

16
24.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

Facultad de Química



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

**"TÉCNICAS DE PURIFICACIÓN DEL ÁCIDO BENZOICO
UTILIZADO EN LA PRODUCCIÓN DE
PLASTIFICANTES".**



T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA
P R E S E N T A :
ANA RAMONA / BÁRCENA ROMERO

MEXICO, D. F.

1997

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO.

Presidente.	Prof. CRUZ MORALES MAURO.
Vocal.	Prof. CALDERÓN PARDO JOSÉ SERAFÍN.
Secretario.	Prof. CRUZ GÓMEZ M. JAVIER.
1er. Suplente.	Prof. MARAMBIO DENETT EDUARDO.
2do. Suplente.	Prof. GAVILÁN GARCÍA IRMA CRUZ.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA.

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

Asesor



Dr. M. Javier Cruz Gómez.

Supervisor Técnico.



M. en C. Néstor Noé López Castillo.

Sustentante



Ana Ramona Barcena Romero.

AGRADECIMIENTOS.

A DIOS.

Por que gracias a su amor infinito tengo vida, salud y capacidad.

A MIS PADRES: Valente y Ramona.

Por haberme brindado su amor y su apoyo incondicional; además de enseñarme que el trabajo, la responsabilidad y la dedicación son el camino a seguir para alcanzar las metas en la vida.

A MIS HERMANOS: Valente, Sofía, Rafael y Liliana.

Por estar siempre conmigo y darme su cariño.

A MIS ABUELOS: Josefina y Moises Gozaín.

Personas maravillosas quienes me han brindado sus consejos y su experiencia.

A JORGE

Por su apoyo, confianza y amor; y porque juntos hemos compartido experiencias que nos han ayudado a crecer y vencer las dificultades que se encuentran en el camino.

Al Dr. M. Javier Cruz Gómez.

Por su confianza y ayuda en la realización de éste trabajo.

A MIS COMPAÑEROS DE LABORATORIO: Néstor, Norma, Felipe, Claudia, Adrián, Aldo, Martha, Miguel, Misael.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Química y a los profesores quienes generosamente compartieron con nosotros sus conocimientos.

DEDICATORIAS.

A MIS PADRES: Valente y Ramona.

A MIS HERMANOS: Valente, Sofia, Rafael y Liliana.

A MI ABUELA: Josefina Gozain.

A Jorge.

A MI TIA: Donají Romero.

A MIS AMIGOS: Sandra, Norma, Carmen, Olivia, Manuel, Miguel.

ÍNDICE

LISTA DE GRÁFICAS.

LISTA DE TABLAS.

LISTA DE FIGURAS.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN. 1

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO.	4
2.1. Historia.	4
2.2. Oxidación de tolueno con aire.	5
2.2.1. Estudios cinéticos de la reacción de oxidación de tolueno con aire.	6
2.3. Producción de ácido benzoico.	8
2.3.1. Procesos Industriales.	9
2.3.2. Proceso de la Snia Viscosa.	11
2.4. Especificaciones, almacenaje y transportación del ácido benzoico.	13
2.5. Derivados del ácido benzoico.	15
2.6. Usos del ácido benzoico.	16
2.7. Demanda en México y aspectos económicos del ácido benzoico.	19
2.8. Técnicas de purificación.	22
2.8.1. Cristalización.	22

2.8.1.1. Solubilidad.	23
2.8.1.2. Rendimiento de un proceso de cristalización.	24
2.8.1.3. Formación del cristal.	25
2.8.1.4. Geometría del crecimiento del cristal.	25
2.8.1.5. Pureza del producto.	26
2.8.1.6. Elección del disolvente.	27
2.8.1.7. Equipos para cristalización.	28
2.8.1.8. Información requerida para especificar un cristalizador.	29
2.8.1.9. Costos del cristalizador.	31
2.8.2. Sublimación.	31
2.8.2.1. Mecanismos y teoría de los procesos de sublimación.	33
2.8.2.2. Limitaciones termodinámicas para los procesos de sublimación.	35
2.8.2.3. Factores limitantes de la velocidad para los procesos de sublimación.	35
2.8.2.4. Equipos de sublimación.	37
2.8.3. Centrifugación.	37
2.8.3.1. Filtros centrifugos.	39
2.8.3.2. Filtros centrifugos "de empuje".	40
2.8.3.3. Teoría de la filtración centrifuga.	43
2.8.3.4. Costos.	43
2.9. Plastificantes.	44
2.9.1. Síntesis del dibenzoato de dielilenglicol.	45
2.9.2. Pruebas de calidad del plastificante.	46

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS.	48
3.1. Curvas de solubilidad.	50
3.1.1. Técnica utilizada en las pruebas de solubilidad.	50
3.1.2. Resultados de las pruebas de solubilidad.	51
3.2. Cristalización.	52
3.2.1. Técnica de cristalización.	53
3.2.1.1. Preparación de la solución.	53
3.2.1.2. Decoloración del ácido benzoico.	54
3.2.1.3. Filtración de la solución caliente.	55
3.2.1.4. Enfriamiento de las aguas madres.	55
3.2.1.5. Separación de los cristales.	56
3.2.1.6. Secado de los cristales de ácido benzoico.	58
3.2.2. Resultados de las cristalizaciones.	58
3.2.3. Análisis de resultados de las cristalizaciones.	60
3.3. Destilación.	61
3.3.1. Técnica de destilación.	61
3.3.2. Resultados de las destilaciones.	63
3.3.3. Análisis de resultados de las destilaciones.	64
3.4. Sublimación.	65
3.4.1. Técnica de sublimación.	65
3.4.2. Resultados de las sublimaciones.	67

3.4.3. Análisis de resultados de las sublimaciones.	68
3.5. Producción del plastificante "dibenzoato de dietilenglicol".	69
3.5.1. Técnica utilizada en la producción del plastificante "dibenzoato de dietilenglicol".	69
3.5.2. Resultados de las pruebas de calidad realizadas a los plastificantes.	71
3.5.3. Análisis de resultados de las pruebas de calidad realizadas a los plastificantes.	72
3.6. Diagramas de flujo de procesos de purificación.	73

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES.	76
----------------------	-----------

ÁPEDICES:

ÁPENDICE "A": Propiedades físicas, químicas y toxicidad del ácido benzoico.	81
ÁPENDICE "B": Técnica de Número de Ácido.	88
ÁPENDICE "C": Análisis Cromatográfico.	91

BIBLIOGRAFÍA.	106
----------------------	------------

LISTA DE GRÁFICAS.

Gráfica 2.1. Demanda de Ácido Benzoico en México.	20
Gráfica 2.2. Valor de la producción de Ácido Benzoico en México.	20
Gráfica 3.1. Solubilidad del Ácido Benzoico en 100 g de agua.	51
Gráfica 3.2. Solubilidad del Ácido Benzoico en 100 g de tolueno.	52

LISTA DE TABLAS.

Tabla 2.1. Productores de Ácido Benzoico en Estados Unidos.	10
Tabla 2.2. Instalaciones Comerciales de Snia Viscosa.	10
Tabla 2.3. Especificaciones del Ácido Benzoico.	13
Tabla 2.4. Demanda del Ácido Benzoico en México.	19
Tabla 3.1. Solubilidad del Ácido Benzoico en 100g de disolvente.	51
Tabla 3.2. Resultados de las cristalizaciones con agua como disolvente.	59
Tabla 3.3. Resultados de las cristalizaciones con tolueno como disolvente.	59
Tabla 3.4. Resultados de las cristalizaciones con carbón activado y agua como disolvente.	60
Tabla 3.5. Resultados de las destilaciones.	63
Tabla 3.6. Resultados de las sublimaciones.	67
Tabla 3.7 Resultados de las pruebas de calidad realizadas al plastificante.	71

LISTA DE FIGURAS.

Figura 2.1. Proceso Snia Viscosa.	11
Figura 2.2. Diagrama esquemático generalizado para la sublimación simple.	34
Figura 2.3. Filtro centrifugo de fondo sólido y cojinete de bancada.	39
Figura 2.4. Centrifuga de empuje (rotor y caja) de etapa simple con pantalla cónica de empuje.	41
Figura 2.5. Centrifuga de empuje (rotor y caja) de etapas múltiples.	42
Figura 3.1. Equipo de destilación.	62
Figura 3.2. Equipo de sublimación.	66
Figura 3.3. Proceso de purificación de ácido benzoico utilizando cristalización.	74
Figura 3.4. Proceso de purificación de ácido benzoico utilizando cristalización y sublimación	75

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN.

Por lo general, muchos polímeros de uso comercial contienen aditivos. Estos aditivos son adicionados con la finalidad de modificar las propiedades y características del polímero, para mejorar su procesabilidad o su apariencia. Existen aditivos cuyo propósito es el de darle color u olor al material simplemente por razones estéticas, pero son los plastificantes los que se adicionan para cambiar sus propiedades mecánicas, en la actualidad la industria de los aditivos es ya muy grande e importante.

Los plastificantes incrementan la flexibilidad, reducen la viscosidad del material al fundirse facilitando el moldeo o la extrusión. Cerca de un 80% del consumo de los plastificantes se utiliza dentro de un polímero muy común, el poli-(cloruro de vinilo) (PCV), éste es un material muy duro y rígido, que con la adición de un plastificante tiene un amplio rango de aplicaciones. El plastificante llega a comprender en muchos casos el 50% de la formulación del material final.

Esto hace que los plastificantes, como el dibenzoato de dietileno y propilenglicol, presenten en la actualidad una gran demanda en México, estos son producidos a partir del ácido benzoico y dietileno o dipropilenglicol; pero existe el problema de que en México se cuenta solamente con una planta productora de ácido benzoico el cual es de baja calidad y de alto precio, también se ha utilizado en la

producción de plastificantes el benzoato de metilo, sustancia que se obtiene como subproducto de las plantas de tereftalato de dimetilo, esto da como resultado una baja calidad en el producto debido a las impurezas propias del subproducto en cuestión, por lo que el productor de dichos plastificantes se ve en la necesidad de importar ácido benzoico de alta pureza y por supuesto a un alto precio, lo que ha llevado a un aumento considerable en las importaciones de este producto en los últimos años.

Debido al uso tan significativo del ácido benzoico y por la importancia que tiene el desarrollar y usar una tecnología mexicana para reducir las importaciones y aumentar así las ganancias de las industrias productoras de estos aditivos, surge la idea del desarrollo de un proceso de producción y de purificación del ácido benzoico obtenido por la oxidación directa de tolueno con aire.

En este trabajo se determinan las técnicas de purificación del ácido benzoico producido por la oxidación directa del tolueno para obtener un producto de alta calidad, útil para la producción de plastificantes, y a un menor costo; dentro de las técnicas que se experimentaron se encuentran la cristalización utilizando como disolventes tolueno y agua; cristalización con carbón activado y agua, la destilación a vacío y sublimación simple.

En el capítulo dos de este trabajo se realiza una revisión bibliográfica de los procesos de purificación que se llevarán a cabo en la parte experimental, los

resultados y análisis de la aplicación de las técnicas de purificación antes mencionadas se describen en el capítulo tres.

Para los experimentos de destilación se diseñó y construyó un equipo de vidrio especial para destilaciones a vacío y a alta temperatura, este mismo equipo se modificó para ser utilizado en las sublimaciones.

El ácido benzoico purificado se analizó en un cromatógrafo de gases con detector de infrarrojo, posteriormente se realizó una evaluación comparativa de los resultados obtenidos al emplear las diferentes técnicas, con el fin de proponer diagramas de procesos de purificación.

Finalmente se produjo el dibenzoato de dietilenglicol utilizando las diferentes cargas de ácido benzoico purificado, la técnica de producción de éste plastificante se encuentra bajo secreto industrial propiedad de Resinas y Materiales, S.A. de C. V., por lo que solamente se dará información general de ésta. Posteriormente se realizaron las pruebas de calidad al plastificante, con el fin de probar que el ácido benzoico purificado es de gran pureza y útil para la producción de plastificantes. Por lo antes mencionado se obtiene un producto de alta calidad capaz de competir a nivel internacional y que puede ser también exportado.

En el capítulo cuatro se presentan las conclusiones a las que se llegaron utilizando las técnicas de purificación elegidas y los beneficios que presentan los procesos de purificación propuestos comparándolos con los actuales.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. HISTORIA.

El ácido benzoico ó ácido bencencarboxílico, C_6H_5COOH (abreviado BzOH), cuyo peso molecular es 122.05, cristaliza en hojuelas o agujas monoclinicas blancas y lustrosas. Se obtuvo primero del benjui, exudación resinosa provocada por incisiones en la corteza del *Styrax benzoin*, árbol de la familia de las lauráceas. Blaise de Vigenère, médico francés y yatroquímico, que no siendo el primero en mencionar el ácido, si lo fue en describirlo en lenguaje moderno (1618). Wöhler y Liebig (1832) y Mitscherlich (1834) determinaron su estructura. El ácido benzoico no se convirtió en un importante artículo de comercio sino hasta la segunda mitad del siglo XIX.

El interés por el ácido benzoico y sus sales como agentes medicinales, condujo a investigar las materias primas con las cuales se pudiera preparar. Una de esas materias primas fue el ácido hipúrico, $C_6H_5-CONHCH_2COOH$, que se obtenía de la orina de los caballos y las vacas. A partir de 1870 las materias primas procedentes del alquitrán de la hulla (como el ácido ftálico, $o-C_6H_4(COOH)_2$) reemplazaron el producto animal. La preparación del ácido benzoico por hidrólisis del fenitriclorometano, $C_6H_5CCl_3$, fue descrita en 1866. Otros procedimientos empleados en la segunda mitad del siglo XIX fueron la cloración del tolueno para

convertirlo en cloruro de bencilo ($C_6H_5CH_2Cl$), que oxidado con ácido nítrico da ácido benzoico), y la oxidación directa del tolueno con dióxido de manganeso y otros compuestos de manganeso. Hacia fines del siglo XIX se realizó la hidrólisis del benzonitrilo, C_6H_5CN , obtenido del alquitrán de la hulla. También por oxidación del cloruro de bencilo con hipoclorito se podía obtener ácido benzoico.

El ácido benzoico se usa en medicamentos y como conservador de alimentos; sus ésteres se usan en la industria de los perfumes.

2.2. OXIDACIÓN DE TOLUENO CON AIRE.

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

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

2.2.1. ESTUDIOS CINÉTICOS DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE TOLUENO CON AIRE.

En los estudios realizados⁶ para conocer la cinética de la reacción, el tolueno se oxidó con oxígeno a presión atmosférica y a 90°C, utilizando diacetato de cobalto en ácido acético manteniendo la concentración de agua constante. Las pruebas se realizaron utilizando la sal de cobalto (II) y se compararon los resultados a las pruebas en las que se utilizó sal de cobalto (III) (preparada por oxidación de la sal de cobalto (II)), siendo ésta con la que se obtuvieron los mejores resultados. El período de inducción resultó menor con la sal de cobalto (III); después del período de inducción y manteniéndose las concentraciones de acetato de cobalto y de oxígeno constantes se observó que la rapidez es proporcional a la concentración de tolueno.

La adición de tolueno a la solución de acetato de Co(III) en ácido acético da por resultado la formación inicial de acetato de bencilo y acetato de Co(II) como productos principales, alcohol bencilico y 1,2-difeniletano como subproductos (1-5%). Una vez logrado el 2-10% de conversión se alcanza el estado estacionario y las relaciones de concentración del Co(II), Co(III), tolueno y benzaldehido son constantes. En el estado estacionario, se forma el ácido benzoico como producto principal, además se forman pequeñas cantidades de alcohol bencilico (0.01-0.4%), acetato de bencilo (0.1-0.3%), benzoato de bencilo (0.05%) y 1,2-difeniletano (0.1-0.2%). El estado estacionario se mantiene hasta que se ha convertido más del 95% del tolueno. En la etapa final de la reacción, la oxidación del solvente (ácido acético)

con Co(III) llega a competir con la de tolueno y benzaldehído, provocando una disminución en la concentración del Co(III). *El inicio de la reacción por el ión Co(III) es muy rápido, de modo que el orden de reacción encontrado es de uno.*

Al estudiarse el efecto que tiene el porcentaje de oxígeno sobre la constante de rapidez en una mezcla de oxígeno-nitrógeno teniendo concentraciones constantes de tolueno y acetato de cobalto (III) en ácido acético a una temperatura de 90°C; los resultados mostraron que la rapidez de reacción es independiente de la concentración de oxígeno cuando éste se encuentra en un porcentaje mayor al 41% en peso.

