productos intermedios y finales que contienen al oxígeno, tales como: peróxidos, alcoholes, compuestos carbonílicos, ácidos y ésteres; así como compuestos bifuncionales. Los productos primarios de estas oxidaciones orgánicas son peróxidos, los cuales posteriormente son convertidos en productos más estables^{23a}.

La fuerza del enlace C—H en la molécula de un aldehído es baja: en el formaldehído la energía de enlace es menor a 78 kcal/mol y en el acetaldehído es igual a 77-79 kcal/mol. Consecuentemente los aldehídos reaccionan muy rápido^{23b}.

1.5.1 Técnica común de oxidación de acetaldehído en fase líquida

Dado que el acetaldehído es un material muy volátil, se hace necesario el uso de un solvente para tenerlo disuelto y oxidarlo en fase líquida. En este tipo de procesos, la elección del solvente debe realizarse tomando en cuenta la solubilidad de reactivos y productos en éste y de acuerdo al uso que se le va a dar a la solución resultante (productos de oxidación en el solvente), en este caso: ácido peracético, ácido acético y acetaldehído sin reaccionar. Una técnica común para este tipo de oxidaciones es el uso de oxígeno molecular como agente oxidante, ya sea aire u oxígeno puro. Este gas se burbujea en la solución, en la cual se debe disolver para posteriormente reaccionar con la especie a oxidar. Un aspecto importante en estos procesos es la absorción del gas oxidante (aire u oxígeno puro) llevada a cabo por el solvente, ya que éste gas no lo podemos tener presente en la fase líquida en cualquier proporción, sino que su cantidad está limitada por la saturación con éste del solvente usado. Solo se pueden obtener concentraciones del oxígeno disuelto muy cercanas a la concentración de saturación cuando se tiene muy buena agitación.

1.5.2 Intermediario en la oxidación de acetaldehído en fase líquida

Existe relativamente poca información en la literatura para una síntesis del

ácido peracético. Phillips y colaboradores¹² establecen como esquema de reacciones para la oxidación de acetaldehído en fase líquida el mostrado en la Fig. 2, e indican que a temperaturas por encima de 20 °C (reacción A) da ácido acético y algunas veces también da anhídrido acético. La oxidación a temperaturas cercanas a 0 °C (reacción B) da un peróxido inestable.

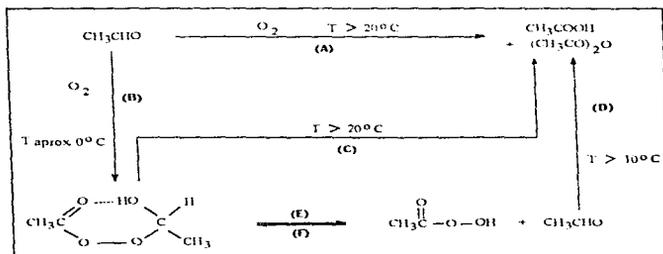


Fig. 2

Estos autores¹² han notado que este peróxido puede ser preparado con una alta eficiencia si se toman los cuidados para alcanzar la baja temperatura y para evitar ciertos catalizadores, particularmente iones de manganeso o agua, los cuales causan descomposición del peróxido a ácido y anhídrido acético (reacción C). Ellos encontraron que el peróxido precipitaba de la solución de acetaldehído a altas conversiones y que esos cristales incoloros pudieron ser filtrados, pero fueron estables solamente cuando se mantuvieron fríos. Si se mantienen a temperatura ambiente, se derriten con una descomposición vigorosa. Las soluciones del peróxido

también se mantuvieron frías para evitar la rápida y exotérmica reacción C. Se llegó a creer que estos cristales fueron los de ácido peracético, ya que Baeyer y Villiger han postulado que los perácidos son intermediarios en la auto-oxidación de los aldehídos. Este producto no fue ácido peracético, porque las propiedades del compuesto fueron diferentes a las que previamente fueron reportadas para el ácido peracético por otros investigadores que establecieron que el ácido peracético puede ser razonablemente estable a temperatura ambiente ya sea en la forma de líquido puro o en solución acuosa. Solamente cuando es calentado al punto de ebullición (110 °C) puede sufrir una descomposición violenta a ácido acético y oxígeno¹².

La naturaleza del peróxido cristalino formado en la oxidación a temperaturas bajas del acetaldehído ha sido objeto de estudio por varios investigadores. Primero se propuso este intermediario como un producto de adición entre el ácido peracético y el acetaldehído, después en otro trabajo se aisló, analizó y determinaron las propiedades físicas de tal intermediario y hubo controversia sobre la estructura de tal compuesto. Han sido propuestas¹³ como estructuras para ese intermediario las mostradas en la Fig. 5.

Mediante un estudio analítico cuantitativo y cualitativo (haciendo uso de la espectroscopia de infrarrojo) se ha encontrado que la estructura I es la correcta para este intermediario¹³, el cual se ha denominado como AMP.

Algunos datos que sirvieron para llegar a esta conclusión sobre la estructura correcta son¹²:

a) Es un peróxido y tiene la fórmula empírica $C_4H_8O_4$

b) Tiene un punto de fusión de aproximadamente 21°C.

c) Al descomponerse bajo condiciones controladas no se desprende ningún gas.

d) El producto final de su descomposición es ácido acético de 98% de pureza.

e) Tiene una masa molecular de aproximadamente 105^{*}.

f) Contiene de 14 a 15% de oxígeno activo^{*}.

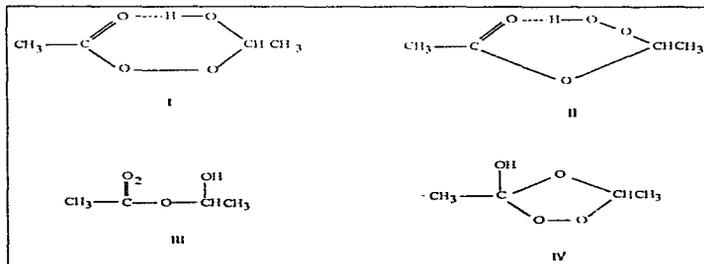


Fig. 3

1.5.3 Mecanismo de la reacción de oxidación de acetaldehído en fase líquida

La oxidación catalítica de acetaldehído en fase líquida ha sido investigada por varios investigadores, sin embargo, tanto la cinética de la oxidación como los factores que afectan el rendimiento de ácido peracético no siempre concuerdan y los investigadores han propuesto dos diferentes rutas de reacción:

^{*} Estas evaluaciones son admitidas sólo aproximadamente, ya que el manejo de tales peróxidos inestables en una manera cuantitativa es extremadamente difícil, como lo indican los autores¹²

a) Algunos encuentran que el primer producto formado en la oxidación en fase líquida del acetaldehído es el ácido peracético y que en una reacción secundaria éste ácido peracético reacciona con el acetaldehído por la reacción de Baeyer-Villiger (BV) para formar el AMP, el cual se descompone en ácido ó anhídrido acético.

b) Por otro lado, otros investigadores proponen que el primer producto de la reacción es el AMP, el cual se descompone en ácido peracético y acetaldehído.

Backstrom y Beatty¹⁴ fueron los primeros en determinar que la oxidación de acetaldehído en fase líquida es una reacción por radicales libres. Sin embargo se sabe que la reacción secundaria entre el ácido peracético y el acetaldehído es una serie de reacciones iónicas¹⁵. En general, el ozono, la luz ultravioleta y los catalizadores metálicos son usados como los iniciadores de las reacciones por radicales libres. El cobalto y el hierro son los más potentes catalizadores metálicos para preparar el ácido peracético por oxidación de acetaldehído¹⁵.

Bawn y Williamson¹⁶ encontraron que la velocidad de reacción de la formación de ácido peracético es de primer orden con respecto a la concentración de catalizador y de acetaldehído. Ellos también encontraron que la concentración o presión parcial de oxígeno no afectaba la velocidad de reacción. Por otro lado otros investigadores han encontrado que esta reacción es de orden 0.5 con respecto a la concentración de catalizador, 1.5 con respecto a la concentración de acetaldehído y orden cero con respecto a la presión parcial de oxígeno¹⁵.

Sin embargo Sadana¹⁷ encuentra que las reacciones de oxidación de hidrocarburos en fase líquida, llevadas a cabo por radicales libres, dependen de la

concentración de oxígeno; mientras que Ramage y Eckert¹⁸ indican que la transferencia de masa de la fase gaseosa afecta tanto la selectividad como la velocidad de reacciones en fase líquida por radicales libres. Desafortunadamente hay pocas investigaciones acerca de los efectos de la transferencia de masa del oxígeno en la oxidación del acetaldehído en fase líquida.

El mecanismo por radicales libres para esta reacción, hasta ahora aceptado puede asumirse de la siguiente manera:^{15, 19, 21, 23b, 31, 32, 33}

El oxígeno de la fase gaseosa es disuelto y absorbido en la fase líquida para su posterior reacción en esta fase. El proceso de absorción de oxígeno es propuesto como:

Absorción de oxígeno:



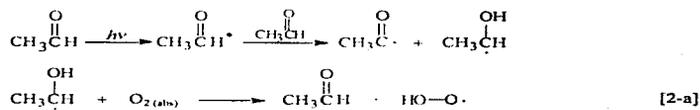
Iniciación Catalítica:



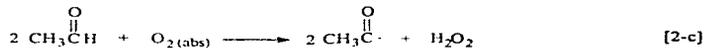
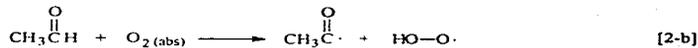
La iniciación catalizada por metales no es la única y otras maneras de iniciar esta reacción entre las que se pueden citar la vía fotoquímica (reacción 2-a) en la que una molécula de acetaldehído fotoexcitada extrae un hidrógeno de una molécula de acetaldehído y la vía térmica en la cual una molécula de oxígeno extrae un hidrógeno de una molécula de acetaldehído. Este tipo de iniciación puede

ser bimolecular (reacción 2-b) o trimolecular (reacción 2-c), teniendo ésta última un efecto exotérmico mucho mayor.^{19, 23}

Iniciación Fotoquímica:

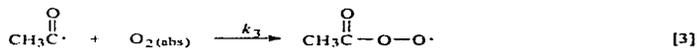


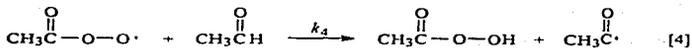
Iniciación Térmica:



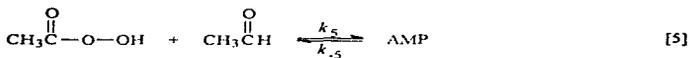
El oxígeno absorbido reacciona con los radicales libres. La reacción en cadena está dada como sigue:

Propagación:

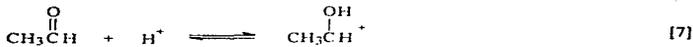
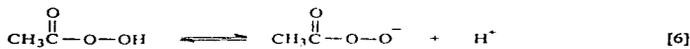




Formación de AMP:



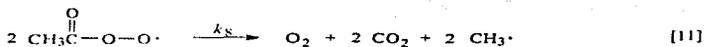
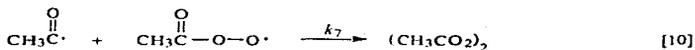
En su trabajo Chou y Lin¹⁵ establecen la formación del AMP^o como:



Existen al menos dos principales tipos de radicales libres en la fase líquida, por lo que la terminación se expresa como:

Terminación:





La regeneración del catalizador ocurre automáticamente en el sistema y se expresa como:^{5,15,20,21,33}



1.5.3.1 Descomposición del ácido peracético

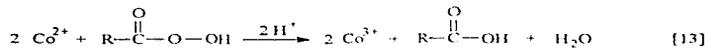
Es sabido que la descomposición de un perácido conduce a la formación del correspondiente ácido y oxígeno o al correspondiente ácido y los productos de oxidación del solvente. Se han encontrado diferentes resultados de la cinética y composición de los productos de la descomposición catalítica de perácidos en la presencia de acetato de Co^{3+} usando diferentes solventes.²⁰

El peracético se descompone lentamente en solución de ácido acético siguiendo una cinética de primer orden. Las constantes de rapidez de la descomposición se han determinado y los productos de reacción obtenidos han sido identificados. La descomposición del ácido peracético tanto térmica como catalizada por acetato de Co^{2+} y de Co^{3+} llevada a cabo a 25 °C, a concentraciones

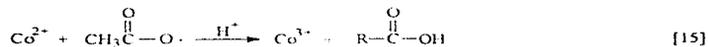
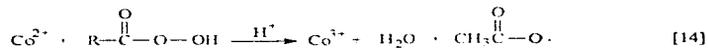
del perácido entre 0.1 y 0.5 M, usando como solvente ácido acético acuoso 0.1 M habiendo la presencia de los siguientes compuestos²⁰:

Descomposición	k·10 ⁵ (min ⁻¹)	CH ₃ COOH	O ₂	H ₂ O	CH ₃ COOCH ₃	CO ₂	Co ³⁺
térmica	3	Si	Si	Si	Si	Si	No
por Co ²⁺	--	Si	No	Si	No	No	Si
por Co ³⁺	31.8	Si	Si	Si	Si	Si	No

Los perácidos oxidan al Co²⁺ instantáneamente con la formación del correspondiente ácido carboxílico y agua:



Esta reacción es el resultado de 2 reacciones consecutivas, siendo la 1ª de ellas esquematizada anteriormente por la reacción [12] (de la sección 1.5.3) que ahora en medio ácido resulta:



Chou y Lee²¹ también reportan descomposiciones tanto del ácido peracético (AP) como del AMP, encontrando que la velocidad de descomposición del peracético es:

$$-\frac{d(AP)}{dt} = k'(Co^{3+})(AP), \quad \text{donde } k' = 15 \text{ L / (mol min) a } 30^\circ\text{C}$$

Mientras que por otro lado, sin catalizador, las velocidades de descomposición son más lentas y son:

$$-\frac{d(AP)}{dt} = k''(AP)^2, \quad \text{para el peracético y}$$

$$-\frac{d(AMP)}{dt} = k'''(AMP) \quad \text{para el AMP,}$$

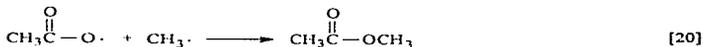
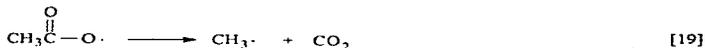
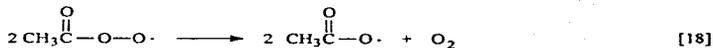
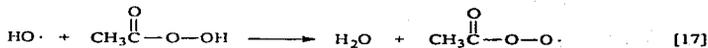
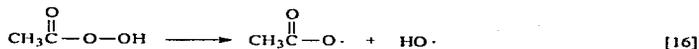
donde: $k'' = 9.6 \cdot 10^{-3} \text{ L / (mol min) a } 25^\circ\text{C}$ y

$$k''' = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ a } 30^\circ\text{C}$$

Con acetato de Co^{3+} se observa una descomposición del perácido más lenta, aunque mucho más rápida que la descomposición térmica como se puede observar en las constantes tanto de Hendriks y colaboradores²⁰ como de Chou y Lee²¹ (aunque no concuerden con sus valores estos autores).

Hendriks y colaboradores²⁰ encuentran que la descomposición de los perácidos catalizada por Co^{3+} es lineal tanto con las concentraciones del ión como con las del perácido y que en un rango de temperatura de 25 a 55 °C se obtiene una energía de activación de $22.1 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$ de la gráfica de Arrhenius.

Al estudiar el mecanismo y la cinética de la reacción de descomposición térmica del ácido peracético, reacción que ocurre lentamente en presencia de ácido acético, se concluyó que la etapa determinante de la velocidad de reacción es la disociación homolítica del enlace $O-O^{20}$. El mecanismo establecido es el siguiente:



1.5.4 Riesgos de la reacción de oxidación de acetaldehído

En esta reacción existen ciertos riesgos ya que se trabaja con materiales peligrosos (peróxidos de naturaleza explosiva bajo ciertas condiciones).

El AMP es un material peligroso, cuya descomposición a ácido acético es altamente exotérmica (1575 Btu/lb de AMP descompuesto). Arriba de 40 °C su velocidad de descomposición es tan rápida que resulta indistinguible de una explosión²². La reacción también puede ser catalizada y así acelerarse la descomposición por contaminación con iones metálicos. La Fig. 4 muestra una gráfica de velocidad de descomposición de AMP contra temperatura.

El ácido peracético también resulta ser un material peligroso porque:

1) Normalmente se autodescompone exotérmicamente.

2) *Bajo ciertas condiciones puede detonar tanto en fase líquida como en fase vapor.*

3) *Reacciona vigorosamente con el acetaldehído del cual es producido.*

Santini²² establece como consideraciones estrictas de seguridad, entre otras, que en una planta de ácido peracético los tanques de almacenamiento de producto deben estar provistos de líneas de enfriamiento, así como evitar al máximo la contaminación metálica en los mismos. La Fig. 5 muestra una gráfica de velocidad de descomposición del ácido peracético contra temperatura.

El ácido peracético es uno de los pocos compuestos que pueden ser detonados bajo ciertas condiciones, tanto en fase líquida como en fase vapor. La Fig. 6 muestra una gráfica de temperatura contra concentraciones de ácido peracético en fase líquida que está en equilibrio físico con su fase vapor, mostrando los límites de

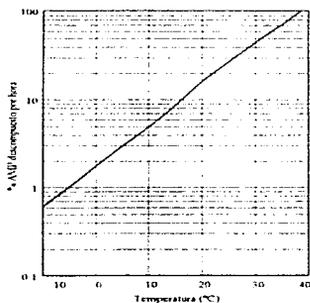


Fig. 4

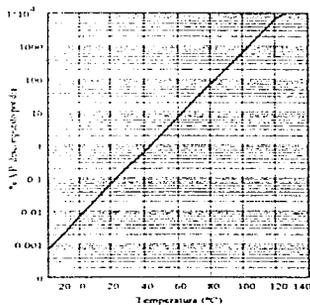


Fig. 5

explosividad de esta fase vapor. En general, los límites de detonabilidad son independientes de la presión, y la presión inicial del sistema sólo determina la máxima presión de explosión que puede ser generada.

La Fig. 7 muestra una gráfica de temperatura contra concentraciones de peracético en fase líquida a las cuales este material puede detonar estando en ésta fase. La detonación de éste perácido en fase líquida es mucho más severa que en fase vapor. Datos experimentales obtenidos en la FRL (Fire Research Laboratory) indican que la detonación de este perácido en fase líquida tiene una velocidad de incremento de presión y genera una presión máxima de explosión un poco menor que los valores obtenidos con 40% de dinamita, así como también encuentran que la detonación de la fase vapor del perácido genera la energía suficiente para que

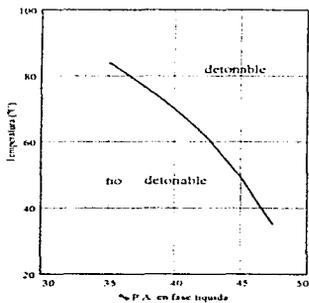


Fig. 6

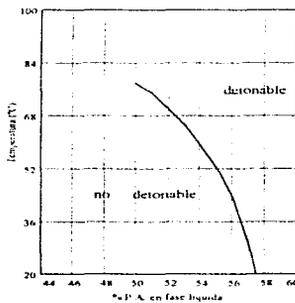


Fig. 7

sobrevenga la detonación de la fase líquida si su concentración y temperatura favorecen éste fenómeno²².