La adición de aldehídos¹ acelera la oxidación y reduce el tiempo de inducción.

A bajas concentraciones de benzaldehído se acorta el periodo de inducción, pero a altas concentraciones aumenta la rapidez y el periodo de inducción desaparece. Por lo que se tiene una relación lineal entre la rapidez de reacción y la concentración del benzaldehído.

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

El agua formada durante la oxidación tiene un marcado efecto sobre la rapidez de absorción de oxígeno y en la reducción del acetato de Co (II). Bajo condiciones anaeróbicas no se observa una influencia del agua sobre la rapidez, pero bajo condiciones aeróbicas existe una gran influencia. Estos experimentos³ se llevaron a cabo a 86°C y 0.6 bar encontrándose que durante el periodo de

calentamiento existe una pequeña formación de producto. Después del 5-15% de conversión, se alcanza el estado estacionario, donde las relaciones de Co^{+3}/Co_{total} y $PhCHO/PhCH_3$ permanecen constantes. La concentración de agua tiene poca influencia sobre éstas relaciones, pero tiene una gran influencia en la rapidez de reacción. La rapidez de formación del ácido benzoico tuvo un máximo en una concentración de agua de 64.55% mol (cuando la concentración de tolueno fue de 26.81% en mol). Si se tiene una alta concentración de agua se inhibe la reacción.

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

2.3. PRODUCCIÓN DE ÁCIDO BENZOICO.

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

- Oxidación de tolueno con ácido nítrico.
- Descarboxilación del ácido ftálico ó del ftalato monosódico en solución acuosa.
- Descarboxilación del anhídrido ftálico ó del ácido ftálico en fase vapor.
- Descarboxilación del anhídrido ftálico en fase líquida, esto es, fundiendo el anhídrido ftálico.
- Oxidación del tolueno con solución de dicromato sódico.
- Oxidación del tolueno con aire.

Además de estos procesos, en el período comprendido entre las dos guerras mundiales se propusieron otros métodos nuevos o modificados para fabricar ácido benzoico, pero que no se realizaron a escala industrial, como lo fueron:

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

Prácticamente en todo el mundo la producción del ácido benzoico actualmente se realiza a partir de la oxidación de tolueno con aire en fase líquida¹⁰.

2.3.1. PROCESOS INDUSTRIALES

A finales de los años 50's y principios de los 60's la compañía Dow Chemical y la Snia Viscosa, que tenían grandes requerimientos de ácido benzoico para la

producción de caprolactama y fenol, construyeron plantas para producir ácido benzoico por oxidación de tolueno en fase líquida.

Los principales productores de ácido benzoico en Estados Unidos junto con su capacidad de producción estimada¹⁰ en 1996 se presentan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. PRODUCTORES DE ÁCIDO BENZOICO EN ESTADOS UNIDOS.

PRODUCTOR	CAPACIDAD (ton/año)
Kalama Chemical, Kalama, Washington	80,000
Chatterton Petrochemical, Delta, B.C., Canadá	65,000
Velsicol Chemical, Chattanooga, Tennesse	32,500

La mayor parte del ácido benzoico producido es consumido por los mismos productores. Kalama y Chatterton transforman la mitad del ácido benzoico en fenol.

Una gran parte del ácido benzoico de Velsicol es utilizado en la producción de los ésteres de dibenzoatos de dietilenglicol y dipropilenglicol.

Las instalaciones que ha realizado la Snia Viscosa⁹ se muestran en la tabla 2.2 junto con la capacidad de producción en 1977.

Tabla 2.2. INSTALACIONES COMERCIALES DE SNIA VISCOSA

LUGAR	CAPACIDAD (ton/año)
Torviscosa (SNIA), Italia	22,000
Manfredonia (Societa Chimica Dauna), Italia	100,000
Circik (Techmashimport), (antigua URSS)	100,000

2.3.2. PROCESO DE LA SNIA VISCOSA.

Este proceso para la obtención del ácido benzoico es a partir de tolueno (grado nitración) y de aire en presencia de un catalizador de cobalto. La reacción se lleva a cabo mediante una catálisis homogénea en fase líquida.

El proceso de producción de ácido benzoico desarrollado por SNIA VISCOSA⁹ se muestra en la figura 2.1.

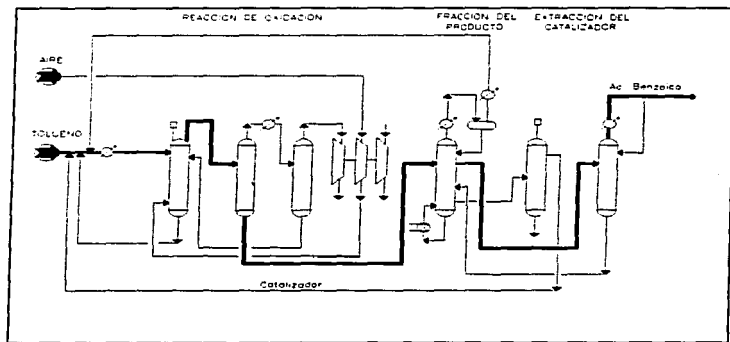


Fig. 2.1. Proceso Snia Viscosa.

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

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

De la torre atmosférica sale una corriente de vapor la cual es rectificada en una columna pequeña donde se obtiene por domos ácido benzoico puro; los fondos de esta columna son regresados a la torre principal. Los fondos de la torre atmosférica son extraídos para recuperar el catalizador de cobalto y se regresa a la sección de reacción.

Los gases venteados de los reactores se enfrían con agua y amoníaco de refrigeración lo que permite recuperar la mayor cantidad de tolueno antes de expandirlo en una turbina de gas y recuperar energía en un compresor de aire. Un lecho de adsorción de carbón activado recupera entonces todo el tolueno remanente. La corriente de alimentación requiere de 830 Kg de tolueno y 0.02 Kg de acetato de cobalto tetrahidratado (el mol contiene 21% en peso de Co) por tonelada de ácido benzoico. Para el desarrollo de un proceso como éste debe existir un mercado demandante del producto, el cual justifica el estudio y aplicación de la tecnología, para así lograr una producción a gran escala.

2.4. ESPECIFICACIONES, ALMACENAJE Y TRANSPORTACIÓN DEL ÁCIDO BENZOICO.

El ácido benzoico se vende en grado industrial, grado técnico y grado fundición, para la *United States Pharmacopeia*, la *Food Chemicals Codex* y la *British Pharmacopeia*. Las especificaciones típicas^{11,25} se encuentran en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Especificaciones del Ácido Benzoico.

PROPIEDAD	INDUSTRIAL	TÉCNICO	USP/FCC*
Apariencia	escamas ligeramente amarilla	escamas blancas	-
Olor	característico	característico	-
Compuestos clorados	ninguno	ninguno	-
Ensayo ^b	97.5min	99, min	99.5-100
Rango de congelación ^c	-	-	121-123
Residuo de ignición, % max	-	-	0.05
Arsénico (como As), ppm max	-	-	3
Metales pesados (como Pb), ppm max	-	-	10
Agua, % max	-	-	0.7
Sustancias fácilmente carbonizables	-	-	pasa prueba
Sustancias fácilmente oxidables	-	-	pasa prueba

* Las especificaciones para la USP y la FCC son idénticas

^b Base anhidra.

^c Para la Food Chemicals Codex, punto de solidificación.

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

El ácido benzoico¹¹ industrial y técnico se vende en forma sólida (escamas o chips) o fundido. El grado USP/FCC se vende en forma sólida, como cristales o en polvo. El ácido grado industrial o técnico en forma sólida es empacado en bolsas de 50 lb (23Kg) y 25 Kg, supersacos de 100 lb (45.5 Kg) a 1000 Kg de producto. El grado USP/FCC es empacado en cilindros de fibra que contienen 100 lb (45.5 Kg) 50 Kg o 200 lb (91 Kg) bien sellados y su transporte es en camiones comunes.

El ácido benzoico fundido (grado industrial o técnico) se transporta en carros tanque de acero inoxidable 316 de 76 m³ (20000 galones) o en camiones tanque de acero inoxidable 316 de 19 m³ (5000 galones).

2.5. DERIVADOS DEL ÁCIDO BENZOICO.

Dentro de los derivados del ácido benzoico^{11, 12} se pueden mencionar los siguientes:

-Sales del ácido benzoico: como son benzoato de sodio, benzoato de potasio, benzoato de aluminio, benzoato de amonio.

-Ésteres del ácido benzoico: como benzoato de metilo, benzoato de etilo, benzoato de butilo, benzoato de vinilo, dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, benzoato de fenilo, benzoato de bencilo.

-Anhídrido benzoico.

-Cloruro de benzoilo.

-Benzonitrilo.

-Benzamida.

-Alquil análogos: ácido 2-metilbenzoico, ácido 3-metilbenzoico, ácido 4-metilbenzoico, ácido 4-Isopropilbenzoico, ácido 4 n-butyl-benzoico.

-Ácidos clorobenzoicos: ácido 2-clorobenzoico, ácido 3-clorobenzoico, ácido 4-clorobenzoico, ácido 2,4- diclorobenzoico, ácido 2,5- diclorobenzoico.

-Ácidos aminobenzoicos: ácido 2-aminobenzoico, ácido 3-aminobenzoico, ácido 4-aminobenzoico.

-Ácidos Nitrobenzoicos: ácido 2-nitrobenzoico, ácido 3-nitrobenzoico, ácido 4-nitrobenzoico, ácido 3,5-Dinitrobenzoico.

-Ácidos Bencensulfónicos: ácido 2-bencensulfónico, ácido 3-bencensulfónico, ácido 4-bencensulfónico.

-Ácido Hexahidrobenzoico.

2.6. USOS DEL ÁCIDO BENZOICO.

Una gran parte de todo el ácido benzoico^{11, 12} que se fabrica (incluyendo el que se vende en forma de benzoato de sodio) se utiliza como inhibidor en la proliferación de microorganismos; esto es como conservador de alimentos, productos farmacéuticos y cosméticos. En general, el ácido benzoico y el benzoato de sodio son más útiles en la conservación de los productos alimenticios ácidos, con un contenido relativamente alto de humedad, no sometidos durante su preparación a temperaturas elevadas, esta clase de productos comprende los jugos de frutas, los jarabes, las bebidas hechas con frutas, las mermeladas, jaleas y compotas, las salsas y los encurtidos.

El efecto preservativo del ácido benzoico va algo más allá de su acción antiséptica moderada, el ácido benzoico retarda también el deterioro que no se debe a microorganismos, como el enranciamiento y oscurecimiento del color. Inhibe la oxidación de los aceites, ya que impide la formación de microorganismos, y por esa acción preservativa el ácido benzoico y sus sales son útiles como ingredientes de algunos productos industriales como los adhesivos, el látex de caucho y el jabón. Se usa también en el curado del tabaco.

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

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

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

El ácido benzoico se usa también como aditivo en la perforación profunda, donde funciona como un agente tamponante temporal en las formaciones subterráneas. Ya que ésta es una aplicación de recuperación de petróleo secundario, su uso es altamente dependiente del precio del crudo.

En medicina, el empleo interno del ácido benzoico no es de gran importancia, su principal uso medicinal es externo; es usado en dermatología como un

estimulante e irritante antiséptico. Combinado con ácido salicílico, es empleado en el tratamiento de la calvicie y otras enfermedades de la piel.

El gran uso del ácido benzoico¹⁰ es como materia prima para la producción de fenol, caprolactama, dibenzoatos de dietilenglicol y dipropilenglicol, benzoato de sodio y/o potasio.

Los porcentajes de usos para el ácido benzoico son los siguientes: fenol 50%, plastificantes (benzoatos) 25%, benzoatos de sodio y potasio 13%, cloruro de bencilo 5%, resinas alquidásicas, 3%, varios incluyendo benzoato de butilo, benzoato de sucrosa y aplicaciones USP 4%.

2.7. DEMANDA EN MÉXICO Y ASPECTOS ECONÓMICOS DEL ÁCIDO BENZOICO.

En México existe una planta productora de ácido benzoico el cual es de baja calidad y de alto precio; el ácido que se utiliza para la mayoría de los usos es el de importación, también se obtiene como subproducto de plantas productoras de ácido tereftálico. En la tabla 2.4 se muestra la demanda^{7, 8} que ha tenido el ácido benzoico en México.

Tabla 2.4. Demanda del Ácido Benzoico en México.

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

^a Valores preliminares.

N.D. No disponible

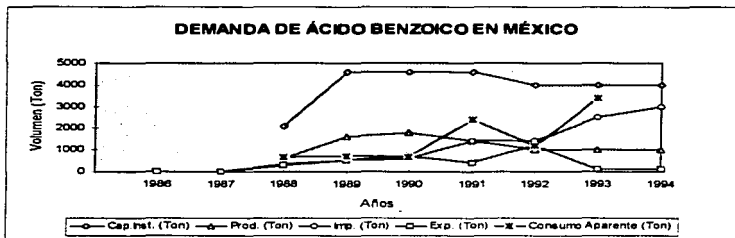
* Capacidad instalada para la producción de petroquímico intermedio.

Estos datos se representan en las gráficas 2.1 y 2.2.

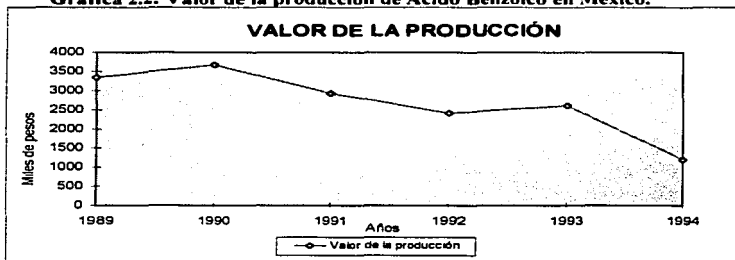
La capacidad instalada se encuentra entre las 4,000-4,600 ton/año. La producción ha resultado baja (menor a las 2,000 ton/año) siendo que el consumo ha

crecido lo que obliga a importar ácido benzoico. A pesar de la baja producción, se exporta ácido benzoico, lo que implica que existe un buen mercado para éste producto.

Gráfica 2.1. Demanda de Ácido Benzoico en México.



Gráfica 2.2. Valor de la producción de Ácido Benzoico en México.



La demanda¹⁰ en Norteamérica (Estados Unidos de Norteamérica y Canadá) en 1995 fue de 104,328 toneladas, en 1996 fué de 106,596 toneladas y se calcula que para el año 2000 la demanda aumente a 124,740 toneladas. (No se incluyen importaciones, las cuales aumentaron de 4,536 toneladas a 9,979 toneladas en 1995).

La demanda de "sales y esteres del ácido benzoico" en 1995 fuerón de 29,030 toneladas y de 18,144 toneladas en 1994.

El crecimiento de producción¹⁰ de ácido benzoico de 1986 a 1995 fue del 5% por año, en un futuro hasta el año 2000 se calcula que será de un 3% por año.

La producción de ácido benzoico para usos diferentes al de fenol ha crecido en un 5% anualmente sobre los últimos 10 años, este crecimiento se ha estimulado por el incremento del uso del plastificantes como lo son el dibenzoato de dietilenglicol y dipropilenglicol utilizados en formulaciones de adhesivos.

Las importaciones de ácido benzoico para preservativos como el benzoato de sodio y potasio son significativas. La alta competitividad en el mercado de plastificantes de benzoatos ha causado un gran consumo en el volumen de ácido benzoico

En un futuro, el mercado del ácido benzoico depende de la expansión de los plastificantes de dibenzoato de dietilenglicol y dipropilenglicol, quedando sus aplicaciones en la comida, medicinas y productos personales en un segundo término.

2.8. TÉCNICAS DE PURIFICACIÓN.

2.8.1. CRISTALIZACIÓN.

Esta técnica se mantiene como el procedimiento más adecuado para la purificación de sustancias sólidas; la purificación por recristalización se basa en el principio de que la mayoría de los sólidos son más solubles en un disolvente cuando esta caliente que cuando esta frío. El sólido que se va a purificar se disuelve en el disolvente caliente, generalmente en ebullición, la mezcla caliente se filtra para eliminar todas la impurezas insolubles, y entonces la solución se deja enfriar para que se produzca la cristalización. Si con una cristalización sencilla no se llega a una sustancia pura, el proceso puede repetirse empleando el mismo disolvente, otro, o mezcla de ellos.