1.5.5 Catalizadores para oxidación de acetaldehído en fase líquida

Las oxidaciones de compuestos orgánicos en soluciones no acuosas son catalizadas por varias sales orgánicas de metales de transición como cobalto, manganeso, hierro, cobre, cromo, plomo y níquel entre los más importantes²³. El proceso catalítico es un proceso de oxido-reducción en el metal, predominando el cobalto entre estos metales, el cual funciona entre los estados de oxidación II y III ²⁴.

Hendriks y colaboradores²⁵ reportan las oxidaciones en fase líquida de aldehídos e hidrocarburos, así como el secado de pinturas entre los usos catalíticos más importantes del cobalto.

Este tipo de oxidaciones llevadas a cabo por radicales libres pueden ser catalizadas de otras maneras, sin el uso de estos metales de transición, como es el uso de compuestos iniciadores de radicales libres, generalmente peróxidos tales como: peróxido de benzoilo, de acetilo, de cumilo, de terbutilo, etc, ó compuestos azo como el azobisisobutironitrilo. Así como puede ser también catalizada térmica ó fotoquímicamente, ó por radiaciones ionizantes.

En el caso de la iniciación térmica el oxígeno disuelto en la fase líquida llega a poseer, por acción del calor, la energía necesaria para extraer un hidrógeno al aldehído, formando así un radical libre.

En la iniciación fotoquímica la formación de radicales libres es llevada a cabo

bajo la acción de cuantos de luz, los cuantos de luz absorbida deben poseer suficiente energía. El cuanto de luz con una longitud de onda de 6000 Å corresponde a una energía de 48 kcal/N, donde N es el número de Avogadro. El cuanto de luz con una longitud de onda de 3000 Å corresponde a una energía de 96 kcal/N. Por consiguiente la luz ordinaria con una longitud de onda entre 2500 y 4000 Å puede causar la disociación de los enlaces C—C y C—H en hidrocarburos los cuales tienen energías de disociación de 88 y 98 kcal/mol respectivamente²³.

La acción de radiaciones ionizantes (rayos x, rayos γ , neutrones, protones, partículas α) son un método para estimular reacciones químicas en cadena. Investigaciones en este campo son de gran importancia porque abren nuevas posibilidades para usar energía atómica en proyectos tranquilos (sin fines bélicos). Mediante este método los fotones o partículas de alta energía causan la formación de cargas iónicas positivas RH^+ y electrones e^- . Algunos de estos electrones son atrapados por moléculas de oxígeno (disueltas en el hidrocarburo) con formación de iones O_2^- . Los iones cargados positivamente se combinan con los electrones o con los iones cargados negativamente formando moléculas excitadas, las cuales se disocian en radicales libres²³.

1.5.5.1 Una nueva manera de catalizar la oxidación de acetaldehído

Usualmente el cobalto no es recuperado en los procesos comerciales en fase líquida que lo usan como catalizador homogéneo, es decir, disuelto en la solución. La estabilidad del ácido peracético se lleva a cabo agregando un estabilizador,

generalmente un agente quelante que atrape las trazas metálicas que son las que rápidamente pueden descomponerlo.

Chou y Lee²¹ indican que los iones metálicos homogéneos pueden ser heterogeneizados por ciertas resinas de intercambio iónico, las cuales son satisfactoriamente usadas como catalizadores. Las ventajas de heterogeneizar un catalizador homogéneo son:

- 1) El catalizador puede ser recuperado y regenerado, y*
- 2) El producto no es contaminado con el catalizador usado, mejorando de ésta manera el rendimiento y la estabilidad del producto*

Estos autores²¹ heterogenizan el cobalto con una resina, la cual muestra una desactivación insignificante en un periodo de 6 hrs. para la oxidación de acetaldehído y repetidas reacciones batch con una misma resina no cambian ni la velocidad de reacción ni la selectividad de los productos, por lo que resultaría muy adecuado el emplear esta catálisis, ya que por las ventajas anteriores, el catalizador no saldría del reactor, volviéndolo a usar y evitando así la rápida descomposición catalítica del peracético una vez que sale del reactor.

1.6 CINÉTICA DE OXIDACIONES ORGÁNICAS EN FASE LÍQUIDA

Algo típico en estudios cinéticos de reacciones en fase líquida es mezclar los reactivos e ir monitoreando como va disminuyendo su concentración en función del tiempo. En este caso esta reacción de oxidación de acetaldehído resultaría un poco

diferente, dado que los reactivos son acetaldehído y oxígeno, este proceso de oxidación tiene que ser semicontinuo ya que el oxígeno tiene que ser alimentado continuamente para que se disuelva en la fase líquida y reaccione con el aldehído.

1.6.1 Condiciones para estudios cinéticos de oxidaciones orgánicas en fase líquida

Para estudiar la cinética de un proceso de oxidación en fase líquida es esencial que la reacción tome lugar en la región cinética, que la rapidez de difusión de oxígeno en la fase líquida sea mucho mayor que la rapidez de absorción de oxígeno. Consecuentemente, para asegurar la rápida disolución de oxígeno en el líquido, debe existir una superficie suficientemente grande de separación entre las fases líquida y gaseosa y la masa del líquido debe ser vigorosamente agitada. El método más simple y ampliamente usado para agitar el líquido satisfactoriamente es burbujear oxígeno o aire a través del bulto del hidrocarburo que se va a oxidar. Las pequeñas burbujas de aire deben pasar desde el fondo, a través de todo el bulto del líquido, estas son las mejores condiciones para la saturación del líquido con oxígeno. Consecuentemente, los reactores del tipo de burbujeo deben tener una forma cilíndrica con una relación altura diámetro suficiente ($d:h = 1:5-15$)^{23c}

Los hidrocarburos con un bajo peso molecular (C_8 o menores) son oxidados a velocidades apreciables sólo a temperaturas considerablemente superiores a sus puntos de ebullición. La oxidación de tales hidrocarburos es generalmente llevada a cabo bajo presión en reactores adecuados. La presión a la cual la oxidación debe ser

llevada a cabo es seleccionada tomando en cuenta que esta presión debe ser mayor que la presión de vapor de la sustancia a oxidar a determinada temperatura, esto evita pérdidas de material y asegura que la concentración de los vapores del hidrocarburo mezclados con aire en la fase vapor del reactor sea menor a la concentración límite de inflamabilidad. Los límites superiores de inflamabilidad son generalmente del 10 al 20% en volumen del hidrocarburo en aire y la presión de vapor P_{11} debe ser mayor que 1/5 de la presión total P :¹⁵ $5 P_{11} > P > P_{11}$.

1.6.1.1 Efectos de la transferencia de masa de la fase gaseosa a la fase líquida sobre la velocidad de oxidación de acetaldehído

Chou y Lin¹⁵ al estudiar el efecto en la transferencia de masa en la interfase para la oxidación del acetaldehído en fase líquida han encontrado 2 casos:

Caso 1: Si $[CH_3\dot{C}O_2] \gg [CH_3\dot{C}O]$ Atribuido por ellos a altas presiones parciales de oxígeno. Ellos llegan a deducir que:

$$r = \left(\frac{2k_1 k_2^{1/2}}{k_3} \right)^{1/2} (C_{O_2})^{1/2} (CH_3CHO)^{3/2} \quad *$$

Caso 2: Si $[CH_3\dot{C}O] \gg [CH_3\dot{C}O_2]$ Atribuido por ellos a presiones parciales de oxígeno bajas o moderadas. Ellos llegan a deducir que:

$$r = \left(\frac{2k_1 k_2^{1/2} k_3^{1/2}}{k_4} \right)^{1/2} (CH_3CHO)^{1/2} (C_{O_2})^{1/2} P_{O_2} \quad *$$

* Las constantes cinéticas de estas ecuaciones son las representadas por las reacciones del mecanismo descrito en la sección 1.5.3

De donde ellos observan que cuando $[CH_3\dot{C}O] \gg [CH_3\dot{C}O_2]$ la ecuación de rapidez si depende de la presión parcial de oxígeno, ya que esta es la variable a la que ellos atribuyen la marcada desigualdad entre las concentraciones de las 2 especies radicales libres. Emanuel y colaboradores²³ tienen un análisis similar para oxidaciones de hidrocarburos en general.

Por otro lado se tiene el razonamiento de que a flujos pequeños de oxígeno la velocidad de disolución de éste es pequeña por lo que la cantidad presente de oxígeno disuelto en la fase líquida del reactor es mínima y la reacción se lleva a cabo lentamente (proceso controlado por la velocidad de disolución del oxígeno).

A flujos grandes de oxígeno, éste se disuelve más rápido en el líquido, por lo que su concentración en esta fase es mayor y la reacción se lleva a cabo más rápido.

En este trabajo se pretende usar un reactor pequeño a nivel laboratorio y un reactor oxidador de columna a nivel semipiloto con agitación vigorosa y aspas micronizadoras de burbujas con el cual se espera que la cantidad de oxígeno disuelto sea lo suficientemente alta para que el proceso esté controlado por la velocidad de reacción.

1.6.1.1.1 Absorción de gases

La absorción de gases es un proceso mediante el cual un gas es disuelto en un líquido. Este fenómeno puede ser puramente físico o involucrar alguna reacción química. La cantidad de gas que puede ser absorbido en el líquido está determinada por su solubilidad.

A presiones bajas muchos gases son solo ligeramente solubles en líquidos. La solubilidad de un gas en un solvente típico generalmente disminuye con el aumento de temperatura

La manera más común de reportar solubilidades en líquidos es por medio de fracciones mol ó por Constantes de Henry. Cuando la solubilidad es pequeña la ley de Henry proporciona una buena aproximación²⁶:

$$f_{\text{solute}} = H_{\text{solute solvente}}^{p_{\text{sistema}}} X_{\text{solute}} \quad \text{para: } X_{\text{solute}} \ll 1$$

donde:

f_{solute} = fugacidad del soluto gaseoso

$H_{\text{solute solvente}}$ = constante de Henry

P_{sistema} = presión del sistema = presión de vapor del solvente, ya que $X_{\text{solute}} \rightarrow 0$

X_{solute} = fracción mol del soluto gaseoso en fase líquida

Esto es, cuando la presión parcial del gas disuelto es menor a 1 atm, el valor de $H_{\text{solute solvente}}$ es independiente de esta presión, pero para presiones parciales de gases disueltos mayores a 1 atm, $H_{\text{solute solvente}}$ es generalmente dependiente de la presión parcial del gas disuelto, en esos casos $H_{\text{solute solvente}}$ varía con la presión parcial y un valor dado de $H_{\text{solute solvente}}$ puede ser usado sólo sobre un rango estrecho de presiones²⁷.

1.6.1.2 Condiciones de difusión en oxidaciones orgánicas en fase líquida

Cuando la rapidez de disolución de oxígeno es alta, su concentración en la

mezcla bajo oxidación es cercana a la saturación, y el proceso toma lugar en la región cinética, no depende de la rapidez de disolución y difusión del oxígeno en la fase líquida. Con muy rápida oxidación, la difusión del oxígeno en el líquido puede ser la etapa determinante del proceso de oxidación. En este caso, la reacción se efectuará en la región de difusión. Para estudiar las características de una reacción de oxidación es necesario asegurar que la reacción tome lugar en la región cinética.

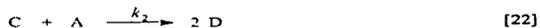
Los procesos de transporte de oxígeno al medio líquido consisten de las siguientes etapas²³¹:

- 1) Difusión del oxígeno en la fase gaseosa a la superficie de separación de las fases gaseosa y líquida, la cual no puede limitar el proceso, ya que la rapidez de difusión en la fase gaseosa es alta y las concentraciones de oxígeno en el bulbo del gas y en la superficie de separación con el líquido son prácticamente iguales.*
- 2) Disolución del oxígeno en la superficie del líquido.*
- 3) Difusión del oxígeno disuelto en el líquido, la rapidez de difusión es directamente proporcional a la superficie de separación entre las fases, a la rapidez de agitación y a la diferencia en las concentraciones de oxígeno en la superficie y en el bulbo de la fase líquida.*

En la fase líquida, durante el proceso de oxidación, el oxígeno es absorbido a cierta velocidad y bajo condiciones estacionarias, la rapidez de difusión de oxígeno es igual a su rapidez de consumo.

1.6.2 Modelo cinético para la formación de ácido peracético por oxidación de acetaldehído

Considérese el conjunto de reacciones consecutivas en la oxidación del acetaldehído en fase líquida:



donde: A = acetaldehído
 B = oxígeno
 C = ácido peracético
 D = ácido acético

Las velocidades de cambio de las concentraciones de A y C son:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A - k_2 C_A C_C \quad (7)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_A C_C \quad (8)$$

La concentración del oxígeno (C_B) no aparece en las ecuaciones 7 y 8 debido a que el oxígeno se alimenta continuamente al reactor y su concentración queda implícita en la constante k_1 .

Para simplificar la escritura se toma como notación: $C_A = A$ y $C_C = C$.

Dividiendo (7) entre (8) se obtiene:

$$\frac{dA}{dC} = \frac{-k_1 - k_2 C}{k_1 - k_2 C} \quad (9)$$

Rearreglando (9) se llega a:

$$\frac{k_1 + k_2 C}{-k_1 + k_2 C} dC = dA \quad (10)$$

Por otro lado se tiene que:

$$\frac{k_1 + k_2 C}{-k_1 + k_2 C} = \frac{2k_1}{-k_1 + k_2 C} + \frac{-k_1 + k_2 C}{-k_1 + k_2 C} = \frac{2k_1}{-k_1 + k_2 C} + 1 \quad (11)$$

Y sustituyendo en (10) se llega a:

$$\left(\frac{2k_1}{-k_1 + k_2 C} + 1 \right) dC = dA \quad (12)$$

Dado que (12) es una ecuación diferencial de primer orden, puede resolverse analíticamente.

Para resolver: $\int \frac{2k_1}{-k_1 + k_2 C} dC$ (13)

Se cuenta con que: $u = -k_1 + k_2 C$ y $du = k_2 dC$

Y dado que: $\int \frac{du}{u} = \ln u$

Sustituyendo se llega a:

$$\int \frac{du}{u} = \int \frac{k_2}{-k_1 + k_2 C} dC = \int \frac{2k_1}{\left(\frac{2k_1}{k_2}\right)(-k_1 + k_2 C)} dC = \frac{1}{\frac{2k_1}{k_2}} \int \frac{2k_1}{-k_1 + k_2 C} dC \quad (14)$$

Por lo que la ecuación (13) se puede integrar quedando como:

$$\int_{C_0}^{C'} \frac{2k_1}{k_2 - k_1 + k_2 C'} dC' = \left[\frac{2k_1}{k_2} \ln(-k_1 + k_2 C') \right]_{C_0}^{C'} \quad (15)$$

Con (15) se integra fácilmente la ecuación (12) obteniéndose:

$$\frac{2k_1}{k_2} \ln(-k_1 + k_2 C) + C \Big|_{C_0}^{C'} = A |t|_0 \quad (16)$$

Evaluando con: $C_0 = 0$ finalmente se obtiene que:

$$\frac{2k_1}{k_2} \ln\left(1 - \frac{k_2 C'}{k_1}\right) + C' + A_0 = A \quad (17)$$

La Fig. 8 muestra la forma esperada de las curvas de concentración en función del tiempo para esta reacción, en donde cabe notar que a cualquier tiempo

$$C_{\text{acetaldéhid.}} + C_{\text{acético}} + C_{\text{peracético}} = C_{\text{inicial de acetaldéhid.}}$$

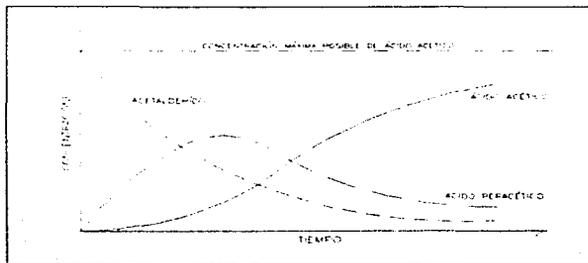


Fig. 8

1.7 ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO

Para una experimentación en la que se estudia la cinética de una reacción, una parte fundamental es el conocer con la mayor exactitud y precisión posibles las cantidades de reactivos y productos presentes en el reactor a lo largo del tiempo.

1.7.1 Determinación de los productos de la oxidación de acetaldehído

Dado que en este trabajo los productos de la reacción estudiada son dos ácidos (acético y peracético) un método que resultaría adecuado para el análisis de las muestras es sin duda la titulación ácido-base.

Un método clásico y eficiente de análisis de peróxidos es la yodometría, y dado que el ácido peracético es un peróxido, esta técnica resultaría adecuada para analizarlo.

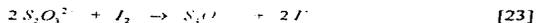
Con lo anterior tenemos que con una técnica yodométrica se conocería la cantidad de ácido peracético presente en una muestra y mediante una titulación ácido-base se determinaría la acidez total de la muestra, quedando determinada así la cantidad del subproducto ácido acético por diferencia entre las dos técnicas analíticas.

1.7.1.1 Titulación de agentes oxidantes mediante reducción con yoduro.

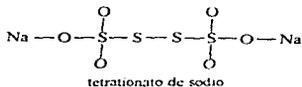
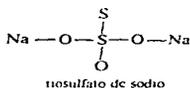
No existen muchos métodos para titulaciones con agentes reductores como en el caso de los agentes oxidantes. Esto se debe a que el oxígeno del aire causa la oxidación de muchos agentes reductores, lo cual hace difícil la preparación de

soluciones valoradas. El procedimiento más útil es la reducción con iones yoduro el cual se discutirá a continuación y sirve para la determinación de muchos agentes oxidantes^{28, 29}.

El yodo oxida a varias sustancias formando dimeros, el mejor ejemplo de este tipo de reacción es aquella con el tiosulfato de sodio, en la cual se produce el ión tetrationato:^{28, 30c}



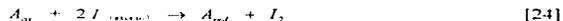
El ión tetrationato consta de dos especies tiosulfato unidas en la forma:



y es esencialmente un dimerio. Este ión tetrationato constituye un ejemplo de una especie en el que un elemento tiene un estado de oxidación calculado fraccionario (2.5 para el azufre)^{30c}. Como el tiosulfato de sodio no es patrón primario, primero debe valorarse antes de utilizarlo en la valoración del yodo.

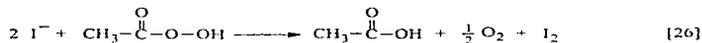
Las titulaciones por reducción con yoduro son titulaciones indirectas del yodo, ya que el ión yoduro por sí mismo no se emplea en la titulación directa, en su lugar se añade un exceso de éste ión a la sustancia por cuantificar, la cual debe tener la capacidad de oxidarlo cuantitativamente a yodo. El yodo entonces se titula con una solución valorada de tiosulfato de sodio. La cantidad de titulante tiosulfato de

sodio es equivalente a la cantidad de la sustancia oxidante originalmente presente. El método para la determinación de una sustancia oxidante A_{ox} , la cual se reduce a la forma A_{red} , se resume en las siguientes reacciones^{28, 29}:



El yodo formado en la primera reacción es equivalente a la cantidad de A_{ox} en la muestra que se analiza. En esta reacción, el yoduro (que se añade en solución como yoduro de potasio o de sodio) se encuentra en gran exceso y no es necesario que sea una solución estándar. El yodo formado se titula en la segunda reacción con solución estándar de tiosulfato de sodio y los iones yoduro y tetrationato se forman como producto de la titulación.