En la cristalización, las moléculas se orientan en una red cristalina lo que lo hace un proceso extremadamente selectivo y delicado. La cristalización de sustancias diferentes en la misma red ocurre solamente en casos aislados. A veces, el sólido deseado puede cristalizarse selectivamente de una solución también saturada con otras impurezas sólidas; esto se consigue sembrando con cuidado dentro de la solución un pequeño cristal del compuesto. En tales casos, las moléculas del compuesto deseado pasan de la solución a la red del cristal, mientras que las aguas madres permanecen saturadas, e incluso sobresaturadas, con respecto a los productos extraños. Por otro lado, un soluto sólido puede cristalizarse por evaporación, en

evaporadores de cristalización, pero en estos casos la evaporación debe ocurrir muy lentamente, evitándose la formación de una costra de sólido impuro en la superficie de evaporación. En la recristalización debe tenerse en cuenta que la evaporación del disolvente debe ser parcial. Con una evaporación total no se conseguirá purificación alguna, sino al contrario, mayor impurificación, puesto que el residuo cristalino además de contener las impurezas que acompañaban originalmente al soluto, contendrá también las posibles impurezas no volátiles del disolvente.

2.8.1.1. SOLUBILIDAD.

La solubilidad es la distribución homogénea de distintas sustancias, en proporciones variables. Para todas las sustancias hay un límite superior de solubilidad que es la concentración de saturación de un soluto para un determinado disolvente.

Las relaciones de equilibrio para los sistemas de cristalización se expresan mediante datos de solubilidad que están graficados en diagramas de fase o curvas de solubilidad. Los datos de solubilidad se dan por lo general como partes en peso de material anhidro por 100 partes en peso de disolvente total. Por lo general, la concentración se traza en una gráfica en función de la temperatura y no tiene forma general o pendiente.

La solubilidad de los compuestos, a menudo, se ve afectada por el pH y/o por la presencia de otras impurezas solubles que por lo general, tienden a reducir la solubilidad de los componentes principales.

2.8.1.2. RENDIMIENTO DE UN PROCESO DE CRISTALIZACIÓN.

En la mayor parte de los casos, el proceso de cristalización es lento y el licor madre final está en contacto con una superficie lo suficientemente grande del cristal para que la concentración del licor madre sea en esencia la de una solución saturada a la temperatura final del proceso. Si está incluida la cristalización por evaporación, se debe determinar el rendimiento final. Si los cristales extraídos de la solución están hidratados, se debe tomar en cuenta el agua de cristalización en los cristales, porque el agua no está disponible para retener al soluto en la solución. En la mayor parte de las plantas, el rendimiento se ve afectado por la eliminación de parte del licor madre, con los cristales separados del proceso. En forma característica, con un producto separado por filtración o centrifugación, el licor madre adherido variará entre 2 y 10% del peso de los cristales. El rendimiento real se puede obtener a partir de cálculos algebraicos o por el método de prueba y error cuando se utilizan los efectos de calor del proceso¹⁷.

2.8.1.3. FORMACIÓN DEL CRISTAL.

Existen dos pasos en la precipitación de los cristales a partir de una solución.

Los cristales deben formarse primero y después crecer. La formación de una nueva fase sólida sobre una partícula inerte en la solución o dentro de la solución en sí, se conoce como nucleación. El incremento de tamaño de este núcleo mediante la adición capa por capa de soluto se llama crecimiento. Tanto la nucleación como el crecimiento de los cristales tienen en la sobresaturación una fuerza impulsora común. A menos que la solución esté sobresaturada, los cristales no se forman ni crecen. La sobresaturación se refiere a la cantidad de soluto presente en la solución, comparándola con la cantidad que podría estar presente si la solución se mantuviera mucho tiempo en contacto con la fase sólida.

2.8.1.4. GEOMETRÍA DEL CRECIMIENTO DEL CRISTAL.

Desde el punto de vista geométrico, un cristal es un sólido limitado por planos. La forma y tamaño de este sólido son funciones de los ángulos interfaciales y de la dimensión lineal de las caras.

Desde el punto de vista industrial, el término "hábito del cristal", se refiere a los tamaños relativos de las caras de un cristal. No se ha descubierto una ley general que controle el hábito del cristal. Sin embargo, el hábito de varios productos tiene gran importancia. Los cristales largos tipo aguja tienden a romperse con facilidad

durante la centrifugación y el secado. Los cristales planos tipo placa son difíciles de lavar durante la filtración o centrifugación y dan por resultado bajas velocidades de filtración. Los cristales complejos o de tipo gemelos tienden a romperse más fácilmente durante el transporte que los cristales gruesos y compactos. Los cristales esféricos tienden a ser considerablemente menos difíciles de manejar en la formación de la torta que los cúbicos u otros con tamaños compactos.

2.8.1.5. PUREZA DEL PRODUCTO.

Si un cristal se produce en la región del diagrama de fase, en la que se precipita la composición de un solo cristal, el cristal mismo, será puro por lo general, siempre y cuando el crecimiento sea con velocidades relativamente bajas y en condiciones constantes. En muchos productos, estas purezas se aproximan a un valor de 99.5% a 99.8%. La diferencia entre este valor y una pureza de 100% es generalmente resultado de pequeñas bolsas de licor madre llamadas oclusiones atrapadas dentro del cristal. Las oclusiones pueden ser resultado de la frotación o rompimiento durante el proceso de crecimiento, o del deslizamiento de los planos dentro de la estructura del cristal, causando por interferencia entre las dislocaciones tipo tornillo y el resto de las caras de cristal. Para incrementar la pureza del cristal más allá del punto en que por lo general se esperan estas oclusiones (aproximadamente 0.1 a 0.5% en volumen) es necesario reducir las impurezas en el mismo licor madre, hasta un nivel aceptable para que el licor madre contenido en

estas oclusiones no contengan suficientes impurezas para causar la formación de un producto impuro. Por lo general, es necesario recrystalizar el material de una solución que es relativamente pura para superar este tipo de problema de pureza.

Además de las impurezas dentro de la estructura misma del cristal, existe por lo general una película de licor madre adherida a la superficie del cristal, que queda después de la separación en una centrifuga o un filtro. Una centrifuga puede dejar aproximadamente de 2 a 10% del peso de los cristales, como licor madre adherido a la superficie. Esto varía considerablemente con el tamaño y forma o el hábito de los cristales. Los cristales grandes y uniformes precipitados de licores madre de baja viscosidad retienen el mínimo de licor madre, en tanto que los cristales pequeños o no uniformes precipitados de soluciones viscosas retienen una proporción considerablemente mayor. Al precipitar materiales a partir de soluciones que contienen cantidades apreciables de impurezas, lavar los cristales en la centrifuga o el filtro con disolvente fresco o solución de alimentación. También se pueden reprecipitar los cristales en disolvente fresco y recentrifugar el producto, en un esfuerzo por lograr un tiempo de residencia más largo durante la operación de lavado y mejorar el mezclado de los licores de lavado con los cristales.

2.8.1.6. ELECCIÓN DEL DISOLVENTE.

La mejor forma de encontrar un disolvente adecuado¹⁴ para la recrystalización es haciendo pruebas experimentales con diferentes disolventes o par de ellos.

Los compuestos en cuyas moléculas existen grupos funcionales tales como alcohol (OH), aldehído (-CHO), cetona (R-CO-R), ácido carboxílico (-COOH) y amida (-CONH₂), que pueden formar puentes de hidrógeno con agua, son solubles en este disolvente, a menos que la relación del número total de átomos de carbono con respecto al de tales grupos funcionales en la molécula sea superior a 4 ó 5.

Entonces la solubilidad decrece rápidamente.

Un disolvente para una recristalización ideal debe poseer un coeficiente de temperatura¹⁵ elevado para la sustancia que se va a purificar, esto es, debe disolver una gran cantidad de la misma a su temperatura de ebullición y sólo una pequeña cantidad a la temperatura ambiente o ligeramente por debajo de ella. Debe poseer también un coeficiente de temperatura bajo para las impurezas y, además al enfriarse debe suministrar rápidamente cristales bien formados del compuesto que se purifica, de los cuales deben ser fácilmente separable. No debe reaccionar con el soluto, y su utilización no debe ser peligrosa (flamable). Desde luego, debe ser barato. Si un compuesto recristaliza en agua, se elegirá ésta preferentemente a cualquier otro disolvente.

2.8.1.7. EQUIPOS PARA CRISTALIZACIÓN.

El hecho de que se dé a un recipiente el nombre de evaporador o cristalizador depende primordialmente de los criterios utilizados para determinar su tamaño. En un evaporador del tipo de exclusión de sales o evaporador de cristalización, la

clasificación por tamaños se hace sobre la base de la liberación de vapor. En un cristalizador, la clasificación por tamaños se realiza normalmente sobre la base del volumen necesario para la cristalización o de las características que se requieren para obtener tamaños apropiados de productos. Sin embargo en su aspecto exterior, los recipientes pueden ser idénticos.

El equipo para cristalización puede ser clasificado de acuerdo al medio de suspensión del producto en crecimiento.

- Cristalizadores de suspensión mezclada y de retiro de productos combinados.
- Cristalizadores de suspensión mezclada y retiro de productos.
- Cristalizador de suspensión clasificada.
- Cristalizador de superficie raspada.
- Cristalización en tanques:
 - *Cristalizador de tanque estático.
 - *Cristalizador de tanque agitado.

2.8.1.8. INFORMACIÓN REQUERIDA PARA ESPECIFICAR UN CRISTALIZADOR.

Debe disponerse de la siguiente información relacionada con el producto^{16, 20}:

- Conocer si la materia prima producida es un hidrato o material anhidro.
- Curva de solubilidad del compuesto en agua y otros disolventes.
- Curva de supersaturación.
- Velocidad de cristalización.

- Saber si en la solución se encuentran compuestos que coprecipitan con el producto a cristalizar.
- Calor de cristalización del producto cristalino.
- Tendencia a formar espuma.
- Tendencia del material a crecer sobre las paredes del cristizador.
- Materiales de construcción que se pueden utilizar en contacto con la solución a diferentes temperaturas.
- Configuración del equipo experimental.
- Conocer si existen instalaciones disponibles en la ubicación del cristizador y cuáles son los costos asociados con el empleo de estas instalaciones.
- Tamaño y forma del producto para cubrir estos requerimientos.
- Saber como pueden separarse el material cristalino del licor madre y secarse.
- Requerimientos de temperatura o lavado que deben cubrirse.
- Manejo de los sólidos o mezcla de sólidos y conocer que se requiere para su almacenamiento sin que se rompan o formen tortas.
- Otra consideración básica es si la cristalización se lleva a cabo mejor en una forma intermitente o continua.
- Destrucción de finos.
- Presión, temperatura y concentración de operación.
- Efecto de la distribución del tamaño de partículas.

-Problemas experimentales de la operación unitaria (taponamiento, descongelamiento, etc).

-Datos de la fragilidad de los cristales.

2.8.1.9. COSTOS DEL CRISTALIZADOR.

Puesto que los cristalizadores pueden tener gran variedad de accesorios, muchas capacidades, materiales de construcción y diseños, es muy difícil presentar un cuadro preciso de los costos para cualquiera de ellos, con excepción de algunos tipos específicos de equipos que cristalizan compuestos específicos.

Los costos de instalación incluyen el costo del equipo y los accesorios, los cimientos y los apoyos de acero, la tubería de la planta y del proceso, las bombas, los interruptores eléctricos, la instrumentación y la mano de obra, pero excluyen el costo del edificio.

La mayor parte de los equipos de cristalización se diseñan sobre pedido, una estimación realista de los costos de instalación requiere también información sobre las tasas de mano de obra locales, factores específicos del sitio y otros casos específicos.

2.8.2. SUBLIMACIÓN.

La sublimación es la vaporización de una sustancia a partir de la fase sólida, sin que se forme una fase líquida intermedia. La desublimación es la condensación directa de vapor a sólido. Un proceso de sublimación, o simplemente, sublimación

significa un procedimiento mediante el cual una sustancia sufre una transición de estados antes descrita o una combinación de ellos¹⁷.

La sublimación se utiliza para materiales que no se pueden purificar con facilidad mediante las operaciones unitarias mejor conocidas. La sublimación se ha utilizado frecuentemente para separar un componente volátil de otros esencialmente no volátiles, como por ejemplo, separar el azufre de sus impurezas o para purificar el ácido benzoico.

La sublimación se debe tomar en cuenta cuando:

- 1) El material sea inestable o sensible a la temperatura o a la oxidación.
- 2) Sea conveniente producir un artículo sólido directamente a partir del vapor; sea, para ciertos tipos y tamaños de cristales o determinado aspecto del producto.
- 3) El producto que se debe recuperar no es volátil y sí sensible al calor, además de que se debe separar de un material volátil, por ejemplo, en la desecación por congelación.
- 4) El material que se tiene que recuperar tiene un punto elevado de fusión y, si se procesa a temperaturas altas, presenta problemas como los de corrosión del equipo, o descomposición del material.
- 5) El material volátil se mezcla con un porcentaje elevado de materiales no volátiles.
- 6) Se debe separar una mezcla de materiales volátiles.

2.8.2.1. MECANISMOS Y TEORÍA DE LOS PROCESOS DE SUBLIMACIÓN.

Para que se lleve a cabo la vaporización, la presión de vapor de los componentes que se subliman tiene que ser mayor que sus presiones parciales en fase de gas en contacto con el sólido. Relativamente pocas sustancias tienen presiones de vapor suficientemente altas para poder sublimarse en condiciones atmosféricas. Por lo tanto, la sublimación se debe realizar mediante el calentamiento del sólido o el control del ambiente gaseoso en contacto con el sólido o ambas cosas a la vez. El ambiente se puede controlar ya sea mediante operaciones al vacío, en cuyo caso la presión total desciende y la fase gaseosa contiene principalmente los componentes de sublimación o mediante un diluyente gaseoso no reactivo para reducir las presiones parciales de los componentes que se subliman. La primera de esas operaciones se denomina sublimación al vacío; la otra se conoce como sublimación por acarreo o arrastre. La sublimación al vacío es inherentemente una operación por lotes, mientras que la de arrastre se puede realizar como proceso continuo¹⁷.

En la figura 2.2. se presenta un diagrama esquemático generalizado de los procesos de sublimación simple. Para la sublimación al vacío se omitirán, las líneas de arrastre y de enfriamiento de gas, así como también las corrientes de reciclaje que se muestran. La sublimación por arrastre puede funcionar con reciclaje del gas de arrastre o sin él.

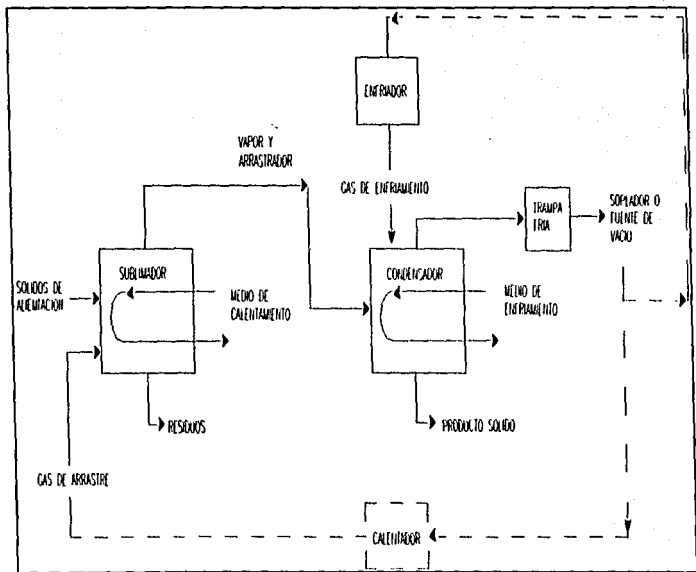


FIG. 2.2. Diagrama Esquemático Generalizado para la Sublimación Simple.

2.8.2.2. LIMITACIONES TERMODINÁMICAS PARA LOS PROCESOS DE SUBLIMACIÓN.

Se puede utilizar un diagrama de fases de la sustancia pura para representar completamente las relaciones de fases durante un proceso de sublimación.

Para una sustancia pura o una mezcla de sólidos que contenga un componente volátil simple, no existe ninguna limitación teórica en lo que respecta a la pureza del producto obtenido en una operación simple de sublimación.

Cuando se incluye más de un componente volátil, el sistema adquiere un grado de libertad adicional por cada componente agregado y las relaciones de fases durante un proceso de sublimación no se pueden representar por completo en un plano simple.

2.8.2.3. FACTORES LIMITANTES DE LA VELOCIDAD PARA LOS PROCESOS DE SUBLIMACIÓN.

La capacidad de producción de un proceso de sublimación se determinará normalmente mediante una etapa mecánica del proceso general. Por lo común, el control¹⁷ se ejercerá mediante una de las siguientes etapas:

1. *Flujo de calor a los sólidos que se subliman.* La transferencia de calor a los sólidos es escasa. Por lo tanto, se han utilizado muchos métodos para mejorar la transferencia de calor. Los sólidos se alimentan en una forma finamente dividida y se agitan continuamente en el sublimador. Para la sublimación por arrastre, el gas

portador se puede calentar previamente. Es posible utilizar el fuego directo en calderas, para los materiales que no sean sensibles al calor.

2. *Difusión de los componentes sublimables en la interfase vapor-sólido.* Una de las diferencias importantes entre la destilación y la sublimación es el modo como llegan los componentes volátiles a la entrecara de la fase de vapor y la condensada.

La renovación de la interfase se mejora mediante la convección en los líquidos, pero este mecanismo no existe en el caso de los sólidos, en estos últimos se puede producir un agotamiento superficial del componente volátil, lo que dará como resultado un proceso de difusión limitada en el estado sólido.

3. *Cambio de los sólidos a vapor.* Por lo general, esta etapa no tiene interés práctico como limitante de la velocidad.

4. *Transporte de masa de la zona de vaporización a la de condensación.* Para la sublimación al vacío, el transporte de masa de la zona de sublimación a la de condensación puede limitar la velocidad. En la sublimación simple, se mejora el transporte de masa mediante el bombeo continuo y se puede incrementar de manera significativa utilizando un gas de arrastre o portador.

5. *Paso de vapores a sólidos.* Esta etapa por lo general no controla la velocidad de producción.

6. *Flujo de calor de los sólidos condensados.* A menos que se proporcionen medios para evitar la acumulación de una capa condensada de sólidos en la superficie de enfriamiento del condensador en sublimación simple, con el paso del

tiempo habrá probabilidades de que el mecanismo limitante de la velocidad de producción llegue a ser la producción a partir del sólido condensado.

2.8.2.4. EQUIPOS DE SUBLIMACIÓN.

Los equipos usados en sublimación son los desecadores de bandeja encamisada, los desecadores giratorios al vacío, los desecadores de anaquel al vacío, las retortas de calentamiento directo y los hornos asadores de Herreshoff. el estado de desarrollo de los sublimadores esta mucho más avanzado que el de los condensadores. Con frecuencia, los equipos de condensación de sólidos consisten sólo en tanques equipados con raspadores mecánicos, escobillas o vibradores, para retirar los sólidos condensados.

2.8.3. CENTRIFUGACIÓN.

Las centrifugas para la separación de sólidos¹⁷ contenidos en líquidos son generalmente de dos tipos:

- 1) *Centrifugas de sedimentación*, en las que se requiere una diferencia de densidades entre las dos fases.
- 2) *Centrifugas de filtración*, en las que la fase sólida está soportada y se retiene en una membrana permeable a través de la cual pasa libremente la fase líquida.

Cualquier equipo giratorio en el que se aplica una fuerza centrífuga con propósitos útiles se conoce como centrifuga y por lo general consta de:

- 1) Un tazón o rotor, en el que el material a tratar se acelera en forma centrífuga.
- 2) Un tubo de alimentación por el que entra el material.
- 3) Un eje de impulso.
- 4) Los cojinetes del eje de impulso.
- 5) Un mecanismo impulsor (por lo general, un motor eléctrico) para girar el eje y el rotor.
- 6) Una cubierta para segregar los productos separados.
- 7) Una estructura para soportar y alinear estos elementos.
- 8) Los sellos entre la cubierta y el eje (cuando se desea una contención a presión).

La descarga del líquido puede ser intermitente, como en el caso de las centrifugas de botella o de laboratorio. En centrifugas comerciales, la descarga de la fase líquida suele ser continua. La fase sólida pesada se deposita sobre las paredes del recipiente para su extracción intermitente, ya sea en forma manual o con una cuchilla de corte, para la extracción continua por medio de un transportador diferencial de gusano o para la descarga intermitente o continua, con una cantidad de líquido proporcional a las aberturas que se encuentran en la periferia del tazón. El tiempo necesario para extraer los sólidos puede ser de 1 hora para operaciones completamente manuales, o de sólo unos segundos para operaciones intermitentes totalmente automatizadas, figura 2.3.

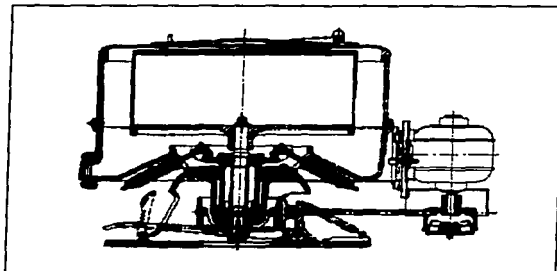


Figura 2.3. Filtro centrífugo de fondo sólido y cojinete de bancada.

2.8.3.1. FILTROS CENTRÍFUGOS.

Las centrifugas con filtros, es decir, las que hacen que el líquido fluya a través de un lecho de sólidos detenidos en una malla, se denominan filtros centrifugos.

Incluyen máquinas por lotes y máquinas continuas. En principio, todas son iguales; en cada tipo se deposita una torta de sólidos granulares sobre un medio de filtración mantenido en un cesto en rotación, se lava y se centrifuga "hasta desecación". Difieren en el hecho de que la alimentación sea por lotes, intermitente o continua, y en el módulo de extracción de los sólidos del cesto.

Los filtros centrifugos se clasifican¹⁷ en:

1. Centrifugas de cesto (o canasta de velocidad variable).

2. Centrifugas de cesto de fondo sólido por lotes.
3. Centrifugas de cojinete de base.
4. Centrifugas de cesto suspendido por eslabones.
5. Centrifuga de cesto de fondo abierto.
6. Centrifuga suspendida en la parte superior.
7. Centrifuga de descarga por el fondo, suspendidas por eslabones.
8. Centrifugas de cesto a velocidad constante.
9. Centrifugas de filtración continua.
10. Filtros centrifugos de malla cónica.
11. Filtros centrifugos de ángulo poco profundo.

2.8.3.2. FILTROS CENTRÍFUGOS “DE EMPUJE”. (De movimiento recíprocante o alterno)¹⁷.

Etapa simple. En la forma común estas maquinarias consisten en un rotor cilíndrico perforado en rotación, recubierto con malla de alambre de cuña, con las ranuras paralelas al eje de rotación. El cilindro está abierto sin anillo de boquilla en el extremo de la descarga del sólido y acartelado al otro extremo por medio de su cubo hasta un eje de transmisión hueco. Dentro del cesto y de modo que se ajuste estrechamente a la malla cilíndrica, se tiene una placa circular de empuje que va montada sobre su propio eje dentro del eje de transmisión, (Fig. 2.4). Gira con la misma velocidad que el rotor cilíndrico y recibe también un movimiento alterno de

un pistón concéntrico que, por lo común, se impulsa hidráulicamente. La alimentación penetra en la línea central, se distribuye y se acelera en el cono de alimentación en rotación. Al avanzar la placa de empuje, el anillo de incremento de la torta que se forma transmite su presión al anillo de torta contenido ya en el cesto, provocando una cantidad equivalente de descarga por el rotor en el extremo abierto.

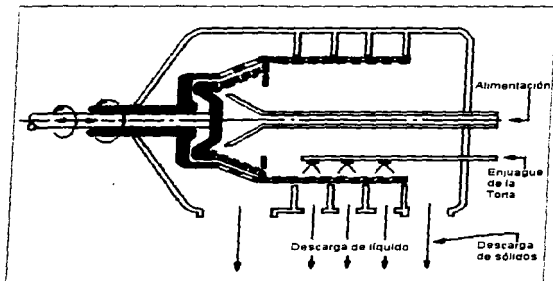


Fig. 2.4. Centrifuga de empuje (rotor y caja) de etapa simple con pantalla cónica de empuje.

Se aplica un lavado a la torta en forma de una aspersión conforme avanza la torta por etapas. La frecuencia y la amplitud del empuje se controlan casi siempre desde el exterior para optimizar el rendimiento. La construcción de malla de barras de cuña minimiza la fricción entre esta y la torta que avanza, para permitir el empleo de una malla relativamente larga y un tiempo correspondientemente prolongado de retención para la torta, sin pandeo.

Etapas múltiples. En una variación de etapas múltiples, el cesto consiste en una serie de etapas cilíndricas concéntricas que aumenta en diámetro y en dirección de la descarga de los sólidos. La primera etapa (de diámetro menor) y cada una de las etapas alternas se fijan al eje interno y giran, además de recibir un movimiento de vaivén. La etapa final y las etapas menores alternas se fijan en el eje exterior y giran, pero no se les imparte un movimiento de vaivén (Fig. 2.5). Cada sección de la malla es relativamente corta y tiene su propia acción de empuje de la etapa precedente, de manera que haya menos tendencia al pandeo de la torta, incluso en los recipientes relativamente largos. Se produce el drenaje en masa en la sección de diámetro menor con un consumo mínimo de energía, y se genera un drenaje de película en las secciones de diámetro mayor en donde se desarrolla la máxima fuerza centrífuga.

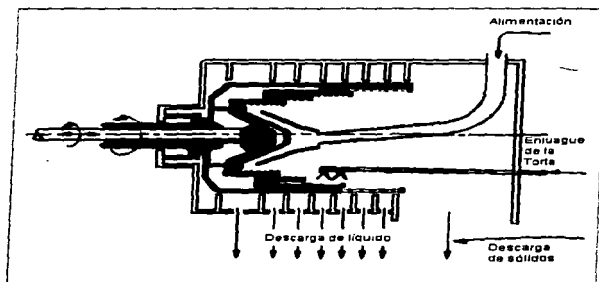


Fig. 2.5. Centrifuga de empuje (rotor y caja) de etapas múltiples.

2.8.3.3. TEORÍA DE LA FILTRACIÓN CENTRÍFUGA.

Las predicciones teóricas del comportamiento de las mezclas de sólidos-líquido en un filtro centrífugo han tenido poco éxito. El problema es más complejo que el de filtración por gravedad o bajo una diferencia de presiones aplicadas, puesto que el área para el flujo y la fuerza propulsora aumentan en función de la distancia radial al eje de la centrífuga, y la resistencia de la torta específica y su porosidad se puede modificar también de manera notable dentro de la torta misma. Los filtros centrífugos se escogen casi siempre a través de un escalamiento a partir de las pruebas realizadas en máquinas de laboratorio con los materiales que se desea procesar. Los valores que se necesitan con mayor frecuencia son la velocidad de filtración, el de lavado, el tiempo de rotación y el contenido residual de humedad.

2.8.3.4. COSTOS.

Ni el costo de inversión, incluyendo la instalación, ni el operacional de una centrífuga se pueden correlacionar con precisión mediante una característica por sí sola, cualquiera que sea su tipo. Estos costos dependen también de la naturaleza física y química de los materiales que se separan, el ambiente en que se encuentra la máquina, el equipo auxiliar necesario para completar la instalación y muchos otros factores, como las dificultades para efectuar la separación al grado deseado.

2.9. PLASTIFICANTES.

Por lo general, muchos polímeros de uso comercial contienen aditivos²¹ con el fin de: 1. Alterar las propiedades y características del polímero y 2. Aumentar su procesabilidad. Existen aditivos cuyo propósito es el de adicionar color u olor a un material por razones estéticas, pero son los plastificantes los que se adicionan para cambiar sus propiedades mecánicas. Algunas veces los aditivos reducen el costo del material. En la actualidad los aditivos son ya una industria muy grande e importante.

Los plastificantes incrementan la flexibilidad, pero también reducen la viscosidad del material al fundirse, esto facilita el moldeo o la extrusión.

Cerca de un 80% del consumo de plastificantes se utilizan dentro de un polímero muy común, el poli-(cloruro de vinilo).

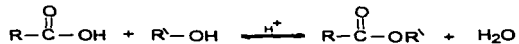
El poli-(cloruro de vinilo) (PCV), es un material muy duro y rígido, con un amplio rango de aplicaciones. Su rango de utilización es expandido significativamente por su plastificación, el cual convierte al PCV rígido en PCV flexible. La plastificación implica mezclar el PCV con un plastificante, por ejemplo, dibenzoato de dietilenglicol, ftalato de di-octilo, aceites epoxidados, tereftalato de di-octilo, etc. El plastificante da flexibilidad por su acción efectiva como un "lubricante interno" entre las cadenas de PCV. Como ya hemos dicho, la plastificación realizada para el PCV cambia un material rígido en un flexible. La ruta de plastificación no se usa en poliestireno ya que éste no es compatible con los plastificantes.

Para algunas aplicaciones, el plastificante comprende el 50% de la formulación, en el caso del PCV, la temperatura de transición vítrea puede ser reducida de 80 °C de un polímero sin plastificar hasta abajo de los 0°C. Por razones de compatibilidad, los plastificantes no son usados dentro de polímeros altamente cristalinos. Muchos son los criterios considerados al seleccionar un plastificante, incluyendo costos, compatibilidad, estabilidad y funcionamiento. El funcionamiento se refiere a como el plastificante permanece dentro del polímero, ya que puede ser vaporizado al calentarse o puede ser extraído si el plástico se pone en contacto con un solvente o lubricante.

2.9.1. SÍNTESIS DEL DIBENZOATO DE DIETILENGLICOL.

Los ácidos carboxílicos reaccionan con alcoholes¹⁹ para formar ésteres por medio de una reacción de condensación conocida como esterificación:

Reacción general:



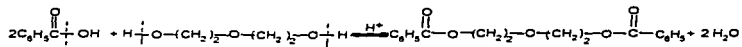
Las reacciones de esterificación son catalizadas por ácidos fuertes, y en ausencia de ellos estas reacciones se llevan a cabo muy lentamente.

Cuando un ácido y un alcohol se someten a flujo con una pequeña cantidad de ácido sulfúrico concentrado o de cloruro de hidrógeno el equilibrio se alcanza en unas cuantas horas. Puesto que la posición del equilibrio controla la cantidad del

éster que se forma, el uso de un exceso, ya sea del ácido carboxílico o del alcohol, aumenta el rendimiento.

El rendimiento de esterificación también puede incrementarse eliminando agua de la mezcla reaccionante tan pronto como se forma.

Cuando el ácido benzoico reacciona con el dietilenglicol en la esterificación se rompen los siguientes enlaces:



El mecanismo de la síntesis del dibenzoato de dietilenglicol es típico de las reacciones de sustitución nucleofílica catalizadas con ácido que se verifican en los carbonos del grupo carbonilo.

2.9.2. PRUEBAS DE CALIDAD DEL PLASTIFICANTE.

• Una vez que se obtiene el dibenzoato de dietilenglicol, se deben de realizar las pruebas para determinar la calidad del producto y así, poder ser utilizado como plastificante para el PCV. Todas las pruebas están basadas en las normas ASTM.

Las pruebas que se le deben de realizar al plastificante^{18,19} son:

1. *Número de ácido.* Se determina mediante la norma ASTM-D2849. Para este análisis el valor máximo permisible es de 0.1.
2. *Punto de flama o flash point.* Se determina bajo la norma ANSI-ASTM-D92-72, el rango de aceptabilidad para el dibenzoato de dietilenglicol es entre 210 y 215°C.

3. *Color.* Se determina bajo la norma ASTM-D1045-86. El color APHA se determina mediante un equipo HELDIGE AQUA TESTER, Modelo 611-a. El valor máximo permisible para entrar dentro de valores de calidad es de 25.

4. *Humedad.* La humedad máxima es de 0.1% en peso.

5. *Densidad.* Se determina bajo la norma ASTM-D4052. El valor de densidad permisible para el dibenzoato de dietilenglicol debe de estar dentro del rango de 1.156 y 1.160 g/cm³.

6. *Viscosidad.* Se determina bajo la norma ASTM-D2393-86. El rango de valores debe ser de 60 a 65 centipoise.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS.

En este capítulo se hablará del trabajo experimental que se llevó a cabo dentro de esta investigación, se describirán las técnicas utilizadas en las diferentes etapas de experimentación, así como se darán a conocer los resultados obtenidos y el análisis de éstos.

En la última etapa de la experimentación, se realizó la producción del plastificante dibenzoato de dietilenglicol y las pruebas de su calidad para cubrir el objetivo de este trabajo.

Al final de este capítulo se proponen dos procesos de purificación para una planta productora de ácido benzoico, así como también se analizarán y describirán las ventajas que estos procesos ofrecen.