En el caso específico del ácido peracético la reacción [24] queda como:



El yodo formado, equivalente a la cantidad presente de ácido peracético, se titula entonces con el tiosulfato (reacción [23]) cuantificando así el perácido de manera indirecta por medio del yodo.

El yodo causa que las soluciones tomen un tinte amarillo si son acuosas o púrpura si son no acuosas, mientras que el ión yoduro es incoloro. La acción del indicador almidón en las titulaciones en que interviene el yodo es distinta a la de los

demás indicadores redox y requiere explicación. El almidón forma un complejo con el yodo y el ión yoduro según la siguiente reacción²⁸:



El color del complejo de almidón-triyoduro es azul a azul púrpura. Este complejo es iónico y no se forma fácilmente en disolventes orgánicos, por lo tanto el almidón sólo se utiliza en titulaciones acuosas²⁸. Es muy importante que éste almidón se añada muy cerca del punto final, agitando vigorosamente a partir de esta adición ya que el complejo almidón-triyoduro se disocia lentamente y agregar el indicador desde el principio implicaría una titulación muy lenta^{28, 29}.

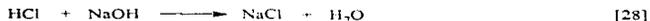
1.7.1.2 Titulación ácido-base

Una titulación es un proceso en el que se determina la cantidad de una solución de concentración conocida que se requiere para reaccionar completamente con una cierta cantidad de una muestra que se está analizando^{30a}. La solución de concentración conocida se llama solución normal o patrón (solución titulante) y a la muestra que se analiza se le llama solución problema o incógnita.

En el análisis de soluciones ácidas y básicas, la titulación implica la medición cuidadosa de los volúmenes gastados de titulante. El titulante generalmente añadido con una bureta se agrega a la muestra problema, rápidamente al principio, más lentamente después, y gota a gota en la última etapa, hasta que una última gota causa el vire del indicador, el cual debe estar contenido en la muestra problema.

Los indicadores ácido-base son ácidos orgánicos complejos que exhiben un color si la concentración del ión hidrógeno es superior a un determinado valor y otro diferente si es menor.

El intervalo de pH en el que se presenta un determinado cambio de color depende de cada indicador; generalmente estos intervalos para los indicadores ácido-base son de dos unidades de pH. La selección de un indicador para una determinada titulación ácido-base depende de las fuerzas relativas del ácido y la base que se utilizan en la titulación. Considérense dos titulaciones: (1) la titulación de un ácido fuerte HCl con una base fuerte NaOH y (2) la titulación de un ácido débil CH₃COOH con la misma base:^{30b}



En estas reacciones, el punto de equivalencia es el punto en el que se ha añadido la cantidad suficiente y exacta de un reactivo para reaccionar con el otro. Un punto final es el punto en el que un cierto indicador cambia de color. Estos puntos prácticamente concuerdan uno con el otro.

Para este tipo de reacciones ácido-base, el pH del punto de equivalencia depende de la naturaleza de la sal que se forma durante la reacción. En el caso de la reacción [28], la solución en el punto de equivalencia es simplemente una solución de cloruro de sodio; si el solvente empleado es agua el pH es 7, pues ni el ión Na⁺ ni

el Cl^- tienen interacción con el solvente (no se hidrolizan en el caso de que éste sea agua). Para la reacción [29], la solución en el punto de equivalencia es de acetato de sodio; para el mismo solvente el pH es superior a 7 pues el ión CH_3COO^- se hidroliza para dar una solución básica.^{30b}



De esto se deduce que la elección del indicador también tiene que ver con el solvente usado porque el pH del punto final depende de éste solvente.

CAPÍTULO 2

EXPERIMENTACION

En este trabajo se emplearon con 2 reactores de acero inoxidable, uno a nivel laboratorio y otro a nivel semipiloto de 500 y 4800 cm³ de capacidad respectivamente (descritos a detalle en las secciones 2.4.1 y 2.4.2). En las reacciones efectuadas en el reactor pequeño se empleó oxígeno como gas oxidante. En este reactor primeramente se realizaron varios experimentos para familiarizarse con el manejo del mismo y con la exotérmica reacción, así como para dominar las técnicas de identificación de los productos de reacción. Posteriormente se realizaron unos experimentos más en donde se conoció el efecto de la presión y flujo de oxígeno sobre la velocidad de reacción (de lo cual se habla más a detalle en la sección 2.2). También éste reactor se usó para probar distintos catalizadores y se estableció de manera cualitativa cuál de ellos brinda mejores resultados.

Con el reactor semipiloto de 4800 cm³ se realizó un estudio cinético empleando aire, en vez de oxígeno puro como gas oxidante, con el fin de analizar la factibilidad de implementar este proceso a nivel industrial. De esta manera se obtuvieron las constantes cinéticas de las 2 reacciones consecutivas presentes al oxidar acetaldehído en fase líquida, así como los parámetros de la ecuación de Arrhenius para dichas constantes.

2.1 DESARROLLO DE TÉCNICAS PARA SEGUIR EL CURSO DE LA(S) REACCIÓN(ES) Y CONTROLAR EL FLUJO DE GAS

2.1.1 Desarrollo de técnicas para la identificación de los productos de reacción

En todo trabajo experimental de investigación siempre existen errores que a lo largo de la misma experimentación se van detectando y eliminando (ó por lo menos minimizando). Este trabajo no fue la excepción y el primer problema con el que se enfrentó fueron los análisis químicos de las muestras tomadas del reactor, un ejemplo de esto lo dan las gráficas de la Fig 9, que muestran los resultados de los tres primeros experimentos, realizados a las mismas condiciones, en los que se observan comportamientos no tan regulares e incluso se observan rendimientos arriba de 100% lo cual no es correcto.

Uno de los problemas en estos analisis químicos fue la titulación ácido-base realizada con sosa a los ácidos acético y peracético formados en la reacción.

En estos primeros experimentos, éste análisis se tomó de una técnica empleada en un trabajo anterior³¹ en la que se usaba fenolfaleína como indicador y el autor mencionaba que la neutralización total de los 2 ácidos no se lograba cuando el cambio de color era de incoloro a rosa claro, sino que había que llegar hasta rosa intenso, esto implicaba el problema de tener bien identificada visualmente la tonalidad de rosa que era la adecuada para asegurar la neutralización total de los ácidos, aunado a un problema secundario que era el regreso del indicador de su color básico al color ácido.

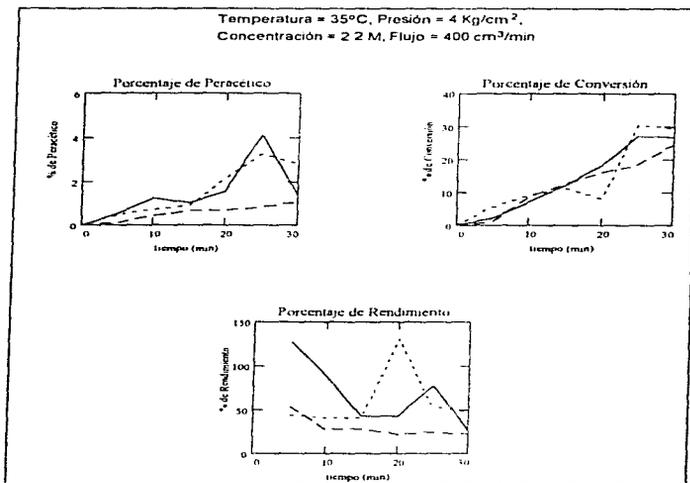


Fig. 9

Normalmente en una titulación de este tipo el color básico se tiene que mantener por lo menos 20 segundos para estar seguro de que con la sosa agregada ya se han neutralizado los ácidos y en este caso rápidamente se retornaba el indicador a su color ácido.

En un experimento posterior se agregaba en varias ocasiones más sosa a la solución para retornar nuevamente a su color básico hasta que permaneciera en éste color por lo menos 20 segundos, pero se encontró que la sosa agregada era más de la

necesaria puesto que se obtuvieron conversiones muy cercanas e incluso arriba del 100 %.

Para este problema del retorno de coloración del indicador se encontró que tal vez el color se regresa porque el indicador mismo se está oxidando, ya que el ácido peracético es un potente agente oxidante, y no porque todavía no estén neutralizados los ácidos (lo que inicialmente se pensó y por lo cual se agregaba más sosa).

Para darle solución al problema de la tonalidad del color se cambió la fenoltaleína por otro indicador. El indicador elegido fue azul de timol con un rango de vire (pH de 8 a 9.2) muy similar al de la fenoltaleína (pH de 8 a 10), y el cual tiene un cambio de color de amarillo a azul. Con este indicador se realizó una titulación potenciométrica a una muestra representativa en la que se observó que antes del segundo punto de inflexión se presentaba el cambio de color de amarillo a verde (en el mismo punto donde la fenoltaleína cambiaba de incolora a rosa claro), notándose a partir de aquí que la coloración del indicador siempre tendía a regresarse. Al agregar más sosa la tonalidad del verde iba subiendo hasta que en las proximidades del segundo punto de inflexión ocurría la transición entre el verde y el azul y este color azul sólo se quedaba aproximadamente 5 segundos, lo cual sirvió de referencia para establecer que en la titulación con sosa se debe de alcanzar la coloración azul y una vez llegando a este color se estará seguro que ya se han neutralizado totalmente los 2 ácidos, sin importar que el color se regrese rápidamente. De esta manera se evitó el problema de tener identificada la tonalidad de rosa necesaria para asegurar la neutralización de los ácidos cuando se empleaba

fenolftaleína como indicador. Esta curva potenciométrica se realizó en dos medios: acuoso y alcohólico (alcohol etílico) notando que los cambios de coloración son un poco más nítidos (más notorios) en el medio alcohólico por lo que se eligió el alcohol como solvente.

En la Fig. 10 de a continuación se muestra una curva potenciométrica en medio alcohólico de la neutralización con sosa de una muestra típica del reactor.

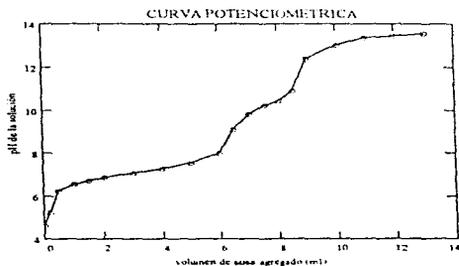


Fig. 10

Otro problema encontrado con los análisis se presentó en la técnica yodométrica para la cuantificación peróxidos (ácido peracético) que inicialmente se uso según la anterior técnica mencionada³⁴ en la cual se usaba una mezcla acético-cloroforno (3:2 vol-vol) como solvente para diluir la muestra tomada del reactor.

De la literatura se sabe que tanto el ácido acético como el ácido peracético son solubles en agua por lo que se pensó que tal vez se pudiera emplear agua como solvente para las muestras en vez de usar la mezcla acético-cloroforno que tiene un

costo mayor. Para esto se supuso inicialmente que la cantidad de ácido peracético no tenía porque cambiar al cambiar el solvente. Sin embargo al realizar pruebas a una misma muestra por las dos técnicas se encontró que si se usaba agua como solvente se obtenía una cantidad mayor (5.57% de peracético) comparada con 4.37% de peracético obtenida con la mezcla acético-cloroformo para una misma muestra. Estos resultados fueron desconcertantes y se investigó un poco más para tratar de saber que es lo que pasaba. Al poner acetaldehído en acetato de etilo aproximadamente en la proporción usada en las reacciones y realizarle cuantificación de peróxidos usando agua como solvente se notó la presencia de peracético aunque en una cantidad pequeña (0.06% de peracético, titulando al instante y 0.19%, titulando 10 minutos después) por lo que se deduce que una cantidad pequeña de acetaldehído se alcanza a oxidar en medio acuoso no así en medio orgánico (empleando como solvente la mezcla orgánica mencionada). Esta pequeña cantidad de acetaldehído oxidado en medio acuoso no corresponde a la diferencia encontrada en los análisis antes mencionados por lo que se supuso que debía haber otra variable influyendo en esta determinación y para tratar de saber que sucedía, aunque la aportación del acetaldehído a la cantidad de peracético era muy pequeña, se le extrajo con vacío el acetaldehído que quedaba sin reaccionar a una de las muestras obtenidas del reactor, y al volverle a realizar los análisis nuevamente con los 2 solventes se obtuvieron como resultados: 2.17% para la muestra disuelta en agua y 1.21% para la muestra disuelta en la mezcla orgánica. Se observó después de 5 minutos que ambas muestras tenían aún una coloración morada, lo que se

interpretó como presencia remanente de peróxidos, por lo que se les agregó una gota más de titulante, lo que fue suficiente para llegar nuevamente al punto de equivalencia. Después de otros 5 minutos la muestra que estaba disuelta en acético-cloroformo presentó nuevamente la coloración morada, no así la muestra disuelta en agua. A la muestra disuelta en la mezcla orgánica se le agregó nuevamente una gota de titulante que otra vez fue suficiente para regresar al punto de equivalencia. Al dejar reposar esta muestra por tiempos más largos la coloración morada volvía a aparecer con una tonalidad más intensa mientras más tiempo permanecía en reposo. Al cabo de una semana se llegó a un punto donde la coloración ya no aparecía y para lo cual se habían gastado varios mililitros de titulante (el 60% del volumen inicialmente gastado) con lo que tomando en cuenta el volumen total gastado se recalculó el porcentaje de peracético dando 1.94% en vez de 1.21% calculado inicialmente. Con esto se obtuvo que el valor final del porcentaje de peracético usando mezcla orgánica fue del 90% del valor obtenido usando agua, mientras que inicialmente había sido 56%. De estas observaciones se deduce que cuando se usa la mezcla acético-cloroformo tal vez se establezca un equilibrio químico entre el ácido acético y el ácido peracético, ya que al titular el peracético (oxidante) con tiosulfato (reductor), el peracético se reduce a acético y como el solvente contiene acético se establece un equilibrio y no todo el peracético se reduce inmediatamente porque la cantidad presente de acético tiende a detener la reducción del peracético, haciéndola lenta.

El 10% restante en el análisis realizado con mezcla orgánica tal vez se deba a

que el tiempo que se dejó en reposo la muestra (una semana) es muy largo y el peracético es un compuesto inestable que se degrada a acético liberando oxígeno.

De todo esto se concluye que una técnica modificada a la ya existente para este análisis de determinación de peracético es usar agua como solvente y titular después de agregar el solvente sin dejar reposar para evitar que el acetaldehído presente interfiera en dicha determinación.

2.1.2 Desarrollo de una técnica adecuada para el control del flujo de gas

Una vez que se libraron los problemas con los análisis químicos se encontró uno más, que fue el hecho de que por más que los experimentos se repetían con el mayor cuidado a las mismas condiciones, los resultados no concordaban, saliendo diferentes en cada ocasión (Fig.11)

Inicialmente el flujo de oxígeno alimentado al reactor se medía a la salida del mismo por medio de un matraz erlenmeyer de 1/2 lt. invertido en una cubeta con agua y midiendo el tiempo que tardaba el oxígeno en desplazar al agua del matraz. Esto se realizaba en los primeros minutos de la reacción, antes de sacar la primera muestra a los 5 minutos. El flujo con el que se trabajaba era de $400 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Analizando las gráficas de estos resultados que no se repetían se observó que desde la primera muestra tomada los resultados ya eran distintos en los diferentes experimentos, por lo que se supuso que la diferencia que existía entre los experimentos se presentaba desde el inicio de la reacción por lo que se le atribuyó a la regulación del flujo de oxígeno.

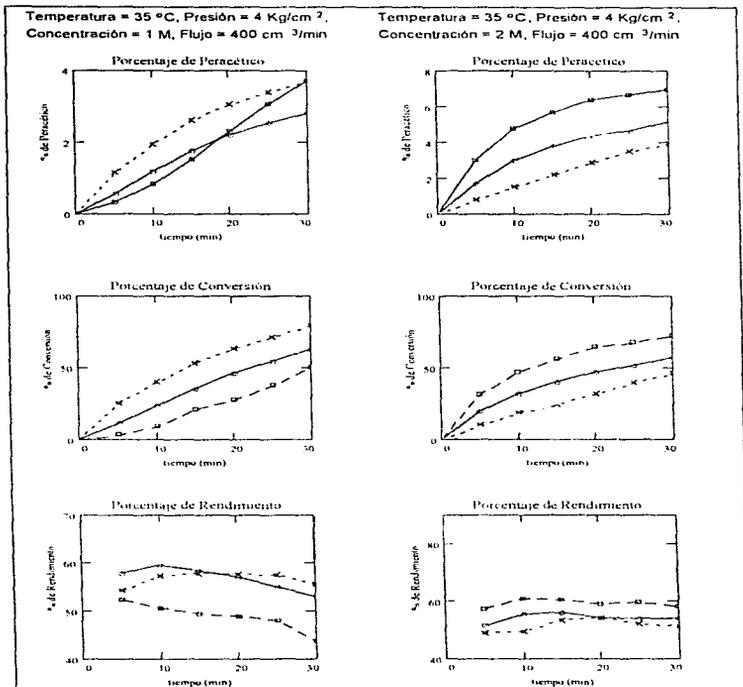


Fig. 11

Al abrir la válvula **A** de entrada de oxígeno al reactor (Fig. 12) se iniciaba el burbujeo y por lo tanto la reacción, e inmediatamente se abría un poco la válvula de salida del oxígeno (válvula **B**) calculando una abertura que nos diera el flujo deseado el cual se chequeaba por medio del matraz y el cronómetro, y dependiendo del flujo obtenido se abría o se cerraba la válvula de salida del gas. Esto se realizaba varias veces y con rapidez hasta lograr obtener el flujo deseado antes de tomar la primera muestra a los 5 minutos.

Como esta regulación del flujo implicaba el abrir y cerrar la válvula **B** varias veces, en ocasiones se abría la válvula de más y entraba una cantidad mayor de oxígeno que aumentaba la rapidez de reacción, mientras que en otras ocasiones el flujo deseado se regulaba sin haber tenido que abrir de más esta válvula de salida, lo cual no aumentaba la rapidez de reacción como en otros casos. Este problema estaba aunado al hecho de que antes de iniciar la reacción el reactor se encontraba con una presión considerablemente menor que la presión de trabajo (sólo tenía la presión parcial del acetaldehído a la temperatura de trabajo) y una vez que se abría la válvula de entrada de oxígeno para iniciar la reacción el burbujeo de oxígeno era abundante, aunque por un tiempo corto mientras el reactor alcanzaba la presión de la línea de oxígeno (presión de trabajo $\approx 4 \text{ Kg/cm}^2$), por lo que la diferencia entre los resultados de los diferentes experimentos también podía depender de que tanto se abriera la válvula de entrada de oxígeno al reactor al inicio del experimento mientras el reactor alcanzaba la presión de trabajo.