La experimentación se llevó a cabo en cinco etapas.

En la primera etapa se realizaron pruebas de solubilidad del ácido benzoico utilizando como disolventes agua y tolueno a diferentes temperaturas con la finalidad de construir las respectivas curvas de solubilidad.

En la segunda etapa de experimentación, el ácido benzoico, producto de la oxidación del tolueno, fue filtrado para extraer el tolueno que no reaccionó y el catalizador, así como otros subproductos; éste filtrado fue regresado al reactor y el ácido benzoico crudo fue analizado en el cromatógrafo de gases con el fin de conocer la pureza de las diferentes cargas. En esta misma etapa se realizaron lavados

y cristalizaciones del ácido benzoico antes mencionado utilizando como disolventes agua y tolueno, también se realizaron cristalizaciones con carbón activado y agua como disolvente; el ácido benzoico cristalizado en las diferentes pruebas fue analizado en el cromatógrafo de gases para conocer la pureza alcanzada, así como también se obtuvieron los rendimientos alcanzados al utilizar esta técnica de purificación.

La tercera etapa consistió en la destilación del ácido benzoico crudo y del ácido benzoico cristalizado; utilizando un equipo de vidrio, diseñado y construido para este tipo de destilaciones, realizando su análisis en el cromatógrafo de gases.

En la cuarta etapa, el ácido benzoico crudo así como el cristalizado fue sublimado utilizando el equipo de vidrio de la etapa anterior pero con ciertas modificaciones, también en esta etapa el ácido benzoico fue analizado en el cromatógrafo de gases.

La etapa quinta de experimentación fue la producción del plastificante dibenzoato de dietilenglicol, así como las pruebas de su calidad, con el fin de probar si el ácido benzoico obtenido por la oxidación directa del tolueno y purificado por las diferentes técnicas desarrolladas en este trabajo puede ser utilizado como materia prima en la producción de este plastificante.

3.1. CURVAS DE SOLUBILIDAD.

Se realizaron las curvas de solubilidad con el fin de conocer la solubilidad del ácido benzoico en agua y en tolueno a diferentes temperaturas, estas curvas son de gran utilidad en la realización de las cristalizaciones del ácido benzoico con estos disolventes.

3.1.1. TÉCNICA UTILIZADA EN LAS PRUEBAS DE SOLUBILIDAD.

La técnica para obtener la solubilidad^{14,17} del ácido benzoico es la siguiente:

1. Se pesan 100 g del disolvente.
2. Se lleva el disolvente a la temperatura deseada.
3. Se pesa el ácido benzoico que se va a disolver.
4. Disolver el ácido benzoico y mantener la temperatura y agitación constante durante 2 hrs mínimo; si se observa que el ácido benzoico se ha disuelto completamente se procede a pesar y disolver más ácido benzoico, se recomienda que las adiciones sean en cantidades pequeñas de 0.1g aproximadamente, después de cada adición se deben de mantener la temperatura de la disolución durante el tiempo antes mencionado, se sigue adicionando ácido benzoico antes de que la solución se torne turbia, esto nos indica que la solución esta saturada y ya no disolverá más ácido benzoico.
5. Los pasos anteriores se repiten para cada determinación de solubilidad a las diferentes temperaturas.

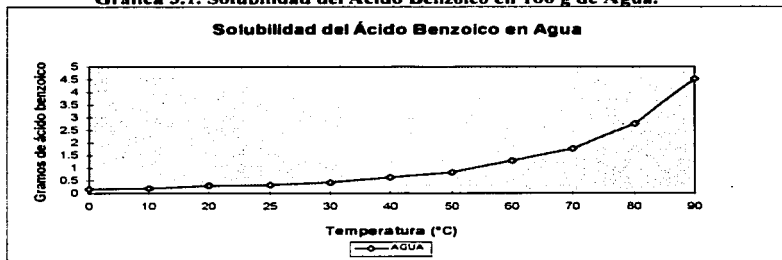
3.1.2. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE SOLUBILIDAD.

Al realizarse las pruebas de solubilidad del ácido benzoico en agua y tolueno se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 3.1.

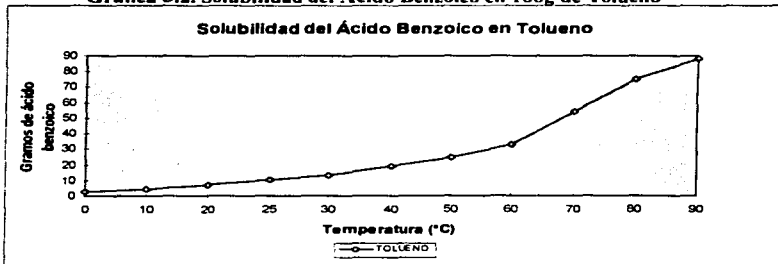
Tabla 3.1. Solubilidad del Ácido Benzoico en 100g de Disolvente.

TEMPERATURA (°C)	AGUA	TOLUENO
0	0.17	2.9
10	0.21	4.5
20	0.29	7.1
25	0.34	10.6
30	0.43	13.2
40	0.65	19.1
50	0.82	24.6
60	1.30	32.7
70	1.77	54.5
80	2.76	75.2
90	4.55	88.3

Gráfica 3.1. Solubilidad del Ácido Benzoico en 100 g de Agua.



Gráfica 3.2. Solubilidad del Ácido Benzoico en 100g de Tolueno



Estas gráficas nos muestran que el ácido benzoico al disolverse en agua a bajas temperaturas es prácticamente insoluble, aumentando su solubilidad al incrementarse la temperatura; por otra parte la solubilidad en tolueno es mucho mayor comparándola con la del agua a las diferentes temperaturas en las que se realizaron estas pruebas.

3.2. CRISTALIZACIÓN.

Se utilizó la cristalización como técnica de purificación del ácido benzoico obtenido de la oxidación directa del tolueno, en estas cristalizaciones se probaron dos disolventes el agua y el tolueno, y cristalizaciones con carbón activado y agua

como disolvente, a continuación se describirá la técnica utilizada para realizar las cristalizaciones.

3.2.1. TÉCNICA DE CRISTALIZACIÓN.

Esta técnica incluye los siguientes pasos:

- Preparación de la solución.
- Decoloración del ácido benzoico.
- Filtración de la solución caliente.
- Enfriamiento de las aguas madres.
- Separación de los cristales.
- y el secado de los cristales de ácido benzoico.

3.2.1.1. PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN.

El ácido benzoico a cristalizar, se pulveriza finamente y se coloca en un matraz Erlenmeyer, el tamaño de éste es de acuerdo al volumen de disolvente a utilizar, en el caso del tolueno se ocupó un matraz de 500 ml, en el caso del agua uno de 2000 ml; un matraz Erlenmeyer es preferible a un vaso de precipitados, ya que se maneja más fácilmente y la pérdida de disolvente por evaporación o ebullición, relacionada con el peligro de incendio, es mínima. Cuando se utiliza un disolvente muy volátil (especialmente si es flamable) como es el tolueno, es

necesario el empleo de un refrigerante como reflujo, que se puede adaptar fácilmente al matraz Erlenmeyer.

Se agrega un trocito de plato poroso y se cubre el sólido con un volumen del disolvente elegido que se juzgue todavía insuficiente para disolverlo totalmente, esto último se hace para que se solubilice más rápidamente y con una menor cantidad de disolvente obteniéndose una solución saturada de ácido benzoico.

Se calienta la mezcla hasta ebullición, agitando constantemente. A la solución hirviendo se le añade más disolvente en pequeñas porciones y se continua la agitación. Entre cada adición se debe dejar el tiempo suficiente para que el soluto pueda disolverse. Se continua la adición de disolvente hasta que todo el soluto se ha disuelto a temperatura de ebullición, algunas veces se acumula al final cierta cantidad de impureza insoluble. Cuando esto llega a suceder, se decanta la solución a otro Erlenmeyer y se ensaya la solubilidad del residuo sólido con una nueva cantidad de disolvente.

3.2.1.2. DECOLORACIÓN DEL ÁCIDO BENZOICO.

El color se puede eliminar hirviendo la solución durante cinco o diez minutos adicionándole una pequeña cantidad de carbón activado. (Esto solo se llevó a cabo en la cristalización con carbón activado y agua como disolvente).

3.2.1.3. FILTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN CALIENTE.

En el momento de la filtración, se pretende eliminar las impurezas insolubles; si la solución se ha obtenido completamente clara y transparente, no es necesaria la filtración.

La solución caliente se debe filtrar de tal forma que no cristalice nada de soluto, ni en el papel filtro ni en el embudo. Generalmente, para ello se requiere una filtración rápida con un mínimo de evaporación en el embudo de tallo corto, previamente calentado, y provisto de un papel filtro.

Si un ligero enfriamiento de la solución provoca la cristalización de una gran cantidad de soluto, se puede emplear deliberadamente un exceso de disolvente o bien utilizar un baño de agua caliente especial para calentar el embudo. En este caso, el embudo no debe calentarse por encima del punto de ebullición del disolvente. Si se añade un exceso de disolvente, se puede eliminar concentrando el filtrado después hasta el volumen original necesario para disolver el producto.

3.2.1.4 ENFRIAMIENTO DE LAS AGUAS MADRES.

Durante el enfriamiento de la solución caliente lo que se pretende es que cristalice la máxima cantidad de la sustancia deseada con un mínimo de impurezas.

El proceso se realiza en un matraz Erlenmeyer, cubierto con un vidrio de reloj para evitar evaporación. Generalmente, es preferible que los cristales tengan un tamaño medio, porque los cristales grandes pueden incluir gran cantidad de

disolvente, el cual lleva impurezas disueltas, y además el proceso de secado se hace más difícil; por otra parte, los cristales pequeños, con una gran superficie total, absorben con frecuencia cantidades apreciables de impurezas.

El tamaño de los cristales se puede controlar por la velocidad de cristalización; una cristalización rápida favorece la formación de cristales pequeños y una cristalización lenta origina cristales grandes.

Una sobresaturación de la solución da lugar a que al principio la velocidad de cristalización sea grande. Esto se puede evitar rascando con una varilla de vidrio la superficie interior del matraz Erlenmeyer, o bien añadiendo, durante el enfriamiento, un pequeño cristal del producto para sembrar la solución y provocar su cristalización.

3.2.1.5. SEPARACIÓN DE LOS CRISTALES.

En este paso se pretende separar los cristales formados, quitándoles la mayor cantidad posible de aguas madres, con una evaporación mínima. Generalmente esto se consigue empleando un embudo Büchner unido a un matraz Kitasato a través de un tapón de goma taladrado; el matraz Kitasato, a su vez, se conecta al vacío que tiene un frasco de seguridad (o trap). El frasco de seguridad sirve para recoger el agua que pueda entrar en el sistema de vacío cuando la trampa de agua se inunda por una pérdida de presión repentina en la corriente de agua.

El papel filtro debe cubrir por completo todos los orificios de la placa del embudo Büchner, pero su diámetro debe ser ligeramente inferior al de esta placa. Al colocarlo debe quedar completamente liso y sin arrugas para que no pueda pasar nada de sólido por sus bordes. Esto se consigue humedeciendo el papel con disolvente y conectando el vacío. Después, sin succión, o mejor, sólo con una ligera succión con el vacío, para evitar evaporaciones innecesarias, se agrega la mezcla o parte de ella en el embudo, es entonces hasta que se aplica todo el vacío. Se debe utilizar una varilla de vidrio o una espátula para que, ayudándose con ella, se pueda pasar del matraz al embudo lo más rápidamente posible toda la masa cristalina. Si algunos cristales quedan adheridos a las paredes del matraz Erlenmeyer, se pueden lavar y filtrarse con pequeñas cantidades del filtrado frío. Cuando la masa sólida se hace lo suficientemente rígida, se presiona con cuidado pero con firmeza, con un corcho o tapón de frasco invertido. Cuando cesa el paso de líquido a través del filtro se interrumpe el vacío. Entonces se procede a lavar los cristales y así eliminar todo el disolvente que llevan adherido (que, desde luego contendrá impurezas solubles).

Con una ligera succión, se cubrirán los cristales con una pequeña cantidad de disolvente puro y frío. En este momento conviene agitar la mezcla con una espátula o agitador de vidrio teniendo cuidado de no romper el papel filtro y asegurar que todos los cristales se humedecen con el disolvente. Entonces se aplica de nuevo el vacío y los cristales se presionan con un tapón como antes. Este proceso se puede repetir varias veces.

3.2.1.6. SECADO DE LOS CRISTALES DE ÁCIDO BENZOICO.

Como paso final de la recrystalización, los cristales obtenidos deben quedar libres del disolvente adherido mediante un secado. Del embudo Büchner se vacían los cristales en un papel filtro de superficie lisa doblado en tres o cuatro capas con ayuda de una espátula limpia. Sobre los cristales se colocan otras hojas de papel filtro y la mayor parte del disolvente se exprime presionando fuertemente.

Posteriormente se pasan los cristales a un vidrio de reloj limpio o una cápsula plana y se cubren con una hoja de papel de filtro para evitar que caigan partículas de polvo. En estas condiciones se pueden dejar secar al aire a la temperatura ambiente o se pueden introducir en un desecador de vacío, en este trabajo las cristalizaciones realizadas se dejaron secar al aire.

3.2.2. RESULTADOS DE LAS CRISTALIZACIONES.

Se realizaron diez cristalizaciones utilizando como disolvente agua, con muestras de 50 gramos de ácido benzoico y utilizando un volumen total de agua de 1600 ml, obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 3.2.

Para las cristalizaciones con tolueno se utilizaron 50 gramos de ácido benzoico crudo con una pureza de 97.58% y un volumen total de 100 ml, obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 3.3.

Tabla 3.2. Resultados de las cristalizaciones con agua como disolvente.

MUESTRA	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Rendimiento (%)	Pureza (%)
1	50	41.5	83.0	99.77
2	50	42.1	84.2	99.63
3	50	41.0	82.0	99.47
4	50	43.8	87.6	99.88
5	50	42.5	85.0	99.89
6	50	43.2	86.4	99.85
7	50	42.8	85.6	99.88
8	50	42.6	85.2	99.80
9	50	43.3	86.6	99.90
10	50	41.8	83.6	99.86

Tabla 3.3. Resultados de las cristalizaciones con tolueno como disolvente.

MUESTRA	Peso Inicial (g)	Peso final (g)	Rendimiento (%)	Pureza (%)
1	50	31.0	62.0	98.02
2	50	29.5	59.0	98.94
3	50	32.7	65.3	98.55
4	50	31.2	62.4	93.60
5	50	32.3	64.6	98.50
6	50	29.8	59.6	98.80
7	50	35.1	70.2	99.31
8	50	33.1	66.1	99.52
9	50	36.6	73.2	99.55
10	50	35.2	70.5	99.86

De la muestra 1 a la 6 se realizó una sola cristalización con tolueno, en las muestras 7 y 8 dos cristalizaciones y en las muestras 9 y 10 se realizaron 3 cristalizaciones.

En las cristalizaciones con carbón activado se utilizó 1600 ml de agua y los resultados se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Resultados de las cristalizaciones con carbón activado y agua como disolvente.

MUESTRA	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Rendimiento (%)	Pureza (%)
1	50	42,5	85,0	99,86
2	50	42,7	85,4	99,88
3	50	42,6	85,2	99,92
4	50	43,3	86,6	99,88
5	50	42,8	85,6	99,86

3.2.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LAS CRISTALIZACIONES.

Como se puede observar cuando se realizan las cristalizaciones con agua como disolvente se obtiene un rendimiento del 84.92% en promedio; además la pureza del ácido benzoico cristalizado es de un 99.79% en promedio, que resulta ser mayor que con tolueno. En las cristalizaciones con tolueno se obtiene un rendimiento del 65.2% en promedio y la pureza del ácido benzoico es del 97.66% en promedio, aunque ésta aumenta con el número de cristalizaciones realizadas; pero esto involucra un mayor gasto de disolvente. Por otra parte en las cristalizaciones con tolueno es necesario concentrar los licores de filtrado para aumentar el rendimiento.

En las cristalizaciones con carbón activado y agua como disolvente se obtuvo un rendimiento del 85.56% y una pureza promedio de 99.88%, en estas cristalizaciones se obtuvieron los mayores rendimientos y las mejores purezas.

También se observó que en las muestras cristalizadas con tolueno se obtenía un producto de color ligeramente amarillo y las muestras cristalizadas con agua el producto obtenido fue de color blanco opaco; en las cristalizaciones con carbón activado el color del producto obtenido fue blanco brillante, esto nos indica que el carbón adsorbió impurezas que impedían que el ácido tuviera un color blanco brillante.

3.3. DESTILACIÓN.

Se probó la técnica de destilación para purificar el ácido benzoico, en esta etapa de experimentación se utilizaron cargas de ácido benzoico crudo y filtrado, pero también cargas de ácido benzoico cristalizado. A continuación se describe la técnica empleada así como las condiciones a las cuales se llevaron a cabo las destilaciones, llegando con esto a un análisis de los resultados obtenidos.

3.3.1. TÉCNICA DE DESTILACIÓN.

A continuación se describe la técnica empleada en los experimentos de destilación.

1. Se arma el equipo mostrado en la figura 3.1, este equipo fue diseñado y construido especialmente para destilaciones a vacío y a altas temperaturas.
2. Se carga el matraz con 100 g de ácido benzoico, ya sea crudo y filtrado o el producto de cristalizaciones.

3. Antes de iniciar el calentamiento tanto de la mantilla como el de la cinta de calentamiento, se regula el vacío, comenzado el calentamiento moderadamente para evitar sobrecalentamiento o alguna proyección.
4. Se aumenta gradualmente el vacío hasta llegar a 60 cm de Hg de vacío.
5. Cuando se termine de destilar, se suspende el calentamiento, se deja enfriar, y entonces se abren las pinzas de Mohr para igualar presiones y desmontar el resto del equipo.
6. Se toman lecturas de presión y temperatura cada 10 minutos.
7. Se realiza el análisis cromatográfico del destilado.

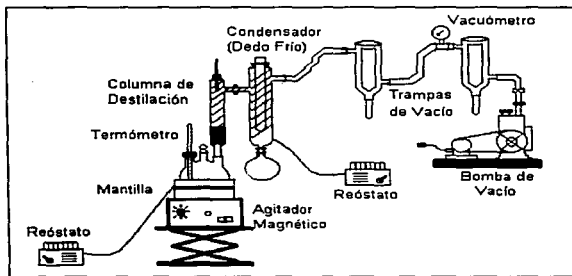


Figura 3.1. Equipo de destilación

3.3.2. RESULTADOS DE LAS DESTILACIONES.

Se realizaron 5 experimentos utilizando cargas de ácido benzoico de 100 g, los resultados se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Resultados de las destilaciones.

Experi-mento	Temperatura (°C)	Presión de vacío (cm de Hg)	Pureza de la carga (%)	Pureza del destilado (%)	Observaciones
1	143	60	97.58	98.99	Se tapa el condensador
2	-	60	99.31	-	Sublima sin llegar a fundirse
3	-	20 - 40	99.31	-	Sublima y funde sin llegar a destilarse
4	-	30 - 60	99.31	-	Funde sin llevarse a cabo la destilación
5	145	60	99.31	99.88	Se tapa el condensador

La muestra No.1 se realizó con ácido benzoico crudo, las demás muestras se realizaron con ácido benzoico cristalizado.

3.3.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LAS DESTILACIONES.

En los experimentos 1 y 5 se logró la destilación cerca de los 140°C, es decir, antes de que el ácido benzoico se descompusiera; pero se tuvo el problema del taponamiento de la columna de destilación y del condensador; en los experimentos 2, 3 y 4 no se logró la destilación ya que el ácido benzoico sublimó y fundió posteriormente, sin llegar a destilarse; podemos observar que la pureza de los destilados de los experimentos 1 y 5 es muy cercana a la pureza de la carga, es decir, que no se logra una elevación considerable de la pureza. Esto indica que la destilación como técnica de purificación para el ácido benzoico es problemática, además de que no se obtienen resultados satisfactorios en cuanto a la pureza del producto.

3.4. SUBLIMACIÓN.

☛ Tomando en cuenta los resultados obtenidos en la etapa anterior de experimentación, se decidió probar la sublimación como técnica de purificación del ácido benzoico, realizándose cargas de ácido benzoico crudo y filtrado, y ácido benzoico producto de cristalizaciones. La técnica utilizada en estos experimentos se describe a continuación.

3.4.1. TÉCNICA DE SUBLIMACIÓN.

La técnica de sublimación incluyó los siguientes pasos:

1. Se arma el equipo mostrado en la figura 3.2, como puede observarse se utilizó el equipo de destilación de la etapa anterior pero en estos experimentos se conectó directamente el condensador al matraz de tres bocas, mantenido la columna de destilación tapada para evitar que el ácido benzoico sublimado pasara y se depositará en ella, el condensador se utilizó como un dedo frío en donde se colocó hielo para mantener una menor temperatura, podemos observar también que se utiliza un sistema de vacío para llevar a cabo estos experimentos y lograr con ello la sublimación del ácido benzoico.

2. Se carga el matraz con 150 g de ácido benzoico, ya sea crudo y filtrado o el producto de las cristalizaciones.

3. Se comienza el calentamiento, y al llegar a 90°C se abre la válvula de vacío y éste se va aumentando hasta llegar a -60 cm de Hg o 160 mm Hg.

4. Cuando termina de sublimar el ácido benzoico, se suspende el calentamiento, se deja enfriar, se cierra la válvula de vacío y se rompe este para igualar las presiones, posteriormente se desmonta el resto del equipo.

5. El ácido benzoico sublimado queda pegado en el dedo frío y se retira con ayuda de una espátula.

6. Se toman lecturas de presión y temperatura cada 5 minutos.

7. Se realiza el análisis cromatográfico del sublimado para conocer la pureza.

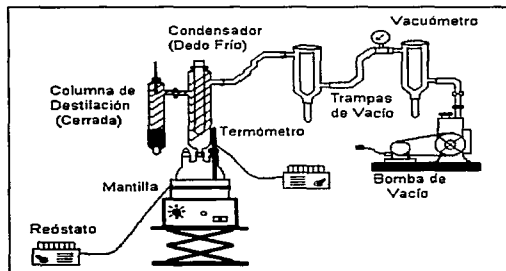


Figura 3.2. Equipo de sublimación.

3.4.2. RESULTADOS DE LAS SUBLIMACIONES.

Se realizaron 10 experimentos de sublimación utilizando cargas de 150 g de ácido benzoico, los resultados se muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Resultados de las sublimaciones.

Experi- mento.	Temperatura (°C)	Presión de Vacío (cm de Hg)	Pureza de la carga (%)	Pureza del sublimado (%)	Rendimiento (%)
1	110-115	20	97.58	99.01	10
2	130-145	34-60	98.60	99.88	60
3	115-150	25-60	97.58	99.76	65
4	115-150	20-60	97.58	99.84	70
5	115-150	20-60	98.70	100.00	70
6	115-150	20-60	99.85	100.00	75
7	115-150	20-60	98.14	99.88	70
8	115-150	20-60	98.02	99.73	72
9	115-150	20-60	99.80	100.00	73
10	115-150	20-60	99.80	100.00	75

En el experimento No. 1, el ácido benzoico sublimado obtenido fue de color amarillo, en este experimento aumentó la temperatura hasta 163 °C y el ácido benzoico se descompuso; en el experimento No. 2, el ácido benzoico fundió y sublimó a partir de los 114 °C, aumentándose el vacío hasta los -60 cm de Hg, en este experimento se obtuvo un ácido benzoico sublimado de color blanco. A partir

del tercer experimento, el ácido benzoico sublimó desde los 115 °C y se aumentó el vacío hasta -60 cm de Hg, obteniéndose en cada experimento ácido benzoico de color blanco.

3.4.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LAS SUBLIMACIONES.

En los cuatro primeros experimentos se utilizaron las cargas de ácido benzoico crudo y filtrado, en los experimentos 5, 6, 9 y 10 se utilizó ácido benzoico cristalizado con agua y se logró una pureza del sublimado del 100%, en los experimentos 7 y 8 se utilizó ácido benzoico cristalizado con tolueno obteniéndose purezas del sublimado menores al 100%.

Como podemos observar, mediante la técnica de sublimación, se pudieron obtener las mejores purezas que del resto de las técnicas anteriores.

3.5. PRODUCCIÓN DEL PLASTIFICANTE “ DIBENZOATO DE DIETILENGLICOL”.

La técnica utilizada en la producción del dibenzoato de dietilenglicol, se encuentra bajo secreto industrial propiedad de Resinas y Materiales S. A. de C. V., por lo que solo se describirá de manera muy general.

3.5.1. TÉCNICA UTILIZADA EN LA PRODUCCIÓN DEL DIBENZOATO DE DIETILENGLICOL.

La técnica es la siguiente:

1. Se carga el reactor con los siguientes reactivos determinados por medio de una relación estequiométrica:

Ácido benzoico, dietilenglicol y catalizador.

2. Se inertiza el sistema.

3. Se inicia la agitación, el calentamiento y la reacción.

4. Se realizarán la siguientes mediciones cada 20 minutos.

a. Peso del agua producto de reacción.

b. Temperatura.

c. Presión

d. No. de ácido, se recomienda muestrear cuando la temperatura de reacción alcance los 250°C. (la técnica de No. de ácido se describe en el apéndice “B”).

5. Se suspende el calentamiento y la agitación.

6. Se seca el plastificante con una destilación a vacío.

3.5.2. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE CALIDAD REALIZADAS A LOS PLASTIFICANTES.

Se realizaron 8 experimentos para producir el dibenzoato de dietilenglicol, en las primeras dos muestras, se utilizó ácido benzoico cristalizado con tolueno, en las dos siguientes, ácido benzoico cristalizado con agua, para las muestras 5 y 6 ácido benzoico sublimado y por último en las dos ultimas muestras, se empleo ácido benzoico cristalizado con agua y carbón activado.

Al realizar las pruebas de calidad, para el plastificante producido se obtuvieron los resultados que se observan en la tabla 3.7.

Tabla 3.7. Resultados de las pruebas de calidad realizadas al plastificante.

Muestra	Viscosidad (cp)	Densidad (a 20°C) (g/ml)	Acidez (mg KOH/g de muestra)	Punto de flama (°C)	Color Apha
1	45.0	1.148	59.37	81	>500
2	70.0	1.165	0.32	231	450
3	62.5	1.163	0.23	210	350
4	70.0	1.164	0.19	224	200
5	62.5	1.163	0.15	215	60
6	62.0	1.160	0.10	213	40
7	62.5	1.158	0.09	213	40
8	64.0	1.160	0.09	214	40
NORMA.	60-65	1.156-1.160	0.10	210-215	50 máx.

3.5.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE CALIDAD DEL PLASTIFICANTE.

De los resultados de la tabla de resultados 3.7 se concluye lo siguiente:

En la muestra No.1, se puede observar que no cumple con ninguna de las especificaciones señaladas y más aún, están muy alejadas de estas.

Las muestras No. 2, 3 y 4; respecto de los valores de viscosidad, densidad, acidez y punto de flama, están muy cercanas a las especificaciones, destacando que respecto del valor del color Apha, se encuentra muy por encima de la especificación.

En la muestra No. 5, se obtuvo que en lo tocante a los valores de viscosidad, densidad y punto de flama se cumple con las especificaciones; pero no así con las de acidez y color Apha, destacando que del valor de color Apha fue 60 de lo que se desprende que es muy cercano a la especificación considerada como máxima (50).

Las muestras 6, 7 y 8, cumplen con todas y cada una de las especificaciones; concluyendo que tanto el ácido benzoico sublimado y el cristalizado con agua y carbón activado son adecuados para la producción del plastificante dibenzoato de dietilenglicol.

3.5.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE CALIDAD DEL PLASTIFICANTE.

De los resultados de la tabla de resultados 3.7 se concluye lo siguiente:

En la muestra No.1, se puede observar que no cumple con ninguna de las especificaciones señaladas y más aún, están muy alejadas de estas.

Las muestras No. 2, 3 y 4; respecto de los valores de viscosidad, densidad, acidez y punto de flama, están muy cercanas a las especificaciones, destacando que respecto del valor del color Apha, se encuentra muy por encima de la especificación.

En la muestra No. 5, se obtuvo que en lo tocante a los valores de viscosidad, densidad y punto de flama se cumple con las especificaciones; pero no así con las de acidez y color Apha, destacando que del valor de color Apha fue 60 de lo que se desprende que es muy cercano a la especificación considerada como máxima (50).

Las muestras 6, 7 y 8, cumplen con todas y cada una de las especificaciones; concluyendo que tanto el ácido benzoico sublimado y el cristalizado con agua y carbón activado son adecuados para la producción del plastificante dibenzoato de dietilenglicol.

3.6. DIAGRAMAS DE FLUJO DEL PROCESO DE PURIFICACIÓN DEL ÁCIDO BENZOICO.

A continuación se describen dos diferentes procesos de purificación a nivel industrial del ácido benzoico; es de gran importancia el optimizar la reacción de producción del ácido benzoico de tal manera que se utilice la menor cantidad de catalizador posible, ya que el color del producto obtenido depende de la concentración de catalizador empleado.

En la figura 3.3 se muestra el proceso en el cual el ácido benzoico crudo sale del reactor, posteriormente es filtrado y se disuelve en un tanque con agitación utilizando agua caliente como disolvente; la solución pasa a través de un filtro de carbón activado, después ésta solución es enviada a un cristizador donde permanece durante aproximadamente 30 horas, se descarga el cristizador y los cristales con las aguas madres son enviados a un centrifugador y finalmente se secan, se forman hojuelas y se almacena el ácido benzoico.

El proceso de purificación de la figura 3.4 se diferencia del anterior en que después de ser centrifugados los cristales, se mandan a un sublimador, esto hace que el ácido benzoico obtenido en este proceso sea de una pureza grado USP, mientras que el ácido benzoico que solamente es cristalizado tiene una pureza menor pero útil en la producción de plastificantes.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

Es de gran importancia optimizar la reacción para la producción del ácido benzoico, de tal manera que se utilice la menor cantidad de catalizador posible, ya que el color del ácido benzoico producido depende directamente de la concentración de catalizador empleado, si esta es muy alta, el ácido benzoico producido será de color café oscuro, lo cual representa un serio problema, en virtud de que se necesitarán un mayor número de etapas de purificación, además de que el plastificante obtenido con este ácido benzoico, es de color amarillo y por lo tanto de una calidad menor; ahora bien, desde un punto de vista comparativo, cuando las concentraciones de catalizador son bajas, el ácido benzoico es de coloración amarillento claro y se facilita su proceso de purificación, dando como resultado un plastificante de color transparente y de alta calidad.

Obteniendo el ácido benzoico crudo y conociendo el grado de pureza al cual se quiere llegar, se determinaron las técnicas de purificación.

Una vez terminada la investigación y experimentación se llegó a las siguientes conclusiones acerca de las técnicas de purificación:

1. En la cristalización con carbón activado y agua como disolvente, se obtuvieron rendimientos de un 85.56% y una pureza de 99.88% en promedio, obteniendo que el ácido benzoico cristalizado fue de color blanco brillante.

2. En los experimentos de cristalización en los cuales se utilizó como disolvente agua y tolueno, se observó que al emplear agua como disolvente se obtienen rendimientos del 84.92% y una pureza del producto del 99.79% en promedio; en las muestras cristalizadas con tolueno se obtiene ácido benzoico color amarillo esto indica que el tolueno arrastra catalizador y también una gran cantidad de ácido benzoico, por lo que el rendimiento de estas cristalizaciones fue de un 65.2%; en cambio en las muestras cristalizadas con agua el ácido benzoico fue de color blanco ligeramente opaco.

3. Con la técnica de destilación se obtuvo una pureza del destilado del 98.99%, utilizando una carga cuya pureza fue del 97.58%, posteriormente en otra destilación, se obtuvo un destilado de pureza del 99.88%, empleando ácido benzoico crudo del 99.31% de pureza.

Con los porcentajes anteriormente citados, se observa que la pureza de la carga y del destilado son muy cercanas, por lo que no se logró una elevación considerable de la pureza; esto se debe a que al ser el punto de ebullición del ácido benzoico muy elevado (de 250°C a 1 atm), todos los compuestos orgánicos cuyos puntos de ebullición son menores al del ácido benzoico y que se encuentran en muy pequeñas cantidades, son destilados antes o junto con él, obteniéndose un destilado de una pureza cercana a la de la carga. En esta técnica se presentaron serios inconvenientes como son el

taponamiento de la columna de destilación y del condensador, debido a esto no se pudieron reportar los rendimientos alcanzados con esta técnica.

Para este tipo de destilaciones es necesario un sistema de vacío para evitar la descomposición del ácido benzoico, la cual se lleva a cabo a 150°C; otro problema que presenta esta técnica, es que para este caso es necesario aislar o mantener todo el sistema de destilación a una temperatura mayor al punto de fusión del ácido benzoico.