Para tratar de eliminar o minimizar estos inconvenientes se debía encontrar la

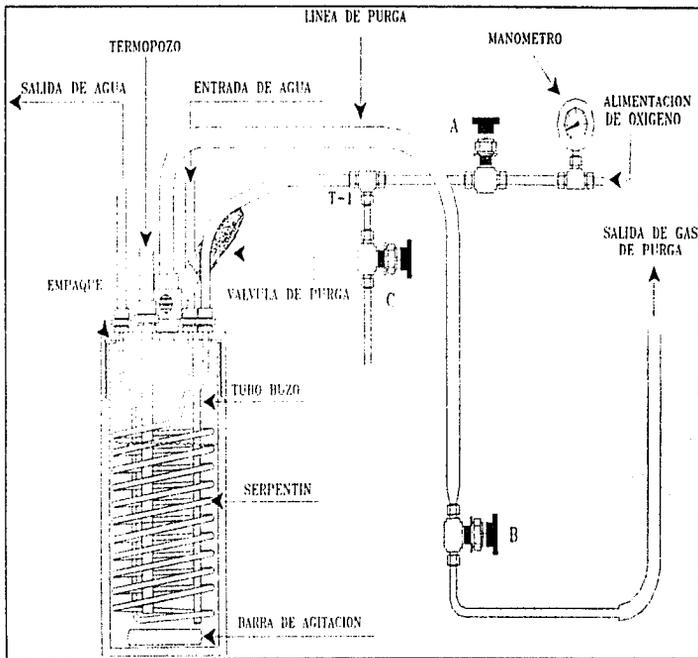


Fig. 12

manera de evitar ese burbujeo descontrolado mientras el reactor se presionaba y por otro lado el regular el flujo de oxígeno de una manera más rápida (en cuestión de segundos) y sin tener que abrir de más la línea de salida del oxígeno para evitar flujos mucho mayores por momentos, por lo que se consiguió un rotámetro para flujos pequeños para que al regular el flujo la válvula se fuera abriendo poco a poco y tener una lectura instantánea en la carátula del rotámetro y así evitar el abrir la válvula más de lo debido.

Para evitar el burbujeo descontrolado al iniciar los experimentos se modificaron las conexiones del reactor (Fig. 13) de manera que se pudiera presionar el reactor sin burbujeo antes de empezar la reacción para eliminar la diferencia de presiones y así asegurar que cuando empezara el burbujeo (inicio de la reacción) el reactor ya estuviera a la presión de trabajo y así evitar el burbujeo descontrolado desde el inicio.

2.2 IDENTIFICACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL FLUJO DE GAS Y LA PRESIÓN SOBRE LA RAPIDEZ DE REACCIÓN EN EL REACTOR A NIVEL LABORATORIO

Una vez habiendo establecido las técnicas para la mejor identificación de los productos de reacción y para el control del flujo de gas, se realizaron corridas en este reactor cambiando el flujo para ver si la difusión tiene un papel importante en el proceso de oxidación de acetaldehído, ya que aunque el flujo manejado sea mayor que el estequiométricamente necesario, poco es el que se alcanza a disolver y difundir para poderse llevar a cabo la reacción en la fase líquida, por lo que en la

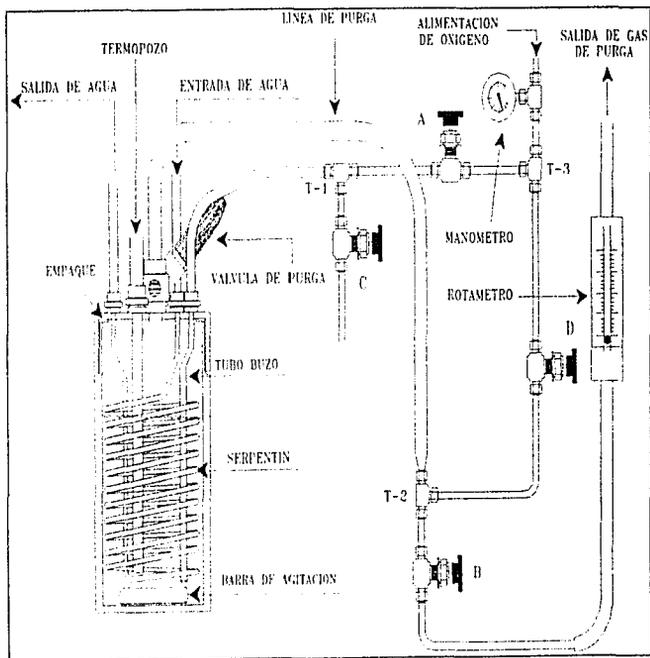


Fig. 13

literatura se establece que dependiendo de ciertas condiciones como: altura de líquido, velocidad de agitación y dispersión de las burbujas, la etapa determinante en el proceso de oxidación en fase líquida puede ser la velocidad de reacción²³ (lo que se requiere para un estudio cinético) o puede ser la velocidad de difusión (problemas que tienen que eliminarse para poder medir sólo la velocidad de reacción).

En el reactor empleado es muy probable que se opere en la región de difusión porque la agitación no es muy buena (agitación magnética) y porque no se cuenta con un dispersor de burbujas, es por esto que se prueba con reacciones a diferentes flujos para ver si con las condiciones de operación del reactor se puede realizar un estudio cinético, ya que según la literatura, una forma sencilla de observar si se tienen problemas de difusión es realizar experimentos con diferentes flujos (que nos aseguren un exceso de oxígeno sobre el estequiométricamente requerido), no teniendo que cambiar los resultados si se está en la región cinética, y por el contrario, si se aumenta el flujo y los resultados cambian (mayor conversión) es porque se está en la región difusiva y dentro de ésta no se puede realizar un estudio cinético como tal²⁴.

Al realizar dichos experimentos a diferentes flujos (400, 600 y 800 cm³/min) se obtuvieron los resultados mostrados en la Fig. 14. En los que se observó que efectivamente este reactor opera en la región difusiva porque los resultados son distintos a diferentes flujos, aunque cabe notar que a 400 cm³/min el porcentaje de peracético y la conversión son muy bajos, siendo mayores a 600 cm³/min y quedando en valores intermedios cuando se trabajó a 800 cm³/min, esto puede ser desconcertante puesto que a este flujo de 800 cm³/min se esperarían valores mayores

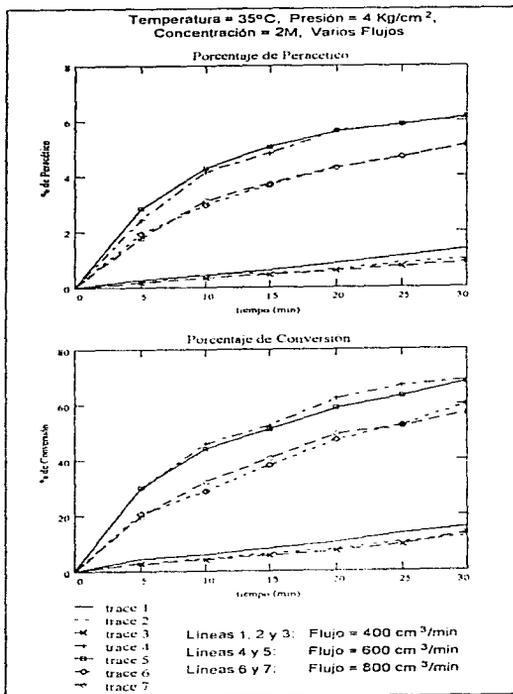


Fig. 14

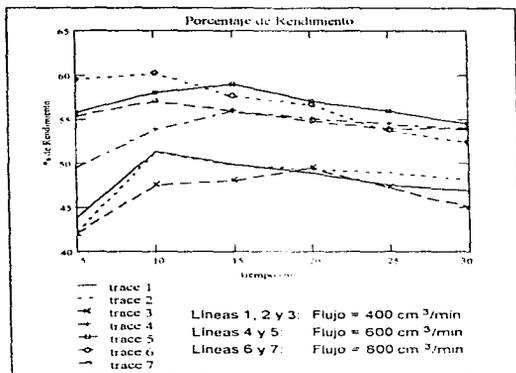


Fig. 14 (continuación)

que a 600 cm³/min; esto puede deberse a que al trabajar con un flujo de 800 cm³/min (flujo grande para el reactor usado) el acetaldehído puede escaparse del reactor por arrastre del oxígeno mucho más que a un flujo de 600 cm³/min, ya que este reactor no tiene columna fría por la salida de purga del oxígeno, por lo que es muy fácil que el acetaldehído (muy volátil) se escape de este reactor por arrastre del gas, sobre todo a flujos de gas altos.

Una vez obtenidos estos resultados se realizaron un par más de experimentos para saber que efecto tiene la presión en esta reacción al trabajar en este reactor. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 15.

Estos resultados muestran que la presión es un factor influyente en la

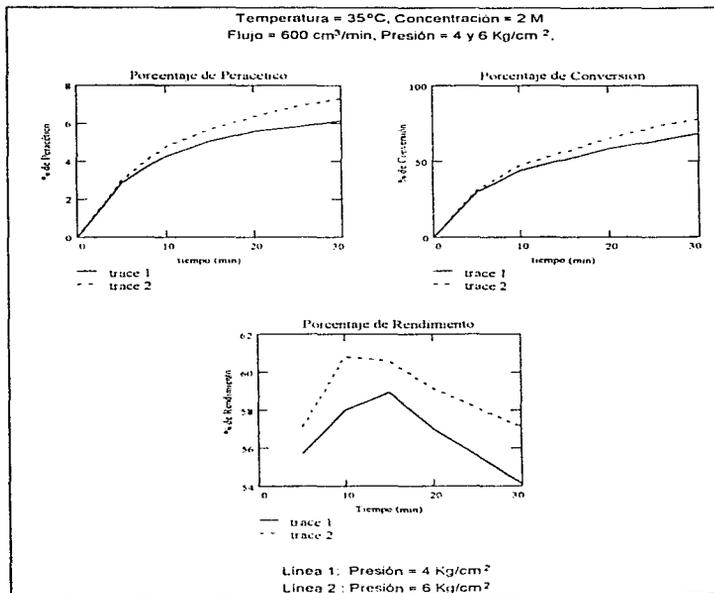


Fig. 15

velocidad de la reacción llevada a cabo en este reactor. Esta influencia puede deberse al mismo hecho de que el reactor usado opera en la región difusiva y debido a que se trabaja en esta región, mientras mayor sea la presión más oxígeno se

disuelve en la fase líquida, obteniendo así mejores resultados que a una presión menor.

2.3 MODIFICACIÓN AL PLAN DE TRABAJO E HIPÓTESIS PLANTEADAS

Por los resultados obtenidos en el reactor pequeño se modifica el plan de trabajo eliminando el estudio cinético en este reactor y realizando un estudio catalítico sólo de manera cualitativa en este reactor pequeño, para ver cual catalizador (de algunos probados) es más conveniente para esta reacción, y dejando por realizar el estudio cinético no catalítico en otro reactor (oxidador de columna), que no tenga los inconvenientes para realizar el estudio cinético de la reacción. Para tener la seguridad de que no se tengan problemas de difusión en este otro reactor se realizan primeramente algunos experimentos para tratar de corroborar algunas hipótesis planteadas en vista de los resultados obtenidos con el reactor anterior y posteriormente se realizan otros experimentos para obtener el estudio cinético y llegar a una ecuación cinética del tipo:

$$r_1 = k_1 C_{CH_3CHO}^\alpha \quad (18)$$

Para la reacción de oxidación de acetaldehído con oxígeno, donde k_1 es la constante cinética de la reacción y α es el orden parcial con respecto al acetaldehído.

Dadas las condiciones del reactor usado a nivel laboratorio, en este se obtendría la siguiente ecuación de rapidez para la oxidación de acetaldehído con oxígeno:

$$r_1 = k_1' P_{O_2} F_{O_2} C_{CH_3CHO}^\alpha C_{cat} \quad (19)$$

En donde P_{O_2} y F_{O_2} son variables medibles del proceso (presión y flujo de

oxígeno) que afectan la transferencia de masa del oxígeno (disolución del oxígeno en la fase líquida) y k_1' es una pseudo constante cinética que tiene efectos de transferencia de masa implícitos ya que existen otras variables que afectan la disolución y difusión del oxígeno y que no se miden en este trabajo como dispersión de las burbujas en el líquido, tiempo que permanecen en la fase líquida, velocidad de agitación, etc.

Cuando se quiera hacer un estudio del efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción hay que tener presente que posiblemente un cambio de temperatura afecta la velocidad de oxidación en este reactor por un cambio en la rapidez de reacción y por un cambio en la transferencia de masa.

De esto se deduce que en la ec. (19) r_1 no es la rapidez de reacción sino rapidez del proceso global de oxidación y válida solamente para un reactor de las mismas características que el usado.

El plan de trabajo a seguir es hacer un poco de experimentación en un reactor oxidador de columna para probar la hipótesis de que con una buena agitación y dispersión del gas en el líquido (causada por el micronizador de burbuja) existe un flujo de oxígeno determinado con el cual se llega a concentraciones de oxígeno cercanas a la saturación y más arriba del cual la rapidez de reacción ya no depende del flujo de gas.

Si esta hipótesis resulta cierta se realizarían unas corridas más para probar una segunda hipótesis que establece que una vez alcanzadas las condiciones cercanas a la saturación del solvente con oxígeno, la presión no afecta la velocidad

de reacción porque la reacción ocurre en la fase líquida y no en la fase gaseosa en donde sí tiene relevancia la presión porque esta es una medida de la concentración de un gas, no así de un líquido, es decir, la influencia de la presión sobre la rapidez del proceso antes de alcanzar estas condiciones se da en la disolución del oxígeno y no en la rapidez de reacción como tal.

Existen procesos de formación de ácido peracético a nivel industrial que utilizan aire como agente oxidante y no oxígeno puro; esto tal parece que baja los costos ya que el oxígeno puro es muy caro y el emplear aire solo implica el gasto de comprimirlo. Una vez probadas las hipótesis y sabiendo esto se aprovechará el reactor semipiloto para realizar el estudio cinético con aire, suministrado por un compresor y no con oxígeno puro, con la finalidad de que este estudio cinético sirva para comparar resultados con un trabajo anterior realizado con oxígeno a nivel laboratorio.

2.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

2.4.1 Características del reactor a nivel laboratorio

El reactor usado para las reacciones con oxígeno a nivel laboratorio (mostrado en la Fig. 13) es un reactor cilíndrico de acero inoxidable tipo 316 de 500 cm³ de capacidad. Este reactor tiene una altura de 7 plg., un espesor de ½ plg. y un diámetro externo de 4 plg.; consta de 2 partes principales: cuerpo y tapa, los cuales están provistos de cuerda externa e interna respectivamente, y por medio de la cual se acoplan. La tapa del reactor tiene integrados varios accesorios como son.

-- Una válvula general de purga en el centro de esta tapa (válvula de bola de ½ plg.). De esta válvula sale una línea de purga de tubing de ½ plg. de diámetro, la cual más adelante tiene una reducción a ¼ plg. porque se continúa hacia la "T-2" de esta medida, que por un lado se dirige primero hacia la válvula D, después hacia la "T-3" a la cual llega la alimentación de oxígeno (pasando previamente por un manómetro independiente a los del cilindro del oxígeno), mientras que por otro lado ésta "T-2" se dirige hacia la válvula B a la cual se conecta a una manguera de látex que pasa por el rotámetro y se dirige al interior de una cubeta con agua.

-- Un serpentín de tubing de ¼ de plg., provisto de sus conexiones externas y válvula para abastecimiento y control del flujo de agua fría.

-- Un termopozo de ½ plg. de diámetro

-- Un empaque de teflón de 1/8 de plg. de espesor en forma de anillo (para el sello entre el cuerpo y la tapa del reactor)

-- Un tubo buzo de tubing de ¼ de plg. continuando para afuera del reactor hacia la "T-1" que por un lado descende hacia la válvula C y por otro lado continúa primero hacia la válvula A y después hacia la "T-3".

Todos los tramos de tubing, así como las conexiones y válvulas son de acero inoxidable 316.

2.4.1.1 Metodología para reacciones realizadas a nivel laboratorio

En los experimentos realizados con oxígeno en el reactor pequeño a nivel laboratorio, la técnica empleada fue la siguiente:

1. Checar que el reactor y la barra de agitación estén bien limpios y secos. Deben lavarse y enjuagarse perfectamente, usando agua destilada y acetona para enjuagar al último, tratando de lograr así que el reactor esté lo más limpio y seco posible. Debe evitarse sobre todo la presencia de sales metálicas (aún en trazas).
2. Se preparan suficientes matraces erlenmeyer de 125 ml. para la toma de muestras. Estos matraces deben estar limpios, secos y debidamente etiquetados con su peso registrado en una hoja de control en cada reacción.
3. Pesar en un matrás la cantidad requerida de solvente y una vez pesado éste agregarle el acetaldehído necesario. Esto es con el fin de tener el acetaldehído disuelto desde que se pesa, para tratar de minimizar su pérdida, ya que éste es un material muy volátil.
4. Agregar la carga al reactor inmediatamente después de ser pesada y cerrarlo asegurándose que la barra agitadora esté dentro del mismo y que todas las válvulas se encuentren cerradas. En los casos en los que se trabaja con catalizador, asegurarse también que éste se haya agregado antes de cerrar el reactor.
5. Colocar el reactor dentro de la mantilla de calentamiento (sobre la parrilla agitadora, ver Fig. 16), insertar un termómetro en el termopozo e iniciar la agitación magnética y un calentamiento controlado mediante el reóstato.
6. Realizar las conexiones necesarias, esto es, conectar el cilindro de oxígeno con la alimentación al reactor y las conexiones de entrada y salida del agua de enfriamiento por el serpentín del reactor, así como conectar una manguera de la salida del rotámetro al fondo de una cubeta con agua para burbujear el gas de purga en ésta y

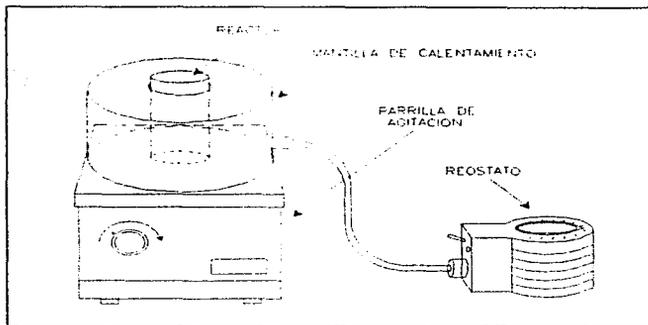


Fig. 16

minimizar así la concentración de gases inflamables e irritantes en el área de trabajo.

7. Una vez que se está 1°C por abajo de la temperatura de trabajo se detiene el calentamiento, ya que una vez apagado el reóstato la mantilla aún continúa calentando por la energía almacenada

8. Enseguida se presiona el reactor sin burbujeo, esto es: abrir la válvula de purga, así como la válvula **D** para permitir el paso del oxígeno al reactor por la parte superior (línea de purga) hasta que se alcance la presión de trabajo (controlada con el regulador del cilindro de oxígeno y registrada con el manómetro), una vez alcanzada esta presión se cierra la válvula **D** y se deja abierta la de purga. Esto tiene que realizarse en poco tiempo (aproximadamente en 4 segundos el reactor alcanza la presión de trabajo con una vuelta de apertura de la válvula, por lo que este punto se

puede realizar en 8 segundos).

9. Una vez alcanzada la presión de trabajo se inicia la reacción (burbujeo de oxígeno) y se pone en marcha un cronómetro. La reacción se inicia abriendo primero la válvula B (una abertura insignificante para que apenas flote el balín del rotámetro) y enseguida la válvula A con lo que se asegura que empiece el burbujeo por el tubo buzo y no fluya el líquido hacia la alimentación del oxígeno, por la depresión mínima que ocurre en el reactor al abrir primero la válvula de salida. Una vez abiertas éstas válvulas se regula el flujo de salida con la misma válvula B, abriéndola lentamente hasta tener en el rotámetro el flujo deseado. Esta operación también es rápida y en aproximadamente 20 segundos ya se tiene controlado el flujo deseado.

10. De aquí en adelante y hasta que termine la reacción, la temperatura se controla permitiendo o suspendiendo el flujo de agua de enfriamiento por el serpentín. Esta reacción es muy exotérmica, sobre todo en los primeros minutos de reacción la exotermia es muy notoria (más aún cuando se trabaja con catalizador) por lo que hay que estar muy atento en la temperatura. En caso de requerirlo el réostato puede encenderse nuevamente para elevar la temperatura.

11. Cada que se cumple el tiempo de toma de muestras (previamente establecido) se toman 2 muestras del reactor de aproximadamente 1 gramo en matraces erlenmeyer de 125 ml. Esta toma de muestras se realiza de la siguiente manera: se suspende el flujo de oxígeno cerrando la válvula A, se abre entonces un poco la válvula C, con lo que asciende por el tubo buzo el líquido del interior del reactor (por la presión

que se tiene en el mismo) y sale la muestra por esta válvula C (con la cual se controla); de esta manera se colectan 2 porciones de líquido en matraces erlenmeyer. Una vez tomadas las 2 muestras se mantiene cerrada la válvula C y se abre la válvula A, restableciendo así el flujo de oxígeno. Antes de cada toma de muestras se purga una cantidad mínima de líquido que es la que se puede quedar retenida entre la válvula C y la "T-1" colocada en la parte superior de ésta válvula.

12. Estos 2 matraces se pesan con las muestras inmediatamente después de ser tomadas, registrando su peso en la hoja de control de cada reacción y agregando sus respectivos solventes para evitar pérdidas por evaporación.

13. Ya que se tienen las muestras pesadas (por diferencia entre el peso del matraz con muestra y el peso del matraz vacío) y disueltas en su respectivo solvente, se procede inmediatamente a su titulación (sección 2.4.3).

14. Una vez que finaliza la reacción se suspende el flujo de oxígeno del cilindro hasta que el reactor se depresione completamente, permitiendo mientras tanto el paso del agua de enfriamiento para que el reactor se vaya enfriando.

15. Una vez que el reactor está frío y depresionado se retira el termómetro, se desconecta el reactor y se abre para sacar el producto de reacción y lavar el reactor. Es muy importante en este paso usar goggles y mascarilla, ya que el peracético es sumamente irritante.

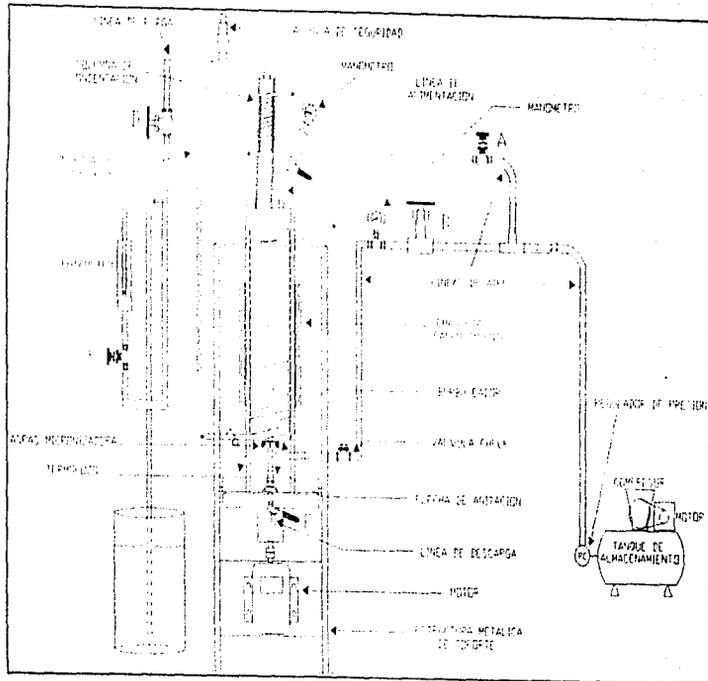


Fig. 17

2.4.2 Características del reactor usado a nivel semipiloto

Este reactor es un oxidador de columna de 4800 cm³ de capacidad, que consta de varias partes y tiene adaptados además varios accesorios (Fig. 17). Las partes de este reactor son:

- Cuerpo cilíndrico de acero inoxidable de ½ plg. de espesor, 4 plg. de diámetro interno y 80 cm de altura, acoplado a una brida de traslape de 1 ½ plg de espesor y 10 plg. de diámetro, la cual se sujeta a otra brida sin cuello que se encuentra en la parte inferior y que tiene una perforación cilíndrica radial de ¼ plg. de diámetro por la cual llega el contenido del reactor a la línea de descarga. Ambas bridas son también de acero inoxidable.
- Serpentin de enfriamiento del reactor, hecho de tubing de acero inoxidable de ½ plg. de diámetro.
- Columna de condensación de acero inoxidable de ¼ plg. de espesor, 2 plg. de diámetro externo y 56 cm. de altura. Esta columna está acoplada mediante bridas de traslape del mismo material de ¼ plg. de espesor y 6 plg. de diámetro.
- Serpentin de enfriamiento de la columna de condensación, hecho de tubing de acero inoxidable de ¼ plg.
- Motor de agitación de 1 HP, 220/440 V y 855 rpm
- Flecha de agitación de acero inoxidable, de ¼ plg. de diámetro y 43 cm. de largo, la cual tiene montadas unas aspas micronizadoras de burbujas.
- Termopozo con medidor de temperatura dirigido al controlador de la misma.

* Nota: Todas las partes del reactor y accesorios de acero inoxidable son del tipo 316

- Chaqueta de calentamiento de 29 cm. de altura, de 2300 W y 220 V.
- Línea de alimentación, de tubo de acero inoxidable de $\frac{1}{2}$ plg. de diámetro provista de su válvula de paso (válvula de bola C de $\frac{1}{2}$ plg. de acero inoxidable), una "T" de bronce de $\frac{1}{4}$ plg. y un manómetro con rango de 0-28 kg/cm².
- Línea de aire, de manguera reforzada de PCV de $\frac{1}{8}$ plg. de diámetro, que sale del regulador de presión del compresor y llega a una "T" de hierro galvanizado de $\frac{1}{4}$ plg., donde se divide para continuar por arriba hacia una válvula de bronce de $\frac{1}{4}$ plg. (válvula A) y llegar al reactor por la "T" de la línea de alimentación, y de frente continúa con tubería de $\frac{1}{2}$ plg. de acero inoxidable que pasa primero por una válvula de aguja de acero inoxidable de la misma medida (válvula B), después por un manómetro con rango de 0-42 kg/cm², y finalmente por una válvula check también de acero inoxidable de $\frac{1}{2}$ plg. antes de llegar al tubo burbujeador del mismo material de $\frac{1}{4}$ plg.
- Línea de purga de acero inoxidable de $\frac{1}{2}$ plg. que sale de la parte superior de la columna de condensación y llega a una válvula de seguridad del mismo material de $\frac{1}{2}$ plg. calibrada a 37 kg/cm², después se continúa con tubería de hierro galvanizado también de $\frac{1}{2}$ plg., primero hacia una válvula de compuerta de acero inoxidable de $\frac{1}{2}$ plg. (válvula D) y luego hacia una válvula de aguja del mismo material de $\frac{1}{4}$ plg. (válvula E) para seguir con manguera de látex hacia un rotámetro con rango de 2-20 SCFH (del inglés Standard Cubic Feet per Hour) y salir de éste hacia una cubeta con agua.
- Línea de descarga, de acero inoxidable de $\frac{1}{2}$ plg. con reducción a $\frac{1}{4}$ plg. con una

válvula de paso intermedia (válvula F). Esta línea sale de la parte frontal de la brida inferior del reactor.

2.4.2.1 Metodología para reacciones realizadas a nivel semipiloto

En los experimentos realizados con aire en el reactor grande a nivel semipiloto, la técnica empleada fue la siguiente:

1. Checar que el reactor esté bien limpio. Debe lavarse varias veces con agua limpia, tratando de lograr así que el reactor quede lo más limpio posible.
2. Se preparan suficientes matraces erlenmeyer de 125 ml para la toma de muestras. Estos matraces deben estar limpios, secos y debidamente etiquetados con su peso registrado en una hoja de control en cada reacción.
3. Pesar en un garrafón de 4 lts. la cantidad requerida de solvente y una vez pesado éste agregarle el acetaldehído necesario. Esto es con el fin de tener el acetaldehído disuelto desde que se pesa, para tratar de minimizar su pérdida, ya que éste es un material muy volátil.
4. Agregar la carga al reactor inmediatamente después de ser pesada, para esto se retira la "T" y el manómetro de la línea de alimentación y en la válvula C se introduce un niple de acero inoxidable de 1/2 plg., el cual tiene acoplado un embudo que facilita esta tarea.
5. Una vez cargado el reactor, colocar nuevamente la "T" y el manómetro de la línea de alimentación dejando abierta la válvula C y asegurándose que las otras válvulas estén cerradas.

6. Arrancar el motor de agitación e iniciar el calentamiento con la chaqueta (mediante el controlador de temperatura) Esto último sólo en los casos en los que se trabaja a temperaturas superiores a la ambiente. Si se trabaja a una temperatura inferior, esta se alcanza permitiendo el paso de solución refrigerante por el serpentín del reactor y dicha temperatura se controla con el flujo de la solución
7. Iniciar una recirculación de solución refrigerante por el serpentín de la columna de condensación (esta solución inicialmente se encuentra a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y al final de la reacción llega a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente).
8. Mientras se llega a la temperatura de trabajo, se chequean las conexiones de las mangueras para tener una operación segura y se arranca el compresor
9. En los casos en los que se trabaja a temperaturas por arriba de la ambiental, esperar a que la temperatura esté $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ por abajo de la temperatura de trabajo, a partir de este momento se debe estar muy atento a la temperatura, ya que la chaqueta aún continúa calentando por la energía almacenada aunque el controlador suspenda el calentamiento. La temperatura se controla permitiendo o suspendiendo el flujo de agua de enfriamiento por el serpentín.
10. Enseguida se presiona el reactor sin burbujeo, esto se logra abriendo la válvula A para permitir el paso del aire al reactor por la parte superior (línea de alimentación) hasta que se alcance la presión de trabajo (controlada con el regulador de presión del compresor y registrada con el manómetro de la misma línea de alimentación), una vez alcanzada esta presión se cierra la válvula A. Esto se realiza en aproximadamente 5 segundos.

11. Una vez alcanzada la presión de trabajo se inicia la reacción (burbujeo de aire) y se pone en marcha un cronometro. La reacción se inicia abriendo primero las válvulas B y D y enseguida la válvula E, abriéndola lentamente hasta tener en el rotámetro el flujo deseado. Esta operación también es rápida y en aproximadamente 15 segundos ya se tiene controlado el flujo deseado.

12. Cada que se cumple el tiempo de toma de muestras (previamente establecido) se toman 2 muestras del reactor de aproximadamente 1 gramo en matraces erlenmeyer de 125 ml. Para tomar las muestras se abre un poco la válvula F de la línea de descarga, purgando primero una pequeña cantidad de líquido (que es la que se puede quedar retenida entre la válvula F y la brida inferior) antes de coleccionar las 2 muestras en los matraces.

13. Estos 2 matraces se pesan con las muestras inmediatamente después de ser tomadas, registrando su peso en la hoja de control de cada reacción y agregando sus respectivos solventes para evitar pérdidas por evaporación. A una de estas muestras se le agregan 50 ml. de alcohol etílico previamente neutralizado y se le realiza determinación de acidez total, mientras que a la segunda muestra se le agregan 50 ml. de agua como solvente y 15 ml. de yoduro de potasio al 15% para realizarle un análisis yodométrico.

14. Ya que se tienen las muestras pesadas (por diferencia entre el peso del matraz con muestra y el peso del matraz vacío) y disueltas en su respectivo solvente, se procede inmediatamente a su titulación (sección 2.4.3)

15. Una vez que finaliza la reacción se suspende el flujo de aire cerrando las

válvulas **B** y **D** para dejar el reactor presionado, se suspende el flujo de la solución refrigerante, y se para el compresor.

16. Enseguida se ajusta la temperatura en el controlador a 0 °C y se permite el paso del agua de enfriamiento para que el reactor se vaya enfriando (en los casos en los que se trabaja a temperaturas superiores a la ambiente).

17. Una vez que el reactor está frío se suspende la agitación y se descarga a presión. Es muy importante en este paso usar goggles y mascarilla, ya que el peracético es sumamente irritante. Una vez que sale todo el producto, se termina de depresionar el reactor abriendo nuevamente la válvula **D**.

2.4.3 Métodos analíticos para la determinación del avance de reacción

El par de muestras que se toman en cada ocasión es para conocer los parámetros de avance de reacción: porcentajes de ácido peracético, de conversión y de rendimiento del perácido. Para esto, a una de estas muestras se le agregan 30 ml. de alcohol etílico previamente neutralizado y se le realiza determinación de acidez total, mientras que a la segunda muestra se le agregan 30 ml. de agua como solvente y 15 ml. de yoduro de potasio al 15% (exceso de yoduro) para realizarle un análisis yodométrico. La muestra de acidez total se titula con sosa valorada (aproximadamente 0.1 N), agregando previamente una pequeña cantidad del indicador azul de timol y se titulan rápidamente hasta coloración azul (como se menciona en la sección 2.1.1) para neutralizar tanto al ácido acético como al peracético. La segunda muestra contiene yodo en una cantidad molar equivalente a

la que inicialmente se tenía de ácido peracético en esta muestra (visto en la sección 1.7.1.1, reacción [26]), debido a la oxidación del exceso de yoduro que se agrega, por lo que esta muestra se titula con solución valorada de tiosulfato de sodio (aproximadamente 0.1 N) hasta que vaya desapareciendo el color café del yodo y se llegue a una coloración amarilla, entonces se agrega una pequeña cantidad de indicador de almidón y la solución se torna morada, se continúa agregando el tiosulfato gota a gota y con agitación vigorosa hasta decoloración total, con lo que se asegura que se ha llegado al punto de equivalencia.

Con estas 2 titulaciones se conocen las cantidades de los 2 ácidos formados: acético y peracético; ya que en la titulación con sosa se determina la cantidad conjunta de estos 2 ácidos y en la segunda titulación se determina la cantidad sólo de ácido peracético (por su naturaleza de peróxido), y por lo tanto, por diferencia entre estos 2 análisis se pueden conocer las cantidades de cada uno de estos ácidos. En el *apéndice B* se desarrollan detalladamente las fórmulas con las que se calculan los parámetros de avance de reacción mencionados.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

3.1 RESULTADOS OBTENIDOS A NIVEL LABORATORIO

3.1.1 Resultados de reacciones con catalizador en el reactor a nivel laboratorio

Al realizar experimentos en el reactor pequeño para ver de manera cualitativa que catalizador (de cuatro probados) da mejores resultados se obtuvieron los resultados mostrados en la Fig. 18.

Las especies catalíticas de los cuatro catalizadores empleados son:

Catalizador	Partícula Catalítica
Acetato de Cobalto (II) Tetrahidratado	Ión Cobalto 2^+
Cloruro de Férrico Hexahidratado	Ión Hierro 3^+
Peróxido de Dibenzoilo	Radical Libre Benzoylo
Molibdato de Amonio Tetrahidratado	Ión Molibdeno 6^+

Al emplear los cuatro catalizadores se tenían que usar en la misma proporción de la especie catalítica para poder comparar los resultados. El catalizador empleado primeramente fue el acetato de cobalto (II) tetrahidratado que se uso en una proporción tal que daba una concentración de 56 ppm del ión cobalto 2^+ .

Esta cantidad empleada de catalizador para dar las 56 ppm del ión cobalto corresponde a 0.95 milimoles de la especie catalítica (ión cobalto 2^+) por kilogramo de carga del reactor. Esta cantidad sirvió de base para que se calcularan las

cantidades necesarias de los otros tres catalizadores y así tener a la especie catalítica en la misma proporción.

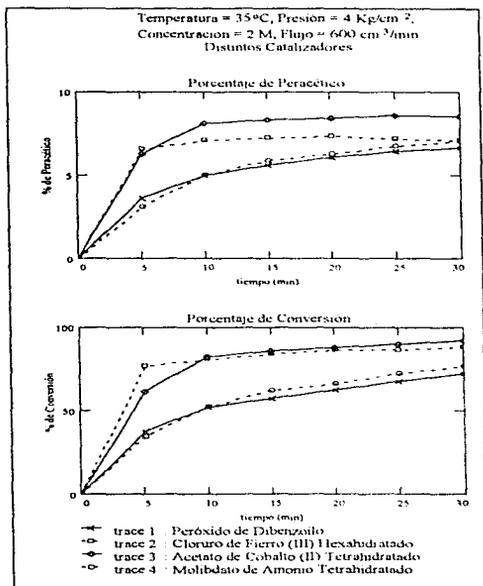


Fig. 18

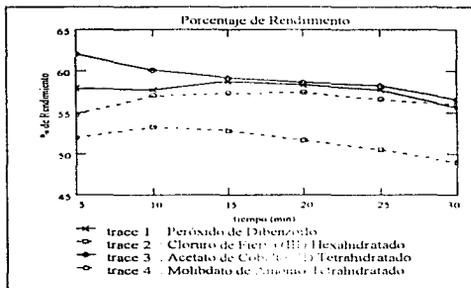


Fig. 18 (continuación)

En las gráficas de la figura anterior se observa que con el peróxido de dibenzoilo, el acetato de cobalto y el molibdato de amonio se obtienen rendimientos muy parecidos, lo que nos indica que la selectividad de la reacción hacia ácido peracético es prácticamente la misma para estos tres catalizadores, mientras que esta selectividad es más baja para el cloruro férrico

Los que proporcionan conversiones más altas son el acetato de cobalto y el cloruro de férrico, lo que implica que el que más produce ácido peracético es el acetato de cobalto, como se puede observar en la primera gráfica de la Fig. 18.

3.1.2 Resultados de reacciones con estabilizador en el reactor a nivel laboratorio

El ácido peracético es un compuesto relativamente inestable por su lenta descomposición a temperatura ambiente, incrementándose marcadamente por un

lado con la temperatura y por otro lado con la presencia de iones metálicos (como ya se ha mencionado en las secciones 1.5.3.1 y 1.5.4). Debido a esta marcada inestabilidad del perácido frente a los iones metálicos, se utilizan agentes quelantes que capturen estos iones metálicos para estabilizar al perácido. Una de estas sustancias es el ácido dipicolínico (ácido 2,6-Piridindicarboxílico)³⁴, el cual se prueba en este trabajo como estabilizador.