4. En los experimentos en los cuales se utilizó la técnica de sublimación se observó que el ácido benzoico crudo y filtrado aumenta grandemente su pureza, con rendimientos de 72.14% en promedio. En los experimentos en que se utilizó ácido benzoico cristalizado con agua se logró la pureza del 100% utilizando cargas cuya pureza fue cercana al 98%; con la sublimación se pudieron obtener las mejores purezas en comparación con las técnicas antes mencionadas.

5. Al realizar los experimentos de producción de dibenzoato de dietilenglicol, se utilizaron cargas tanto de ácido benzoico cristalizado con tolueno y agua, cargas de ácido benzoico cristalizado con agua y carbón activado, así como cargas de ácido benzoico sublimado.

Con los resultados de las pruebas de calidad del plastificante se concluye que el ácido benzoico cristalizado con agua y carbón activado, así como el ácido benzoico sublimado pueden ser utilizados en la producción del

plastificante, ya que estos plastificantes cumplieron con la especificaciones requeridas y presentaron un color transparente; en cambio los plastificantes producidos a partir de ácido benzoico cristalizado con tolueno o agua sin carbón activado, presentaron un color ligeramente amarillo, lo que los hace de una menor calidad.

6. Tomando en consideración los resultados antes mencionados se proponen dos diagramas de purificación del ácido benzoico, en los cuales el ácido benzoico crudo sale del reactor, posteriormente es filtrado y se disuelve en un tanque con agitación utilizando agua caliente como disolvente; la solución pasa a través de un filtro de carbón activado, después esta solución se cristaliza y centrifuga, el ácido benzoico es secado, posteriormente se forman hojuelas y es almacenado. El segundo proceso, el cual se propone para producir ácido benzoico grado USP, se diferencia del anterior en que después de ser centrifugados los cristales, se mandan a un sublimador en donde el ácido benzoico alcanza la pureza USP.

En los procesos propuestos en este trabajo no se tienen condiciones extremas de operación y más aún el disolvente es agua lo cual representa ventajas tanto de operación como en los costos, esto hace que su tratamiento sea más sencillo. Por otra parte el utilizar carbón activado no representa inconvenientes ya que puede ser regenerado y además no es muy costoso.

siendo el primer proceso el adecuado para la purificación de ácido benzoico utilizado en la producción de plastificantes.

ÁPEDICE "A"

PROPIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS Y TOXICIDAD DEL ÁCIDO BENZOICO.

PROPIEDADES FÍSICAS DEL ÁCIDO BENZOICO.

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

Comienza a sublimar a 100 °C aproximadamente.

Volátil en vapor.

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

PRESION DE VAPOR vs. TEMPERATURA

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

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

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

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

**SOLUBILIDAD DEL ÁCIDO BENZOICO EN 100 g DE DISOLVENTES
ORGANICOS.**

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

Índice de refracción

n_D^{15} :	1.539
$n_D^{131.9}$:	1.504

Densidad relativa

d_4^{20} :	1.321
$d_4^{122,375}$:	1.0819
d_4^{180} :	1.0294

Calor específico:

sólido (20-122.37°C): 1.204 J/g K

líquido (122.37-322°C): 1.775 J/g K

Calor de fusión: 18 kJ/mol

Calor de sublimación (@ 110°C): 86.2 kJ/mol

Calor de vaporización (@ 150°C): 68.2 kJ/mol

Calor de formación: -384.9 kJ/mol

Calor de combustión (@ 25°C): 3227 kJ/mol

Energía Libre:

sólido: -251 kJ/mol

líquido: -247 kJ/mol

solución acuosa: -242 kJ/mol

Flash Point (°C): 121

Temperatura de ignición (°C):

en aire: 573

en oxígeno: 556

Constante de disociación, K_a, (@ 25°C):	6.335×10^{-05}
pH de la solución saturadas (@ 25°C):	2.8
Cambio en el volumen por congelamiento:	-0.138 cm ³ /g
Tensión superficial (@ 130°C), (mN/m)	31

PROPIEDADES QUÍMICAS DEL ÁCIDO BENZOICO.

El ácido benzoico es más estable que los oxidantes usuales.

El aire, el permanganato, el ácido crómico, el hipoclorito y el ácido nítrico diluido no lo afectan.

Abajo de 220°C reacciona con sales de cobre (II) para formar fenol y derivados de éste. Esta reacción, seguida por regeneración del cobre (II) empleando oxígeno molecular es la base de la producción comercial del fenol a partir del ácido benzoico.

El ácido benzoico reacciona con amoniaco bajo condiciones similares para formar anilina.

Calentando arriba de 150°C se lleva a cabo una deshidratación para formar anhídrido benzoico.

La descarboxilación ocurre cuando el ácido benzoico es calentado abajo de 370 °C y en presencia de un catalizador a menos de 245 °C. Se forma benceno y una pequeña cantidad de fenol. El cobre y el cadmio aceleran la descarboxilación.

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

El ácido benzoico es convertido en ácido hidroxibenzoico empleando hidróxido de potasio fundido.

Por hidrogenación se forma el ácido ciclohexanocarboxílico, el cual es un intermediario para producir caprolactama.

La cloración da por resultado la producción de ácido 3-clorobenzoico.

La nitración forma ácido 3-nitrobenzoico.

La sulfonación forma ácido 3-sulfobenzoico.

TOXICIDAD DEL ÁCIDO BENZOICO.

En general, el ácido benzoico y sus derivados no son muy tóxicos. El ácido benzoico no se acumula en el cuerpo humano. Después de su administración reacciona con la glicina para formar ácido hipúrico, el cual es excretado en la orina. De acuerdo a la FAO/WHO el límite máximo de ácido benzoico ingerido por día es de 5-10 mg/Kg. La prueba de toxicidad en ratas no muestra anormalidad.

El ácido benzoico tiene un efecto irritante en las membranas mucosas.

La toxicidad se clasifica como moderada (3 en escala de 1-6) basada en un LD₅₀(oral en ratas) de 2,530 mg/Kg. Los individuos sanos pueden tolerar pequeñas dosis (menores a 0.5 g de benzoato por día) provoca alteraciones digestivas tales

como dolor estomacal, náuseas, vómito. Se ha reportado que un hombre de 67 Kg no presentó efectos con dosis ingeridas de 50g. La dosis letal media en perros y gatos es de 2.5 g/Kg.

Se permite que el benzoato de sodio y ácido benzoico sean adicionados a los alimentos en una concentración que no exceda del 0.1% en peso.

La principal medida de seguridad respecto al manejo del ácido benzoico es para el ácido fundido debido a su alta temperatura.

ÁPENDICE "B"

TÉCNICA DE NÚMERO DE ÁCIDO.

Número de ácido¹⁴.- Es la cantidad de base, expresada en miligramos de hidróxido de potasio por gramo de muestra, que es requerido para titular una muestra con el punto final del indicador utilizado.

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

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

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

En los experimentos de producción del plastificante "dibenzoato de dietilenglicol" se utilizó un método alcalinométrico, con NaOH con una concentración de 0.1 N para titular y fenoftaleína como indicador, disolviendo la muestra en alcohol de caña (etanol) neutralizado.

PROCEDIMIENTO

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

1. En un matraz Erlenmeyer de 250 ml, se introduce una cantidad de muestra en base a la siguiente tabla:

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

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

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

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

Para la producción del plastificante dibenzoato de dietilenglicol:

1. Se titulan 30 ml de la solución alcohólica (alcohol neutralizado), sin muestra, con lo cual se obtiene el volumen de NaOH del blanco **(A)**.

2. Se toma una muestra medida, de acuerdo a la tabla IV.1. se disuelve en 30 ml de la solución alcohólica y se agregan 3-4 gotas de fenofaleína (0.15-0.2 ml). Se titula la muestra hasta alcanzar el punto final de color rosa claro **(B)**.

CÁLCULOS

NÚMERO DE ÁCIDO

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

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

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

N = Normalidad de la solución de KOH.

W = Peso de la muestra (g).

El número de ácido teórico es:

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

ÁPENDICE "C"

"ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO".

Peak Report
4/06/96 15:34

ÁCIDO BENZOICO CRISTALIZADO CON AGUA.

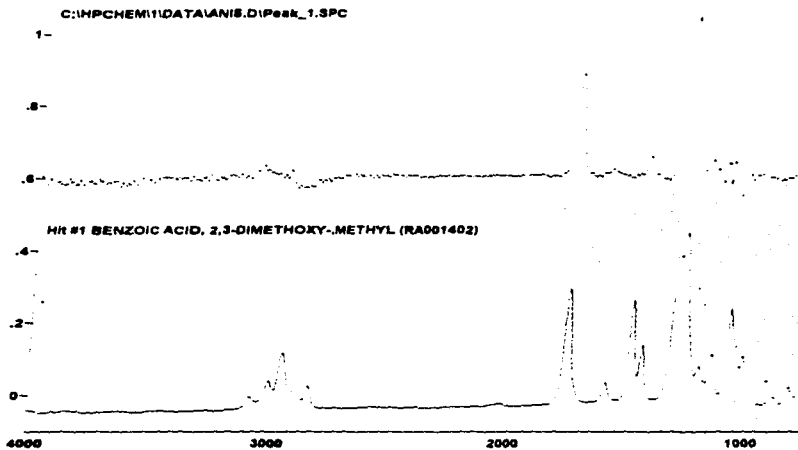
C:\HPCHEM\1\DATA\ANIS.D\IRDATA.CGM

Method . . : C:\HPCHEM\1\METHODS\GLICOL.M
Peaks . . : 3
Missed . . : 0
w/o ID . . : 3
Area Sum . . : 6160.83
Written . . : 4/06/96 15:34 ORIGINAL

STD Name	Center	Height	%Height	H/A	Width	Area	%Area
0 Peak 1	4.04	19.55	.08371	16.64	.16	1.17	.01907
0 Peak 2	4.51	23285	99.68	3.78	2.26	6154.3	99.89
0 Peak 3	5.92	53.93	.23	10.00	.32	5.39	.08753

Search Method for C:\HPCHEM1\DATA\NIS.D\Peak_1.IDS
Sample Name = Peak_1.SPC
Search Date = 4/06/96 15:34
Mask Used = None

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



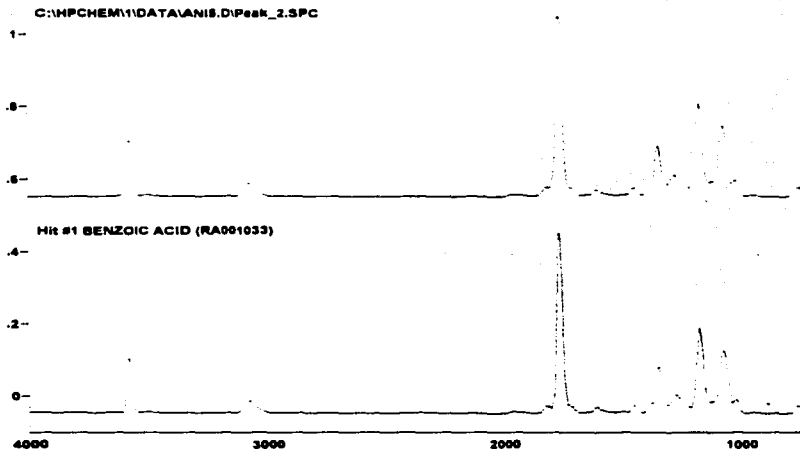
HR List

Wavenumber (cm-1)

Library	HR Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#1402	.62814	1	BENZOIC ACID, 2,3-DIMETHOXY-,METHYL
EPA_REVA.LIB#1198	.63794	2	BENZO(B)THOPHENE-5-CARBOXYLIC ACID,
EPA_REVA.LIB#1829	.68888	3	ISONICOTINIC ACID, 2-CHLORO-3-CYANO-
EPA_REVA.LIB#1888	.68887	4	BENZOIC ACID, ISOPENTYL ESTER
EPA_REVA.LIB#2088	.68002	6	DIPHENIC ACID, DIMETHYL ESTER

Search Method for C:\NPCHEM1\DATA\ANIS.D\Peak_2.IDS
Sample Name = Peak_2.SPC
Search Date = 4/08/96 15:35
Mask Used = None

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

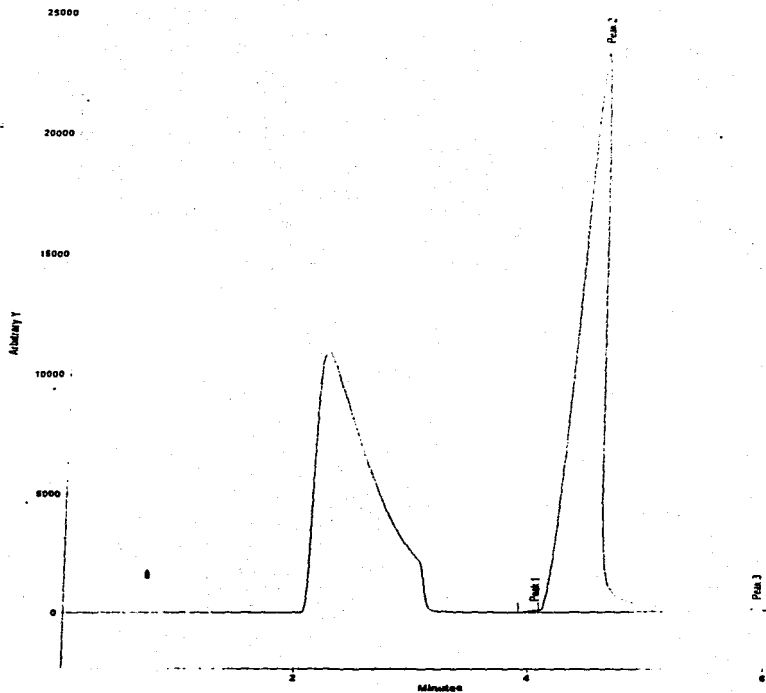


Hit List

Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#1033	.28498	1	BENZOIC ACID
EPA_REVA.LIB#1177	.33802	2	P-TOLUIC ACID
EPA_REVA.LIB#1089	.40299	3	BENZOIC ACID, M-CHLORO
EPA_REVA.LIB#1016	.41468	4	O-TOLUIC ACID
EPA_REVA.LIB#1019	.42321	5	NIACIN

TRC of C:\PCHEM1\DATA\ANIS.D

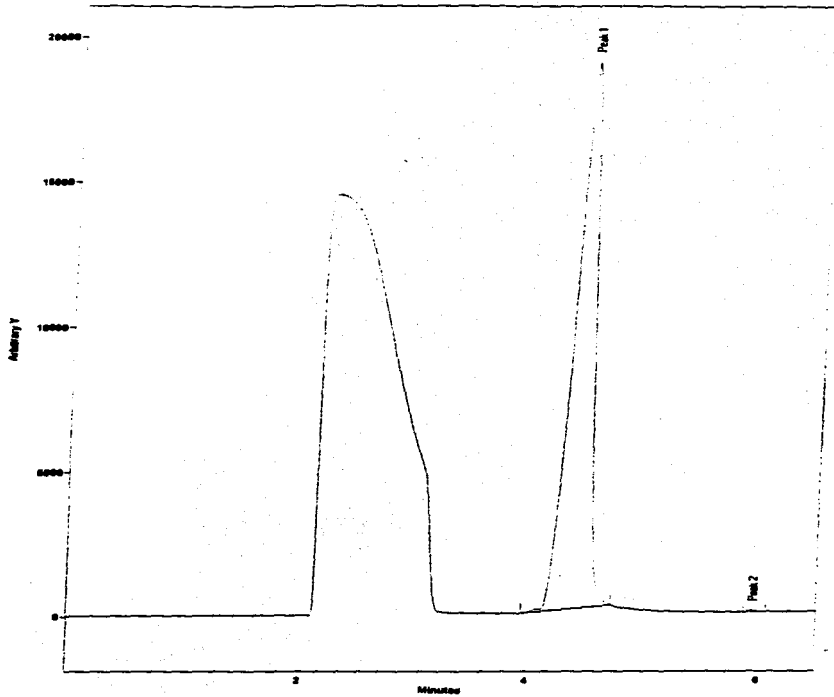


Peak Report
27/02/96 11:18 ACIDO BENZOICO CRISTALIZADO CON CARBÓN ACTIVADO Y AGUA.