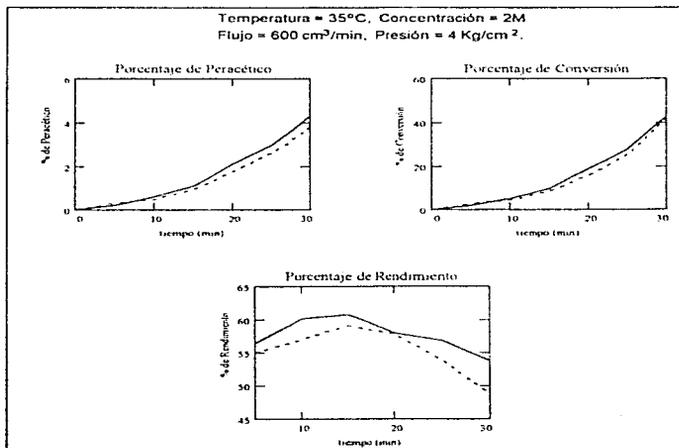


Fig. 19

Los resultados obtenidos en dos de las reacciones hechas con este estabilizador se muestran en la Fig. 19.

3.2 RESULTADOS OBTENIDOS A NIVEL SEMIPILOTO

3.2.1 Resultados de reacciones realizadas en el reactor a nivel semipiloto para la corroboración de las hipótesis planteadas.

En el reactor grande primeramente se realizaron algunas corridas a diferentes flujos de aire (5, 7, 9, 11 y 13 SCFH) para corroborar la primera hipótesis planteada. Los resultados se muestran en la Fig. 20

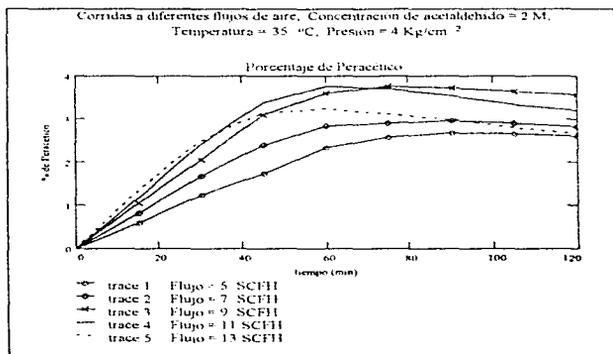


Fig. 20

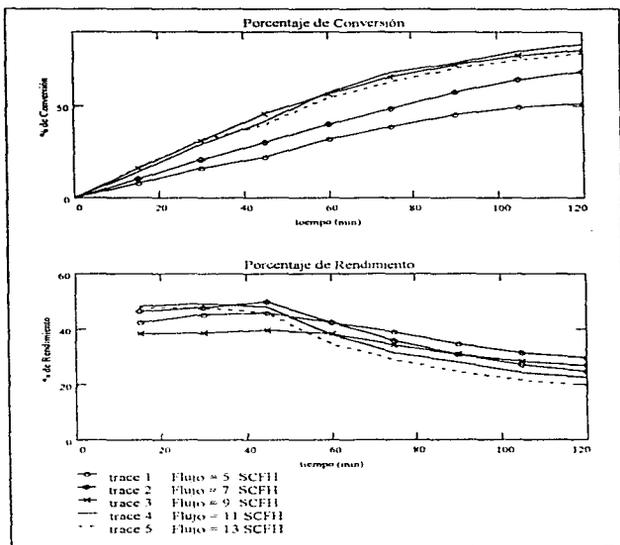


Fig. 20 (continuación)

En las gráficas de esta figura se observa que al aumentar el flujo aumentaba la cantidad de ácido peracético, pero a flujos altos se observaba una disminución más rápida después de llegar a un valor máximo en la concentración del perácido debida a la descomposición de éste. En los resultados de estos 5 flujos manejados se notó

por el porcentaje de ácido peracético formado que esta variable es determinante en la selectividad de la oxidación de acetaldehído.

Se obtuvieron las mayores cantidades del perácido a 9 y 11 SCFH

En lo que se refiere a la presión (segunda hipótesis) también se corroboró que esta variable no influye en la velocidad de reacción ya que las curvas de porcentaje

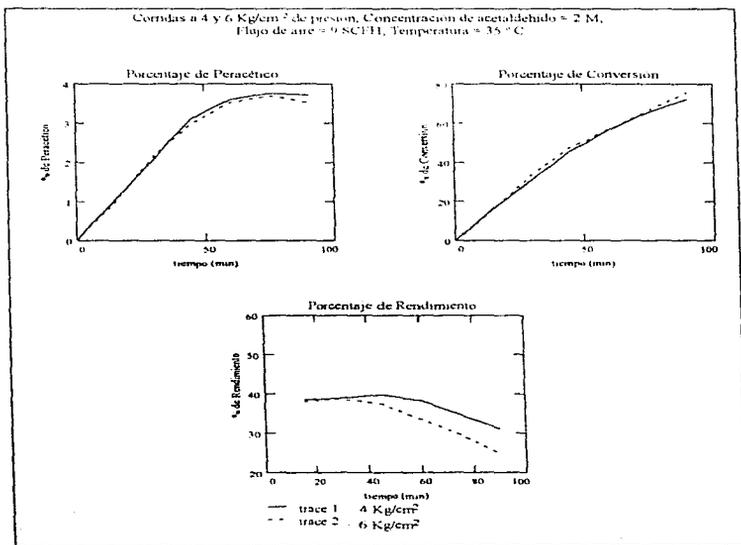


Fig. 21

de peracético y de conversión (Fig. 21) se obtuvieron prácticamente iguales para dos presiones distintas (4 y 6 Kg/cm²).

3.2.2 Resultados de reacciones realizadas en el reactor a nivel semipiloto a diferentes temperaturas.

En los resultados obtenidos para el caso del estudio de la temperatura (experimentos realizados a 15, 25, 35, 45 y 55 °C) se observa en las curvas de porcentaje del perácido que esta variable también es determinante en la selectividad de la oxidación del acetaldehído (Fig. 22) ya que se obtienen bajas cantidades del perácido a 45 y 55 °C lo que era de esperarse porque el peracético es más inestable mientras más alta sea su temperatura, y los máximos de porcentaje del perácido son

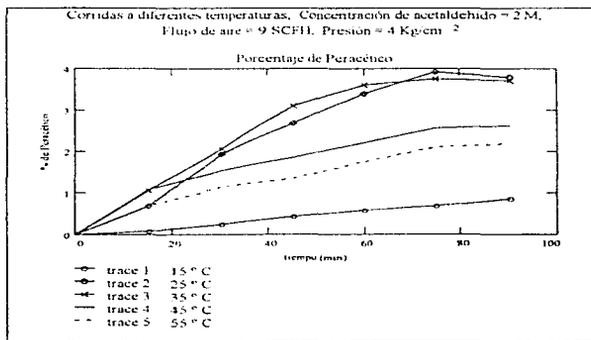


Fig. 22

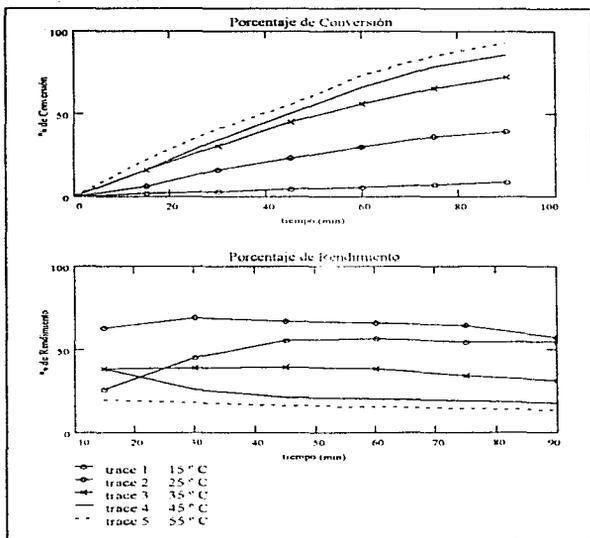


Fig. 22 (continuación)

obtenidos a 25 y 35°C, no así a 15°C lo cual puede desconcertar un poco ya que se esperaría tener una mayor cantidad del perácido a esta temperatura por ser una condición de mayor estabilidad para este producto. Se discutirá un poco sobre esto en la sección de Análisis de Resultados en el capítulo 4.

3.2.3 Cálculo de las concentraciones molares de reactivos y productos.

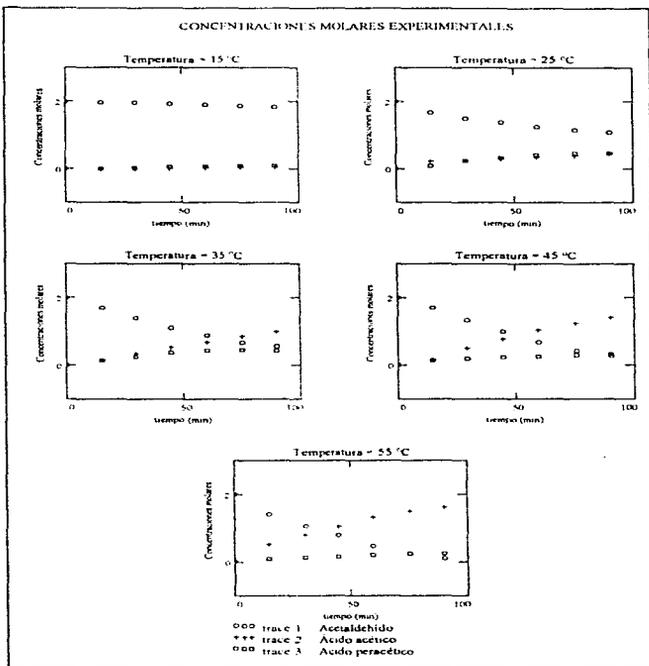


Fig. 23

Para poder obtener las constantes cinéticas primeramente se calcularon las

concentraciones molares de las especies químicas involucradas, a partir de los parámetros de avance de reacción. Las ecuaciones para el cálculo de estas concentraciones se dan en el apéndice C y dichas concentraciones se muestran en la Fig. 23.

3.2.4 Cálculo de las constantes cinéticas.

Las constantes cinéticas se obtuvieron mediante prueba y error al resolver simultáneamente las 2 ecuaciones diferenciales (7) y (8) de la sección 1.6.2, con un programa hecho en software (Mathcad PLUS)³⁷, mostrado en la Fig. 24.

$$\begin{array}{l}
 k1 = .0008 \quad k2 = .0008 \quad j = 0 \quad 10 \\
 y = \begin{pmatrix} 2.0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad D(t,y) = \begin{pmatrix} k1 \cdot y_0 - k2 \cdot y_0 \cdot y_1 \\ k1 \cdot y_0 - k2 \cdot y_0 \cdot y_1 \end{pmatrix} \quad z = \text{rfixed}(y, 0, 90, 10, D)
 \end{array}$$

Fig. 24

En el que el vector y contiene las concentraciones iniciales de acetaldehído y peracético, el vector D contiene las 2 ecuaciones diferenciales, y a $k1$ y $k2$ se les dan valores arbitrarios supuestos con lo que se evalúan las ecuaciones diferenciales y dan como resultado concentraciones de acetaldehído y peracético que se grafican contra el tiempo. Estas gráficas se comparan con las que contienen las concentraciones experimentales de acetaldehído y peracético.

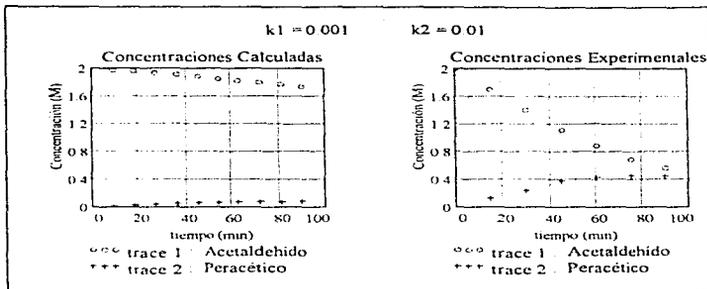


Fig. 25

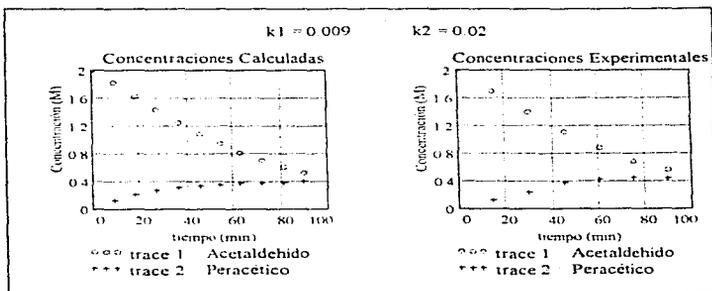


Fig. 26

Los valores de las constantes k_1 y k_2 se van cambiando hasta que estas 2 gráficas se hagan lo más parecidas posibles, lo cual significa que esos valores de las constantes son los correctos porque se apegan a los resultados experimentales. Un ejemplo de este proceso de prueba y error es mostrado en la Fig. 25 (donde todavía no se encuentran los valores correctos de las constantes) y en la Fig. 26. (donde ya se encontraron los valores correctos de las constantes).

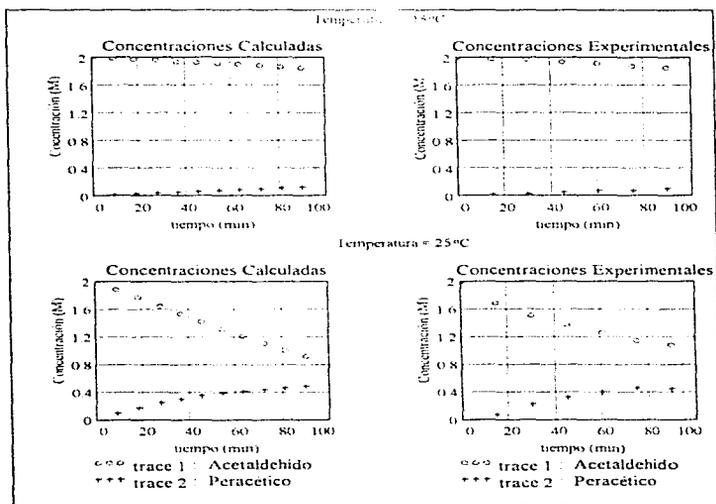


Fig. 27

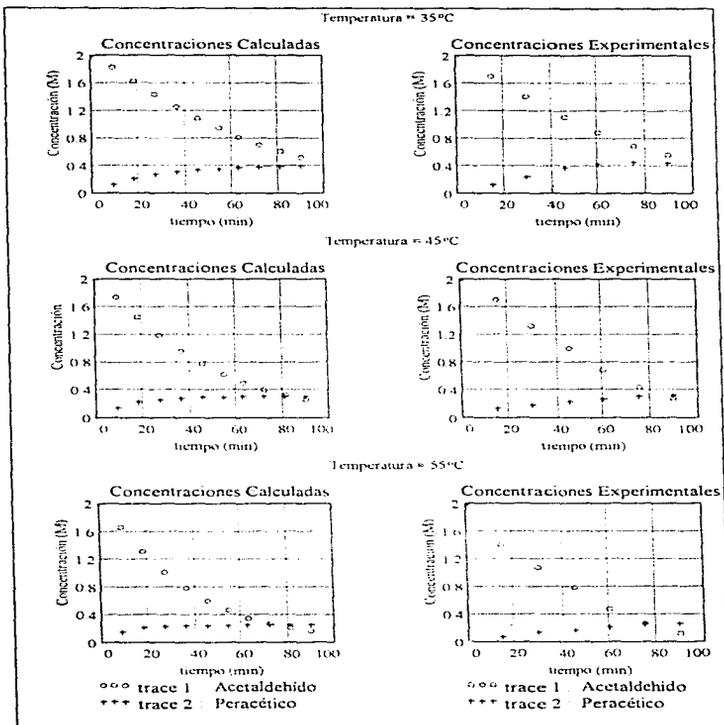


Fig. 27 (continuación)

En la Fig. 27 se muestran las gráficas que resultaron más adecuadas para calcular los valores de las constantes que más se apegan a los datos experimentales.

Las constantes cinéticas obtenidas de esta manera se presentan a continuación:

Temperatura (°C)	$K_{1,30}$	$K_{2,30}$
15	0.0008	0.0008
25	0.0060	0.0080
35	0.0090	0.0200
45	0.0125	0.0400
55	0.0150	0.0600

En la Fig. 28 se muestran las gráficas de los logaritmos de estas constantes contra el inverso de la temperatura en Kelvins para obtener el factor de frecuencia (o factor pre-exponencial) y la energía de activación.

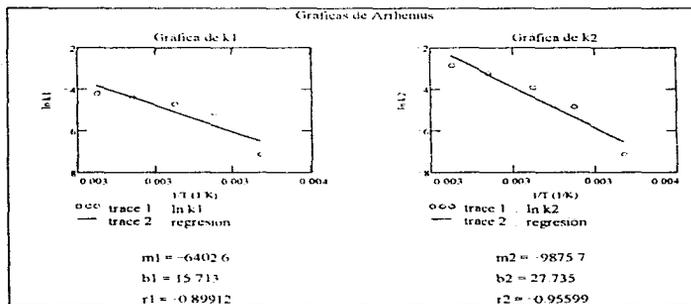


Fig. 28

A 15 °C las constantes para las reacciones planteadas resultan muy pequeñas, como se observa en la Figura 28 y no concuerdan con el comportamiento lineal de las constantes obtenidas a otras temperaturas (coeficientes de correlación muy bajos). En la sección de Análisis de Resultados en el capítulo 4 se discutirá un poco sobre las posibles causas de esto.

De cualquier manera, independientemente de las causas de la incongruencia con los valores de estas constantes (las que se discutirán más adelante ó errores experimentales que no se deben descartar), estos valores obtenidos a 15 °C se eliminan de los cálculos subsecuentes para tener más precisión al calcular el factor de frecuencia (ó factor pre-exponencial) y la energía de activación (Fig 29).

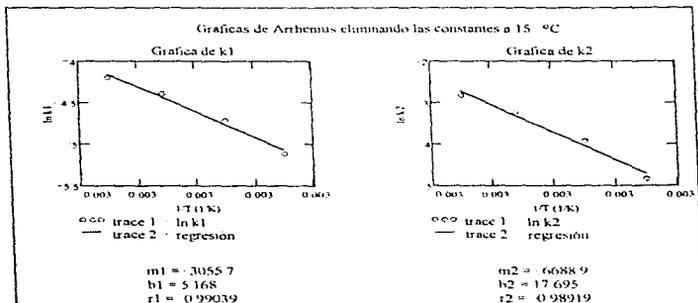


Fig. 29

En las gráficas de esta figura se observa que eliminando estos datos los puntos restantes se ajustan mucho mejor a una recta (los coeficientes de correlación son mucho más aceptables).

Una vez aceptados estos resultados, por la ecuación de Arrhenius (vista en la sección 1.2.4) se obtienen la Energía de activación y el Factor de frecuencia de estas últimas gráficas:

Por un lado se tiene que $-\frac{Ea}{R} = \text{pendiente}$, y por lo tanto:

$$-\frac{Ea_1}{R} = -3056 \cdot 10^3 \quad \text{y} \quad -\frac{Ea_2}{R} = -6689 \cdot 10^3$$

de donde se obtiene:

$$Ea_1 = (3056 \cdot 10^3 K) \left(1987 \cdot 10^{-3} \frac{Kcal}{mol \cdot K} \right) = 607 \frac{Kcal}{mol} \quad \text{y}$$

$$Ea_2 = (6689 \cdot 10^3 K) \left(1987 \cdot 10^{-3} \frac{Kcal}{mol \cdot K} \right) = 1329 \frac{Kcal}{mol}$$

Mientras que por otro lado se tiene que $\ln A = \text{ordenada}$, de donde:

$$\ln A_1 = 5168 \quad \text{y} \quad \ln A_2 = 17695$$

con lo que se llega a:

$$A_1 = e^{5168} = 1.76 \cdot 10^2 \quad \text{y} \quad A_2 = e^{17695} = 4.84 \cdot 10^7$$

Parámetro	k_1	k_2
Factor de frecuencia	$1.76 \cdot 10^2$	$4.84 \cdot 10^7$
Energía de activación (Kcal/mol)	6.1	13.3
Coefficiente de correlación	-0.99039	-0.98919

CAPITULO 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

4.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE REACCIONES A NIVEL LABORATORIO

En un trabajo experimental tiene una importancia relevante el explicar el porque de los resultados obtenidos. En este trabajo se encontraron algunos problemas a lo largo de su desarrollo, los cuales se solucionaron y se mencionan en las secciones 2.1 y 2.2. En estas mismas secciones se analizan los resultados con los que se detectaron dichos problemas para no perder su secuencia.

4.1.1 Discusión de resultados de reacciones con catalizador a nivel laboratorio

Primeramente mencionaremos que si se notó un efecto catalítico de las 4 sustancias usadas para catalizar la reacción al comparar los resultados de las figuras 14 (sin catalizador) y 18 (con catalizador). Aunque cabe señalar que el efecto no fue el mismo para los 4 catalizadores usados. Al analizar las gráficas de la Fig. 18 se observa que de los 4 catalizadores probados (3 sales de metales de transición y un iniciador de radicales libres), el peróxido de dibenzoilo y el molibdato de amonio tuvieron un efecto catalítico muy bajo (la diferencia con los resultados sin catalizador es minima), esto seguramente se debe a que el peróxido de dibenzoilo forma radicales benzoilo por su ruptura térmica, los cuales incrementan la velocidad de reacción y dado que la temperatura de trabajo fue baja (35 °C) la cantidad de

estos radicales fue mínima. Para el molibdato de amonio podemos decir que tal vez el ión molibdeno puede tener buena función catalítica pero en esta molécula tan compleja ($[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$) su función puede estar limitada por el impedimento de los demás átomos de la molécula, es decir, los otros átomos pueden estorbar a este metal para que tenga interacción directa con el acetaldehído.

De los catalizadores probados el cobalto es el que mejor funciona para la formación de ácido peracético, ya que, aunque se obtiene prácticamente la misma conversión con éste que con el cloruro férrico, la diferencia en selectividad hacia el perácido es mayor para el cobalto. Las curvas de % de peracético y % de conversión para estos dos iones nos hacen pensar que el perácido se forma prácticamente con la misma rapidez en presencia de estos 2 iones, sólo que el hierro es más selecto que el cobalto para descomponer al perácido, es decir, el peracético se descompone muy rápido en presencia de iones metálicos pero el hierro lo descompone un poco más rápido que el cobalto.

4.1.2 Discusión de resultados de reacciones con estabilizador a nivel laboratorio

Los resultados obtenidos en las reacciones con estabilizador son interesantes ya que la forma de las curvas de % de peracético y de % de conversión tienen una forma diferente a las obtenidas sin estabilizador y con catalizador (figura 19 comparada con la figura 14). Al cambiar la forma de las curvas se deduce que el ácido dipicolínico toma parte en la reacción, y por la forma de las curvas con este estabilizador, se piensa que tal vez actúe como inhibidor de la reacción, ya que su

estructura sugiere que es apto para capturar los radicales libres por el anillo aromático y por el par electrónico del nitrógeno. A esto puede deberse el hecho de que las curvas mencionadas aumenten lentamente al inicio mientras se agota el ácido dipicolínico presente y una vez agotado las curvas ya aumentan más rápido.

4.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE REACCIONES A NIVEL SEMIPILOTO

4.2.1 Discusión de resultados de reacciones para corroboración de hipótesis planteadas

4.2.1.1 Discusión de resultados de reacciones a diferentes flujos

Al realizar experimentos a diferentes flujos se notó en la gráfica de conversión (Fig. 20), que al aumentar el flujo ésta aumentaba pero al llegar a 11 y 13 SCFH la conversión fue prácticamente la misma que a 9 SCFH. Estos resultados son como se esperaban ya que al aumentar el flujo de aire aumenta la cantidad de éste disuelto en la solución y llega un momento en que a un determinado flujo, la cantidad de oxígeno disuelto ya no aumenta porque ya se alcanzó la saturación de la solución con el aire.

Observando las curvas de conversión, a flujos de 9, 11 y 13 SCFH podemos decir que aunque existe algo de diferencia entre ellas, ésta no es muy grande teniendo en cuenta que siempre existe cierto error implícito en la experimentación. De esto se puede deducir que a un flujo aproximado de 9 SCFH se llega a condiciones cercanas de la saturación de la mezcla líquida con el aire porque a flujos mayores la conversión ya no cambia apreciablemente. Cabe señalar que a este flujo

se están minimizando los problemas de difusión para este reactor en particular con el micronizador de burbuja empleado en la agitación y a la altura de líquido y velocidad de agitación usadas (51 cm de columna de líquido y 855 rpm respectivamente), ya que si la altura de la columna del líquido, la velocidad de agitación o el tipo de aspas agitadoras cambian el flujo con el que se alcanzan las condiciones de saturación tal vez sea distinto.

4.2.1.2 Discusión de resultados de reacciones a diferentes presiones

Al realizar experimentos a 4 y 6 Kg/cm² se observó que se obtuvieron resultados prácticamente iguales (Fig. 21). Esto es explicado porque la reacción se lleva a cabo en fase líquida y no en fase gaseosa en donde sí tiene gran relevancia la presión porque ésta es una medida de la concentración de un gas, no así de un líquido. En otras palabras la influencia de la presión sobre la rapidez del proceso de oxidación antes de alcanzar la independencia de la rapidez con el flujo de aire se daba en la disolución del oxígeno y no en la reacción como tal.

Debido a que tanto Chou y Lin¹⁵ como Emanuel y colaboradores^{23c} establecen que la cantidad de oxígeno disuelto es función de la presión parcial de oxígeno, esta influencia de la presión requiere un poco más de explicación.

Analizando el fenómeno de disolución del oxígeno podemos decir que esto depende de ciertas variables como altura de la columna del líquido, dispersión y tamaño de las burbujas del gas, velocidad de agitación, presión, temperatura y flujo del gas; en el fenómeno de disolución de un gas todas estas variables influyen

aunque algunas más que otras. Existen varias formas de lograr la disolución de un gas, la más sencilla de ellas es burbujear simplemente el gas a través del líquido, en este caso es lógico pensar que cuanto más gas pase a través del líquido, una mayor cantidad podrá quedar disuelta en este. En este proceso también influyen la altura del líquido y la dispersión y tamaño de las burbujas, ya que por un lado mientras más alta sea la columna de líquido, las burbujas permanecen más tiempo en el líquido y más podrá disolverse el gas, mientras que por el otro lado si se tiene una mayor dispersión de las burbujas el gas se disolverá más que si las burbujas fluyen concentradas por una sola sección del líquido, así mismo, un determinado flujo de gas puede lograrse con muchas burbujas pequeñas o con pocas burbujas grandes, resultando lógico que en el primer caso se tendrá una mayor área de transferencia de masa y por consiguiente una mayor disolución del gas.

Otra manera sencilla de disolver un gas en un líquido es colocando el líquido en un recipiente hasta cierto nivel y después meter por arriba el gas a este recipiente hasta alcanzar determinada presión. En este caso las variables que afectan este proceso son la temperatura y la presión, teniendo gran influencia esta última, ya que en este caso la transferencia de masa de la fase gaseosa a la líquida se lleva a cabo únicamente a través del área interfacial y mientras más presión se ejerza, mayor es la concentración del componente a disolver en fase gaseosa y por consiguiente hay un mayor gradiente a favor de la disolución, por esto mismo la cantidad de gas ya disuelto tenderá a quedarse en fase líquida por la alta concentración en fase gaseosa.

Para la reacción estudiada en este trabajo el aire entra al reactor por un tubo

buzo burbujeador, del cual salen las burbujas y 4 cm. arriba chocan con las aspas agitadoras (micronizador de burbujas) que las rompe formando microburbujas que se dispersan por todo el area de la columna del reactor y ascienden en forma de espiral por la agitación vigorosa, en estas condiciones que favorecen la disolución del aire la presión puede jugar un papel importante en la cantidad de aire disuelto cuando se manejan flujos bajos, ya que con pequeñas cantidades de aire suministrado la cantidad que se alcanza a disolver es mínima y mientras más presión se tenga, esta pequeña cantidad de aire disuelto tenderá menos a desorberse, además de que por la superficie superior de la columna de líquido (área interfacial) se alcanza a disolver todavía algo de aire en el líquido por efecto de la presión. A medida que se aumentan los flujos de aire se va aumentando la cantidad de aire disuelto hasta que se llega a un flujo con el cual se alcanza la condición de saturación del solvente con aire, quedando a la presión (dependiendo de sus niveles) el papel de que la cantidad de aire ya disuelto no se desorba del líquido, es decir, una vez que el aire está ya disuelto en el líquido, si se tiene una alta presión esto favorece que el aire permanezca disuelto y no pase nuevamente a la fase gaseosa; aunque es muy probable que el efecto de la presión de mantener el aire en la fase líquida pueda quedar minimizado si se trabaja a un flujo tal que el aire ya ha saturado el solvente y se esté disolviendo y desorbiendo en el líquido a régimen permanente. Otro razonamiento que puede hacerse sobre esto es que tal vez aumentando la presión se llegue a la saturación del solvente con aire a un flujo más bajo puesto que a mayor

presión la desorción del aire es más lenta, por lo que se requiere menos paso de aire para que cierta cantidad de éste quede disuelta en el líquido.

También cabe señalar que la presión en este caso es una variable muy útil ya que al aumentar la temperatura de reacción se aumenta la presión de vapor del acetaldehído (material muy volátil) y si no hay una presión en el sistema suficiente para tratar de mantener al acetaldehído en estado líquido (disuelto), las pérdidas de acetaldehído serían significativas.

Otro punto que hay que notar es que las pérdidas de dicho material siempre van a existir en una cantidad que depende del flujo de aire, de la temperatura del condensador del reactor, de la temperatura y presión de trabajo; y nunca son nulas porque aunque se esté muy por encima de su presión de vapor a una temperatura dada este material se pierde en pequeñas cantidades porque es arrastrado por el aire.

4.2.2 Discusión de resultados de reacciones a diferentes temperaturas

Al observar la figura 22 se nota que la cantidad de peracético es mayor para 25 y 35 °C que para 45 y 55 °C, esto era de esperarse porque el peracético es inestable con la temperatura. El hecho de que el % de peracético a 15 °C sea muy bajo puede desconcertar un poco ya que se esperaría tener una cantidad mayor por ser más estable a esta temperatura. Estos bajos resultados obtenidos a 15 °C (Fig. 22) inicialmente se explicaron argumentando que a 15 °C tal vez no se tenga la energía necesaria para llevarse a cabo una rápida reacción entre el oxígeno y el acetaldehído disueltos por lo que la formación del peracético era muy lenta, pero una vez formado

éste se esperaría una menor descomposición de este producto comparada con las corridas a mayores temperaturas por la mencionada condición de estabilidad térmica. Sin embargo, a la hora de obtener las constantes cinéticas se notó que estos resultados están demasiado bajos (ya que la energía de activación está implícita en las constantes cinéticas y estas resultaron más pequeñas de lo esperado) por lo que esta explicación inicial no resulta satisfactoria y en la sección siguiente (4.2.3) se realiza otra que logre explicar estos resultados.

Aunque los resultados de conversión (que de manera indirecta nos pueden decir que tanto acético se forma) se observan cuadrados, no resultó ser así ya que también resultaron bajos y en la sección siguiente se da una posible explicación.

En el caso de la conversión si se observa un aumento proporcional a la temperatura, lo que está de acuerdo con la teoría ya que a mayor temperatura el acetaldehído reacciona con más rapidez.

4.2.3 Discusión de resultados del cálculo de las constantes cinéticas

Al observar las constantes cinéticas y notar el bajo valor obtenido de estas a 15 °C, se buscó una explicación para esto. Analizando las posibles causas, podemos atribuirsele a que tal vez a 15 °C el esquema de reacción cambie, formándose el AMP en la primera reacción entre el acetaldehído y el oxígeno, en vez de formarse el ácido peracético.

Phillips y colaboradores¹² reportan que a una temperatura cercana a 0 °C el acetaldehído con el oxígeno reaccionan para formar el AMP, mientras que por arriba

de 20 °C forman ácido acético, lo cual no está de acuerdo con lo obtenido en éste y otros trabajos anteriores, en los que se obtiene ácido peracético a temperaturas superiores a 20 °C; sin embargo no mencionan que pasa entre 0 y 20 °C.

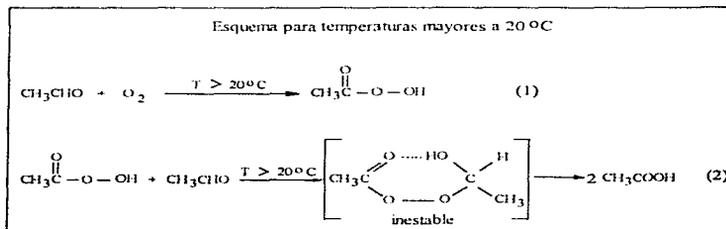


Fig. 30

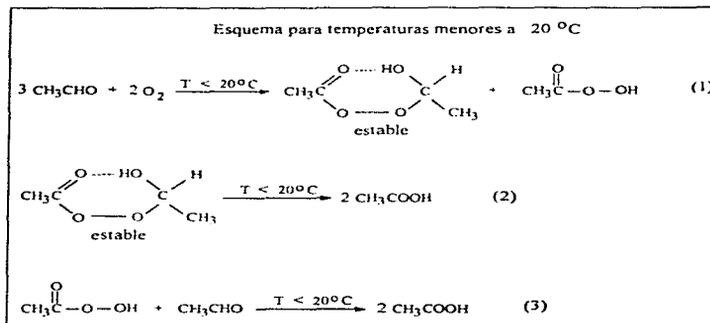


Fig. 31

Estos autores¹² mencionan también que este AMP es estable a bajas temperaturas, reportando que funde a 22 °C pero sin mencionar a que temperatura empieza a ser inestable este compuesto.

Suponiendo que a menos de 20 °C se logra formar el AMP y que éste empieza a ser inestable a una temperatura mayor a su temperatura de fusión, este AMP sería estable a 15 °C, con lo que se cambiaría el esquema de reacción establecido (Fig. 30) por el que se muestra en la Fig. 31.

Como se observa en éste último esquema propuesto, en la reacción 1 se formaría el AMP y el peracético, siendo más estable el AMP y existiendo en mayor proporción sobre el peracético mientras la temperatura sea más baja. Este AMP y peracético formados reaccionan abajo de 20 °C para descomponerse a acético según las reacciones 2 y 3, llevándose a cabo en menor proporción la reacción 2 mientras la temperatura sea más baja (debido a que el AMP se va haciendo más estable) y llevándose a cabo la reacción 3 con el poco peracético formado en la reacción 1.

Con este esquema se puede explicar que el valor de la constante cinética (K_2) sea más pequeña de lo esperado puesto que es muy probable que este AMP si sea estable a 15 °C y que sólo contribuya al valor obtenido de esta constante el poco peracético formado en la primera reacción.

El pequeño valor obtenido de la constante (K_1) es factible que se deba también a que a 15 °C tal vez retornen los problemas de transferencia de masa, es decir, puede ser que a 15 °C la etapa determinante del proceso sea la disolución del oxígeno en el líquido y no la reacción química, ya que la disolución es directamente

proporcional a la temperatura. Para poder estar seguro de esta aseveración se tendría que realizar un estudio de transferencia de masa para saber si con las condiciones a las que se trabajó, se está todavía cerca de la saturación del líquido con aire aún, a 15°C.

4.3 CONCLUSIONES

Para realizar un estudio cinético se tuvieron que eliminar los problemas de difusión para poder estar seguros de que solo se está midiendo la rapidez de la reacción y no conjuntamente esta rapidez de reacción con la rapidez de disolución y difusión.

El reactor a nivel laboratorio no resultó adecuado para realizar el estudio cinético ya que éste opera en la región de difusión por la agitación magnética y por la escasa altura de la columna de líquido; además de esto existe el problema adicional de que una cantidad considerable de acetaldehído se escapa del reactor ya que no cuenta con columna condensadora.

En el reactor a nivel semipiloto se eliminan, ó por lo menos se minimizan los problemas de difusión por la agitación mecánica, las aspas micronizadoras y una mayor altura de líquido, además de que se cuenta con una columna de condensación que minimiza las pérdidas de acetaldehído. Por ello este reactor fue más adecuado para realizar el estudio cinético.

Al realizar reacciones con aire (en las que se estaba en la proximidad de la saturación) estas tuvieron una rapidez menor que las realizadas con oxígeno, debido

a la presencia de un inerte (nitrógeno en mucho mayor proporción) que además de minimizar la cantidad de oxígeno disuelto, estorba para que este oxígeno reaccione con el acetaldehído.

En las reacciones realizadas con catalizador el peróxido de dibenzoilo tiene una ventaja sobre los catalizadores metálicos: una vez que se forma el peracético éste no se descompone con el iniciador a diferencia de los iones metálicos que lo reducen a acético.

Cuando se use este iniciador o cualquier otro iniciador de radicales libres será más conveniente disolverlo en una pequeña cantidad de solvente, calentarlo para formar los radicales libres y agregarlo a la mezcla de reacción ya en forma de radicales, puesto que si las reacciones se llevan a cabo abajo de 50 °C aproximadamente, la cantidad de radicales libres que se alcanzan a formar es muy pequeña.

A pesar de que se obtienen conversiones y rendimientos mejores con la catálisis homogénea de acetato de cobalto que sin esta, no hay gran ventaja de utilizarla a nivel industrial a menos que se cuente con una manera eficiente de separar el ión cobalto del ácido peracético una vez que sale del reactor debido a que éste peracético se descompone muy rápidamente en presencia de los iones metálicos.

A primera vista parece ser mucho mejor la nueva manera de catalizar esta reacción con catalisis heterogénea, en donde el ión metálico se mantiene en un lecho catalítico fijo, puesto que así se evita el tener disuelto este ión en la solución resultante de peracético cuando se utiliza la catálisis homogénea y de esta manera se

reduce en gran medida la descomposición catalítica del peracético.