C:\HPCHEM\1\DATA\ANA6.D\IRDATA.CGM

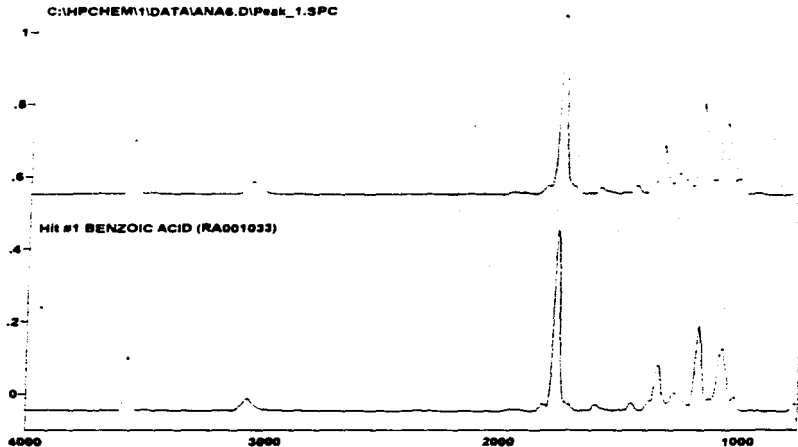
Method.: C:\HPCHEM\1\METHODS\GLICOL.M
Peaks.: 2
Missed.: 0
w/o ID.: 2
Area Sum.: 3884.122
Written.: 27/02/96 11:18 ORIGINAL

STD Name	Center	Height	%Height	H/A	Width	Area	%Area
0 Peak 1	4.46	18995	99.82	4.89	.76	3881.2	99.92
0 Peak 2	5.94	33.38	.17	11.63	.19	2.86	.07386



Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\ANAS.D\Peak_1.DOS
Sample Name = Peak_1.SPC
Search Date = 27/02/98 11:18
Mask Used = None

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



IR List

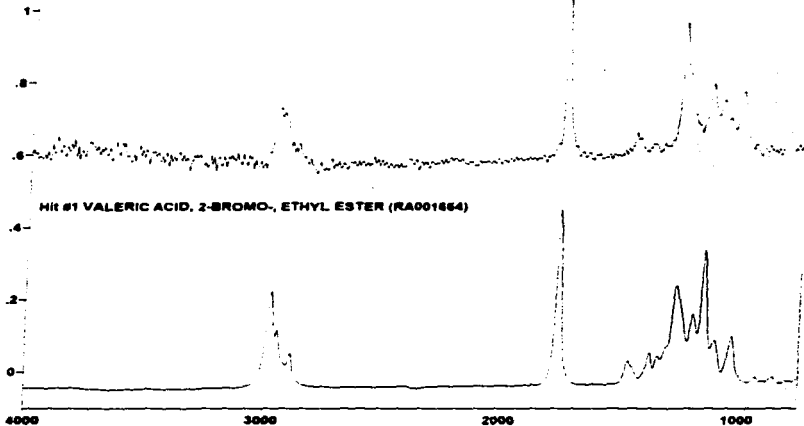
Wavenumber (cm-1)

Library	IR Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA_LIB#1033	.28188	1	BENZOIC ACID
EPA_REVA_LIB#1177	.32816	2	P-TOLUIC ACID
EPA_REVA_LIB#1088	.40188	3	BENZOIC ACID, M-CHLORO
EPA_REVA_LIB#1018	.4138	4	MAICIN
EPA_REVA_LIB#1018	.41838	5	O-TOLUIC ACID

Search Method for C:\NPCHEM\1\DATA\ANAS.D\Peak_2_IDS
Sample Name = Peak_2.SPC
Search Date = 27/02/96 11:19
Mask Used = None

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

C:\NPCHEM\1\DATA\ANAS.D\Peak_2.SPC



HR List

Wavenumber (cm-1)

Library	HR Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#1864	.83819	1	VALERIC ACID, 2-BROMO-, ETHYL ESTER
EPA_REVA.LIB#2311	.83819	2	CYCLOPENTANE-1,1-DICARBOXYLIC ACID
EPA_REVA.LIB#975	.86488	3	ACETIC ACID, PHENYL-, BUTYL ESTER
EPA_REVA.LIB#1839	.86488	4	BUTYRIC ACID, 2-BROMO-, ETHYL ESTER
EPA_REVA.LIB#751	.86889	5	ACETIC ACID, PHENYL-, GERANYL ESTER

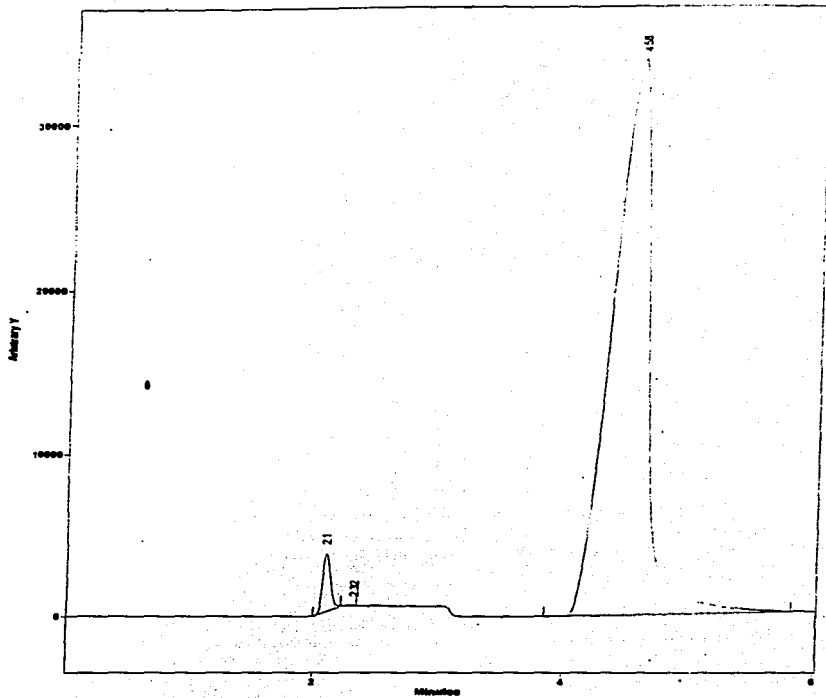
Peak Report
28/10/96 17:32

ÁCIDO BENZOICO SUBLIMADO.

C:\HPCHEM\1\DATA\ANA2.D\IRDATA.CGM

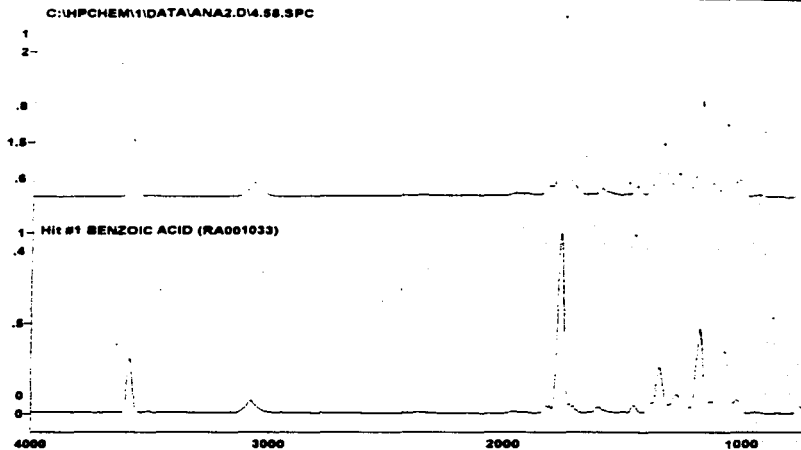
Method.: C:\HPCHEM\1\METHODS\MISAEL.M
Peaks.: 1
Missed.: 0
w/o ID.: 1
Area Sum.: 11691.22
Written.: 28/10/96 17:32 ORIGINAL

STD Name	Center	Height	%Height	H/A	Width	Area	%Area
0 4.58	4.58	33881	100	2.89	1.96	11691	100



Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\ANA2.D\4.58.IDS
Sample Name = 4.58.SPC
Search Date = 25/10/96 17:36
Mask Used = None

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



IR List

Wavenumber (cm-1)

Library	IR Query	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#1033	29618	1	BENZOIC ACID
EPA_REVA.LIB#1177	33502	2	P-TOLUIC ACID
EPA_REVA.LIB#1014	41599	3	O-TOLUIC ACID
EPA_REVA.LIB#1089	41879	4	BENZOIC ACID, M-CHLORO
EPA_REVA.LIB#1019	44922	5	NACB

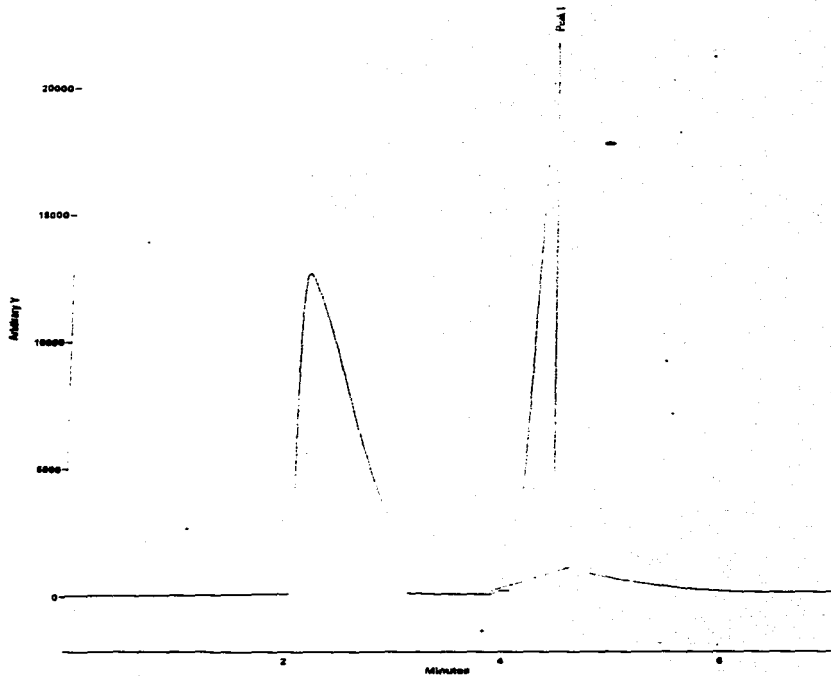
Peak Report
6/11/96 13:23

ÁCIDO BENZOICO SUBLIMADO.

C:\HPCHEM\1\DATA\ANA4.D\IRDATA.CGM

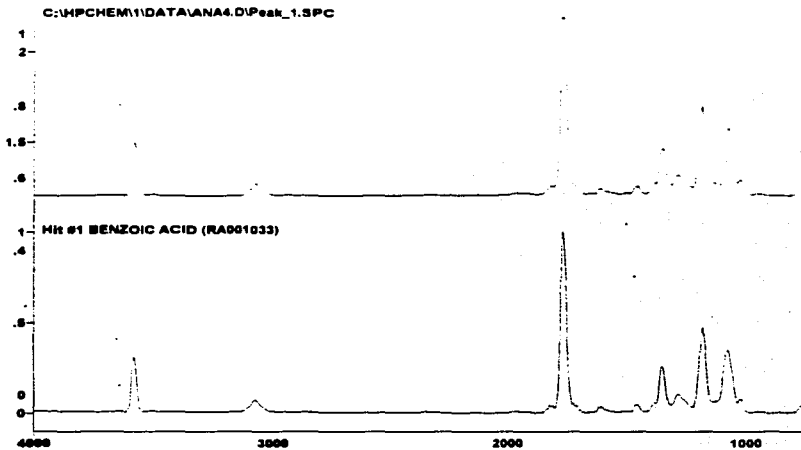
Method.: C:\HPCHEM\1\METHODS\GLICOL.M
Peaks.: 1
Missed.: 0
w/o ID.: 1
Area Sum.: 4806.021
Written.: 6/11/96 13:23 ORIGINAL

STD Name	Center	Height	%Height	H/A	Width	Area	%Area
0 Peak 1	4.39	21717	100	4.51	.84	4806	100



Search Method for C:\HPCHEM1\DATA\ANA4.D\Peak_1.IDS
Sample Name = Peak_1.SPC
Search Date = 9/11/99 13:23
Mask Used = None

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



HR List

Wavenumber (cm-1)

Library	HR Library	Number	SPC Identification
EPA_REVA_LIB#1033	28719	1	BENZOIC ACID
EPA_REVA_LIB#1177	35038	2	P-TOLUIC ACID
EPA_REVA_LIB#1089	40809	3	BENZOIC ACID, M-CHLORO
EPA_REVA_LIB#1014	4178	4	O-TOLUIC ACID
EPA_REVA_LIB#1019	4266	5	NIACIN

BIBLIOGRAFÍA.

PUBLICACIONES PERIODICAS.

1. Borgaonkar H. V., Raverkar S. R., Chandalla S. B., Liquid Phase Oxidation of Toluene to Benzaldehyde by Air, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol. 23, No. 3, **1984**, p. 455.
2. Chilton C. H., Developmets, Process & Technology, Versatile New Route to Aromatic Acids, *Chem. Eng.*, Vol. 64, No. 2, **Feb. 1957**, p 150.
3. Czytko M. P., Bub G. K., Oxidation of Toluene by Cobalt (III) Acetate in Acetic Acid Solution. Influence of Water, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol 20, No.3, **Sept. 1981**, p.481.
4. Hendriks Ch. F., van Beek H. C. A., Heertjes P. M.; Autoxidation of Aldehydes in Acetic Acid Solution, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol. 16, No. 4, **1977**, p 270.
5. Hendriks Ch. F., van Beek H. C. A., Heertjes P. M., The Oxidation of Substituted Toluenes by Cobalt (III) Acetate in Acetic Acid Solution, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol 17, No. 1, **March 1978**, p. 256.
6. Hendriks Ch. F., van Beek H. C. A., Heertjes P. M., The Kenites of the Autoxidation of Aldehydes in the Presence of Cobalt (II) and Cobalt (III) Acetate in Acetic Acid Solution, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol 17, No. 1, **March 1978**, p. 260.
7. INEGI, La Industria Química en México, México, Edición 1992.
8. INEGI, La Industria Química en México, México, Edición 1995.
9. *Petrochemical Handbook Issue*, Benzoic acid-Snia Viscosa, Hydr. Processing, Vol. 56, No. 11, **November 1977**, p. 134.
10. Chemical Profile, Benzoic Acid, November 4, 1996, p. 41.

LIBROS.

11. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Fourth Edition, 1992, Vol. 4. Bearing Materials to Carbon. John Wiley & Sons, p. 103 to 115.

12. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A3, A7, Fifth Edition, Federal Republic of Germany, 1985. Ed. Advisory Board., p.555 to569, 281 to 313.
13. Philip A. Schweitzer, Handbook of Separation techniques for Chemical Engineers., Second Edition, U.S.A. 1988., p.1-202, 1-203.
14. Vogel A. Y., A Textbook of Practical Organic Chemistry, De. Logmans, London 1979, p. 99 to 118.
15. Brewster R.Q., Vander Werf C. A. and Mc Ewen W.E., Curso Práctico de Química Orgánica, 2a. Edición. Editorial Alhambra, S. A., Madrid 1979. p 22 a 29.
16. Moore J. A. and Dalrymple D.L., Experimental Methods in Organic Chemistry, 2nd Edition. W.B. Saundeurs Co., Philadelphia, 1976.
17. Chemical Engineers' Handbook, Fifth Edition, Mc. Graw-Hill.
18. American Society for Testing and Materials (ASTM), "Annual Book of ASTM Standars", Vol. 8., Plastics. Editorial Staff. Philadelphia, USA. 1991.
19. Solomons, T.W. Graham. "Química Orgánica", University of South Florida, Editorial Limusa, México 1992. p.779.
20. Marcos Alvarez Pimentel. Tesis de Licenciatura "Desarrollo de la Ingeniería Básica para la producción de Acido Benzoico". Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.
21. López Castillo Nestor Noe, Tesis de Maestría en Ingeniería Química (Procesos). "Reciclaje Terciario de Poli-(Tereftalato de Etileno), Técnicas químicas de Depolimerización". México, 1995.
22. Budavaris, The Merk Index, 11th Edition, Merck & Co. Inc., USA. 1989.
23. Clayton and Clayton, Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Vol. IIIA, IIB y IIIB, 3th Edition, John Wiley & Sons. USA. 1981.
24. Himmelblau D.M., Balances de Materia y Energía, 4a. Edición, Prentice-Hall, Hispanoamericana, México 1988.
25. Secretaría de Salud, Comisión Permanente de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos, Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos, 5a. Edición, México 1988.