Para minimizar la descomposición del peracético una vez formado hay 3 puntos claves:

- 1) *Sustituir la catálisis homogénea por catálisis heterogénea para evitar la rápida descomposición catalítica del peracético (mencionado anteriormente).*
- 2) *Es esencial que inmediatamente saliendo del reactor se le extraiga el acetaldehído que permaneció sin reaccionar debido a la rápida reducción a ácido acético del ácido peracético al reaccionar con este acetaldehído.*
- 3) *Tratar de mantener el peracético lo más frío posible para minimizar su descomposición térmica.*

Tanto la reacción del peracético con los iones metálicos como con el acetaldehído son reacciones vigorosas y muy exotérmicas por lo que este ácido peracético es un producto químico de cuidado.

Es conveniente agregar el ácido dipicolínico o cualquier otro estabilizador una vez que el peracético ya está formado, es decir, no agregarlo como carga al reactor porque inhibe la reacción y solo se alcanzan concentraciones de peracético relativamente altas a tiempos largos de reacción.

En cuanto a la selectividad de la reacción hacia ácido peracético se obtuvo por un lado que estas reacciones hay que efectuarlas a una temperatura dentro del intervalo aproximado de 25 a 35 °C ya que a mayor temperatura la descomposición del peracético formado es significativa y a temperaturas menores la cantidad formada de ácido peracético es mínima.

Por otro lado se tiene que de los catalizadores probados el acetato de cobalto es el que mejor selectividad proporciona porque promueve las mismas conversiones que el cloruro férrico pero no descompone tan rápido al perácido como éste.

Las hipótesis planteadas se corroboraron satisfactoriamente ya que por un lado se llegó a un flujo de aire más arriba del cual la conversión del acetaldehído ya no aumentaba y por otro lado la influencia de la presión sobre la velocidad de la reacción fue mínima.

Se puede decir que los objetivos se cumplieron parcialmente debido a que los objetivos iniciales eran obtener la cinética de la reacción de oxidación de acetaldehído con oxígeno a nivel laboratorio y con aire a nivel semipiloto, y de estos 2 sólo se cumplió el segundo debido a que el primero no puede ser porque no sería un estudio cinético como tal por los problemas de difusión que presenta el reactor.

A P É N D I C E A
PROPIEDADES FÍSICAS
ACETALDEHÍDO^{1a}

Es un líquido incoloro, con un olor agudo y sofocante, que es ligeramente frutal cuando esta diluido.

Punto de ebullición normal: 20.16 °C

Punto de fusión : -123.5 °C

Temperatura crítica: 181.5 °C

Presión crítica: 6.44 MPa

Densidad relativa: $d_4^{20} = 0.8145 - 0.001325T$ (T en °C)

Presión de vapor:

T (°C)	-20.00	-0.27	5.17	14.76	50.00	100.00
P (kPa)	16.4	43.3	67.6	82.0	279.4	1014.0

Viscosidad del líquido @ 9.5 °C: 0.253 m Pa s

Capacidad calorífica del líquido @ 20 °C: 1.38 J g⁻¹ K⁻¹

Conductividad térmica del líquido @ 20 °C: 0.174 J m⁻¹ s⁻¹ K⁻¹

Calor de combustión del líquido a P cte. 1168.79 KJ mol⁻¹

Calor latente de vaporización @ 20.2 °C: 25.73 KJ mol⁻¹

Calor de formación de los elementos (gas): -166.47 KJ mol⁻¹

Entropía para acetaldehído líquido: 172.9 J mol⁻¹ K⁻¹

Entropía de vaporización: 91.57 J mol⁻¹ K⁻¹

Punto de flama:	-20 °C
Temperatura de autoignición:	140 °C
Límites explosivos en el aire:	4-57 % Vol.

El acetaldehído es completamente miscible con el agua y con la mayoría de los solventes orgánicos. No forma azeótropos con el agua, metanol, etanol, acetona, ácido acético o benceno. Forma azeótropos binarios con butano y éter dietílico

ÁCIDO PERACÉTICO^{31,35}

Líquido de olor picante que explota violentamente si se le calienta a 110 °C. Librementemente soluble en agua, alcohol, éter, ácido sulfúrico, ácido acético y otros. Estable en soluciones acuosas diluidas. Agente oxidante fuerte que es sumamente irritante a la piel y ojos.

Punto de ebullición normal:	110 °C
Punto de ebullición @ 12 mm Hg:	25 °C
Punto de fusión:	-0.2 °C
Constante de disociación @ 20 °C:	8.2
Calor latente de vaporización (0-100 °C):	44.4 KJ mol⁻¹
Calor de formación de sus elementos:	-265.7 KJ mol⁻¹
Presión de vapor (0-100 mm Hg): P (en mm Hg) y T (en K)	log P = 8.911-2311/T
Índice de refracción @ 20 °C:	1.3974

Contenido de oxígeno activo:

21.1%

El ácido peracético forma un azeótropo con el agua de mínimo punto de ebullición: 34 °C a 45 mm Hg para una mezcla de 56.4% de ácido peracético y 43.6% de agua. No forma azeótropo con el ácido acético.

APÉNDICE B

En este apéndice se deducen las fórmulas de los parámetros que nos indican como va progresando la reacción

Empezaremos por definir los parámetros de avance de reacción:

$$\% \text{ de Peracético} = \frac{\text{g. de Peracético}}{\text{g. de muestra}} \times 100 \quad (\text{B1})$$

$$\% \text{ de Conversión} = \frac{\text{moles Acético} + \text{moles Peracético}}{\text{moles Acetaldehído}_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (\text{B2})$$

$$\% \text{ de Rendimiento} = \frac{\text{moles Peracético}}{\text{moles Acetaldehído}_{\text{reaccionado}}} \times 100 \quad (\text{B3})$$

Para simplificar la escritura se designa como Muestra A a la que se le determina acidez total, como Muestra B a la que se le hace yodometría y se usa la siguiente notación:

N_1 = Normalidad de la sosa

V_1 = Volumen de la sosa (ml)

N_2 = Normalidad del tiosulfato

V_2 = Volumen del tiosulfato (ml)

Pm_A = Peso de la muestra A (g)

Pm_B = Peso de la muestra B (g)

Para obtener el porcentaje de peracético se sabe que:

$$\text{gramos de Peracético} = N_2 \times \frac{V_2}{1000} \times 38 \quad (\text{B4})$$

ya que el peso molecular del peracético es de 76 y el número 38 resulta de dividir 76/2 debido a que 2 moles de tiosulfato equivalen a una mol de peracético (reacciones [25 y 26] de la sección 1.7.1.1).

De esto se obtiene la fórmula para el porcentaje de peracético al sustituir la ec. (B4) en (B1):

$$\% \text{ de Peracético} = \frac{N_1 \times V_1 \times 38}{P_m} \quad (\text{B5})$$

Para obtener el % de Conversión primeramente se obtiene la suma del número de moles de acético y de peracético en una muestra:

$$\text{moles de acético} + \text{moles de peracético} = \text{moles de sosa} = \frac{N_1 \times V_1}{1000} \quad (\text{B6})$$

Una vez obtenido esto se tiene que calcular el número de moles que inicialmente estuvieran contenidas en una muestra; para ello se supone que no existen escapes de materia del reactor por arrastre del oxígeno y se definen 2 parámetros:

-- *Fracción inicial de acetaldehído (F_i)*: Fracción de acetaldehído que inicialmente se tiene antes de efectuar la reacción. Calculado con las cantidades de la carga del reactor

$$F_i = \frac{\text{g de acetaldehído}}{\text{g de acetaldehído} + \text{g de solvente}} \quad (\text{B7})$$

-- *Peso equivalente inicial de la muestra (P_{eq})* = Peso que tendrían inicialmente las moles contenidas en una muestra antes de llevarse a cabo la reacción.

Por cada mol de peracético en una muestra, el peso de ésta se incrementa en 32 g. con respecto a una muestra inicial con el mismo número de moles, mientras que se incrementa en 16 g. por cada mol de acético presente. Con esto se tiene que:

$$P_{eq} = \text{Peso de la muestra} - 32 \text{ moles de peracético} - 16 \text{ moles de acético} \quad (B8)$$

Tomando en cuenta que con la muestra A se determina la cantidad total de acético y peracético y que con la muestra B se determina la cantidad de peracético, hay que corregir por pesos de muestra a la hora de sustituir las moles de peracético y de acético en la ec. (B8):

$$P_{eq} = P_{m_A} - 32 \frac{N_2}{2} \times \frac{V_2}{1000} \times \frac{P_{m_A}}{P_{m_B}} - 16 \left[N_1 \times \frac{V_1}{1000} - \frac{N_2}{2} \times \frac{V_2}{1000} \times \frac{P_{m_A}}{P_{m_B}} \right] \quad (B9)$$

En esta ecuación el 2 que divide a N_2 se debe a que 2 moles de tiosulfato equivalen a una mol de peracético, como ya se mencionó antes. Simplificando esta ecuación se llega a:

$$P_{eq} = P_{m_A} - 8 N_2 \times \frac{V_2}{1000} \times \frac{P_{m_A}}{P_{m_B}} - 16 N_1 \times \frac{V_1}{1000} \quad (B10)$$

Con esto ya se pueden calcular los gramos de acetaldehído que habría en una determinada muestra inicialmente antes de llevarse a cabo la reacción:

$$g. \text{ de acetaldehído}_{\text{inicial}} = F_1 \times P_{eq} \quad (B11)$$

Para obtener las moles que se necesitan en el denominador de la ec. (B2) basta dividir estos g. de acetaldehído inicial entre su peso molecular (44). Por lo que al sustituir en dicha ecuación se puede calcular el % de Conversión:

$$\% \text{ de Conversión} = \frac{N_1 \times \frac{V_1}{1000}}{F_1 \times \frac{Pm_A - 8N_2 \times \frac{V_2}{1000} \times \frac{Pm_A}{Pm_B} - 16N_1 \times \frac{V_1}{1000}}{44}} \times 100 \quad (\text{B12})$$

Que al simplificar queda como:

$$\% \text{ de Conversión} = \frac{44 N_1 \times V_1}{F_1 \times \left[1000 Pm_A - 8 N_2 \times V_2 \times \frac{Pm_A}{Pm_B} - 16 N_1 \times V_1 \right]} \times 100 \quad (\text{B13})$$

Para obtener el % de Rendimiento se sabe que las moles de acetaldehído convertido o reaccionado son igual a las moles totales de acético y peracético, por lo que sustituyendo directamente en la ecuación (B3) se tiene que:

$$\% \text{ de Rendimiento} = \frac{N_1 \times V_1 \times Pm_A}{2 N_2 \times V_2 \times Pm_B} \times 100 \quad (\text{B14})$$

Adicionalmente a estos 3 parámetros se calcula otro más: la Acidez, que facilitará el cálculo de las concentraciones molares de acetaldehído, ácido acético y ácido peracético en las muestras (apéndice C).

Esta acidez (A.S.T.M. D2849) es un parámetro muy usado en reacciones que involucran ácidos y está definida como *mg de potasa necesarios para neutralizar un gramo de muestra*:

$$\text{Acidez} = \frac{N_1 \times V_1 \times 56.1}{Pm_A} \quad (\text{B15})$$

A P É N D I C E C

En este apéndice se desarrollan las ecuaciones para obtener las concentraciones molares de acetaldehído, ácido peracético y ácido acético en las muestras tomadas del reactor, partiendo de los parámetros obtenidos de avance de reacción.

De la acidez podemos saber cuantas moles de potasa o de sosa son necesarias para neutralizar las moles de ácido (peracético y acético) presentes en un gramo de muestra; por lo que la ec. (B15) se puede escribir como:

$$\frac{\text{Acidez}}{56100} = \frac{\text{moles de ácido}}{\text{g. de muestra}} = \frac{\text{moles de acetaldehído}_{\text{reaccionado}}}{\text{g. de muestra}} \quad (\text{C16})$$

Al dividir (C16) entre (B2) se tiene:

$$\frac{\text{Acidez}}{\% \text{ de Conversión} \times 561} = \frac{\text{moles acetaldehído}_{\text{inicial}}}{\text{g. de muestra}} \quad (\text{C17})$$

Por otro lado se tiene que las moles de acetaldehído en cualquier momento de la reacción están dadas por :

$$\text{moles CH}_3\text{CHO} = \text{moles CH}_3\text{CHO}_{\text{inicial}} - \text{moles CH}_3\text{CHO}_{\text{reaccionado}} \quad (\text{C18})$$

Sustituyendo (C16) y (C17) en (C18) se llega a:

$$\frac{\text{moles CH}_3\text{CHO}}{\text{g. de muestra}} = \frac{\text{Acidez}}{\% \text{ de Conversión} \times 561} - \frac{\text{Acidez}}{56100} \quad (\text{C19})$$

La cual se puede arreglar para dar:

$$\boxed{\frac{\text{moles de acetaldehído}}{\text{g}} = \frac{\text{Acidez}}{561} \times \rho \times \left[\frac{1}{\% \text{ de Conversión}} - \frac{1}{100} \right]} \quad (\text{C20})$$

donde ρ es la densidad de las muestras del reactor dada en gramos/litro. Esta densidad es considerada constante, ya que se trabajó con soluciones diluidas y prácticamente se tiene la densidad del solvente (como se observa en algunas determinaciones de densidades, hechas a soluciones antes y después de la reacción, cuando se trabajó a una concentración inicial de acetaldehído 2M):

$$\rho_{\text{solución inicial}} = 890 \text{ g / lt}$$

$$\rho_{\text{solvente}} = 900 \text{ g / lt}$$

$$\rho_{\text{solución final}} = 920 \text{ g / lt}$$

Para obtener la concentración molar del ácido peracético primeramente dividimos la ec. (B1) entre el peso molecular del ácido peracético llegando a:

$$\frac{\% \text{ de Peracético}}{76} = \frac{\text{moles de peracético}}{\text{g. de muestra}} \times 100 \quad (\text{C21})$$

Al sustituir ρ en esta ecuación y reorganizar se tiene:

$$\boxed{\frac{\text{moles de peracético}}{\text{lt}} = \frac{\% \text{ de Peracético}}{7600} \times \rho} \quad (\text{C22})$$

Finalmente, por balance de materia se llega a:

$$\boxed{\frac{\text{moles de acético}}{\text{lt}} = \frac{\text{moles AcH}_{\text{inicial}}}{\text{lt}} - \frac{\text{moles AcH}}{\text{lt}} - \frac{\text{moles AcOOH}}{\text{lt}}} \quad (\text{C23})$$

donde:

AcH = acetaldehído

AcOOH = ácido peracético

En esta última ecuación, las moles de acetaldehído y peracético se obtienen de las ecs. (C20) y (C22) respectivamente, mientras que las moles de acetaldehído inicial se conocen de la cantidad de materia cargada al reactor.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) J. McMurry, "Química Orgánica", 3ª, Iberoamérica, México, 1993, p. 152-154.
- (2) J. M. Smith, "Ingeniería de la Cinética Química", 3ª, CECOSA, México, 1986, (a) p.26-27, (b) p.64, (c) p.67-68, (d) p.69-70, (e) p.84 y (f) p.359-361.
- (3) K. J. Laidler, *J. Chem. Ed.* 65, 250 (1988).
- (4) Ullmann's, "Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5th ed, Advisory Board Rep. Fed. of Ger. 1991, (a) p. 32, Vol. A1 y (b) p. 206-210, Vol. A19.
- (5) M. C. Kuo and T. C. Chou, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26, 277 (1987).
- (6) Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., Vol. 9, Wiley Interscience, USA 1978, p. 251-255.
- (7) F. Basolo and R. G. Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reaction", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1958.
- (8) M. Berthelot and L. P. St. Gilles, *Ann. Phys.* 63, 385 (1862).
- (9) L. A. Carmichael, Report 68 by the Process Economics Program, Stanford Research Institute, 1971.
- (10) S. Takaoka, Report 68-A1 by the Process Economics Program, Stanford Research Institute, 1976.
- (11) *Hydrocarbon Processing*, 54, 168 (1975).
- (12) B. Phillips, F. C. Frostick, Jr., and P. S. Starcher, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 5982 (1957).
- (13) P. S. Starcher, B. Phillips and F. C. Frostick Jr., *J. Org. Chem.* 26, 3568 (1961)
- (14) H. L. Backstrom and H. A. Beatty, *J. Phys. Chem.* 35, 2530 (1931)
- (15) T. C. Chou and F. S. Lin, *Can. J. Chem.* 61, 1295 (1983).
- (16) E. H. Bawn and J. B. Williamson, *Trans. Faraday Soc.* 47, 721 (1951).
- (17) A. Sadana, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 18, 50 (1979).
- (18) M. P. Ramage and R. E. Eckert, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 12, 248 (1973).
- (19) C. F. Hendriks, H. C. A. van Beek and P. M. Heertjes, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 16, 270 (1977).
- (20) C. F. Hendriks, H. C. A. van Beek and P.M. Heertjes, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 18, 38 (1979).
- (21) T. C. Chou and C. C. Lee, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 24, 32 (1985).
- (22) D. G. Santini, *Chem. Eng. Progr.* 57, 61 (1961).
- (23) N. M. Emanuel, E. T. Denisov and Z. K. Maizus; "Liquid Phase Oxidation of Hydrocarbons". Translated from Russian by B. J. Hazzard, Plenum Press, New York 1967, (a) p.1, (b) p.9-12, (c) p.12-14, (d) p.14-15, (e) p.19-20, (f) p.23-24, (g) p.71-72, (h) p.165-166, (i) p.179-182 y (j) p.191.
- (24) S. S. Lande and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 5196 (1968).
- (25) C. F. Hendriks, H. C. A. van Beek and P.M. Heertjes, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 18, 43 (1979).

- (26) R. C. Reid, J. M. Prausnitz and B. E. Poling, "The properties of gases & liquids", 4th, McGrawHill, Singapore, 1988, p. 332-334
- (27) R. H. Perry and C. H. Chilton, "Chemical Engineers Handbook", 5th, McGrawHill, USA, 1973, p. 2-3 (section 14).
- (28) G. H. Schenk, R. B. Hahn y A. V. Hartkopf, "Química Analítica Cuantitativa", 1^{ra}, CECSA, México, 1984, p. 276-278, 283.
- (29) J. S. Fritz y G. H. Schenk, "Química Analítica Cuantitativa", 3^{ra}, Limusa, México, 1979, p. 333.
- (30) C. W. Keenan y J. H. Wood, "Química General Universitaria", 2^{da}, CECSA, México, 1978, (a) p.260-261, (b) p.359-361 y (c) p.633.
- (31) N. A. Clinton, R. A. Kenley and T. G. Traylor. *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3746 (1975).
- (32) C. Walling. *J. Am. Chem. Soc.* 91, 7590 (1969)
- (33) P. J. Chenier, "Survey of Industrial Chemistry", 2^{da}, VCH Publishers, USA, 1992, p. 171.
- (34) Betancourt Mar Juvencio 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", Centro de Graduados del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Cd. Madero Tamps., México, 1994, p. 27.
- (35) "The Merck Index", 11th, Merck & Co. Inc., USA, 1989, p. 1134.
- (36) J. J. Berzelius, *Jahreshes. Chem.* 15, 237 (1836).
- (37) Cruz Gómez M. Javier, Betancourt Mar Juvencio A. and Ramírez de Arellano Aburto Nicolás, Paper to be published by the *Latin American Applied Research (Re: 95.007RG)*.